

Oszillationserscheinungen an einer bei Raumtemperatur flüssigen Galliumlegierung

Hartwig Möllencamp¹, Heike Huntemann² und Walter Jansen^{2,*}

¹ Institut für Didaktik der Chemie, Universität Frankfurt, D-60439 Frankfurt, Deutschland

² Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, D-26111 Oldenburg, Deutschland

Zusammenfassung. Elektrochemisch induzierte Oszillationserscheinungen an Quecksilber sind seit fast 200 Jahren bekannt. Neuere Untersuchungen konnten zu diesem Phänomen des sogenannten „pulsierenden Quecksilberherzens“ eine befriedigende Erklärung mit Hilfe der Theorie der Elektrokapillarität liefern. Des weiteren untersuchten wir Oszillationserscheinungen an flüssigem Gallium und konnten sie ebenfalls mit der Elektrokapillarität erklären. Untersuchungen an einer bei Raumtemperatur flüssigen Gallium-Indium-Zinn-Legierung, dem Galinstan, zeigen, daß sich durch Berühren der Oberfläche des in einer Schwefelsäurelösung befindlichen Galinstantropfens mit einer Platinelektrode ebenfalls elektrochemisch induzierte Oszillationen erzeugen lassen. Die Elektrokapillaritätskurve des Galinstans wurde in verschiedenen Elektrolyten ermittelt. Mit Hilfe der Elektrokapillarität konnte eine zufriedenstellende Erklärung der Oszillationserscheinungen gegeben werden. Darüber hinaus konnten wir eine eigentümliche Art von Oszillationen, sogenannte Eigenoszillationen, beobachten, wenn die das Galinstan bedeckende Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxidlösung überschichtet wird. Auch für diese Art der Oszillationen konnte eine Erklärung gefunden werden.

Oscillation Phenomena on a Liquid Gallium Alloy at Room Temperature

Summary. Electrochemically induced oscillation phenomena on mercury – the so-called “beating mercury heart” – have been known for about 200 years. We recently analyzed these phenomena and could give a satisfying explanation for their occurrence by relying solely on the theory of electrocapillarity. Furthermore, we examined oscillation phenomena on liquid gallium and were able to explain them, too, with the help of electrocapillarity. Investigations on a liquid gallium-indium-tin alloy, called Galinstan, at room temperature can demonstrate the generation of electrochemically induced oscillations if the surface of the Galinstan drop is touched with a platinum electrode with a potential of 0.6 V. The electrocapillarity diagram of Galinstan with sulfuric acid and caustic soda solution as electrolyte was plotted. With the help of the electrocapillarity diagram, the oscillation phenomena could be explained in a satisfying manner. Moreover, we could develop peculiar sorts of oscillations without use of any additional electrodes by covering the sulfuric acid with a layer of hydrogen peroxide solution; we were able to find a satisfying explanation for these types of oscillations, too.

Keywords. Gallium; Gallium Alloy; Oscillation.

* Corresponding author

Einleitung

Elektrochemisch induzierte Oszillationserscheinungen am Quecksilber sind seit fast 200 Jahren bekannt. Berührt man einen Quecksilbertropfen, der unter verdünnter Schwefelsäure, die Oxidationsmittel wie Kaliumdichromat, Wasserstoffperoxid, aber auch Luftsauerstoff enthält, vorsichtig von der Seite mit einer Eisennadel, so lassen sich rhythmische Oszillationen erzeugen, die dem Phänomen den Namen „pulsierendes Quecksilberherz“ gegeben haben. Quecksilber und Eisen bilden für den Augenblick der Berührung eine elektrochemische Zelle. Der Quecksilbertropfen kontrahiert, der Kontakt zur Eisennadel reißt ab. Anschließend flacht der Tropfen wieder ab, bis erneut Kontakt zur Eisennadel hergestellt ist und sich die Vorgänge wiederholen.

Im Lauf der Zeit sind verschiedene Theorien über das Zustandekommen der Oszillationen aufgestellt worden. Insbesondere wurde noch in jüngerer Zeit die bei Verwendung von Kaliumdichromat beobachtbare Haut aus z.B. Hg_2SO_4 zur Erklärung herangezogen [1, 2]. Die Oszillationen sind aber, wie wir zeigen konnten, sogar im neutralen Medium nur mit dem gelösten Luftsauerstoff hervorzurufen, wo keine Hautbildung feststellbar ist. [3, 4].

Befriedigend lassen sich die Oszillationserscheinungen mit dem von *Gabriel Lippmann* bereits 1873 gefundenen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potential des Metalles, den er Elektrokapillarität nannte, erklären. [3–5].

Oszillationserscheinungen lassen sich auch bei erhöhter Elektrolyttemperatur an dann flüssigen Metallen wie Gallium [6,7] oder Metallegierungen wie dem *Woodschen Metall* [8,9] erzeugen. Auch hier lassen sich die Oszillationserscheinungen durch den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potential verstehen.

In diesem Artikel sollen die Oszillationen einer bei Raumtemperatur flüssigen Gallium-Indium-Zinn-Legierung, dem Galinstan, beschrieben und erklärt werden. Galinstan wird bereits anstelle von Quecksilber als Füllmaterial in Thermometern eingesetzt. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden mit einer Legierung des *Geraberger Thermometerwerks* durchgeführt, die etwa 60% Gallium, 26% Indium und 14% Zinn enthält.

Ergebnisse und Diskussion

Galinstan besitzt unter Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ein freies Korrosionspotential von etwa -0.55 V . Berührt man mit einem schwach positiv belasteten Platindraht ($+0.6 \text{ V}$) die Legierung zentral von oben, so lassen sich Oszillationen erzeugen. Mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung erhält man den in Abb. 1 dargestellten Potentialverlauf am Galinstan und am Platindraht. Bei der Berührung des Galinstantropfens steigt das Potential des Galinstans innerhalb von 0.001 s von -0.55 V auf 0.4 V an, das Potential des Platindrahtes fällt von 0.6 auf 0.4 V ab. Für 0.05 s bilden der Platindraht und das Galinstan ein gemeinsames Potential, das bei den Versuchsbedingungen zwischen 0.40 und 0.43 V liegt. Der vor Beginn der Berührung kugelige Tropfen wird flach, der Kontakt zum Platindraht reißt ab. Das Potential des Galinstans fällt innerhalb von 0.001 s auf unter -0.5 V ab, das Potential des Platindrahtes erreicht in

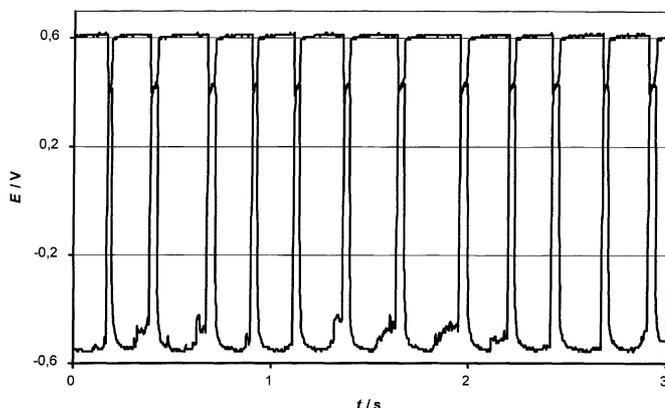


Abb. 1. Potential/Zeit-Kurve der Oszillationen unter Schwefelsäure mit einem schwach positiv belasteten Platindraht

derselben Zeit seinen Ausgangswert von 0,6 V. In einer Zeitspanne von etwa 0,2 s fällt das Potential des Galinstans noch etwas weiter auf $-0,56$ V ab. Dabei wird der Galinstantropfen wieder kugelförmig, sodaß schließlich der Kontakt mit dem Platindraht wieder hergestellt wird und ein neuer Zyklus beginnen kann. Die hin und wieder auftretende Erhöhung des Potentials vor dem eigentlichen schnellen Potentialanstieg weist auf einen gestörten Kontakt zwischen Galinstan und Platindraht hin. Unter den genannten Versuchsbedingungen oszilliert das Galinstan mit einer Frequenz von etwa 4 Hz.

Versuche mit einem stark positiv belasteten Platindraht ($+3,25$ V) ergeben die in Abb. 2 dargestellten Potentialoszillationen. Das negativste Potential des Galinstans beträgt hier $-0,35$ V; die Oszillationen haben eine Frequenz von etwa 2 Hz. Aber auch mit einem unbelasteten Platindraht lassen sich Oszillationen erzeugen (Abb. 3). Das Ruhepotential des Platins beträgt hier $-0,02$ V. Die Oszillationen sind mit 50 Hz außerordentlich schnell, was optisch an einem heftigen Vibrieren des Tropfens deutlich wird.

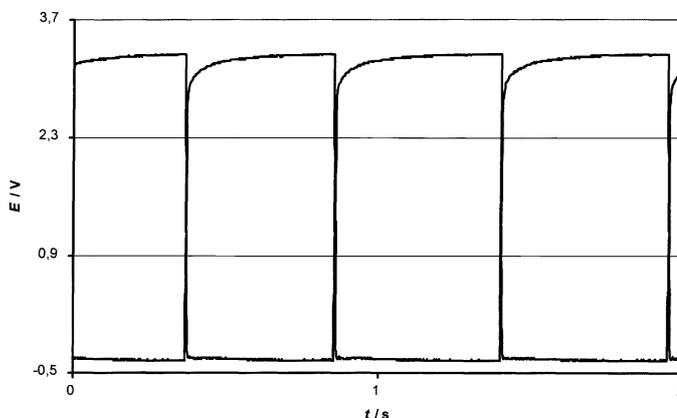


Abb. 2. Potential/Zeit-Kurve der Oszillationen unter Schwefelsäure mit einem stärker positiv belasteten Platindraht

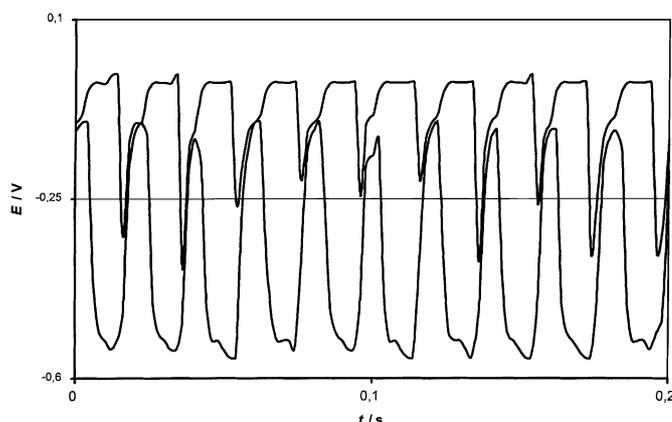


Abb. 3. Potential/Zeit-Kurve der Oszillationen unter Schwefelsäure mit einem unbelasteten Platindraht

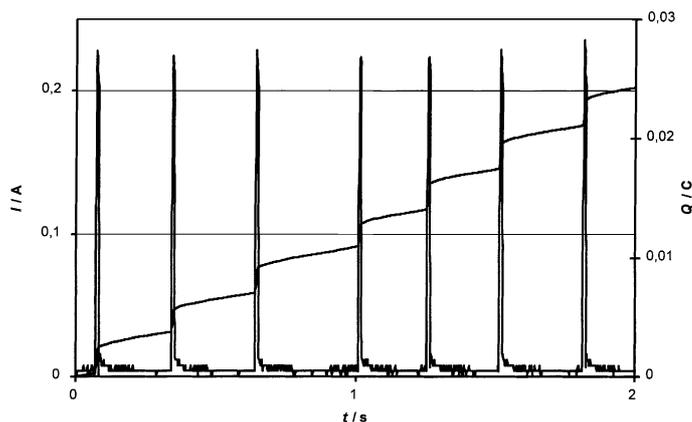


Abb. 4. Stromstärke/Zeit-bzw. Ladungsmenge/Zeit-Kurve der Oszillationen unter Schwefelsäure mit einem positiv belasteten Platindraht

Mißt man unter positiver Belastung des berührenden Platindrahtes mit 0.6 V die zwischen Galinstan und Platin fließenden Ströme und übertragenen Ladungen, so erhält man das in Abb. 4 dargestellte Stromstärke-Zeit-bzw. Ladungsmenge-Zeit-Diagramm. Ein Vergleich mit dem Potentialverlauf des Galinstans zeigt, daß während der Kontaktphase schnell eine Ladung von 0.0018 C übertragen wird. In der kontaktlosen, etwa 0.3 s dauernden Phase fließt weitere Ladung zwischen den Platinelektroden, wobei Schwefelsäure elektrolysiert wird.

In drei sich über 2, 5 und 8 h erstreckenden Oszillationsversuchen wurde zum einen mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung die vom Galinstan auf den berührenden Platindraht übertragene Ladung gemessen, zum anderen nach Beendigung der Oszillationen die Ga^{3+} -, In^{3+} - und Sn^{2+} -Ionenkonzentrationen in der Lösung mittels Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. In einem weiteren Versuch wurde festgestellt, wie hoch die Ga^{3+} -, In^{3+} - und Sn^{2+} -Ionenkonzentrationen in der Lösung bei vergleichbaren Bedingungen beim Überschichten eines Galinstantropfens mit

Tabelle 1. Oszillationsversuche an Galinstan

Versuch	Dauer (t/h)	$\frac{n_{e^-}}{10^{-4} \text{ mol}}$	$\frac{n_{\text{Ga}^{3+}}}{10^{-4} \text{ mol}}$	$\frac{n_{\text{In}^{3+}}}{10^{-4} \text{ mol}}$	$\frac{n_{\text{Sn}^{2+}}}{10^{-4} \text{ mol}}$	$\frac{\sum n_{e^-}}{10^{-4} \text{ mol}}$ nach Ga \rightarrow Ga ³⁺ + 3 e ⁻ In \rightarrow In ³⁺ + 3 e ⁻ Sn \rightarrow Sn ²⁺ + 2 e ⁻
1	2	3.4	0.98	0.0085	0.011	3.0
2	5	7.6	1.70	0.019	0.016	5.2
3	8	9.0	3.65	0.047	0.024	11.0
gesamt	15	20.0	6.33	0.0745	0.051	19.2

Tabelle 2. Ionenkonzentrationen ohne Oszillationen

Zeit (h)	$\frac{m_{\text{Ga}^{3+}}}{10^{-4} \text{ g}}$	$\frac{m_{\text{In}^{3+}}}{10^{-4} \text{ g}}$	$\frac{m_{\text{Sn}^{2+}}}{10^{-4} \text{ g}}$	$\frac{n_{\text{Ga}^{3+}}}{10^{-6} \text{ mol}}$	$\frac{n_{\text{In}^{3+}}}{10^{-8} \text{ mol}}$	$\frac{n_{\text{Sn}^{2+}}}{10^{-9} \text{ mol}}$
166.75	37	1.48	0.23			
2	0.44	0.0018	0.00027	0.64	1.5	2.3
5	1.11	0.0044	0.00068	1.6	3.83	5.75
8	1.78	0.0071	0.00109	2.4	6.18	9.2
15	3.33	0.0133	0.00204	4.64	11.51	17.25

Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) nach 166.75 h ohne Oszillationen sind (Tabelle 2).

Der Vergleich der in Lösung gegangenen Ga³⁺-, In³⁺- und Sn²⁺-Ionen nach Tabelle 1 zeigt, daß nicht einmal 1% der nach Oszillationen in Lösung befindlichen Ionen durch direkte Reaktion des Galinstans mit Schwefelsäure entstanden ist. Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen weiter, daß während der Kontaktphase im wesentlichen die Reaktion Ga \rightarrow Ga³⁺ + 3 e⁻ stattfindet. Die Reaktionen In \rightarrow In³⁺ + 3 e⁻ und Sn \rightarrow Sn²⁺ + 2 e⁻ sind nur zu jeweils etwa 1% an der Gesamtelektronenfreisetzung beteiligt. Die aufgrund der Elektrodenreaktionen Ga \rightarrow Ga³⁺ + 3 e⁻, In \rightarrow In³⁺ + 3 e⁻ und Sn \rightarrow Sn²⁺ + 2 e⁻ übertragenen Elektronen ($19.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ nach 15 h) entsprechen der gemessenen Ladung, die vom Galinstan auf den berührenden Platindraht übertragen wurde ($20.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ nach 15 h), so daß am Galinstan in der Kontaktphase im wesentlichen die Reaktion Ga \rightarrow Ga³⁺ + 3 e⁻ stattfindet.

Auch unter Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) lassen sich am Galinstan durch Berühren zentral von oben mit einem positiv (+0.42 V) belasteten Platindraht Oszillationen erzeugen (Abb. 5). Das freie Korrosionspotential des Galinstans unter Natronlauge beträgt etwa -1.2 V. Eine Erklärung der Oszillation über Aktiv- und Passivzustände des Galinstans wie z.B. beim Eisen [10,11] ist wenig wahrscheinlich, weil Gallium in den pH-Bereichen von 0 bis 3 und von 11 bis 14 keine Passivschichten ausbildet [12].

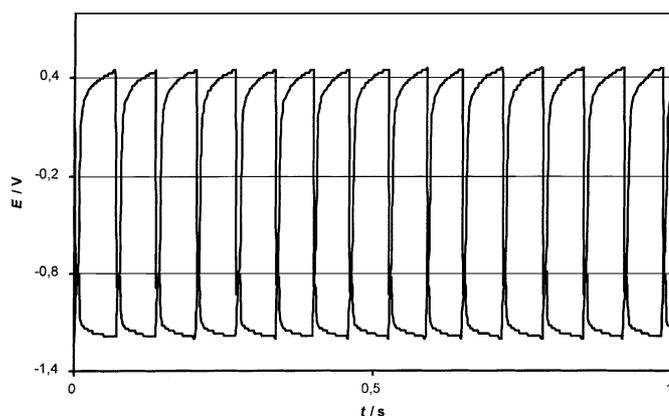


Abb. 5. Potential/Zeit-Kurve der Oszillationen unter Natronlauge mit einem schwach belasteten Platindraht

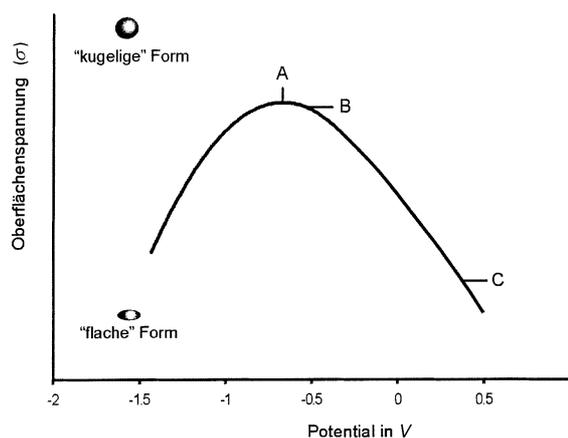


Abb. 6. Idealisierte Elektrokapillaritätskurve (Schwefelsäure); Punkt A: Nullladungspotential, Punkt B: Kontaktbeginn, Punkt C: Kontaktverlust

Die hier geschilderten Versuchsergebnisse lassen sich mit dem bereits beim Quecksilber und Gallium erfolgreichen Konzept der Elektrokapillarität, dem Zusammenhang zwischen Potential und Oberflächenspannung, erklären. Mit der in Lit. [3] geschilderten Methode erhielten wir unter Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) den in Abb. 6 dargestellten Zusammenhang. Im Punkt A der Kurve bei -0.65 V , dem Nullladungspotential, ist die Oberflächenspannung des Galinstans am größten. Es liegt keine positive oder negative Überschussladung vor, die zur Ausbildung einer *Helmholtz*-Doppelschicht führen könnte, sodaß allein die Kohäsionskräfte wirksam werden. Bei positiver oder negativer Belastung des Tropfens gegenüber dem Nullladungspotential bilden sich positive wie negative Ladungen auf der Oberfläche des Galinstans aus, wobei entgegengesetzt geladene Ionen der Lösung zur Ausbildung der *Helmholtz*-Doppelschicht führen. Eine Oberflächenvergrößerung ist für die Ausbildung der *Helmholtz*-Doppelschicht energetisch günstig und wird durch Abflachen des Tropfens erreicht. In ähnlicher

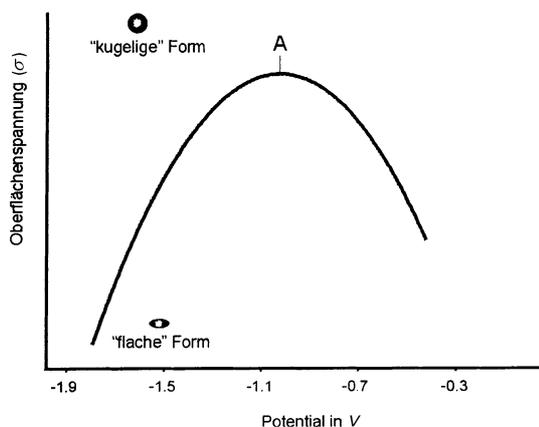


Abb. 7. Idealisierte Elektrokapillaritätskurve (Natronlauge); Punkt A: Nullladungspotential

Weise kann die Elektrokapillaritätskurve unter Natronlauge gemessen und gedeutet werden (Abb. 7). Das Nullladungspotential beträgt hier -1.2 V .

Die Oszillationen unter Schwefelsäure lassen sich wie folgt erklären: Das freie Korrosionspotential des Galinstans liegt mit -0.55 V (Abb. 1) in der Nähe des Nullladungspotentials (Punkt B in Abb. 6); der Tropfen hat eine fast kugelförmige Gestalt. Beim Berühren mit dem Platindraht haben Galinstan und Platin mit etwa $+0.4\text{ V}$ ein gemeinsames Potential (Punkt C in Abb. 6). Elektronen werden vom Galinstan auf das Platin übertragen, wobei große Mengen an Galliumionen nach $\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^-$ in Lösung gehen. Die Elektronen werden teilweise bereits am Platin nach $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Durch die Aufladung des Tropfens zu positiveren Potentialen flacht dieser stark ab, was aber aufgrund der Trägheit des Metalls mit einer gewissen Zeitverzögerung (0.05 s) gegenüber dem Potentialsprung erfolgt. Der Kontakt reißt ab, und die Potentiale von Gallium und Platin erreichen aufgrund der obigen Elektrodenreaktionen, die sich aber sehr schnell abschwächen, wieder ihre Ausgangswerte. Dadurch wird der Galinstantropfen wieder kugelförmig, der Kontakt wird wieder hergestellt, und die geschilderten Vorgänge laufen erneut ab. Die Oszillationen unter Natronlauge lassen sich auf ähnliche Weise erklären, wobei hier allerdings Hydroxokomplexe des Ga^{3+} , z.B. $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, angenommen werden müssen.

Auch ohne Aufzwingen eines äußeren Potentials lassen sich am Galinstan Oszillationen erzeugen, die wir Eigenoszillationen nennen. Überschichtet man Galinstan in einem Uhrglas mit Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) und gibt vorsichtig von der Seite her Wasserstoffperoxidlösung hinzu, so wird der Tropfen ruckartig flach, zieht sich nach wenigen Sekunden für einen Moment zusammen, und flacht anschließend erneut ab. Die Aufzeichnung des Potentials ergibt die in Abb. 8 dargestellten Oszillationen. Man kann vier Phasen unterscheiden. In der 1. Phase fällt das Potential innerhalb von 5 s von -0.41 auf -0.43 V ab. In der 2. Phase fällt das Potential von -0.43 auf -0.52 V ab. In der 3. Phase steigt das Potential innerhalb von 0.4 s von -0.52 auf -0.50 V an. Danach erfolgt in der 4. Phase innerhalb von 0.13 s der Potentialanstieg von -0.50 auf -0.41 V . Die kugeligere und flachere Form des Tropfens läßt sich mit Hilfe der Elektrokapilla-

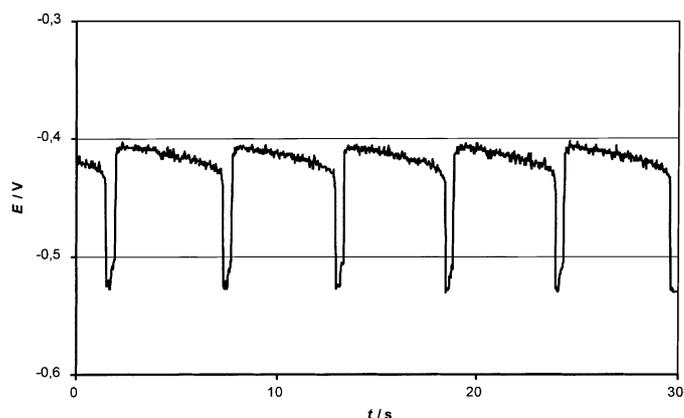
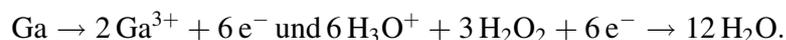


Abb. 8. Potential/Zeit-Kurve der Eigenoszillationen unter Schwefelsäure mit Wasserstoffper-oxidlösung

ritätskurve verstehen (Abb. 8). Die Erhöhung des Galinstanpotentials läßt sich durch Übertragung von Elektronen auf Wasserstoffperoxidmoleküle erklären:



Eine Deutung der Oszillationen über den rhythmischen Wechsel von Aktiv- und Passivzuständen mit Bildung und Auflösung passivierender Deckschichten wie bei den Eigenoszillationen des Eisens [10, 11] kommt hier nicht in Frage. Die anodische Strom/Spannungs-Kurve für Galinstan zeigt den typischen Verlauf eines durch salzartige Deckschichten nur teilweise passivierbaren Metalls. Im Potentialbereich der Oszillationen von -0.43 bis -0.52 V liegt die Legierung aber ganz im aktiven Bereich (Abb. 9).

Weitere Untersuchungen zeigen, daß die Oszillationen bei Rühren verschwinden; das Metall besitzt dann konstant das hohe Potential von -0.41 V. Überschichtet man das Galinstan mit einer homogenen Lösung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, so kann man keine Oszillationen erzeugen, das Potential

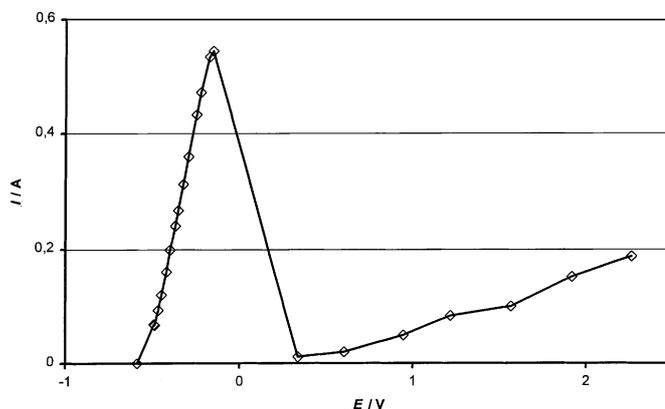


Abb. 9. Anodische Strom/Spannungs-Kurve

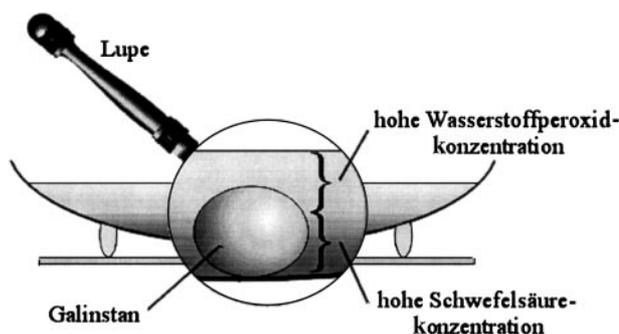


Abb. 10. Konzentrationsgradient: hohe Oberflächenspannung am Galinstan

des Galinstans nimmt aber Werte von *ca.* -0.4 V an. Kehrt man jedoch zu der ursprünglichen Versuchsanordnung zurück, in der durch nachträgliche Zugabe von Wasserstoffperoxidlösung zur Schwefelsäure Eigenoszillationen am Galinstan hervorgerufen werden können, so kann festgestellt werden, daß sich die Charakteristik der Oszillation nach längerer Versuchsdauer ändert. Die Phasen hohen Potentials werden kürzer, die Phasen niedrigen Potentials werden zunehmend länger. Auch die Frequenz der Oszillationen nimmt kontinuierlich ab. Nach 25 Minuten kommen die Oszillationen zum Erliegen, und das Potential der Legierung bleibt konstant auf dem unteren Wert von -0.54 V . Die zum Überschichten eingesetzten 10 cm^3 der Wasserstoffperoxidlösung enthielten zu Beginn $409\text{ mg H}_2\text{O}_2$. Nach dem Abklingen der Oszillationen waren davon in der Lösung noch 82.5 mg , d.h. etwa 20% der ursprünglichen Menge, vorhanden.

Eine Erklärung der eigentümlichen Eigenoszillationen wird möglich, wenn man die inhomogene Lösungsverteilung in die Überlegungen mit einbezieht. Zunächst wird der Galinstantropfen mit Schwefelsäure überschichtet ($\rho = 1.12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Danach wird vorsichtig Wasserstoffperoxidlösung zugegeben ($\rho = 1.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Durch die entstehende inhomogene Lösungsverteilung bekommt der Galinstantropfen in seiner kugelförmigen Form bei einem Potential von -0.52 V Kontakt zur Wasserstoffperoxidlösung. Die Abmessungen sind dabei so gewählt, daß dieser Kontakt nur an der Oberfläche des oberen Kugelabschnitts auftritt (Abb. 10). Durch Elektronenübertragung vom Galinstan auf Wasserstoffperoxidmoleküle nach $2\text{ Ga} \rightarrow 2\text{ Ga}^{3+} + 6\text{ e}^-$ und $3\text{ H}_2\text{O}_2 + 6\text{ H}^+ + 6\text{ e}^- \rightarrow 6\text{ H}_2\text{O}$ steigt das Potential auf -0.41 V an; der Tropfen flacht plötzlich ab und gerät damit aus der Zone höherer Wasserstoffperoxidkonzentrationen. Auf der Tropfenoberfläche adsorbierte Wasserstoffperoxidmoleküle werden weiter reduziert, sodaß das Potential bei etwa -0.41 V verbleibt (Abb. 11). Sind die Wasserstoffperoxidmoleküle auf der Oberfläche reduziert, fällt das Potential des Galinstans plötzlich wieder ab, der Tropfen wird kugelförmiger, und der obere Teil gerät wieder in die Zone höherer Wasserstoffperoxidkonzentrationen, so daß Reduktion und Potentialanstieg erneut erfolgen können. Durch den Verbrauch des Wasserstoffperoxids nimmt die

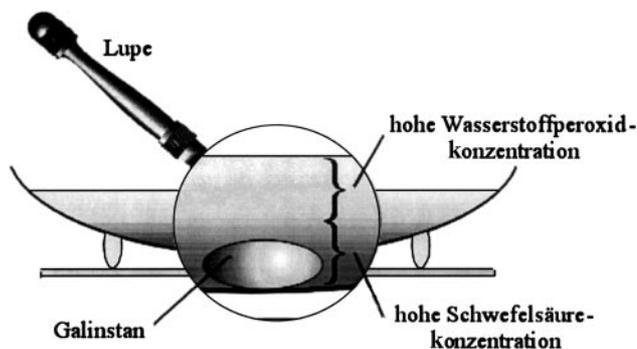


Abb. 11. Konzentrationsgradient: geringe Oberflächenspannung am Galinstan

Konzentration des H_2O_2 in der Deckschicht allmählich auf etwa 20% ab, so daß sich die Phasen des unteren Potentials verlängern, bis die Konzentration an H_2O_2 so weit abgenommen hat, daß die Oszillationen auf dem unteren Potential ausklingen.

Bei Rühren und auch bei Einsatz einer homogenen Schwefelsäure/Wasserstoffperoxidlösung sind wegen des Fehlens eines Konzentrationsgradienten keine Oszillationen möglich.

Experimentelles

Aufnahme von Potential/Zeit-Oszillationen an Galinstan und an Platin

Etwa 1 cm^3 der Legierung befindet sich in einer Glasschale (\varnothing 10 cm) mit einem von unten eingeschmolzenen Platindraht. Dieser Draht steht nur mit dem Galinstan in Verbindung und nicht mit dem Elektrolyten, um die Ausbildung von Mischpotentialen zu verhindern. Das Galinstan wird vollständig mit Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) überschichtet. Ein Platindraht, dem man über die regelbare Spannungsquelle ein positives Potential von etwa 0.6 V aufzwingt, wird der Legierung von oben gerade soweit genähert, daß eine Berührung des äußeren Randes der Legierung erfolgt. Der Platindraht wird in dieser Stellung fixiert, und das Meßprogramm bei Einsetzen der Oszillationen gestartet. Die Gegenelektrode aus Platin befindet sich ebenfalls in der Elektrolytlösung. Die Potentiale am Galinstan und am Platindraht werden mit Hilfe der computer-unterstützten Meßwerterfassung registriert. Als Referenzelektrode dient eine Silber-Silberchlorid-Elektrode, die in eine Lösung von Kaliumchlorid ($c(\text{KCl}) = 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) eintaucht und ein Potential von 0.234 V gegen NHE besitzt. Die digitalisierten Daten werden in ein Tabellenkalkulationsprogramm importiert, in NHE-Potentiale umgerechnet und graphisch dargestellt.

Mit der gleichen Meßanordnung werden die Potential-Zeit-Oszillationen unter Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) aufgenommen. Auch hier wird ein positiv belasteter Platindraht (ca. 0.4 V) der Legierung von oben gerade soweit genähert, daß eine Berührung des äußeren Randes erfolgt. Der Platindraht wird in dieser Stellung fixiert und nach Einsetzen der Oszillationen das Meßprogramm gestartet.

Aufnahme der Elektrokapillaritätskurven des Galinstans unter Schwefelsäure und unter Natronlauge

Zur Messung verwendet man eine von *Gabriel Lippmann* entwickelte Apparatur [5]. Die Kapillare (\varnothing 3 mm) wird etwa bis zur Hälfte mit Hilfe einer Pasteurpipette mit Galinstan gefüllt. In die andere Hälfte der Kapillare wird Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) gegeben. Die Kapillare wird so in ein Stativ gespannt, daß sich der Meniskus des Galinstans etwa in ihrer Mitte befindet. Hinter der Kapillare wird die Millimeterskala befestigt. In jede Seite der Kapillare reicht ein Platindraht. Die Drähte sind über eine regelbare Spannungsquelle miteinander verbunden. Auf der Seite der Schwefelsäure befindet sich die Salzbrücke mit Kaliumhydrogensulfatlösung ($c(\text{KHSO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), die eine Verbindung zur Kaliumchloridlösung mit der Silber-Silberchlorid-Elektrode herstellt. Im folgenden wird das Potential am Galinstan in kleinen Schritten zunächst in positive, dann in negative Richtung verschoben. Gleichzeitig wird an der Skala die Veränderung des Meniskusstandes verfolgt. Das jeweilige Potential wird gegen die Silber-Silberchlorid-Elektrode gemessen und am Voltmeter abgelesen. Die entsprechenden Ausdehnungs-Potential-Wertepaare werden notiert. Die Messung wird fünfmal wiederholt, um eine ausreichende Anzahl an Parallelwerten zu erhalten. Nach jeweils einer Messung tauscht man den gesamten Kapillarinhalt aus, die Kapillare wird mit dest. Wasser gespült und neu mit Galinstan und Schwefelsäure gefüllt.

Bei der Durchführung kann beobachtet werden, daß sich ab einem Potential von *ca.* 2 V der Meniskus matt braun färbt. Dies weist auf die Bildung von Deckschichten hin. Das negativ belastete Galinstan zeigt bei -1.4 V eine so starke Gasentwicklung, daß der entsprechende Meniskusstand nicht mehr abgelesen werden kann.

In ähnlicher Weise wird die Elektrokapillaritätskurve unter Verwendung von Natronlauge ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) aufgenommen.

Dank

Wir danken Herrn *Heribert Schmitt*, *Geraberger Thermometerwerke*, für die großzügige Überlassung von Galinstan, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, und Herrn *Marko Hapke* für die Durchführung der AES-Messungen.

Literatur

- [1] Keizer J, Rock PA, Lin S-W (1979) *J Am Chem Soc* **101**: 5637
- [2] Lin S-W, Keizer J, Rock PA, Stenschke H (1974) *Proc Nat Acad Sci* **71/11**: 4477
- [3] Möllencamp H, Jansen W (1995) *Acta Universitatis Lodziensis: Folia Chimica* **11**: 25
- [4] Möllencamp H, Flintjer B, Jansen W (1994) *CHEMKON* **1**: 117
- [5] Lippmann G (1873) *Ann Phys Chem* **149**: 546
- [6] Möllencamp H, Witteck T (1988) *Acta Universitatis Lodziensis: Folia Chimica* **12**: 111
- [7] Frumkin A, Gorodetzka A (1928) *Z Phys Chem A* **136**: 215
- [8] Möllencamp H (1994) Dissertation, Oldenburg, Germany
- [9] Paschen F (1890) *Ann Phys Chem NF* **44**: 37
- [10] Franck UF, Fitzhugh R (1961) *Z Elektrochem* **65**: 156
- [11] Oetken M, Röttgen C, Ducci M (1997) *CHEMKON* **4**: 22
- [12] Popova TI, Bagotshaya IA, Moorhead ED (1978) In: Bard AJ (ed) *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol 8. Gallium, New York Basel, p 207

Received November 2, 1998. Accepted (revised) December 15, 1998