

## 45. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern: Die Bedeutung der Diffusionsvorgänge an der Kathode

von N. Ibl und G. Trümpler.

(14. XII. 51.)

Bekanntlich erhält man bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen wie Cu, Ni usw. bei mässigen Stromdichten kompakte Überzüge mit normalem metallischem Glanz, während bei Steigerung der Stromdichte von einer gewissen Grenze an ein unzusammenhängender mehr oder weniger dunkel gefärbter Niederschlag entsteht. Dieses Problem der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern wird in neuerer Zeit ziemlich stark bearbeitet<sup>1)</sup>, was wohl in erster Linie auf die wachsende Bedeutung der Pulvermetallurgie<sup>2)</sup> zurückzuführen sein dürfte, da bekanntlich ein grosser Teil der in der Technik verwendeten Metallpulver elektrolytisch hergestellt wird.

Trotzdem können allerdings die Ursachen der Pulverbildung heute noch kaum als endgültig abgeklärt gelten. U. a. sind dafür als we-

<sup>1)</sup> *H. J. V. Tyrrell*, *J. Inst. Metals* **76**, 17 (1949); *G. Wranglén*, *J. Electrochem. Soc.* **97**, 353 (1950); *M. Passer*, *Koll. Z.* **97**, 272 (1941); *H. W. Greenwood*, *Metallurgia* **30**, 181 (1944); *J. Rossman*, *Trans. Electrochem. Soc.* **85**, 169 (1944); *N. T. Kudryavtsev*, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **72**, 93 (1950), *Chem. Abstr.* **44**, 7673<sub>g</sub> (1950); *N. T. Kudryavtsev & E. A. Tereshkovich*, *Zhur. Priklad. Khim.* **22**, 1298 (1949), **23**, 607 (1950), *Chem. Abstr.* **44**, 7675<sub>d</sub> (1950), **45**, 3258<sub>p</sub> (1951); *M. Loshkarev, O. Gornostaleva & A. Kryukova*, *Zhur. Priklad. Khim.* **19**, 793 (1946), *Chem. Abstr.* **41**, 4386<sub>c</sub> (1947); *K. Hiruma*, *J. Electrochem. Soc. Japan* **16**, 105 (1948), **17**, 160 (1949), *Chem. Abstr.* **44**, 5228<sub>n</sub>, 9823<sub>n</sub> (1950); *O. K. Kudra & E. Gitman*, *Zhur. Priklad. Khim.* **20**, 605 (1947), **21**, 284, 372 (1948); *Chem. Abstr.* **42**, 1824<sub>g</sub>, 8673<sub>c</sub>, (1948), **44**, 9830<sub>e</sub> (1950); *E. M. Skobets & O. K. Kudra*, *Zhur. Priklad. Khim.* **20**, 1176 (1947), *Chem. Abstr.* **43**, 2873<sub>a</sub> (1949); *O. K. Kudra & G. S. Kleibs*, *Zhur. Fiz. Khim.* **15**, 228, 234 (1941), *Chem. Abstr.* **36**, 6417<sub>p</sub> (1942); *J. J. Cordiano*, *Trans. Electrochem. Soc.* **85**, 97 (1944); *D. W. Drumiler, R. W. Moulton & G. L. Putnam*, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2099 (1950); *I. Jordan*, *ABM (Bol. assoc. brasil. metais)* **6**, 151 (1950), *Chem. Abstr.* **45**, 477<sub>g</sub> (1951); *E. Mehl*, *Metal Treatment* **17**, 118, 124, 126, 128 (1950), *Chem. Abstr.* **44**, 10548<sub>c</sub> (1950); *A. W. Hothersall & G. E. Gardam*, *Metal Ind. (London)* **66**, 234 (1945); *M. V. Joshi, H. J. Modi & G. S. Tendolkar*, *J. Sci. Ind. Research (India)* **10B**, 48 (1951), *Chem. Abstr.* **45**, 6940<sub>e</sub> (1951); *W. H. Osborn & S. B. Tuwiner*, *Trans. Electrochem. Soc.* **85**, 107 (1944); Report of the B.I.O.S. on production methods employed by german technicians, *Metal Ind. (London)* **71**, 226 (1947); *G. P. Maitak*, *Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R.* **7**, 527 (1941), *Chem. Abstr.* **37**, 3350<sub>g</sub> (1943); *A. I. Levin*, *Zhur. Priklad. Khim.* **19**, 779 (1946), *Chem. Abstr.* **41**, 4722<sub>e</sub> (1947); *G. E. Gardam*, Symposium on powder metallurgy. The Iron and Steel Institute, Special Report No. 38, S. 3 (1947); *W. J. Granberg*, *Iron Age* **160**, No. 26, 70 (1947).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *C. G. Goetzl*, *Treatise on powder metallurgy*, Bd. I (1949), Bd. II (1950).

sentlich mitverantwortlich betrachtet worden<sup>1)</sup> die Entladung von komplexen Ionen oder die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff oder auch die Bildung von Oxyden, Hydroxyden oder basischen Salzen, bzw. deren Einbau in das im Entstehen begriffene Metallgitter. Vor allem dürfte jedoch in vielen Fällen für den bei Erhöhung der Stromdichte beobachteten Übergang von der kompakten zur aufgelockerten Abscheidungsform die weitgehende Verarmung des abzuscheidenden Metalls im Kathodenfilm eine entscheidende Rolle spielen (während die durch die hohe Stromdichte bedingte grosse Abscheidungs geschwindigkeit an sich wahrscheinlich keinen grösseren Einfluss ausübt). So haben auch neuere Untersuchungen<sup>2)</sup> die Bedeutung der Diffusionsvorgänge für die Pulverbildung hervorgehoben und deuten darauf hin, dass stets ein unzusammenhängender Niederschlag entsteht, wenn die Grenzstromdichte<sup>3)</sup> erreicht ist<sup>4)</sup>. Geht man von dieser Voraussetzung aus, so können verschiedene Erscheinungen, die bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern beobachtet werden, weitgehend quantitativ gedeutet werden. Dies soll im folgenden an Hand neuer Versuche sowie auch an Hand von Daten, die der Literatur entnommen worden sind, gezeigt werden.

#### Die Zeit-Effekte bei der Pulverabscheidung.

Auch bei höheren Stromdichten muss nach Elektrolysebeginn eine gewisse Zeit verstreichen, bis die Konzentration an der Kathode vernachlässigbar klein gegenüber derjenigen im Inneren der Lösung geworden ist, d. h. bis der Grenzstrom erreicht ist. Es ist somit zu erwarten, dass, auch wenn man bei Stromdichten elektrolysiert, die oberhalb der Grenze liegen, bei der sich Pulver zu bilden beginnt, dieses nicht sofort nach Stromeinschalten entsteht, sondern dass während einer gewissen Zeit nach Elektrolysebeginn noch kompaktes Metall gebildet wird. Dies ist tatsächlich bereits beobachtet<sup>5)</sup> worden.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *S. Glasstone*, The electrochemistry of solutions, 3. Aufl. (1945), S. 464, 465; *F. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Aufl. (1922), S. 387; *W. D. Treadwell*, Elektroanalytische Methoden (1915), S. 22; *M. Passer*, loc. cit.; *O. K. Kudra & K. Ivanov*, Zhur. Fiz. Khim. **6**, 822 (1935); Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R. **1**, 299, 311 (1935), C. **1936 I**, 3402, 4069; J. Phys. Chem. **40**, 769 (1936); *E. M. Skobets & O. K. Kudra*, loc. cit.; *O. K. Kudra*, Zhur. Fiz. Khim. **9**, 286 (1937), Mem. Inst. chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R. **4**, 49 (1937), **5**, 127 (1938), Chem. Abstr. **32**, 2435<sub>g</sub> (1938), C. **1939 I**, 353, **1940 II**, 599.

<sup>2)</sup> *M. Loshkarev, A. Ozerov & N. Kudryavtsev*, Zhur. Prikl. Khim. **22**, 294 (1949); Chem. Abstr. **43**, 5674<sub>g</sub> (1949); *N. Ibl & G. Trümpler*, Helv. **33**, 1370 (1950).

<sup>3)</sup> Unter Grenzstrom wird dabei ähnlich wie in der Polarographie der maximale Strom verstanden, der von der Diffusion noch bewältigt werden kann, d. h. also der Strom, der dann fliesst, wenn an der Kathode die Konzentration des abzuscheidenden Metallions vernachlässigbar klein gegenüber derjenigen im Inneren der Lösung geworden ist.

<sup>4)</sup> Dabei können natürlich u. Umst. auch andere Ursachen die Bildung eines unzusammenhängenden Niederschlags vor Erreichen des Grenzstroms hervorrufen. Bei Metallen wie Cu, Ni usw. ist dies jedoch nicht der Fall.

<sup>5)</sup> *O. K. Kudra*, Z. physikal. Ch. A **175**, 377 (1936).

Bei Abwesenheit von Flüssigkeitsbewegungen kann nun die Zeit, die bis zum Erreichen des Grenzstromes verstreicht (sog. „Transitionszeit“), durch Integration des 2. *Fick*'schen Diffusionsgesetzes berechnet werden. Für den Fall einer konstanten Stromdichte  $i$  und bei Vorhandensein eines einzigen Salzes in der Lösung liefert diese Berechnung, die erstmals von *Sand* durchgeführt wurde, die Beziehung:

$$i/\tau = \text{konst.} = \frac{FzDc_0\sqrt{\pi}\left(1 + \frac{z}{z'}\right)}{2\sqrt{D_S}} = \frac{Fz c_0 \sqrt{\pi} D_S}{2 n_A} \quad (1)$$

Es bedeuten:  $F$  die *Faraday*'sche Zahl,  $\tau$  die Transitionszeit (Zeit bis zum Erreichen des Grenzstroms),  $n_A$  die Überführungszahl des Anions,  $z$  bzw.  $z'$  die Wertigkeit des Kations, bzw. Anions,  $c_0$  die Konzentration,  $D$  den Diffusionskoeffizienten des Kations bei freier Ionenwanderung (letztere ist realisierbar durch sehr grossen Überschuss eines Leit-elektrolyts) und  $D_S$  den Diffusionskoeffizienten des Salzes.

Gl. (1) ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass sich der Diffusionskoeffizient innerhalb der Diffusionsschicht vom Moment des Stromeschaltens bis zur Transitionszeit nicht ändert. Unter der Voraussetzung idealer Lösungen können  $D$  und  $D_S$  berechnet werden aus den Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung  $\Lambda$  und  $\Lambda'$  des Kations bzw. Anions:

$$D = \frac{RT}{z F^2} \Lambda, \quad (2) \quad D_S = \frac{RT}{F^2} \frac{\Lambda \Lambda' (z+z')}{z z' (\Lambda + \Lambda')} \quad (3)$$

*Ullmann*<sup>4)</sup>, *Kaneko & Kawamura*<sup>5)</sup> sowie *Kudra*<sup>6)</sup> haben nun tatsächlich unabhängig voneinander gefunden, dass das Produkt der Stromstärke und der Wurzel der Zeit, die bis zum Beginn der Pulverabscheidung verstreicht, konstant ist. Dabei hat vor allem *Kudra*<sup>6)</sup> diese Gesetzmässigkeit bei der Abscheidung einer ganzen Reihe von Metallen untersucht und gültig gefunden und seine Ergebnisse als Grundlage einer neuen analytischen Untersuchungsmethode von Lösungen vorgeschlagen. Sowohl *Ullmann* wie *Kudra* finden auch,

<sup>1)</sup> *H. J. S. Sand*, *Phil. Mag.* [6] **1**, 45 (1901); *Z. physikal. Ch.* **35**, 641 (1900); *C. r.* **131**, (II), 992 (1900); *A. Rius, J. Llopis & S. Polo*, *Anales real Soc. espan. fis. y quim.* **45** B, 491 (1949); vgl. auch *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **34**, 1217 (1951).

<sup>2)</sup> Die Gleichwertigkeit der beiden Ausdrücke, die in Gl. (1) den Wert von  $i\sqrt{\tau}$  angeben, kann leicht gezeigt werden, wenn man Gl. (2) und (3) sowie die Beziehung zwischen  $n_A$  und den Leitfähigkeiten berücksichtigt.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *A. Eucken*, *Grundriss der physikalischen Chemie*, 6. Aufl. (1948), S. 543–44; *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, *Polarography* (1946), S. 44, 48.

<sup>4)</sup> *C. Ullmann*, *Z. El. Ch.* **3**, 516 (1897).

<sup>5)</sup> *S. Kaneko & K. Kawamura*, *Bl. Electrochem. Lab.* **4**, 182 (1940); *Chem. Abstr.* **36**, 4031<sub>5</sub> (1942). Die Original-Abhandlung konnten wir uns nicht verschaffen.

<sup>6)</sup> *O. K. Kudra*, *Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain S.S.R.* **1**, 81 (1934), **2**, 285 (1935); **4**, 49, 385 (1937); **5**, 239 (1938); *Zhur. Fiz. Khim.* **9**, 286 (1937); **11**, 420 (1938); *Zhur. Obschei Khim.* **5**, 121 (1935); *Z. physikal. Ch. A.* **175**, 377 (1936); *Chem. Abstr.* **32**, 2435<sub>9</sub>, 8277<sub>9</sub> (1938); **33**, 2417<sub>8</sub>, 3701<sub>8</sub> (1939); **29**, 4677<sub>4</sub> (1935); *C.* **1936** I, 3466, II, 595; **1939** I, 353.

dass das Produkt  $i\sqrt{\tau}$  der Konzentration proportional ist, wie es von der Gl. (1) gefordert wird.

Ein interessanter Test der Theorie besteht dann weiter darin, die Absolutwerte des Produktes  $i\sqrt{\tau}$  mit den aus den Diffusionskoeffizienten berechneten zu vergleichen. Nun hat wohl *Ullmann* (der eine horizontale, am oberen Ende der Elektrolysezelle angeordnete Kathode verwendete) unter Bedingungen gearbeitet, die die Voraussetzungen der Gl. (1) erfüllen (Abwesenheit von Flüssigkeitsbewegungen): bei den Versuchen von *Kudra* wurde jedoch das Metallpulver an einem senkrechten Pt-Draht abgeschieden, so dass Konvektionsströmungen vorhanden waren und Gl. (1) nicht ohne weiteres anwendbar ist. Um diese Frage, auf die im folgenden noch zurückgekommen werden soll, etwas genauer abzuklären, haben wir unter den gleichen Bedingungen wie *Kudra* Cu-Pulver aus  $\text{CuSO}_4$  abgeschieden, wobei diese Versuche auch zusätzliche experimentelle Werte für das Produkt  $i\sqrt{\tau}$  liefern sollten, da die Zahlenwerte von *Kudra* und *Ullmann* uns einerseits nur zum Teil zugänglich waren und andererseits nur zum Teil für den gewünschten Vergleich mit der Gl. (1) auswertbar waren, da ja beide Autoren ihre Ergebnisse in keinen Zusammenhang mit der *Sand*'schen Berechnung gebracht haben.

Elektrolysiert wurden  $\text{CuSO}_4$ - und  $\text{AgNO}_3$ -Lösungen (chem. rein, „pro analysi“). Als Kathode diente ein senkrechter Pt-Draht von 1,5 mm Durchmesser. Die Anode, welche die Form einer die Kathode umgebenden Spirale besass, hatte eine genügend grosse Fläche, um praktisch unpolarisiert zu sein. Sie bestand aus Cu oder Ag, je nachdem ob  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{AgNO}_3$  elektrolysiert wurde. Die beiden Enden des Pt-Drahtes waren mit einem isolierenden Überzug bedeckt. Die Länge des unbedeckten Teils betrug ca. 1,5 cm. Es wurde die Zeit gestoppt, die bei konstanter Stromstärke bis zum Anfang der Schwärzung der Kathode verstreicht. Letztere wurde intensiv belichtet, um das Aufhören der metallischen Reflexe möglichst genau beobachten zu können. Die Temperatur wurde mittels eines Thermostats konstant gehalten, wobei dafür gesorgt wurde, dass keine Erschütterungen eintraten. Nach jeder Pulverabscheidung wurde der Pt-Draht wieder blank gemacht (bei den Versuchen mit  $\text{CuSO}_4$  durch Umschalten des Stromes, bei denjenigen mit  $\text{AgNO}_3$  durch Auflösen des abgeschiedenen Ag in  $\text{HNO}_3$ ).

Im folgenden sei noch kurz besprochen, inwiefern bei dieser Versuchsanordnung, die im wesentlichen derjenigen von *Kudra* entspricht, Gl. (1) für die Berechnung der Zeit bis zum Beginn der Pulverbildung anwendbar ist<sup>1)</sup>.

1. Infolge der zylindrischen Form der Kathode ist die Diffusion nicht streng linear. Die dadurch verursachte Vergrößerung des Wertes von  $i\sqrt{\tau}$  (gegenüber demjenigen, der aus Gl. (1) berechnet wird) ist jedoch gering, weil der Durchmesser des bei der Arbeitsweise von *Kudra* verwendeten Pt-Drahts (1,5 mm) bei den in Frage kommenden Stromdichten gross ist gegenüber der Dicke der Diffusionsschicht (vgl. weiter unten).

2. Verdünntere Lösungen als etwa 0,1-m. konnten aus den unter 3. angegebenen Gründen nicht verwendet werden. Bei solchen Lösungen ist die Bedingung eines konstanten Diffusionskoeffizienten nur angenähert erfüllt, weil die Konzentration des abzuschiedenden Metallions innerhalb der Diffusionsschicht vom Moment des Strom-

<sup>1)</sup> Der Einfluss der Flüssigkeitsbewegungen wird weiter unten besprochen werden.

einschaltens bis zum Erreichen des Grenzstroms dauernd absinkt, und der Diffusionskoeffizient bei konzentrierten Lösungen bekanntlich von der Konzentration abhängig ist<sup>1</sup>). In erster Näherung ist dann zu erwarten, dass der experimentelle Wert von  $i\sqrt{\tau}$  zwischen demjenigen liegt, der mit dem Diffusionskoeffizienten erhalten wird, welcher der ursprünglichen Konzentration entspricht, und demjenigen, der sich aus dem Diffusionskoeffizienten ergibt, welcher der vernachlässigbar kleinen Konzentration an der Kathode bei Erreichen des Grenzstroms entspricht (und welcher mit demjenigen aus den Leitfähigkeiten nach Gl. (2) bzw. Gl. (3) berechneten weitgehend übereinstimmen dürfte<sup>2</sup>).

3. Der Beginn der Pulverbildung wird in der Regel etwas zu spät beobachtet, weil offenbar eine gewisse Menge des aufgelockerten Niederschlags sich gebildet haben muss, bevor ersichtbar wird. Vor allem bei verdünnten Lösungen dürfte sich dieser Effekt störend bemerkbar machen. Jedenfalls wird es bei Konzentrationen unterhalb 0,1-m. immer schwieriger, den Moment der Pulverabscheidung genau festzustellen: Bei 0,01-m. Lösungen erhielten wir nur noch schlecht reproduzierbare Werte für den Beginn der Pulverabscheidung, wobei einzelne  $i\sqrt{\tau}$  bis zu 40% grösser waren als die nach Gl. (1) berechneten Werte, während andere etwa dem theoretischen Wert entsprachen. Es wurde deshalb auf die Verwendung von Lösungen unterhalb 0,1-m. verzichtet.

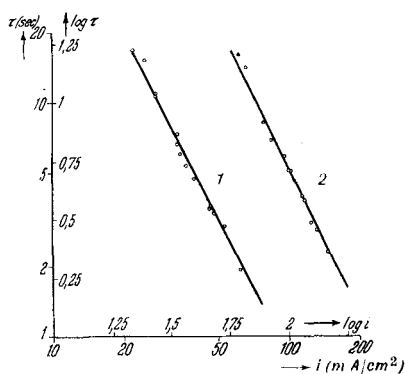


Fig. 1.

Abhängigkeit der Zeit des Beginns der Pulverbildung von der Stromdichte (in logarithmischer Darstellung).

1. CuSO<sub>4</sub> 0,1-m. 2. CuSO<sub>4</sub> 0,3-m. • = Messwerte.

Fig. 1 zeigt nun in logarithmischer Darstellung die Ergebnisse von je einer Versuchsreihe mit CuSO<sub>4</sub> 0,1-m. und 0,3-m., wobei als Abszisse die Stromdichte und als Ordinate die Zeit bis zum Beginn der Pulverabscheidung aufgetragen ist. Es ergibt sich ziemlich genau eine Gerade, wie dies von Gl. (1) gefordert wird. Die beobachtete Streuung des Produktes  $i\sqrt{\tau}$  um einen konstanten Mittelwert ist ferner aus Tab. 1 ersichtlich (jede der dort angegebenen Zeiten ist das Mittel der  $\tau$ -Werte von 7 Messungen bei der betreffenden Stromstärke). Die Abweichungen von einem konstanten  $i\sqrt{\tau}$  sind in der

<sup>1</sup>) Zur Verwendung relativ konz. Lösungen ist zu bemerken, dass bereits bei einer früheren Arbeit (*N. Ibl & G. Trümpler, Helv. 33, 2162 (1950)*) an einem allerdings anders gearteten Diffusionsproblem bei Konzentrationen bis zu 0,3-m. eine weitgehende Übereinstimmung mit der Theorie beobachtet wurde.

<sup>2</sup>) Vgl. hierzu auch *W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden (1915), S. 32.*

gleichen Grössenordnung wie die Reproduzierbarkeit, mit der die Schwärzungszeiten bestimmt werden konnten. Als Mittel von 3 Messreihen wurde für  $i/\sqrt{\tau}$  erhalten:

bei $\text{CuSO}_4$ 0,1-m. $23^\circ$	88,1	$\frac{\text{m A}\sqrt{\text{sec}}}{\text{cm}^2}$
bei $\text{CuSO}_4$ 0,3-m. $23^\circ$	235	„
bei $\text{AgNO}_3$ 0,1-m. $21^\circ$	62,9	„

Jeder dieser Werte ist das Mittel von etwa 240 Ablesungen.

**Tabelle 1.**

Lösung:  $\text{CuSO}_4$  0,3-m. bei  $23^\circ$ .

$i$ (m A/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	79,5	82	82	95	97	113	123	136	170
$\tau$ (sec) . . . . .	9,8	9,0	9,1	6,75	5,91	4,34	3,90	3,06	2,15
$i\sqrt{\tau}$ $\left(\frac{\text{m A}\sqrt{\text{sec}}}{\text{cm}^2}\right)$ . . . . .	249	246	247	247	236	235	243	238	249

**Tabelle 2.**

Ergebnisse: (A) dieser Arbeit, (B) von *Kudra*, (C) von *Ullmann*.

Autor	Lösung	Konz. Mol/Lit.	Temp. °C	$i\sqrt{\tau}$ $\left(\frac{\text{m A}\sqrt{\text{sec}}}{\text{cm}^2}\right)$		
				beobachtet	berechnet (aus theoretischem $D_s$ )	berechnet (aus experimentellem $D_s$ )
(A)	$\text{CuSO}_4$	0,3	$23^\circ$	235	250,5	157
	$\text{CuSO}_4$	0,1	$23^\circ$	88,1	83,5	60,2
	$\text{AgNO}_3$	0,1	$21^\circ$	62,9	64	64,4
(B)	$\text{ZnSO}_4$	0,356	$10^\circ$	195	242	152
	$\text{ZnSO}_4$	0,178	$10^\circ$	107	121	83
	$\text{ZnSO}_4$	0,0889	$10^\circ$	63	60,5	44
(C)	$\text{CuSO}_4$	0,125	$18,5^\circ$	83,6	95,7	68,4

In Tab. 2 sind ferner die Absolutgrössen der bei der Pulverabscheidung erhaltenen  $i/\sqrt{\tau}$ -Werte verglichen mit den nach Gl. (1) aus den Diffusionskoeffizienten berechneten. Tab. 2 enthält sowohl die Ergebnisse dieser Arbeit (Zeilen A) wie auch die von uns berechneten Mittelwerte einiger  $i/\sqrt{\tau}$  von *Kudra*<sup>1)</sup> (Zeilen B) und *Ullmann*<sup>2)</sup> (Zeilen

<sup>1)</sup> O. K. *Kudra*, Zhur. Fiz. Khim. **11**, 420 (1938).

<sup>2)</sup> Der  $i/\sqrt{\tau}$ -Wert von *Ullmann* ist nur zum Teil mit den anderen vergleichbar, da dieser Autor die Zeiten bis zum Beginn der Pulverbildung nur indirekt angibt. Der in Tab. 2 angegebene  $i/\sqrt{\tau}$ -Wert ist das Mittel der  $i/\sqrt{\tau}$ , die wir berechnet haben aus den von *Ullmann* (loc. cit.) angegebenen Kurven, die die Abhängigkeit der Spannung von der Elektrolysedauer darstellen (wobei der Moment des Ende des Potentialstieges für den Beginn der Pulverabscheidung genommen wurde).

le C). Die Zahlen der letzten Kolonne wurden erhalten unter Verwendung der experimentellen Werte von  $D_S$  und  $n_A$ ; bei der Ermittlung der Werte der vorletzten Kolonne wurden die Diffusionskoeffizienten  $D$  und  $D_S$  verwendet, wobei diese aus den Leitfähigkeiten<sup>1)</sup> nach der *Nernst'schen* Beziehung (Gl. (2) und (3)) berechnet wurden. Wie bereits erwähnt wurde, ist zu erwarten, dass die experimentellen  $i\sqrt{\tau}$  zwischen diesen beiden theoretischen Grenzen liegen. Man sieht, dass dies für die bei der Pulverabscheidung beobachteten  $i\sqrt{\tau}$ -Werte weitgehend zutrifft. Der Beginn der Pulverabscheidung fällt somit tatsächlich weitgehend mit dem Moment des Erreichens des Grenzstroms zusammen.

Auch andere Gesetzmässigkeiten, die bei der Bestimmung der Zeit des Beginns der Pulverbildung beobachtet werden, stimmen gut mit der Annahme überein, dass sich ein unzusammenhängender Niederschlag bildet, wenn der fliessende Strom der Grenzstrom ist. So ergibt sich aus einer Arbeit von *Kudra*<sup>2)</sup>, dass der  $i\sqrt{\tau}$ -Wert, der bei der Abscheidung von Cu-Pulver aus  $\text{CuSO}_4$  beobachtet wird, mit steigender Temperatur um 2,1% pro Grad zunimmt. Nun ändern sich die Äquivalentleitfähigkeiten des  $\text{Cu}^{++}$  bzw.  $\text{SO}_4$ -Ions<sup>3)</sup> in der Gegend von 20° um 3,4% bzw. 2,3% pro Grad. Daraus ergibt sich, wenn man nach Gl. (2) und (3) die Diffusionskoeffizienten aus den Leitfähigkeiten berechnet, für den nach Gl. (1) ermittelten Wert von  $i\sqrt{\tau}$  in der Gegend von 20° ein Temperaturkoeffizient von 2,0% pro Grad. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Messwerten von *Kudra*.

Schliesslich hat *Kudra*<sup>4)</sup> auch noch beobachtet, dass Zusätze von Fremdelektrolyten (die an der Kathode nicht abgeschieden werden) die Zeit bis zum Beginn der Pulverabscheidung verkürzen. Dies entspricht ebenfalls dem, was auf Grund der Veränderung der Diffusionsvorgänge an der Kathode zu erwarten ist: Das abzuschiedende Kation wird bekanntlich im allgemeinen an die Kathode nachgeliefert durch Diffusion und Stromüberführung; bei Zusatz eines Fremdelektrolyten übernimmt dieser einen je nach der Konzentration mehr oder weniger grossen Teil der Stromüberführung, so dass die Nachlieferung der abzuschiedenden Kationen verlangsamt und die Transitionszeit folglich verkürzt wird.

<sup>1)</sup> Diese sowie die experimentellen Werte von  $D_S$  und  $n_A$  wurden entnommen den *Int. Critical Tables*, Bd. V, S. 65, VI, S. 310 sowie den *Physikalisch-chemischen Tabellen* von *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl. H. W., S. 1104, 3. Erg. Bd. 3. Teil, S. 2057, 2059 und auf die angegebene Temperatur und Konzentration intrapoliert.

<sup>2)</sup> O. K. *Kudra*, *Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R.* **5**, 239 (1938), *Chem. Abstr.* **33**, 2417<sub>g</sub> (1939).

<sup>3)</sup> *Landolt-Börnstein*, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 5. Aufl., 3. Erg. Bd., 3. Teil, S. 2059.

<sup>4)</sup> O. K. *Kudra*, *Zhur. Obschei Khim.* **5**, 121 (1935), *Chem. Abstr.* **29**, 4677<sub>4</sub> (1935).

Anwendbarkeit der Beziehung  $i\sqrt{\tau} = \text{Konst.}$  an senkrechten Elektroden; die Stromdichte-Grenze des Beginns der Pulverbildung.

Wie bereits erwähnt wurde, ist Gl. (1) im Falle senkrechter Elektroden nicht ohne weiteres anwendbar. An solchen Elektroden kommen nämlich auch im ungerührten Bade Flüssigkeitsbewegungen vor infolge der Dichteunterschiede der verschiedenen konzentrierten Teile der Lösung, wobei gemäss der *Nernst'schen* Vorstellung einer ruhenden, an der Elektrode adhärierenden Schicht diese Konvektionsströmungen erst von einer bestimmten Entfernung der Elektrode an auftreten. Diese Erscheinung ist eng verknüpft mit der bekannten Tatsache, dass unterhalb einer gewissen Stromdichte auch bei längerer Elektrolysedauer nur kompaktes Metall gebildet wird. Diese letztere Frage (die auch für die Technik von Bedeutung ist), sowie die Anwendbarkeit der Beziehung  $i\sqrt{\tau} = \text{Konst.}$  an senkrechten Elektroden, sollen im folgenden kurz diskutiert werden.

Bei Abwesenheit von Konvektionsströmungen ist bei konstanter Stromstärke die Konzentration  $c$  innerhalb der Diffusionsschicht gegeben durch

$$c = c_0 + \frac{i x}{FzD} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{4Dt}}{x} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-\zeta^2} d\zeta \right) \quad \text{mit } \zeta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad 1), \quad (4)$$

worin  $c_0$  die ursprüngliche Konzentration bedeutet (vor Stromeschalten);  $t$  ist die Zeit (vom Moment des Einschaltens des Stromes an gerechnet) und  $x$  die Entfernung von der Kathode. Diese Gleichung gilt jedoch nur für den Fall der freien Ionenwanderung (sehr grosser Überschuss eines Leitelektrolyts). Bei Abwesenheit eines Fremdelektrolyts geht Gl. (4) über in

$$c = c_0 + \frac{i x n_A}{FzD_S} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{4D_S t}}{x} e^{-\frac{x^2}{4D_S t}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-\zeta^2} d\zeta \right) \quad \text{mit } \zeta = \frac{x}{\sqrt{4D_S t}}, \quad (5)$$

wie sich leicht ableiten lässt, wenn man die in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> gebrachte Ableitung von Gl. (4) heranzieht und berücksichtigt, dass die dort angegebene Gl. (7) bei Vorhandensein nur eines Salzes übergeht in

$$u_0 = - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{i}{FzD \left( 1 + \frac{z}{z'} \right)} = - \frac{i n_A}{FzD_S} \quad 3)$$

1) Diese Gleichung ist für die rechnerische Auswertung bequemer als die von *Sand*, weil sie an Stelle eines langwierig auszurechnenden Integrals das übliche Fehlerintegral enthält, dessen Werte tabelliert sind (vgl. z. B. *E. Jahnke & F. Emde*, Funktionentafeln, 3. Aufl. (1938), S. 24; *J. Jeans*, The dynamical theory of gases, London, 4. Aufl. (1925), S. 438).

2) *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **34**, 1217 (1951). Die dort angegebene Beziehung enthält noch die Fläche der Kathode  $A$ ; in der vorliegenden Mitteilung wurde überall mit  $i$  die Stromdichte bezeichnet, so dass die Kathodenfläche in den entsprechenden Beziehungen nicht mehr vorkommt.

3) Vgl. z. B. *N. Ibl*, *Diss. ETH.* (1951), S. 104—5, 111—12; *H. A. Laitinen*, *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 289 (1942); vgl. auch Fussn. 2, S. 365.



und dass das zu integrierende *Fick'sche* Gesetz jetzt lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

(die Bedeutung der Symbole ist dieselbe wie bei Gl. (1)).

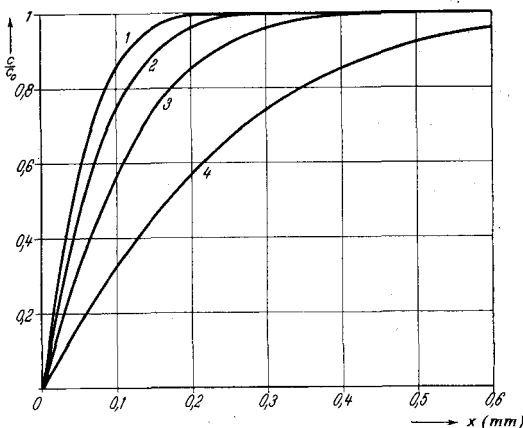


Fig. 2.

Konzentrationsverteilung im Moment des Erreichens des Grenzstroms (Transitionszeit) bei Abwesenheit von Flüssigkeitsbewegungen. Berechnet für  $\text{CuSO}_4$  0,1-m. bei  $23^\circ$ .

1.  $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 4,35 \text{ sec}$     2.  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 7,75 \text{ sec}$   
 3.  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 17,4 \text{ sec}$     4.  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 69,7 \text{ sec}$

Fig. 2 zeigt für verschiedene Stromdichten die nach Gl. (5) berechnete räumliche Verteilung der Konzentration im Moment der Transitionszeit  $\tau$  (d. h. bei Erreichen des Grenzstroms). Die Berechnung wurde ausgeführt für  $\text{CuSO}_4$  0,1-m. bei  $23^\circ$  unter Annahme eines Diffusionskoeffizienten von  $0,83 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (dieser Wert wurde aus den Leitfähigkeiten<sup>1)</sup> nach Gl. (3) erhalten) und einer ebenfalls aus den Leitfähigkeiten berechneten Überföhrungszahl von 0,59. Als Ordinate ist das Verhältnis  $c/c_0$  aufgetragen. Dieses gibt den Bruchteil der ursprünglichen Konzentration an, der im Moment der Transitionszeit  $\tau$  im Abstand  $x$  von der Kathode noch erhalten geblieben ist. Man sieht, dass die Verarmung um so weiter ins Innere des Elektrolyten vorgedrungen ist, je kleiner die Stromdichte ist<sup>2)</sup>.

Nun betrug die wirksame Dicke der adhärrierenden Schicht bei unseren Versuchen etwa 0,2 mm; dieser Wert wurde für die 0,1-m.

<sup>1)</sup> Die Leitfähigkeiten des  $\text{Cu}^{++}$ - und  $\text{SO}_4^{--}$ -Ions wurden dem *Landolt-Börnstein* (op. cit.) entnommen.

<sup>2)</sup> Es ist zu bemerken, dass dies nur zutrifft, wenn man die Konzentrationsverteilung im Moment der Transitionszeit betrachtet; wenn man statt dessen die Konzentrationsverteilung bei verschiedenen Stromdichten im gleichen Augenblick (z. B. 2 Sekunden) nach Stromeschalten vergleicht, so ergibt Gl. (5), wie es auch geföhlsmässig erwartet wird, ein um so geringeres Vordringen der Verarmung ins Innere der Lösung, je kleiner die Stromdichte ist.

CuSO<sub>4</sub>-Lösung in üblicher Weise<sup>1)</sup> durch Aufnahme der Stromspannungskurve erhalten. Er stimmt mit dem von *Laitinen & Kolthoff*<sup>2)</sup> unter ähnlichen Bedingungen (ungerührte Lösung) erhaltenen Wert von 0,25 mm<sup>3</sup> gut überein.

Fig. 2 zeigt nun, dass bei einer Stromdichte von 40 mA/cm<sup>2</sup> in einem Abstand von 0,2 mm von der Kathode die Konzentration auch im Moment des Erreichens des Grenzstroms praktisch die gleiche ist wie im Inneren der Lösung: Bei Stromdichten dieser Grössenordnung (und darüber) werden folglich bis zur Transitionszeit keine Flüssigkeitsbewegungen vorkommen und Gl. (1) ist anwendbar. Bei unseren Versuchen beobachteten wir eine gute Konstanz des Produktes  $i\sqrt{\tau}$  bis zu Stromdichten von etwa 27 mA/cm<sup>2</sup>.

Es ist zu bemerken, dass die obige Darstellung nur eine angenäherte Wiedergabe der tatsächlichen Verhältnisse geben kann, vor allem auch deshalb, weil es unsicher ist, inwiefern die aus der Stromspannungskurve erhaltene wirksame Dicke der adhärierenden Schicht tatsächlich einem Gebiet entspricht, innerhalb dessen keine Konvektionen vorkommen. Eine verfeinerte Betrachtungsweise müsste von einer allerdings recht schwierigen, genaueren Erfassung der in einem ungerührten Bade vorkommenden Konvektionen ausgehen, z.B. in der Weise wie es *Agar* und andere<sup>4)</sup> getan haben. Es ist indessen von Interesse festzustellen, dass auch die obige, einfache Darstellung, die auf der klassischen Vorstellungsweise der adhärierenden Schicht beruht, bei unseren Versuchen zu einer richtigen Abschätzung der Stromdichte führt, oberhalb der die Gl. (1) gültig ist.

Unterhalb einer gewissen Stromdichte wird schon vor der Transitionszeit in einem Kathodenabstand von 0,2 mm eine Verarmung erreicht, die eine Vermischung der Lösung hervorruft, so dass die Konzentration an der Kathode nie auf Null absinkt und der Grenzstrom nicht erreicht wird. Unterhalb dieser Stromdichte wird auch kein Pulver mehr gebildet. Nun können wir versuchen, die Konzentrations-Abhängigkeit dieser Stromdichte-Grenze der Pulverbildung aus den Diffusionsvorgängen an der Kathode abzuleiten. Verändern wir  $c_0$  und  $i$  im gleichen Verhältnis, so bleibt nach Gl. (1)  $\tau$  konstant. Folglich bleibt auch bei der Transitionszeit das nach Gl. (5) berechnete Verhältnis  $c/c_0$  unverändert, wenn man  $c_0$  und  $i$  im gleichen Verhältnis

1) Vgl. z. B. *R. E. Wilson & M. A. Youtz*, Ind. Eng. Chem. **15**, 603 (1923).

2) *H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff*, J. Phys. Chem. **45**, 1061 (1941).

3) Andere Autoren (*R. E. Wilson & M. A. Youtz*, Ind. Eng. Chem. **15**, 603 (1923); *S. Glasstone*, Trans. Electrochem. Soc. **59**, 277 (1931); *S. Glasstone & G. D. Reynolds*, Trans. Faraday Soc. **29**, 399 (1933)) haben im ungerührten Bade eine grössere Dicke der adhärierenden Schicht gefunden (0,5 mm). Diese an sich übrigens nicht sehr grosse Diskrepanz ist von *Laitinen & Kolthoff* (loc. cit.) diskutiert worden.

4) *J. N. Agar*, Discuss. Faraday Soc. **1**, 26 (1947); *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949).

vergrössert. Verdoppelt man z. B. die Konzentration, so wird die Kurve 1 der Fig. 2 einer Stromdichte von  $2 \times 40 \text{ mA/cm}^2$  entsprechen usw. Unter der Voraussetzung einer konstanten Dicke der adhärierenden Schicht ist somit zu erwarten, dass auch die Stromdichte, bei der die Konzentration Null an der Kathode gerade noch erreicht wird<sup>1)</sup>, und oberhalb der folglich sich Pulver zu bilden beginnt, der Konzentration proportional ist. Testversuche in dieser Richtung, bei denen die Konzentration um das Fünzigfache variiert wurde, haben dies in grossen Zügen bestätigt<sup>2)</sup>. Auch die seinerzeit von *Hübl*<sup>3)</sup> bestimmte Stromdichte-Grenze des Beginns der Pulverbildung (bei der Abscheidung von Cu aus  $\text{CuSO}_4$ ) ist der Konzentration proportional. Die Annahme, dass Pulver bei Erreichen des Grenzstroms entsteht, vermag somit auch hier die experimentellen Ergebnisse befriedigend zu deuten.

Zum Schluss seien noch an Hand der obigen Diskussion die von *Kudra*<sup>4)</sup> entwickelten Vorstellungen kurz besprochen. Dieser Autor hat versucht, die von ihm experimentell gefundene Gesetzmässigkeit  $i\sqrt{\tau} = \text{konst.}$  theoretisch zu begründen. Dabei geht er von der Voraussetzung aus, dass das Diffusionsgefälle innerhalb der Diffusionsschicht konstant bleibt und erhält so in einfacher Weise die Beziehung

$$i\sqrt{\tau} = c_0 \sqrt{\frac{zF}{2k}} \quad (6)$$

$k$  ist eine Konstante, die zwar *Kudra* mit dem Diffusionskoeffizienten und der Überföhrungszahl nicht in Zusammenhang gebracht hat, von der jedoch gezeigt werden kann, dass sie mit diesen beiden Grössen verknüpft ist durch die Gleichung

$$k = \frac{n_A}{Fz D_S}$$

<sup>1)</sup> Übrigens ist anzunehmen, dass diese Stromdichte wenig verschieden ist vom Grenzstrom, der nach Erreichen des stationären Zustandes bei der Aufnahme der Stromspannungskurve gemessen wird. Auch letzterer ist bekanntlich der Konzentration proportional, insofern die Dicke der adhärierenden Schicht konstant bleibt. Dass letztere tatsächlich weitgehend unabhängig von der Konzentration ist, haben verschiedene Untersuchungen gezeigt (vgl. z. B. *S. Glasstone & A. Hickling*, *Electrolytic oxidation and reduction* (1935), S. 81; *H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff*, loc. cit.). Auch diese Überlegung führt somit zum Ergebnis, dass die Stromdichte-Grenze der Pulverbildung der Konzentration proportional ist.

<sup>2)</sup> Es scheint allerdings, dass die Grenze des Beginns der Pulverbildung etwas mehr mit der Konzentration zunimmt, als der Proportionalität entsprechen würde. Dies würde auf eine gewisse Verkleinerung der Dicke der adhärierenden Schicht mit steigender Konzentration hindeuten, was plausibel ist, wenn man die bei höheren Konzentrationen grösseren Dichteunterschiede berücksichtigt (vgl. hiezu auch *Wagner* (loc. cit.) sowie die Messungen von *Wilson & Youtz*, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 603 (1923)).

<sup>3)</sup> *A. v. Hübl*, *Mitt. des k.k. militär-geographischen Inst.* **6**, 51 (1886).

<sup>4)</sup> *O. K. Kudra*, *Zhur. Fiz. Khim.* **11**, 420 (1938).

Gl. (6) kann folglich auch geschrieben werden in der Form

$$i/\bar{\tau} = c_0 zF \sqrt{\frac{D_s}{2 n_A}}. \quad (7)$$

Sie ist von der *Sand*'schen Beziehung (1) um den Faktor  $\sqrt{\pi/2 n_A}$  verschieden.

Nun trifft jedoch die von *Kudra* gemachte Annahme einer linearen Konzentrationsabnahme, solange der stationäre Zustand nicht erreicht ist, bestimmt nicht zu. Dass im Moment der Transitionszeit die Konzentration keineswegs linear mit dem Kathodenabstand zunimmt, geht z. B. aus den Kurven der Fig. 2 hervor. Tatsächlich ist auch der von *Kudra* selbst bestimmte experimentelle Wert von  $i/\bar{\tau}$  z. B. bei  $\text{ZnSO}_4$  0,089-m. um 125% bzw. 70% grösser, als der nach Gl. (7) berechnete (je nach dem, ob man die experimentellen oder die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte von  $D_s$  und  $n_A$  verwendet).

#### Zusammenfassung.

Verschiedene Erscheinungen, die bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern beobachtet werden, können weitgehend quantitativ gedeutet werden, wenn man von der Voraussetzung ausgeht, dass sich bei Erreichen des Grenzstroms Pulver zu bilden beginnt.

Die Zeit, die bei konstanter Stromdichte bis zum Beginn der Pulverbildung verstreicht, entspricht der aus den Diffusionsgesetzen nach *Sand* berechneten Transitionszeit. Dies gilt sowohl für die Konzentrations-, Stromstärke- und Temperatur-Abhängigkeit der Zeit der Pulverbildung, wie auch für den Absolutwert dieser Zeit, wenn man ihn mit dem aus dem Diffusionskoeffizient berechneten Wert vergleicht.

Da Metallpulver vielfach an senkrechten Elektroden abgeschieden werden, wurden die an solchen Elektroden herrschenden Verhältnisse besprochen. Auch in diesem Fall ist die ohne Berücksichtigung der Flüssigkeitsbewegungen durchgeführte Berechnung der Transitionszeit anwendbar, solange die Stromdichte genügend hoch ist.

Die auch für die Technik wichtige Frage der Stromdichte, oberhalb der sich Pulver zu bilden beginnt, wurde diskutiert. In erster Näherung ist diese Stromdichte der Konzentration proportional.

Laboratorium für physikalische Chemie und  
Elektrochemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.