

201. Zur Kenntnis der natürlichen Konvektionsströmungen bei der Elektrolyse

von N. Ibl, W. Rüegg und G. Trümpler.

(27. VIII. 53.)

Bei der Elektrolyse mit senkrechten Elektroden entstehen längs den letzteren auch in einem ungerührten Bade Flüssigkeitsströmungen infolge der Dichteunterschiede zwischen dem Kathodenfilm und dem Inneren der Lösung. Die Grösse des fliessenden Stromes wird wesentlich von diesen Konvektionsströmungen beeinflusst. Eine genauere Kenntnis der letzteren ist dabei in verschiedener Hinsicht auch für die Technik von Bedeutung¹).

Bis in die neuere Zeit hinein hat man sich allerdings über die genauere Natur dieser Konvektionsströmungen kaum Rechenschaft abgelegt. Neuerdings haben nun *Agar*²), *Wagner*³) und *Keulegan*⁴) ausgehend von allgemeinen Grundsätzen der Hydrodynamik dieses Problem quantitativ behandelt. Sie konnten sich dabei stützen auf die in verschiedener Hinsicht analoge Erscheinung der Luft- bzw. Flüssigkeitsströmung längs einer senkrechten geheizten Platte, welche von *Pohlhausen*⁵) berechnet worden ist. Beim Übergang zum elektrochemischen Problem stellt sich die Frage der Randbedingungen, die bei der Integration der hydrodynamischen Differentialgleichungen zu erfüllen sind. Es können vor allem 2 Annahmen gemacht werden: Entweder, dass die Dichte der Flüssigkeit (und folglich die Konzentration) an der Elektrodenoberfläche von unten nach oben die gleiche bleibt; oder aber, dass der Dichtegradient an der Elektrode (und folglich die lokale Stromdichte) überall derselbe ist⁶). Welche von diesen Annahmen den tatsächlichen Verhältnissen am besten entspricht, kann nicht ohne

¹) So dürfte z. B. verschiedentlich in der Technik die Abhängigkeit der hydrodynamischen Strömung von der absoluten Grösse der Elektrode eine Rolle spielen. Diese Abhängigkeit kann unter Umständen bewirken, dass beim Übergang vom Laboratoriumsmaßstab zu technischen Dimensionen trotz gleicher Stromdichte und gleicher Zellenform eine Änderung des Elektrodenvorgangs eintritt.

²) *J. N. Agar*, Discuss. Faraday Soc. **1**, 26 (1947); vgl. auch *B. Levich*, Acta physicochim. U.R.S.S. **19**, 117 (1944).

³) *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949).

⁴) *G. H. Keulegan*, J. Research Nat. Bur. Standards **47**, 156 (1951).

⁵) Vgl. *S. Goldstein*, Modern developments in fluid dynamics II, S. 638 (Oxford 1938); *H. Schlichting*, Grenzschicht-Theorie, S. 257 (Karlsruhe, 1951); *E. Schmidt & W. Beckmann*, Forsch. Ing.-Wes. **1**, 391 (1930).

⁶) Im Gegensatz zur Elektrolyse kann beim Problem der geheizten Wand das Experiment wohl ohne weiteres so geführt werden, dass die Erfüllung der zweiten Voraussetzung gewährleistet ist (gleiche Temperatur längs der Wand).

weiteres aus allgemeinen hydrodynamischen Überlegungen abgeleitet werden¹⁾. Bei der bisherigen Behandlung des Problems der natürlichen Konvektionsströmungen wurde von der ersten Annahme (Gleichheit der Dichten) ausgegangen. Wie die Entwicklung *Keulegan's*²⁾ zeigt, ergibt sich dann daraus, dass die lokale Stromdichte I von der Höhe x abhängt gemäss der Beziehung

$$I = k x^{-\frac{1}{2}} \quad \text{oder} \quad \frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{x_2}{x_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

worin k eine Konstante ist, während I_1 und I_2 die lokalen Stromdichten in den Abständen x_1 und x_2 vom unteren Kathodenrand bedeuten. Diese Beziehung ergibt sich in einfacher Weise aus den Gl. (90), (94) und (18) von *Keulegan*, wenn man berücksichtigt, dass der Dichtegradient an der Elektrode der Stromdichte gemäss seiner Gl. (34) proportional ist.

Eine Abklärung dieses Fragenkomplexes (Gleichheit der Konzentrationen, bzw. Gleichheit der Stromdichten) dürfte in verschiedener Hinsicht für die Galvanotechnik von Interesse sein. Sie ist aber auch wichtig für die weitere Entwicklung der Theorie der natürlichen Konvektionsströmungen. Es soll hier deshalb im Sinne einer vorläufigen Mitteilung über einige Messungen berichtet werden, welche von uns ausgeführt wurden im Zusammenhang mit einer interferometrischen Untersuchung der Grenzschicht in ungerührten Bädern sowie auch im Zusammenhang mit einer Arbeit über eine Anwendung der Theorie der natürlichen Konvektionsströmungen bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern, deren Ergebnisse demnächst veröffentlicht werden sollen.

Im Rahmen einer ausgedehnten Studie der Stromdichteverteilung an ebenen Ringkathoden hat *Steiner*³⁾ auch einige Stromdichtemessungen in verschiedenen Höhen durchgeführt. Sie sind jedoch von dem uns hier interessierenden Standpunkt nicht unmittelbar auswertbar. Im übrigen scheint bei den zahlreichen im Schrifttum aufgeführten Bestimmungen der Stromdichteverteilung⁴⁾, welche hauptsächlich im Hinblick auf die Prüfung der Tiefenstreuung galvanischer Bäder unternommen wurden, ihre Abhängigkeit von der Höhe nicht untersucht worden zu sein. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Prüfung der Stromdichteverteilung auf zweierlei Art: Einerseits wurde die Dicke der Metallabscheidung in verschiedenen Höhen untersucht; andererseits wurde unmittelbar die Stromstärke in einzelnen horizon-

¹⁾ D.h. solange man die Potentialverhältnisse im betrachteten elektrochemischen System nicht mitberücksichtigt.

²⁾ *G. H. Keulegan*, loc. cit.

³⁾ *J. Steiner*, Z. physikal. Ch. **196**, 235 (1950).

⁴⁾ Vgl. *R. Piontelli & G. Bianchi*, G. **79**, 646, 867, 877 (1949); *J. Steiner*, Metalloberfläche **7B**, 69 (1953); Z. physikal. Ch. **200**, 53 (1952); *J. Kronsbein*, Plating **37**, 851 (1950); **39**, 165 (1952); daselbst weitere Literatur.

talenen Streifen gemessen, welche isoliert voneinander waren und mittels eines Hilfsstromkreises auf dasselbe Potential gebracht wurden.

Bei allen Versuchen wurden Kathoden und Anoden von 20 cm Gesamthöhe bei 8,5 cm Breite verwendet. Die parallelepipedische Elektrolysezelle bestand aus aneinander gekitteten Plexiglasplatten. Die senkrechten Elektroden füllten den ganzen Querschnitt der elektrolysierten Lösung aus, um eine durch die geometrischen Verhältnisse bedingte Ungleichmässigkeit der Stromlinienverteilung im Inneren der Lösung zu verhindern. Als Elektrolyt dienten verschiedene CuSO_4 -Lösungen. Die verwendeten Stromdichten lagen unterhalb der Grenzstromdichte. Während der Elektrolyse wurde auf die Vermeidung von Erschütterungen geachtet.

Bei der Bestimmung der Abscheidungsdicke wurde die Messing-Kathode nach erfolgter Verkupferung in verschiedenen Höhen zerschnitten, die erhaltenen Stücke in Kunstharz eingebettet, die Schnittflächen plangeschliffen, poliert und mikroskopisch untersucht. Vor der Verkupferung wurde die Kathode nach den in der Galvanotechnik üblichen Verfahren entfettet. Der Entmischung der Lösung im Inneren des Bades (vgl. weiter unten) wurde, wenn es nötig war, Rechnung getragen durch zeitweilige Unterbrechung der Elektrolyse und Durchmischung der Flüssigkeit. Einige Messergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst, wo auch die jeweiligen Elektrolysebedingungen angegeben sind. Die in der zweiten Kolonne aufgeführte Schichtdicke des abgeschiedenen Metalls ist der Mittelwert einiger Schichtdicken an verschiedenen Orten der Platte auf der jeweils angegebenen Höhe. Die in der letzten Kolonne enthaltenen Werte von I_1/I_x sind die nach Gl. (1) berechneten Verhältnisse der lokalen Stromdichte I_1 im untersten auf der betreffenden Tabelle angegebenen Messpunkt und der Stromdichte I_x in der betrachteten Höhe. Da infolge des *Faraday'schen* Gesetzes die Dicke des abgeschiedenen Metalls der lokalen Stromdichte proportional ist, so sind die angegebenen Werte von I_1/I_x unmittelbar mit den entsprechenden Verhältnissen der Schichtdicken vergleichbar. Das heisst also, dass z. B. in Tab. 1 nach Gl. (1) einer Schichtdicke von 10μ im Abstand 19,5 cm vom unteren Rand eine Schichtdicke von $2,1 \times 10 \mu = 21 \mu$ in einer Höhe von 1 cm entsprechen sollte (gegenüber einem gemessenen Wert von 11μ) usw. Ein ähnliches Bild wie die Messungen von Tab. 1 und 2 ergab ein Versuch mit 1-m. $\text{CuSO}_4 + 30 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ bei einem Elektrodenabstand von 2,7 cm.

Tabelle 1.

1-m. CuSO_4 , 4 Amp.¹⁾, Elektrodenabstand 13 cm.

Abstand vom unteren Rand (cm)	Schichtdicke (μ)	I_1/I_x
19,5	10	2,10
18	10	2,06
14	10	1,93
10	10	1,78
7	10	1,63
5	11	1,50
2	12	1,19
1	11	1,00

Tabelle 2.

1-m. CuSO_4 , 4 Amp.¹⁾, Elektrodenabstand 2,7 cm.

Abstand vom unteren Rand (cm)	Schichtdicke (μ)	I_1/I_x
19,7	12	2,85
19,5	11	2,84
10,1	13	2,41
9,9	13	2,40
0,5	13	1,14
0,3	14	1,00

Bei der direkten Messung der Stromdichteverteilung wurde eine aus 6 horizontalen Streifen zusammengesetzte Kathode verwendet. Die verschiedenen Cu-Streifen waren

¹⁾ Diese Zahlen beziehen sich auf den während der Elektrolyse gemessenen Gesamtstrom. Ganze Kathodenfläche: 170 cm^2 .

gegeneinander isoliert, indem sie bis auf ihre vordere Fläche mit einer dünnen Schicht von Araldit-Spritzlack bedeckt waren. Ihre Anordnung und Grösse gehen aus Fig. 1 hervor. Sie waren auf einer starken, ebenfalls mit Lack bedeckten Messing-Platte so montiert, dass möglichst keine Veränderung der normalen hydrodynamischen Strömungsverhältnisse eintrat (Abstand der Streifen ca. 0,1 mm; gemeinsames Schleifen zur Vermeidung von Niveauunterschieden zwischen den einzelnen Streifen).

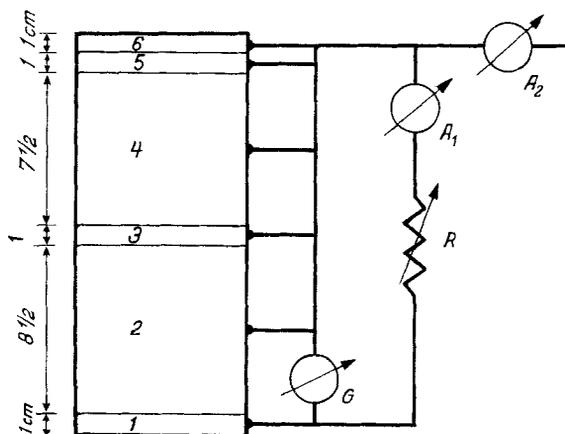


Fig. 1.

Die Stromzuleitungen zu den einzelnen Streifen waren auf der Rückseite angelötet und so angeordnet, dass sie mit der Lösung nicht in Berührung kamen. Während der Elektrolyse wurden sukzessive die Teilströme der Streifen 1, 3 und 5 gemessen. Die auf Fig. 1 schematisch wiedergegebene Schaltung entspricht der Messung des Teilstroms von Streifen 1 (die Messungen an Streifen 3 und 5 geschahen in ganz analoger Weise). Ob eine Potentialdifferenz zwischen dem Streifen, dessen Teilstrom verfolgt wurde, und den anderen, kurzgeschlossenen Streifen vorhanden war, wurde mit dem Galvanometer G festgestellt (Spannungsempfindlichkeit: 0,01 mV). Der Widerstand R wurde so eingestellt, dass G keinen Ausschlag zeigte, worauf der Teilstrom mit dem Amperemeter A₁ gemessen wurde (Messung des Gesamtstroms mit A₂). Die theoretisch zu erwartenden Teilströme der gleich grossen Streifen 1, 3 und 5 wurden berechnet aus Gl. (1) durch Mittelwertbildung der in den verschiedenen Höhen des betrachteten Streifens fliessenden Lokalströme. Die Rechnung ergibt, dass der Teilstrom des untersten Streifens (Streifen 1) 2,4 mal grösser sein sollte als der Teilstrom von Streifen 3 und 2,8 mal grösser als derjenige von Streifen 5.

Tabelle 3.

Elektrolysebedingungen. A: 0,1-m. CuSO₄, 500 mA¹⁾, Elektrodenabstand 13 cm. B: 1-m. CuSO₄, 500 mA¹⁾, Elektrodenabstand 13 cm. C: 1-m. CuSO₄, 500 mA¹⁾, Elektrodenabstand 2,7 cm. D: 1-m. CuSO₄, 4 Amp.¹⁾, Elektrodenabstand 2,7 cm. E: 1-m. CuSO₄ + 0,6-n. H₂SO₄, 500 mA¹⁾, Elektrodenabstand 2,7 cm.

Streifen Nr.	Teilstrom (mA)				
	A	B	C	D	E
1	26,5	27	23	200	23
3	26	26,5	26	190	23
5	25,5	26	26,5	175	24

¹⁾ Siehe Fussnote 1, S. 1626.

Einige der tatsächlich gemessenen Teilströme sind in Tab. 3 wiedergegeben. Eine analoge Stromdichteverteilung wurde bei den anderen (in Tab. 3 nicht aufgenommenen) Versuchen festgestellt. Bei einigen orientierenden Versuchen wurden auch 1-m. CuSO_4 -Lösungen verwendet, denen 2 g/l Gelatine, bzw. 0,04 g/l Thioharnstoff + 30 g/l H_2SO_4 ¹⁾ zugesetzt wurden (diese Zusätze erhöhen bekanntlich stark die Polarisierung der Cu-Abscheidung²⁾).

Es schien plausibel, zu erwarten, wie auch *Agar*³⁾ darauf hinweist, dass die Bedingung der Gleichheit der Konzentrationen längs der Elektrode am ehesten erfüllt sein sollte, wenn die Leitfähigkeit der Lösung hoch ist. Es wurden daher bei der Variation der Versuchsbedingungen auch Versuche ausgeführt, bei denen der Widerstand der Lösung zwischen Kathode und Anode stark verkleinert wurde (hohe Konzentration an CuSO_4 und H_2SO_4 , Verringerung des Abstandes Kathode-Anode). Eine wesentliche Änderung der Verhältnisse trat dabei nicht ein. Eine stark erhöhte Stromdichte, wie sie nach Gl. (1) im unteren Kathodenteil vorhanden sein sollte, wurde bei keinem der ausgeführten Versuche auch nur angenähert festgestellt. Dies gilt übereinstimmend für beide der verwendeten Methoden. Diese Ergebnisse dürften im Einklang sein mit einigen nicht näher beschriebenen Testversuchen *Wagner's*⁴⁾ unterhalb der Grenzstromdichte.

Bei Vorhandensein einer weitgehend gleichmässigen Stromdichteverteilung sollte erwartet werden, dass die Konzentration im Kathodenfilm von unten nach oben nicht konstant bleibt. Tatsächlich konnte experimentell festgestellt werden, dass unter gewissen Bedingungen in unmittelbarer Nähe der Kathode eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Konzentration von der Höhe vorhanden ist⁵⁾.

Bei diesen Versuchen wurde das Kathodenpotential gegen eine Kalomelektrode in verschiedenen Höhen gemessen. Bei Steigerung der Stromdichte bis nahe an den Grenzstrom wurde in einem gewissen Stromdichtebereich im oberen Teil der Kathode eine Polarisierung von ca. 500 mV festgestellt, während im unteren Teil nur eine solche von ca. 40 mV gemessen wurde (verwendete Lösung: 0,1-m. CuSO_4 ; Stromdichte ca. 10 mA/cm²). Im oberen Teil der Elektrode bildete sich dabei pulverförmiges Metall, im unteren Elektrodenteil war die Abscheidung kompakt⁶⁾.

¹⁾ Dies entspricht dem Kupferbad von *Clifton & Phillips*, Proc. Am. Electroplaters Soc. **1942**, 92; Chem. Abstr. **37**, 566, (1943).

²⁾ Vgl. z. B. *A. Rius, J. Llopis & M. Serra*, Anales real Soc. espan. fis. y quim. **48B**, 731 (1952).

³⁾ *J. N. Agar*, Discuss. Faraday Soc. **1**, 26 (1947).

⁴⁾ *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949).

⁵⁾ Es ist möglich, dass eine solche Schichtung der Konzentrationen im Kathodenfilm für gewisse Erscheinungen verantwortlich ist, die in der Galvanotechnik, so z. B. bei der *Hull'schen* Zelle, beobachtet werden. Letztere wird bekanntlich oft verwendet für die schnelle Feststellung des günstigsten Stromdichtebereichs eines galvanischen Bades (vgl. z. B. *Cuthbertson*, Metal Ind. (London) **79**, 87 (1951); *Hull*, USP. 2149344 (1939); *Sedusky & Mohler*, Metal Finishing **45**, 59 (1947)). Die einem bestimmten Stromdichtebereich entsprechende Abscheidungsform präsentiert sich vielfach nicht in der Form eines senkrechten Streifens, wie es die Geometrie der Zelle erwarten lassen würde, sondern weist am unteren Kathodenende einen schiefen Verlauf auf, der eventuell auf einen hydrodynamischen Effekt zurückzuführen ist.

⁶⁾ Nach einigen Minuten nahm die Polarisierung im oberen Kathodenteil mit der Zeit ziemlich stark ab. Es dürfte sich dabei um die gleiche Erscheinung handeln, wie sie bei der Verfolgung des Kathodenpotentials während der Pulverabscheidung beobachtet wor-

Diese Beobachtungen sind im Einklang mit Versuchen von *Read & Graham*¹⁾, welche die Zusammensetzung des Kathodenfilms durch Absaugen mittels einer Kapillare untersucht haben und dabei eine Abhängigkeit von der Höhe feststellten. Diese Schichtung der Konzentrationen in unmittelbarer Nähe der Kathode darf übrigens nicht verwechselt werden mit der Entmischung der Lösung in vertikaler Richtung, welche auch im Inneren des Bades nach einiger Zeit eintritt. Diese z. B. auch bei der Kupferraffination beobachtete Erscheinung²⁾ ist darauf zurückzuführen, dass an der Kathode ein Strom verarmter Lösung nach oben fließt, während an der Anode (wenn letztere löslich ist) konzentrierte Lösung sich nach unten bewegt. Die Entmischung des Bades wird bei längerer Elektrolysedauer sehr ausgeprägt (so haben wir z. B. nach 15-stündiger Elektrolyse in 6 cm Entfernung von beiden Elektroden an der Flüssigkeitsoberfläche eine Konzentration festgestellt, welche ein Vielfaches derjenigen in den untersten Teilen der Lösung betrug).

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Voraussetzung der Gleichheit der Dichten längs der Elektrode wohl erfüllt sein sollte, wenn der fließende Strom überall der Grenzstrom ist; denn dann ist die Konzentration an der Elektrode überall vernachlässigbar gegenüber dem Inneren der Lösung. Tatsächlich stimmten die beobachteten Werte mit den berechneten gut überein bei der eingangs erwähnten Anwendung der Theorie auf die Abscheidung von Cu-Pulver, die beim Erreichen des Grenzstroms einsetzt. Andererseits hat auch *Wagner*³⁾, der in seinen theoretischen Betrachtungen den Fall des Grenzstroms behandelte, experimentell festgestellt, dass letzterer von der Höhe abhängt in einer Weise, welche mit der Theorie in gutem Einklang war⁴⁾.

den ist (vgl. *Kohlschütter & Toropoff*, Z. El. Ch. **19**, 161 (1913); *Loshkarev, Ozerov & Kudryavtsev*, Zhur. Priklad. Khim. **22**, 294 (1949)) und von diesen Autoren auf eine Verminderung der tatsächlichen Stromdichte zurückgeführt wurde (infolge der Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch die Pulverbildung).

¹⁾ *H. J. Read & A. K. Graham*, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 279 (1940). Bei den Versuchen dieser Autoren ist es allerdings unsicher, welche Dicke der abgesaugte Film hatte und inwiefern die von ihnen erhaltenen Werte den tatsächlichen Konzentrationen in unmittelbarer Nähe der Kathode entsprechen.

²⁾ Vgl. *V. Engelhardt*, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. I, 1. Teil, S. 138 (Leipzig, 1931).

³⁾ *C. Wagner*, loc. cit.

⁴⁾ Im übrigen stellt sich die Frage, inwiefern auch unterhalb des Grenzstroms die unter Voraussetzung gleicher Dichten entwickelte Theorie die wirklichen Verhältnisse wenigstens angenähert richtig wiederzugeben vermag, solange man sie auf die Berechnung anderer Größen als die Stromdichteverteilung anwendet (z. B. auf die Berechnung der mittleren Grenzschiehtdicke). Dies deshalb, weil wegen der in Gl. (1) vorkommenden 4. Wurzel der Elektrodenenteil, an dem eine starke Abweichung von der mittleren Stromdichte angenommen wird, nur eine beschränkte Ausdehnung aufweist. Dieser Fragenkomplex, der schon von *Keulegan* behandelt worden ist, soll später an Hand der Ergebnisse der interferometrischen Messungen der Grenzschieht noch besprochen werden.

SUMMARY.

The current density distribution at vertical cathodes under conditions of natural convection was studied (a) by measuring the thickness of a layer of electrodeposited Cu, (b) by measuring directly the partial currents at a composite electrode. Measurements of the electrochemical potential at various heights were also made. The results are discussed from the point of view of the theory of natural convection.

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

Chemisches Laboratorium der *Injecta AG*.
(Leitung Dr. *W. Rüegg*), Teufenthal (Aargau).

202. Studien zum anodischen Verhalten des Nickels II

von **G. Trümpler** und **W. Saxer**.

(27. VIII. 53.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ wurde über ein kritisches²⁾ Potential der Nickelanode berichtet, welches das Gebiet der aktiven Zustände von dem der passiven trennt. Als passiv wurden jene Zustände einer Nickelanode angesehen, in welchen eine Positivierung des Anoden-Potentials keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der anodischen Stromdichte zur Folge hat, während sinngemäss als aktiv diejenigen Zustände bezeichnet wurden, in denen die Anoden-Stromstärke in normaler Weise steigt mit positiv steigenden Potentialen oder höchstens konstant bleibt.

Hiernach ist die Passivierung keineswegs erst mit der Entladung von OH-Ionen (O₂-Bildung) oder der Bildung höherwertiger Ionen gegeben, sondern kann, wie hier, auch dann vorliegen, wenn anodisch noch normal zweiwertige Nickel-Ionen gebildet werden, jedoch mit abnehmender Intensität, wenn das Anoden-Potential steigt.

Es wurde gezeigt, wie das kritische Potential (= Passivierungs- oder Umschlags-Potential) durch Eingabelung von der aktiven und passiven Seite her festgelegt werden kann. Dieses Potential ist keines-

¹⁾ *G. Trümpler & Hch. Meyer*, *Helv.* **35**, 1304 (1952).

²⁾ „Kritische“ Potentiale sind in der Literatur als Ergebnis bestimmter Versuchsweisen in der Passivitätsforschung bereits wiederholt mitgeteilt und besprochen worden. Abgesehen davon, dass hierbei bisher der Fall Nickel nicht explicite behandelt wurde, bestehen nicht unwesentliche Unterschiede hinsichtlich der Bestimmung und der Bedeutung jener „kritischen“ Potentiale gegenüber denen der vorliegenden Arbeit. Es sei auf folgende Literaturstellen hingewiesen: *F. Flade*, *Z. phys. Chem.* **76**, 513 (1911); *E. Müller & V. Čupr*, *Ztsch. Elektrochem.* **43**, 42 (1937); *V. Čupr*, *Korr. u. Metallschutz* **16**, 10 (1940); *M. Pourbaix*, *C. R. de la 3me Réunion du CITCE*, 128 (1951).