

## 137. Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern<sup>1)</sup>: Die quantitativen Zusammenhänge mit den Transportvorgängen bei natürlicher Konvektion

von N. Ibl.

(26. IV. 54.)

### A. Einleitung.

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass verschiedene bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern beobachtete Erscheinungen weitgehend quantitativ gedeutet werden können, wenn man von der Annahme ausgeht, dass das Aufhören einer kompakten Metallabscheidung mit dem Erreichen des Grenzstroms der Diffusion zusammenfällt. Es wurde dabei vor allem die Zeit berechnet, welche bei konstanter Stromdichte bis zum Beginn der Pulverbildung verstreicht. Diese Zeit ist in der Regel kurz und beträgt normalerweise nicht mehr als 10 bis 20 Sek. Dabei gibt es aber bei Metallen wie Cu einen Stromdichtebereich, innerhalb dessen die Metallabscheidung dauernd kompakt erfolgt (d. h. dass auch bei längerer Elektrolysedauer kein Zeitpunkt erreicht wird, bei dem eine Pulverabscheidung einsetzt). Es ist vor allem die Kenntnis dieses Stromdichtebereichs der kompakten Abscheidung, welche für die Praxis (Galvanotechnik, Herstellung von Metallpulvern für pulvermetallurgische Zwecke) von Bedeutung ist. Die Stromdichte, bei welcher der kompakte Niederschlag in einen pulverförmigen übergeht, wurde in der vorliegenden Arbeit am technisch wichtigen Fall des Kupfers experimentell näher untersucht. Vor allem wurde dabei auch geprüft, inwiefern es möglich ist, die Stromdichte des Beginns der Pulverbildung aus den Transportvorgängen an der Kathode zu berechnen, wenn man davon ausgeht, dass die Pulverbildung durch die Konzentrationsverminderung an der Kathodenoberfläche<sup>3)</sup> bedingt ist und mit dem Erreichen des Grenzstroms der Diffusion zusammenfällt.

Die Transport- oder Stoffnachlieferungsvorgänge sind bekanntlich bei der Elektrolyse dreierlei Art: 1. Stromüberführung (Wanderung der Ionen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes), 2. Diffusion, 3. Konvektion (Flüssigkeitsbewegungen). Die Flüssigkeitsbewegungen

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung; vorangehende Mitt.: Helv. **36**, 2023 (1953).

<sup>2)</sup> N. Ibl & G. Trümpler, Helv. **35**, 363 (1952); daselbst weitere Literatur; vgl. auch Helv. **33**, 1370 (1950).

<sup>3)</sup> Unter Konzentration an der Kathodenoberfläche wird im folgenden stets die Konzentration in unmittelbarer Nähe der Kathode, d. h. an der Grenze Doppelschicht-Diffusionsschicht, verstanden.

können durch mechanisches Rühren oder im Falle eines ungerührten Bades durch die in der Lösung vorhandenen Dichteunterschiede hervorgerufen werden. Im ersten Fall bezeichnet man sie als erzwungene Konvektion, im zweiten Fall als natürliche Konvektion. Diese Flüssigkeitsbewegungen verhindern, dass unterhalb einer gewissen Stromdichte die Konzentration an der Kathodenoberfläche auch bei längerer Elektrolysedauer auf vernachlässigbar kleine Werte absinkt. Sie bewirken so die eingangs erwähnte Erscheinung, dass z. B. bei der Cu-Abscheidung unterhalb einer gewissen Stromdichte stets nur kompaktes Metall gebildet wird<sup>1)</sup>.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden bei natürlicher Konvektion<sup>2)</sup> durchgeführt. Der Beginn der Pulverbildung wurde bestimmt durch Messung des Scheinwiderstandes an der elektrochemischen Grenzfläche des abgeschiedenen Cu mittels einer Wechselstrombrücke. Bekanntlich rührt der Wechselstromwiderstand eines elektrochemischen Systems einerseits vom Widerstand des Elektrolyts, andererseits von der Doppelschichtkapazität, sowie von den Polarisationserscheinungen an den Elektroden her<sup>3)</sup>. Die Polarisationserscheinungen haben die Ausbildung sowohl eines Blind- wie eines Wirkwiderstandes zur Folge. Bei der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit werden deshalb in der Regel Pt-Elektroden verwendet, welche mit fein verteiltem, schwarzem Pt-Pulver bedeckt sind, weil dann der Blindwiderstand sehr klein wird und der Wirkwiderstand praktisch mit dem Widerstand der Lösung identisch ist<sup>4)</sup>. Beim Übergang von der kompakten zur pulverförmigen Abscheidung tritt offenbar (vermutlich wegen der ausgeprägten Oberflächenvergrößerung) ein starker Rückgang der Doppelschicht- und der Polarisationsimpedanz ein<sup>5)</sup>, wovon man zur Feststellung des Beginns der Pulverbildung Gebrauch machen kann.

## B. Experimenteller Teil<sup>6)</sup>.

1. Untersuchungsmethodik. Die verwendete Elektrolysezelle ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Kathode bestand aus einem Cu-Klotz, der in Polystyrol eingebettet war, so dass die Seitenflächen ganz abgedeckt waren und nur eine ebene quadratische

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **35**, 363 (1952). Der Einfluss der Flüssigkeitsströmungen wurde dort allerdings nur in angenäherter Weise berücksichtigt (an Hand der klassischen Vorstellungsweise der *Nernst'schen* Diffusionsschicht).

<sup>2)</sup> Dies ist übrigens ein praktisch wichtiger Fall, da bei der elektrolytischen Herstellung von Metallpulvern die Verwendung ungerührter oder schwach gerührter Bäder von Vorteil ist.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *H. Gerischer*, *Z. El. Ch.* **55**, 98 (1951); *Z. physikal. Ch.* **198**, 286 (1951); **201**, 55 (1952).

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. *G. Kortüm & J. O. M. Bockris*, *Textbook of electrochemistry* (1951), Bd. I, S. 12; *G. Jones & D. M. Bollinger*, *Am. Soc.* **57**, 280 (1935).

<sup>5)</sup> Vgl. auch *M. Loshkarev, A. Ozerov & N. Kudryavtsev*, *Ž. prikl. Chim.* **22**, 294 (1949).

<sup>6)</sup> Eine ausführlichere Wiedergabe der durchgeführten Versuche, sowie eine eingehende Zusammenstellung der Literatur über die elektrolytische Abscheidung von Metallpulvern findet sich bei *N. Ibl*, *Habilitationsschrift ETH*. 1954.

Fläche von  $4 \times 4$  mm mit der Lösung in Berührung war. Die Cu-Anode war etwa dreimal grösser als die Kathode. Vor jedem Versuch wurde die Kathode plangeschliffen. Die Elektroden standen senkrecht und es wurde darauf geachtet, dass keine Erschütterungen, welche die natürliche Konvektion stören würden, vorkamen. Elektrolysiert wurden Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  (chem. rein „pro analysi“) mit oder ohne Zusätze. Die Stromstärke wurde bei jedem Versuch konstant gehalten. Die Temperatur betrug  $22,5 \pm 0,1^\circ$ . Die Elektrolysedauer wurde jeweils der Stromstärke so angepasst, dass bei allen Versuchen vergleichbare Cu-Mengen abgeschieden wurden. Die kürzeste Elektrolysedauer betrug etwa 4 Minuten.

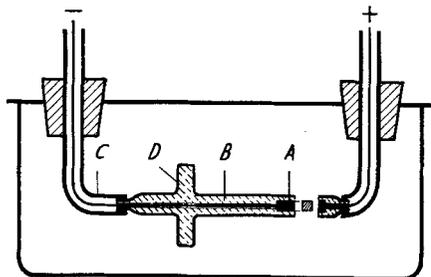


Fig. 1.

Elektrolysezelle.

- A Cu-Kathode.
- B Polystyrolstab.
- C Glasrohr.

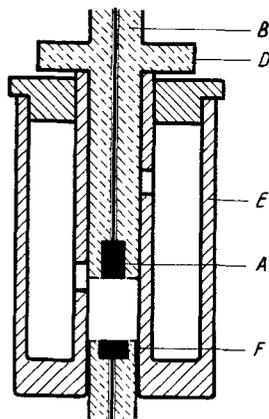


Fig. 2.

Messzelle zur Bestimmung des Wechselstromwiderstandes.

- D Stelling aus Polystyrol.
- E Zelle aus Polystyrol.
- F Gegenelektrode aus platinierter Pt.

Nach beendeter Verkupferung wurde die Kathode aus der Elektrolysezelle herausgenommen und in die in Fig. 2 dargestellte Messzelle eingeführt. Das Prinzip der Messung des Wechselstromwiderstandes geht aus Fig. 3 hervor. Die Wechselstrommessmethoden der Elektrochemie sind vor kurzem von *Gerischer*<sup>1)</sup> ausführlich besprochen worden. In der Schaltung von Fig. 3 wird die Impedanz der Messzelle durch die Parallelschaltung des variablen Widerstandes  $R_x$  und der variablen Kapazität  $C_x$  kompensiert (diese Schaltung hat den Vorteil, dass bei den mit Pulver bedeckten Elektroden  $C_x$  klein wird im Gegensatz z. B. zur Serienschaltung, bei der in diesem Fall sehr grosse Kapazitäten gebraucht werden). Die Gegenelektrode war aus Pt, das in üblicher Weise platinierter war. Die Polarisationsimpedanz der Messzelle war infolgedessen nur durch die Cu-Elektrode bedingt. Der Stelling D sorgte dafür, dass bei jedem Versuch der Abstand zwischen Pt- und Cu-Elektrode der gleiche war. Die Messzelle enthielt stets 0,2-m.  $\text{CuSO}_4$ . Die Temperatur wurde mittels eines Thermostaten konstant gehalten. Die an die Messzelle angelegte Wechselspannung betrug 100 mV, die Frequenz 1000 Herz. Aus den gemessenen  $C_x$ - und  $R_x$ -Werten wurde jeweils der Blindwiderstand  $R_b$  ausgerechnet gemäss der Beziehung

$$R_b = \frac{R_x^2 \omega C_x}{1 + (R_x \omega C_x)^2}$$

worin  $\omega$  die Kreisfrequenz bedeutet.

<sup>1)</sup> H. Gerischer, Z. El. Ch. **58**, 9 (1954).

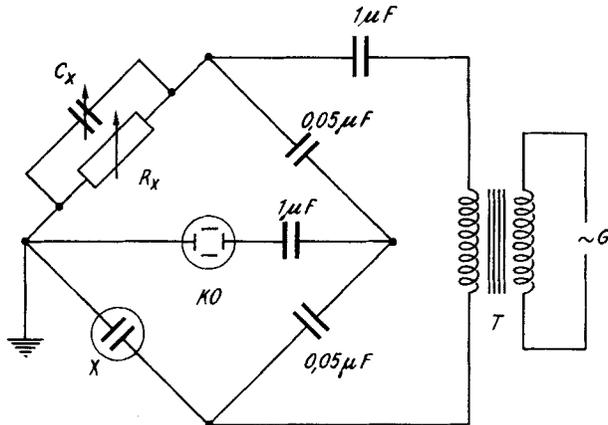


Fig. 3.

Wechselstrombrücke.

G Tonfrequenzgenerator Philips 2307.

KO Kathodenstrahloszillograph Philips 3156.

X Messzelle.

T Transformator.

## 2. Versuchsergebnisse.

a) Allgemeines. Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit des Blindwiderstandes  $R_b$  von der Stromdichte, bei welcher die Cu-Abscheidung erfolgte (die  $R_b$ -Werte sind auf eine Kathodenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  umgerechnet worden). Bei der Stromdichte  $i_p$  (Punkt P) sinkt der Blindwiderstand auf praktisch vernachlässigbare Werte ab. Es wurde angenommen, dass oberhalb der Stromdichte  $i_p$  praktisch nur noch Pulver abgeschieden wird. Im folgenden wird  $i_p$  als Stromdichtegrenze der Pulverbildung bezeichnet werden. Der Wert von  $i_p$  war innerhalb weniger Prozent gut reproduzierbar. Hingegen wurden erhebliche Schwankungen des Blindwiderstandes von einem Versuch zum anderen erhalten, wenn die Verkupferung bei Stromdichten erfolgte, welche wesentlich kleiner waren als  $i_p$ . Nimmt man allerdings jeweils die Mittelwerte mehrerer Versuche bei den selben Abscheidungsbedingungen, so ergibt sich doch ein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $R_b$  und der Abscheidungsstromdichte (vgl. Fig. 4 und 8):  $R_b$  nimmt ab mit steigender Abscheidungsstromdichte, auch wenn letztere noch verhältnismässig weit entfernt ist von  $i_p$  und von blossen Auge noch keine Auflockerung der kompakten Abscheidung beobachtbar ist. Der unmittelbar sichtbare Übergang von der kompakten zu einer pulverförmigen (mehr oder weniger dunkel gefärbten) Abscheidung tritt etwa bei Erreichen der Stromdichte  $i_p$  ein.

Die Abnahme des Blindwiderstandes war bei allen Versuchen stets von einer Abnahme des Wirkwiderstandes begleitet (letzterer betrug z. B. bei der Abscheidung aus der selben Lösung wie in Fig. 4 mit einer Abscheidungsstromdichte von  $1,6 \text{ mA/cm}^2$   $26 \Omega$ , mit  $12,5 \text{ mA/cm}^2$   $23,5 \Omega$  und mit  $22 \text{ mA/cm}^2$   $20 \Omega$ ). Für die Feststellung des Beginns der Pulverbildung ist es aber bequemer, den Blindwiderstand zu verfolgen, weil letzterer praktisch auf Null absinkt, während beim Wirkwiderstand stets noch der *Ohm'sche* Widerstand des Elektrolyts gemessen wird, auch wenn die Polarisationsimpedanz vernachlässigbar klein geworden ist.

Im allgemeinen nahmen die gemessenen  $R_b$ -Werte nach Eintauchen in die Messzelle mit der Zeit zu, bis sich ein maximaler Wert einstellte<sup>1)</sup> (dies gilt namentlich für die Ver-

<sup>1)</sup> Bei den Messungen, wo der Blindwiderstand als Indikator für den Beginn der Pulverbildung benützt wurde, wurden jeweils die anfänglichen  $R_b$ -Werte (unmittelbar nach Einführen in die Messzelle) genommen. Dies gilt namentlich auch für die in Fig. 4 und 8 angegebenen Werte.

suche, bei denen die Abscheidungsstromdichte dem steil abfallenden Ast der Kurve in Fig. 4 entspricht). Die Ergebnisse eines charakteristischen Versuchs sind in Tab. 1 wiedergegeben (Abscheidungsstromdichte: 120 mA/cm<sup>2</sup>, Lösung: CuSO<sub>4</sub> 1-m.). Der Effekt war besonders ausgeprägt bei einigen Versuchen, bei denen die Verkupferung unmittelbar

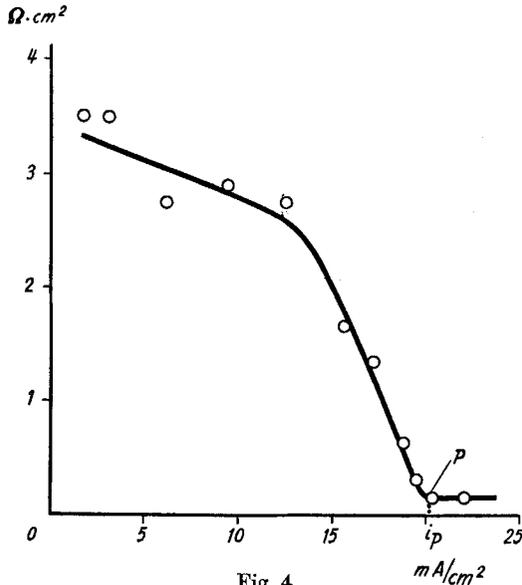


Fig. 4.

Abhängigkeit des Blindwiderstandes von der Abscheidungsstromdichte. Elektrolysierte Lösung: CuSO<sub>4</sub> 0,1-m.

in der Wechselstrommesszelle durchgeführt wurde und die Impedanz während der Gleichstrombelastung<sup>1)</sup> oder unmittelbar nach Stromabschalten gemessen wurde. Bei kurzzeitigem Herausziehen der Kathode an die Luft wurde die Zunahme von R<sub>b</sub> stark beschleunigt. So wurde bei der Elektrolyse einer 0,2-m. CuSO<sub>4</sub>-Lösung mit 31 mA/cm<sup>2</sup> während der Gleichstrombelastung ein R<sub>b</sub>-Wert von 0,67 Ω·cm<sup>2</sup> gemessen. Unmittelbar nach Stromabschalten sank er auf 0,45 Ω·cm<sup>2</sup> und stieg nach kurzzeitiger Berührung mit der Luft auf 1,3 Ω·cm<sup>2</sup>. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass neuerdings Falk & Lange<sup>2)</sup> den Wechselstromwiderstand des Systems Cu/Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gemessen haben und zum Ergebnis gelangten, dass eine Oxydhaut an der Cu-Oberfläche vorhanden ist.

Tabelle 1.

R <sub>b</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	1,0	1,4	1,8	2,2
Zeit (Min.)	0	2	4	6

Zu der verwendeten Wechselstrombrücke sei noch bemerkt, dass zum Teil beträchtlich kleinere R<sub>b</sub>-Werte gemessen wurden, wenn im Vergleichszweig der Schaltung von Fig. 3 die 2 Kondensatoren von 0,05 μF durch zwei gleich grosse Ohm'sche Widerstände ersetzt wurden (wobei dann die Messzelle über einen Ohm'schen Widerstand von etwa 200 Ohm kurzgeschlossen war). Bei den nachfolgenden Versuchen wurde stets die Schaltung wie sie in Fig. 3 dargestellt ist (mit 2 Kondensatoren im Vergleichszweig) verwendet.

<sup>1)</sup> Bei diesen Versuchen waren der Gleichstromkreis und der Wechselstromkreis durch eine Drossel bzw. einen Kondensator voneinander getrennt.

<sup>2)</sup> G. Falk & E. Lange, Z. Naturforsch. 1, 388 (1946).

b) Einfluss der Konzentration. Bei jeder Konzentration wurden 20 bis 30 Versuche durchgeführt und die gemessenen  $R_p$ -Werte als Funktion der Abscheidungsstromdichte graphisch aufgetragen, woraus dann die Grösse von  $i_p$  in der eingangs erwähnten Weise ermittelt wurde (vgl. auch Fig. 4). Die für verschiedene Konzentrationen erhaltenen Werte der Stromdichtegrenze der Pulverbildung  $i_p$  sind in Fig. 5, resp. Tab. 2 zusammengefasst (untersuchter Konzentrationsbereich:  $\text{CuSO}_4$  0,01-m. bis  $\text{CuSO}_4$  1-m.). In logarithmischer Darstellung ergibt sich eine Gerade mit der Neigung 1,20.

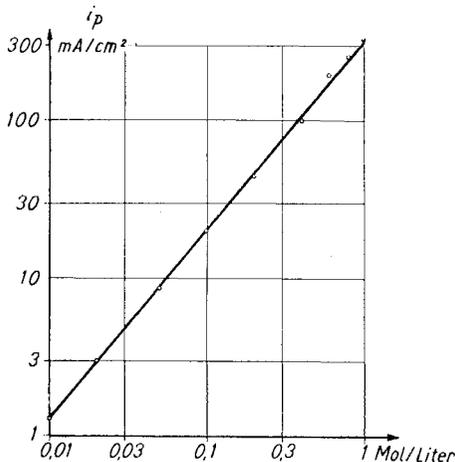


Fig. 5.

Abhängigkeit der Stromdichtegrenze der Pulverbildung von der Konzentration. Nicht abgeschirmte Kathode.

Tabelle 2.

$i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$c$ (Mol/l)
1,3	0,01
3,0	0,02
8,75	0,05
20,3	0,1
45	0,2
100	0,4
195	0,6
255	0,8
345	1,0

Tabelle 3.

$i_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$c$ (Mol/l)
1,04	0,01
2,6	0,02
7,7	0,05
18,0	0,1
43	0,2
340	1

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit einer abgeschirmten Kathode durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde über den Polystyrolstab B, in den die Cu-Kathode eingebettet war (vgl. Fig. 1 und 2), der Polystyrol-Ring R geschoben, der eine quadratische Bohrung enthielt, deren Querschnitt der Elektrodenfläche genau angepasst war (vgl. Fig. 6). Die bei der nicht abgeschirmten Kathode vorkommende seitliche Diffusion war hier somit ausgeschaltet. Auch kam hier keine durch die Geometrie der Anordnung hervorgerufene ungleichmässige Stromdichteverteilung vor. Die mit dieser Elektrode erhaltenen  $i_p$ -Werte

sind in logarithmischer Darstellung in Fig. 7 als Funktion der Konzentration aufgetragen (vgl. auch Tab. 3). Die gemessenen Stromdichten des Beginns der Pulverbildung sind bei kleinen Konzentrationen etwas kleiner als mit der nicht-abgeschirmten Elektrode, der Unterschied ist aber gering. Auch die Neigung der Geraden in Fig. 7 unterscheidet sich nur sehr wenig von derjenigen in Fig. 5 (1,24 gegen 1,20).

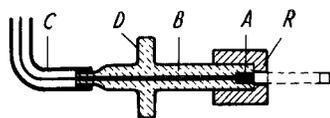


Fig. 6.

Abgeschirmte Kathode.

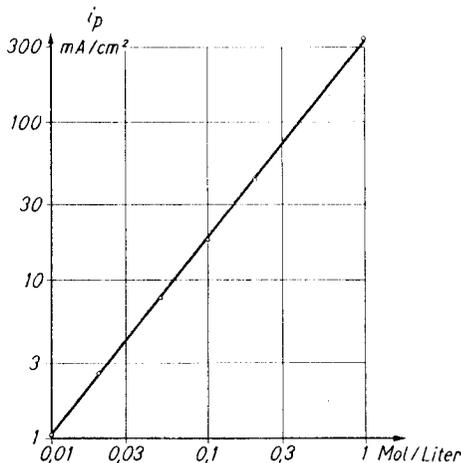


Fig. 7.

Abhängigkeit der Stromdichtegrenze der Pulverbildung von der Konzentration. Abgeschirmte Kathode.

Die Konzentration der elektrolysierten Lösung hat einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des erhaltenen Pulvers. Letzteres hatte bei den verdünnten Lösungen (namentlich unterhalb 0,05-m.) eine viel dunklere Farbe (dunkel-braun bis schwarz) und hatte im Durchschnitt einen kleineren Blindwiderstand als bei den konzentrierten Lösungen.  $R_b$  sank bei der Elektrolyse einer 0,01-m.  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bei Erreichen von  $i_p$  etwa auf  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  ab gegenüber etwa  $0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  bei Verwendung einer 1-m. Lösung. Die Zunahme des Blindwiderstandes mit der Eintauchdauer in die Wechselstrommesszelle erfolgte viel langsamer bei den aus verdünnten Lösungen gewonnenen Pulvern. Diese Ergebnisse deuten auf einen höheren Dispersitätsgrad und eine grössere Stabilität der aus verdünnten Lösungen erhaltenen Pulver. Sie bestätigen die bereits von Förster & Seidel<sup>1)</sup> gemachten Beobachtungen, dass das fein verteilte, schwarze Cu lediglich bei der Elektrolyse verdünnter nicht angesäuerteter Lösungen abgeschieden wird.

Die Konzentration der Lösung, aus der die Abscheidung erfolgt, beeinflusst auch die Abhängigkeit von  $R_b$  von der Abscheidungsstromdichte. Der Rückgang des Blindwiderstandes erfolgt innerhalb eines viel kleineren Stromdichtebereichs bei den verdünnten als bei den konzentrierten Lösungen (vgl. Fig. 8, S. 1156).

Dieses Verhalten hatte zur Folge, dass bei den konzentriertesten Lösungen, welche in dieser Untersuchung verwendet wurden ( $\text{CuSO}_4$  0,8-m. und  $\text{CuSO}_4$  1-m.) die Genauigkeit der Bestimmung von  $i_p$  etwas herabgesetzt wurde.

c) Einfluss von Gelatine- und Säurezusatz, Einfluss der Präparierung der Kathode. Die Stromdichtegrenze der Pulverbildung betrug bei 0,1-m.  $\text{CuSO}_4$  mit

<sup>1)</sup> F. Förster & O. Seidel, Z. anorg. Ch. 14, 125 (1897).

1 g Gelatine/Liter 20,5 mA/cm<sup>2</sup> gegenüber einem Wert von 20,3 mA/cm<sup>2</sup> ohne Gelatine-Zusatz. Säurezusatz bewirkte eine gewisse Verminderung von  $i_p$  (z. B. 2,75 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Lösung von CuSO<sub>4</sub> 0,02-m. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,001-m. gegenüber 3 mA/cm<sup>2</sup> ohne Säurezusatz). Gelatinezusatz erhöhte die Dispersität und Stabilität des gebildeten Pulvers; Säurezusatz wirkte sich in der entgegengesetzten Richtung aus (hellere Farbe, grösserer Blindwiderstand, der schneller mit der Zeit zunimmt).

Die Präparierung der Kathode übte keinen Einfluss auf die Stromdichtegrenze der Pulverbildung aus. So betrug  $i_p$  bei CuSO<sub>4</sub> 0,1-m. 20,3 mA/cm<sup>2</sup>, wenn die Kathode vor dem Versuch jeweils mit HNO<sub>3</sub> geätzt wurde. Bei Polieren und Schmirgeln der Elektrode wurde ebenfalls ein Wert von 20,3 mA/cm<sup>2</sup> erhalten.

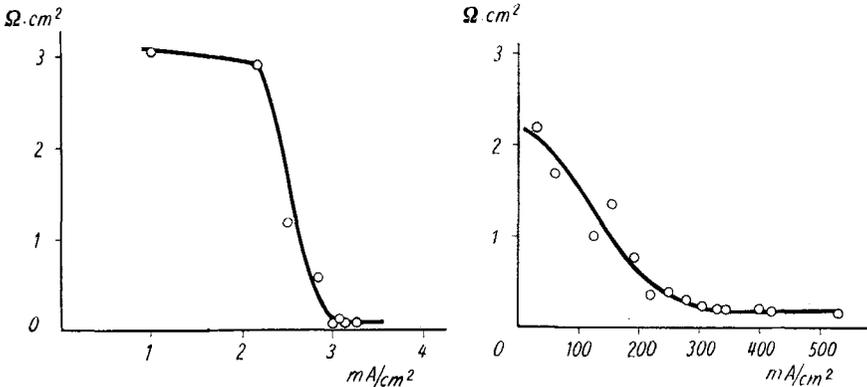


Fig. 8.

a) CuSO<sub>4</sub> 0,02-m.b) CuSO<sub>4</sub> 1-m.

d) Einfluss der Höhe. Bei den vorangehenden Versuchen wurde stets beobachtet, dass das Pulver sich zuerst in den oberen Teilen der Kathode bildet. Diese Erscheinung wurde mit Hilfe einer zerlegbaren Elektrode etwas näher untersucht. Die Kathode bestand aus 3 Teilen von je 1 × 1 cm, welche während der Cu-Abscheidung kurzgeschlossen waren und eine einzige abgeschirmte Elektrode von 3 cm Höhe bildeten. Nach beendeter Verkupferung wurden die Blindwiderstände der 3 Teilelektroden einzeln gemessen (gegen eine plattinierte Pt-Elektrode von 3 × 3 cm). Einige typische Ergebnisse sind in Tab. 4 wiedergegeben. Man sieht, dass innerhalb eines gewissen Stromdichtebereichs der obere Teil der Elektrode bereits sehr kleine Blindwiderstände aufweist (Pulverbildung), während im unteren Teil der Elektrode noch beträchtliche  $R_b$ -Werte gemessen werden (kompakte Abscheidung!).

Tabelle 4.

Abhängigkeit des Blindwiderstandes von der Höhe. Die Teilelektrode 1 befand sich oben, 2 in der Mitte und 3 unten. Elektrolysebedingungen: a) CuSO<sub>4</sub> 1-m., 4 mA/cm<sup>2</sup>; b) CuSO<sub>4</sub> 1-m., 150 mA/cm<sup>2</sup>; c) CuSO<sub>4</sub> 0,1-m., 10,7 mA/cm<sup>2</sup>; d) CuSO<sub>4</sub> 0,1-m., 11,3 mA/cm<sup>2</sup>; e) CuSO<sub>4</sub> 0,1-m., 12,7 mA/cm<sup>2</sup>.

Teilelektrode	$R_b$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )				
	a	b	c	d	e
1	4,2	0,5	0,25	0,25	0,35
2	3,5	1,4	1,2	0,34	0,28
3	3,7	4,5	3,2	1,7	0,5

## C. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Vergleich mit der Theorie. Insofern sich der pulverförmige Cu-Niederschlag tatsächlich zu bilden beginnt, wenn die Konzentration der abscheidbaren Ionen an der Elektrodenoberfläche auf vernachlässigbar kleine Werte abgesunken ist, so muss die gemessene Stromdichtegrenze der Pulverbildung  $i_p$  dem Grenzstrom der Diffusion entsprechen<sup>1)2)</sup>. Der Grenzstrom bei natürlicher Konvektion an einer senkrechten Elektrode kann in ähnlicher Weise berechnet werden wie der Wärmeübergang an einer senkrechten geheizten Platte (im letzteren Fall wird die Flüssigkeitsströmung durch Temperaturdifferenzen hervorgerufen, bei der Elektrolyse ist die hydrodynamische Strömung durch die Konzentrationsunterschiede innerhalb der Lösung bedingt). Die im Schrifttum<sup>3)4)5)6)7)</sup> angegebenen Beziehungen lassen sich alle auf die folgende Form zurückführen

$$i_g = \frac{k F}{n_A} \left( \frac{D^3 g}{\mu m l} \right)^{1/4} c^{5/4} . \quad (1)$$

Diese Gleichung gilt für den Fall der Metallabscheidung aus der Lösung eines binären Elektrolyts (wie z. B.  $\text{CuSO}_4$ ) bei Abwesenheit von Fremdelektrolyt. Es bedeuten:  $F$  die Faraday'sche Konstante,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $D$  den Diffusionskoeffizienten des elektrolysierten Salzes,  $c$  seine Konzentration in G-Äquiv/l,  $n_A$  die Überführungszahl des Anions,  $l$  die Höhe der Kathode,  $\mu$  die dynamische Viskosität und  $m$  den Proportionalitätsfaktor zwischen Dichte  $\rho$  und Konzentration:  $m = d\rho/d\rho$  (G-Äquiv.  $g^{-1}$ ).  $i_g$  ist die mittlere Grenzstromdichte (gemittelt über die ganze Elektrodenfläche) und  $k$  ein numerischer Faktor, auf den wir noch zurückkommen werden. Gemäss der Theorie der natürlichen Konvektion sollte somit der Grenzstrom an einer senkrechten Elektrode proportional  $c^{5/4}$  sein. Wie sich aus der Neigung der Geraden in Fig. 7 und Fig. 5 leicht errechnen lässt, war die Stromdichtegrenze der Pulverbildung bei unseren Versuchen proportional  $c^{1.20}$  im Fall der nicht abgeschirmten Elektrode und proportional  $c^{1.24}$  im Fall der abgeschirmten Elektrode. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstroms war somit, namentlich im Fall der abgeschirmten Elektrode, sehr gut.

Ein weiterer Test der Theorie besteht darin, die Stromdichtegrenze der Pulverbildung mit dem absoluten Wert des Grenzstromes zu vergleichen, wenn dieser gemäss Gl. (1) aus dem Diffusionskoeffizienten, der Viskosität, der Elektrodenhöhe usw. berechnet wird. Bei dieser Rechnung muss zunächst noch die Konstante  $k$  durch ihren Wert ersetzt werden. Bei der Ableitung von Gl. (1) müssen verschiedene vereinfachende Annahmen gemacht werden, welche von den Autoren, die bis jetzt das Problem der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse behandelt haben, nicht in der gleichen Weise berücksichtigt worden sind (auch sind die Randbedingungen, welche bei der Integration der Differentialgleichungen der konvektiven Diffusion berücksichtigt werden müssen, zum

<sup>1)</sup> Die Ansicht, dass die Bildung von Cu-Pulver mit den Verarmungserscheinungen im Kathodenfilm zusammenhängt, ist von verschiedenen Autoren vertreten worden, vgl. *Lemarchands & Convers* (Ann. Univ. Lyon, Sci. Sect. B. I, 82 (1936); *Wranglen*, J. Electrochem. Soc. **97**, 353 (1950).

<sup>2)</sup> Vgl. auch *M. Loshkarev, A. Ozerov & N. Kudryavtsev*, l. c.

<sup>3)</sup> *B. Levich*, Acta physicochim. U.R.S.S. **19**, 117 (1944).

<sup>4)</sup> *J. N. Agar*, Discuss. Faraday Soc. **1**, 26 (1947).

<sup>5)</sup> *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949). In der von diesem Autor angegebenen Beziehung ist der Einfluss eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zusatzes auf die Grösse des Grenzstroms enthalten. Es kann aber gezeigt werden, dass die Ableitung von *Wagner* bei Abwesenheit eines Fremdelektrolyts die Gleichung (1) liefert.

<sup>6)</sup> *G. H. Keulegan*, J. Research Nat. Bur. Standards **47**, 156 (1951).

<sup>7)</sup> *C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias*, J. Electrochem. Soc. **100**, 513 (1953); Chem. Eng. Progr. **49**, 663 (1953).

Teil nicht in der selben Weise eingesetzt worden). Je nach der Berechnungsart ergeben sich nun für  $k$  Werte, welche mehr oder weniger voneinander abweichen. Es gilt:

nach <i>Levich</i> <sup>1)</sup>	$k = 0,51$
nach <i>Agar</i> <sup>2)</sup>	$k = 0,52$
nach <i>Wagner</i> <sup>3)</sup>	$k = 0,81$
nach <i>Keulegan</i> <sup>4)</sup>	$k = 0,63$
nach <i>Wilke, Eisenberg &amp; Tobias</i> <sup>5)</sup>	$k = 0,68$

Vom Standpunkt der Theorie der natürlichen Konvektion ist es von Interesse, die mit diesen verschiedenen  $k$ -Werten gemäss Gl. (1) berechneten Grenzströme mit den experimentellen Werten zu vergleichen. Diese Berechnung ist in Tab. 5 für  $\text{CuSO}_4$  0,1-m. bei 22,5° durchgeführt worden. Für  $m$  wurde  $1,32 \times 10^{-2}$  G-Äquiv.  $\text{g}^{-1}$  eingesetzt,  $l$  betrug 0,4 cm. Die Grösse von  $D$  und  $n_A$  hängt verhältnismässig stark von der Konzentration ab, und man hat bei der Berechnung die Wahl zwischen den 2 folgenden, gewissermassen extremen Möglichkeiten: 1. für  $D, n_A$  und  $\mu$  die Werte einzusetzen, welche der Konzentration im Inneren der Lösung entsprechen (im vorliegenden Fall 0,1-m.); 2. für  $D, n_A$  und  $\mu$  den Wert bei unendlicher Verdünnung zu verwenden, da an der Kathode beim Grenzstrom die Konzentration praktisch auf Null abgesunken ist. Im letzteren Fall können  $D$  und  $n_A$  aus den Grenzwerten der Ionenleitfähigkeiten berechnet werden gemäss den bekannten Beziehungen<sup>6)</sup>

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

worin  $A$  bzw.  $A'$  die Äquivalentfähigkeit bei unendlicher Verdünnung des Kations, bzw. Anions,  $z$  und  $z'$  ihre Wertigkeiten bedeuten, während  $R, T$  und  $F$  ihre übliche Bedeutung haben. Der Grenzstrom wurde nun berechnet einerseits aus den experimentellen Werten von  $D, n_A$  und  $\mu$  für  $\text{CuSO}_4$  0,1-m., andererseits aus den Werten für unendliche Verdünnung, wie sie aus Gl. (2) und (3) erhalten werden. Bei der ersten Berechnungsart wurden die folgenden Daten verwendet: für  $D$   $0,59 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$ <sup>7)</sup>, für  $n_A$  0,64<sup>8)</sup> und für  $\mu$  1,01 centipoise<sup>9)</sup>. Bei der zweiten Berechnungsart wurde für  $A_{\text{Cu}^{++}}$   $52,2 \Omega^{-1} \text{cm}^2$  und für  $A_{\text{SO}_4^{--}}$   $75,8 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ <sup>10)</sup>, für  $\mu$  0,95 centipoise<sup>11)</sup> eingesetzt. Die nach beiden Berechnungsarten erhaltenen Werte weichen um etwa 30% voneinander ab. Die in Tab. 5 angegebenen

<sup>1)</sup> *B. Levich*, Acta physicochim. U.R.S.S. **19**, 117 (1944).

<sup>2)</sup> *J. N. Agar*, Discuss. Faraday Soc. **1**, 26 (1947).

<sup>3)</sup> *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949). In der von diesem Autor angegebenen Beziehung ist der Einfluss eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zusatzes auf die Grösse des Grenzstroms enthalten. Es kann aber gezeigt werden, dass die Ableitung von *Wagner* bei Abwesenheit eines Fremdelektrolyts die Gleichung (1) liefert.

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

<sup>5)</sup> *C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias*, J. Electrochem. Soc. **100**, 513 (1953); Chem. Eng. Progr. **49**, 663 (1953).

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. *A. Eucken*, Grundriss der physikalischen Chemie, 6. Aufl. (1948), S. 543, 544.

<sup>7)</sup> Dieser Wert wurde aus den Messwerten *Öholm*'s (Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. **12**, 1 (1943); Chem. Abstr. **40**, 5621<sub>g</sub> (1946)) durch Umrechnung auf die Konzentration 0,1-m. und 22,5° erhalten (unter Verwendung eines Temperaturkoeffizienten von 0,036).

<sup>8)</sup> Internat. Critical Tables, Bd. VI, S. 310.

<sup>9)</sup> *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen H.W.I., S. 155. Die dort angegebenen Werte wurden auf die Konzentration 0,1-m. interpoliert.

<sup>10)</sup> *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen III. Erg.-Bd. 3. Teil, S. 2059. Die dort angegebenen Werte wurden auf 22,5° umgerechnet, unter Benützung eines Temperaturkoeffizienten von 0,027 beim  $\text{Cu}^{++}$ - und 0,02 beim  $\text{SO}_4^{--}$ -Ion.

<sup>11)</sup> Dies ist der  $\mu$ -Wert des reinen Wassers bei 22,5° (vgl. z. B. Handbook of Chemistry and Physics, 30. Aufl. 1948, S. 1729).

theoretischen Grenzströme sind das arithmetische Mittel der nach beiden Berechnungsarten erhaltenen Werte. In Tab. 5 sind ferner zum Vergleich die experimentell bestimmten Stromdichten des Beginns der Pulverbildung aufgeführt, die mit der abgeschirmten und der nicht abgeschirmten Elektrode erhalten wurden. Die Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment darf als befriedigend betrachtet werden, insbesondere wenn man die Unsicherheit in bezug auf die Werte des Diffusionskoeffizienten usw., sowie die verschiedenen vereinfachenden Annahmen berücksichtigt, welche bei der Ableitung von Gl. (1) gemacht werden müssen. Die Theorie der natürlichen Konvektion vermag somit in unserem Fall auch den absoluten Wert der Stromdichtegrenze der Pulverbildung mit einer brauchbaren Approximation vorauszusagen.

Tabelle 5.

Theoretischer Grenzstrom (in mA/cm<sup>2</sup>) für CuSO<sub>4</sub> 0,1-m. bei 22,5° berechnet: 1. nach *Levich*, 2. nach *Agar*, 3. nach *Wagner*, 4. nach *Keulegan*, 5. nach *Wilke, Eisenberg & Tobias*.  $i_p$  = Stromdichtegrenze der Pulverbildung: a) mit abgeschirmter Kathode, b) mit nicht abgeschirmter Kathode.

1	2	3	4	5	$i_p$	
					a	b
17,3	17,6	27,4	21,3	23,0	18,0	20,3

Zum Schluss sei noch der Einfluss der Höhe auf die Pulverbildung vom Standpunkt der Theorie diskutiert. Die Diffusionsschichtdicke nimmt an einer senkrechten Kathode von unten nach oben zu. Bei gleichmässiger Stromdichteverteilung tritt dann bei Stromdichten, welche kleiner als der Grenzstrom sind, von unten nach oben eine Schichtung der Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche ein<sup>1)</sup>. Die Konzentration ist in unmittelbarer Nähe der Kathode oben kleiner als unten. Innerhalb eines gewissen Stromdichtebereichs wird dann oben die Konzentration der abscheidbaren Ionen vernachlässigbar klein sein und der hier fließende Strom wird der Grenzstrom sein, ohne dass dies auch für die unteren Elektrodenanteile zutreffen würde. Dies erklärt zwanglos die Tatsache, dass bei Steigerung der Stromdichte die Bildung von Cu-Pulver bei unseren Versuchen stets zuerst oben einsetzte.

Die Höhe der Kathode, mit der die Versuche zur Feststellung des Einflusses der Höhe durchgeführt wurden, betrug 3 cm. Da die mittlere Grenzstromdichte gemäss Gl. (1) der 4. Wurzel der Elektrodenhöhe umgekehrt proportional ist, sollte der mittlere Grenzstrom bei der 3-cm-Elektrode  $(3:0,4)^{1/4} = 1,655$  mal kleiner sein als mit der 4-mm-Elektrode. Mit der 4-mm-Elektrode wurde ein  $i_p$ -Wert von 18 mA/cm<sup>2</sup> gemessen, so dass die mittlere Grenzstromdichte bei der 3-cm-Elektrode  $18,0:1,655 = 10,9$  mA/cm<sup>2</sup> betragen sollte. Wenn die Konzentration an der Elektrodenoberfläche überall (unabhängig von der Höhe) praktisch gleich Null ist und der fließende Strom überall der Grenzstrom ist, so herrscht an der Kathode eine durch die hydrodynamische Strömung bedingte ungleichmässige Stromdichteverteilung (auch dann, wenn die Geometrie der Zelle keine Verzerrung der Stromlinien im Inneren des Bades hervorruft). Gemäss der Theorie ist dann die örtliche Grenzstromdichte  $i_g$  umgekehrt proportional der 4. Wurzel der Höhe  $y$  über der unteren Elektrodenkante

$$y i_g = B y^{-1/4},$$

worin  $B$  bei gegebenen Versuchsbedingungen eine Konstante ist. Die örtliche Grenzstromdichte  $i_g$  an der oberen Elektrodenkante (Elektrodenhöhe = 1) kann in folgender Weise aus der mittleren Grenzstromdichte berechnet werden (die mittlere Stromdichte ist in der Regel diejenige Grösse, welche unmittelbar gemessen wird, was auch für die Versuche dieser Arbeit gilt):

$$i_g = B l^{-1/4}, \quad i_g = \frac{B}{l} \int_0^1 y^{-1/4} dy$$

<sup>1)</sup> Vgl. *N. Ibl, W. Rüegg & G. Trümpler, Helv. 36, 1624 (1953)*.

und somit

$$\frac{i_g}{i_g} = \frac{3}{4}$$

Bei der 3-cm-Elektrode ist dann  $i_g$  gleich  $0,75 \times 10,9 = 8,2 \text{ mA/cm}^2$  und der Stromdichtebereich, innerhalb dessen gleichzeitig Pulver und kompaktes Metall gebildet werden kann, sollte hier in erster Näherung zwischen 8,2 und  $10,9 \text{ mA/cm}^2$  liegen. Wie Tab. 4 zeigt, erhält man mit  $\text{CuSO}_4$  0,1-m. bei 10,7 und  $11,3 \text{ mA/cm}^2$  gleichzeitig kompaktes und pulverförmiges Metall, was mit der obigen Abschätzung angenähert übereinstimmt.

Als die Versuche dieser Arbeit durchgeführt wurden, bestand die Absicht, damit auch eine Prüfung der Theorie der natürlichen Konvektion zu verknüpfen. Wie aus dem vorangehenden hervorgeht, hat sich diese Theorie bei unseren Versuchen (die sich auf Konzentrationen von 0,01-m. bis 1-m. erstrecken) als recht leistungsfähig erwiesen, was bereits in einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> kurz mitgeteilt wurde. In der Zwischenzeit haben *Wilke, Eisenberg & Tobias*<sup>2)</sup> den Grenzstrom an senkrechten Elektroden bei natürlicher Konvektion unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wobei der Grenzstrom durch Aufnahme der Strom-Spannungskurven bestimmt wurde. Mit einer Elektrode von 6 mm Höhe war der mit einer saueren  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gemessene Grenzstrom  $c^{1,25}$  proportional (untersuchter Konzentrationsbereich: 0,01-m. bis 1-m.). Bei Verwendung einer Kathode, welche den ganzen Querschnitt der Elektrolysezelle ausfüllte (was unseren Versuchen mit der abgeschirmten Elektrode entspricht), war der Grenzstrom etwas kleiner, als wenn die Elektrode den Querschnitt der Zelle nicht ausfüllte. Es ist interessant festzustellen, dass diese Ergebnisse mit denjenigen der vorliegenden Arbeit sehr gut übereinstimmen, obschon die angewendeten Untersuchungsmethoden ganz verschiedenartig waren. Zur Frage der Gültigkeit der gegenwärtigen Theorie der natürlichen Konvektion sei bemerkt, dass bei sehr kleinen Konzentrationen der Grenzstrom langsamer zunimmt mit steigender Konzentration, als von der Theorie vorausgesagt wird. Nach vorläufigen Messungen, welche nach der Methode der Strom-Spannungskurven durchgeführt wurden, ist der Grenzstrom im Konzentrationsbereich  $10^{-3}$ - bis  $10^{-6}$ -m. nur noch  $c^{0,7}$  proportional. Über diese Messungen wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Für die technische Herstellung von Metallpulvern auf elektrolytischem Wege sind diese tiefen Konzentrationen nicht von Bedeutung.

2. Anwendung auf technische Probleme. In der vorliegenden Arbeit wurde die Stromdichte, bei der die Bildung von Cu-Pulver einsetzt, nur bei natürlicher Konvektion untersucht. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Ergebnisse auch auf den Fall der erzwungenen Konvektion ausgedehnt werden können. Auch hier sollte es möglich sein, den Stromdichtebereich der kompakten Abscheidung auszurechnen, insofern die gegenwärtig vorliegende Theorie in der Lage ist, die Grösse des Grenzstroms quantitativ vorauszusagen. Die Berechnung des Grenzstroms bei erzwungener Konvektion ist neuerdings in verschiedenen Veröffentlichungen behandelt worden<sup>3)</sup>. Die Theorie ist allerdings bei Elektroden grösserer Ausdehnung, wie sie in der Technik vielfach vorkommen, bis jetzt kaum experimentell geprüft worden<sup>4)</sup>. Auch dürften die Rührverhältnisse bei technischen Problemen verschiedentlich recht verwickelt sein. Es soll hier deshalb lediglich auf einige allgemeine Gesichtspunkte hingewiesen werden.

Betrachten wir z. B. den Fall der Übertragung eines Laboratoriumversuchs auf den Betrieb, womit in der Regel eine beträchtliche Masstabveränderung verknüpft ist.

<sup>1)</sup> *N. Ibl, W. Rüegg & G. Trümpler*, *Helv.* **36**, 1629 (1953).

<sup>2)</sup> *C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias*, *J. Electrochem. Soc.* **100**, 513 (1953); *Chem. Eng. Progr.* **49**, 663 (1953).

<sup>3)</sup> *W. Vielstich*, *Z. El. Ch.* **57**, 646 (1953); *L. L. Bircumshaw & A. C. Riddiford*, *Quart. Rev. (London)* **6**, 157 (1952); daselbst weitere Literatur.

<sup>4)</sup> Die gegenwärtig vorliegenden theoretischen Beziehungen berücksichtigen nicht den Einfluss einer Gegenwand. Letzterer kann namentlich bei ausgedehnten Elektroden Abweichungen von der Theorie hervorrufen, wenn der Abstand der sich gegenüberstehenden Flächen nicht mehr als unendlich gross betrachtet werden kann.

Auch wenn dabei die Stromdichte, die Stromlinienverteilung im Inneren des Bades, die Durchflussgeschwindigkeit der Lösung durch das Bad etc. die gleichen bleiben, so ändern sich die hydrodynamischen Faktoren (so z. B. die Diffusionsschichtdicke), weil diese von der absoluten Grösse der Elektrode abhängig sind. Es ändert sich dabei auch die Zusammensetzung der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektrode, da diese durch die Transportvorgänge in massgebender Weise beeinflusst wird. Es kann so unter Umständen beim Übergang vom Laboratoriumsmaassstab zu technischen Dimensionen eine wesentliche Änderung des betrachteten Elektrodenprozesses eintreten; eine kompakte Abscheidung kann in eine pulverförmige übergehen. Gemäss der Theorie ist die mittlere Grenzstromdichte bei natürlicher Konvektion umgekehrt proportional der 4. Wurzel der Höhe; bei einer ebenen, der Länge nach angeströmten Platte ist sie der Quadratwurzel der Länge umgekehrt proportional. Vergrössert man z. B. bei der Abscheidung von Cu aus einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung die Kathodenlänge auf das 16fache, so wird die Pulverbildung bei natürlicher Konvektion bei einer zweimal kleineren Stromdichte, im Falle einer angeströmten Platte bei einer viermal kleineren Stromdichte einsetzen.

Ein weiterer Effekt, der verschiedentlich eine Rolle spielen dürfte, ist die durch die hydrodynamische Strömung hervorgerufene ungleichmässige Zusammensetzung des Kathodenfilms längs der Elektrodenoberfläche<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Arbeit haben wir gesehen, dass dieser Effekt unter Umständen zu einer ganz verschiedenartigen Abscheidungsform auf ein und derselben Elektrode führen kann (gleichzeitige Abscheidung von kompaktem und pulverförmigem Metall!). Auch wenn die Verhältnisse nur innerhalb eines ziemlich kleinen Stromdichtebereichs so extrem liegen, so dürfte verhältnismässig leicht der Fall eintreten, dass ein Metallpulver mit ungleichmässigen Eigenschaften erhalten wird, wenn nicht durch geeignete Massnahmen der ungleichmässigen Konzentrationsverteilung längs der Elektrodenoberfläche entgegengewirkt wird.

#### D. Schlussbemerkungen.

Es sei hier noch kurz die Frage erörtert, inwiefern bei der Abscheidung von Cu aus einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung die Entstehung eines unzusammenhängenden Niederschlags durch die Transportvorgänge allein beherrscht wird und aus diesen berechnet werden kann. Die Versuche, bei denen ein Kolloid (Gelatine) dem Elektrolysebad zugesetzt wurde oder die Präparierung der Kathode variiert wurde, haben gezeigt, dass dabei keine Veränderung der Stromdichtegrenze der Pulverbildung eintritt. Zusatz von Säure setzte den Wert von  $i_p$  etwas herab, die Abnahme entsprach aber dem, was auf Grund der Veränderung der Überführungsverhältnisse etwa zu erwarten war (die Säure übernimmt einen Teil der Stromüberführung, was eine entsprechende Verminderung der Überführungszahl des abscheidbaren Kations und somit der Grenzstromdichte zur Folge hat). Bei der Abscheidung von Cu aus  $\text{CuSO}_4$ -Bädern dürfte demnach tatsächlich  $i_p$  stets mit der Grösse des Grenzstroms praktisch übereinstimmen. Hingegen zeigte sich bei unseren Versuchen, dass die Eigenschaften des abgeschiedenen Pulvers (so namentlich der Dispersitätsgrad) auch noch von anderen Faktoren wesentlich beeinflusst werden (vgl. S. 1155). Zwar spielt wahrscheinlich auch in diesem Fall die Zusammensetzung der Lösung an der Grenze der Doppelschicht Diffusionsschicht eine sehr wichtige Rolle. Die hier beobachteten Effekte lassen sich aber nicht mehr in einfacher Weise aus dem Grenzstrom berechnen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die obigen Schlussfolgerungen nicht ohne weiteres auf andere Metalle als Cu ausgedehnt werden können, da der Mechanismus der Pulverbildung von Fall zu Fall verschieden sein kann. Dieser Problemkreis ist neuerdings

<sup>1)</sup> Zu dem durch die hydrodynamische Strömung bedingten Effekt kommt vielfach auch noch der Einfluss einer durch die Geometrie der Anordnung hervorgerufenen ungleichmässigen Stromlinienverteilung hinzu, so dass namentlich in der Nähe der Elektrodenkanten die Verhältnisse recht kompliziert werden können. Bei grossen Elektroden, wie sie in der Technik vielfach vorkommen, tritt allerdings der Einfluss der Elektrodenkanten stark zurück.

von *Wranglén*<sup>1)</sup> sowie *Loshkarev* u. Mitarb.<sup>2)</sup> behandelt worden. Es gibt Fälle, bei denen das Aufhören der kompakten Abscheidung bei Unterschreitung einer gewissen Stromdichte eintritt. Es liegen hier offenbar Ursachen vor, welche eine Bildung von Pulver vor Erreichen des Grenzstroms hervorrufen (in der Regel wird hier der Einfluss von Hydroxyden oder Kolloiden für die Pulverabscheidung verantwortlich gemacht). Diese Erscheinung tritt jedoch nur bei gewissen Metallen unter bestimmten Versuchsbedingungen auf (namentlich beim Zn und Cd, aber nur wenn die Lösung nicht angesäuert ist). Andererseits erhält man bei Metallen wie Ag auch bei sehr tiefen Stromdichten Dendrite, welche zwar weitgehend kompakt sind und ansehnliche Dimensionen aufweisen, aber doch keinen zusammenhängenden, an der Elektrode haftenden Überzug bilden. Diese Erscheinung scheint auf jene Fälle beschränkt zu sein, bei denen die Metallabscheidung von einer sehr geringen chemischen Polarisation begleitet ist. Insofern sich gegenwärtig übersehen lässt, scheint hingegen die Gesetzmässigkeit des Aufhörens der kompakten Abscheidung beim Erreichen des Grenzstroms allgemeinere Gültigkeit zu besitzen. Namentlich auch die zahlreichen Salzlösungen, bei denen die Zeit  $\tau$  des Beginns der Pulverbildung dem Gesetze  $i\sqrt{\tau} = \text{Konst.}$  gehorcht, deuten darauf hin<sup>3)</sup>. Bei nichtangesäuerten  $\text{Zn}^{++}$ - und  $\text{Cd}^{++}$ -Lösungen hört zwar bei Steigerung der Stromdichte die Pulverbildung zunächst auf; wie aus dem Schrifttum hervorgeht, tritt sie aber wieder ein bei genügender weiterer Steigerung der Stromdichte (vermutlich bei Überschreiten des Grenzstroms). Auch bei Ag erfährt die Abscheidungsform eine ausgeprägte Veränderung, wenn der Grenzstrom überschritten wird, indem dann statt den groben Dendriten feines Pulver gebildet wird. Jedenfalls stimmt auch bei nichtangesäuerten  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{++}$ - und  $\text{Zn}^{++}$ -Lösungen die Zeit des Beginns der Pulverbildung gut überein mit der theoretisch berechneten Transitionszeit (Zeit bis zum Erreichen des Grenzstroms)<sup>4)5)</sup>.

## SUMMARY.

The deposition of Cu-powder from  $\text{CuSO}_4$  solutions of various composition has been studied. The experiments were carried out with vertical electrodes under conditions of natural convection. The current density at which powder starts to be formed was determined by measuring the impedance of the deposited metal with an a-c-current bridge. The reactance of the system cathode- $\text{Cu}^{++}$  ions falls off sharply when the electrode becomes covered with powder.

It is shown that it is possible to predict quantitatively the current density range of compact metal deposition from the mass transfer phenomena in the vicinity of the cathode. The current density at which the deposit becomes powdery corresponds to the limiting current density. The current density of powder formation was found

<sup>1)</sup> *G. Wranglén*, J. Electrochem. Soc. **97**, 353 (1950); Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm, Nr. 37 (1950).

<sup>2)</sup> *M. A. Loshkarev & A. M. Ozerov*, Zhur. Fiz. Khim. **24**, 731 (1950); *M. Loshkarev, A. Ozerov & N. Kudryavtsev*, Ž prikl. Chim. **22**, 294 (1949).

<sup>3)</sup> Zu den in einer früheren Veröffentlichung (Helv. **35**, 363 (1952)) angegebenen Arbeiten, bei denen das  $i\sqrt{\tau}$ -Gesetz gültig gefunden wurde, sind neuerdings noch die folgenden hinzugekommen: *O. Kudra & E. Gitman*, Ukrain. Khim. Zhur. **17**, 890 (1951); Chem. Abstr. **47**, 12058<sub>d</sub> (1953); *O. Kudra & P. P. Turov*, Ukrain. Khim. Zhur. **16**, 230, 242 (1950); Chem. Abstr. **47**, 12052<sub>c, e</sub> (1953); *O. Kudra, E. Gitman & N. Shilak*, Ukrain. Khim. Zhur. **16**, 477, 484 (1950); Chem. Abstr. **47**, 12053<sub>n</sub>, 12054<sub>n</sub> (1953); zum Teil wurden dabei auch nichtwässrige Lösungen untersucht.

<sup>4)</sup> *N. Ibl & G. Trümpler*, Helv. **35**, 363 (1952).

<sup>5)</sup> *N. Ibl & G. Trümpler*, Helv. **36**, 2023 (1953).

experimentally to be proportional to  $c^{1,24}$  in the case of a shielded electrode and  $c^{1,20}$  in the case of a not shielded electrode ( $c$  = concentration). This agrees well with the theoretical relationship between limiting current density and concentration under conditions of natural convection. The current density of powder formation was also compared with the absolute value of the limiting current density as calculated from the viscosity, the concentration, the proportionality factor between concentration and density, the diffusion coefficient and the transference number. Both values agreed reasonably well.

The influence of the height was studied with a composite electrode. When the current density was successively increased to the value at which the deposit becomes powdery, the Cu powder was always formed first in the upper parts of the electrode. This may be explained by a hydrodynamic effect, the concentration at the interface being smaller in the upper parts of the electrode because of the upward convective flow.

On the whole the boundary layer theory of natural convection was found to fit the experimental data well within the concentration range from 0,01 M to 1 M. The height of the electrodes used was 0,4 cm and 3 cm.

The possibility of application to technical problems is briefly discussed. The powder formation in the case of other metals than Cu is also considered.

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

---

### 138. Aldosteron. Isolierung und Eigenschaften. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe.

91. Mitteilung<sup>1)2)</sup>

von S. A. Simpson, J. F. Tait, A. Wettstein, R. Neher, J. v. Euw,  
O. Schindler und T. Reichstein.

(26. IV. 54.)

Über die Isolierung<sup>a)</sup> und Konstitutionsermittlung<sup>b)</sup> eines neuen krist. Corticoids mit besonders hoher Wirksamkeit auf den Mineralstoffwechsel ist in zwei vorläufigen Mitteilungen kurz berichtet worden (frühere Literatur siehe daselbst). Das Hormon wurde zuerst provisorisch als Elektrocortin bezeichnet<sup>e)</sup>, nach Aufklärung der

<sup>1)</sup> 88. Mitteilung: A. Lardon & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 443 (1954), die zwei folgenden entspr. <sup>a)</sup> und <sup>b)</sup>.

<sup>2)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.