

Zusammenfassung.

Ausgehend von der Arbeitshypothese, dass in der DDT-Gruppe das p,p'-substituierte Diphenylmethansystem in erster Linie für die insektizide Wirkung verantwortlich sei und die Trichlormethylgruppe die Lipoidaffinität der Gesamtmolekel erhöhe, wurde, in Anlehnung an die *Meyer-Overton*'sche Theorie der Narkotika, die Trichlormethylgruppe durch Cycloalkangruppen, speziell die Cyclopropylgruppe ersetzt. Auch weitere Cyclopropanderivate, insbesondere 1,1-Diphenyl- und 1,2-Diphenyl-cyclopropan-Abkömmlinge werden beschrieben und deren insektizide Wirkung auf die Stubenfliege (*Musca domestica*) angegeben. Die räumlichen Verhältnisse in der Diphenylmethan-, 1,2-Diphenyläthan- und 1,3-Diphenylpropan-Reihe kommen zur vorläufigen Diskussion.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

262. Zur Kenntnis der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse.

4. Mitteilung¹).

Polarographische Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstroms

von N. Ibl, K. Buob und G. Trümpler.

(13. X. 54.)

1. Einleitung.

Bei polarographischen Untersuchungen mit festen Elektroden werden neuerdings vielfach ungerührte Lösungen²⁾ verwendet³⁾⁴⁾⁵⁾. Von verschiedenen Autoren wurde dabei Proportionalität zwischen

¹⁾ Vorangehende Mitteilungen: *Helv.* **37**, 1149, 583 (1954); **36**, 1624 (1953).

²⁾ In diesem Fall erfolgt eine Umwälzung der Flüssigkeit lediglich durch die natürliche Konvektion, welche von den in der elektrolysierten Lösung vorhandenen Dichteunterschieden herrührt.

³⁾ *H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff*, *J. Phys. Chem.* **45**, 1061 (1941); *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, *Polarography* (1946), S. 429 ff.

⁴⁾ *T. L. Marple & L. B. Rogers*, *Anal. Chem.* **25**, 1351 (1953).

⁵⁾ *S. S. Lord & L. B. Rogers*, *Anal. Chem.* **26**, 284 (1954); *L. B. Rogers, H. H. Miller, R. B. Goodrich & A. F. Stehney*, *Anal. Chem.* **21**, 777 (1949); *V. F. Gaylor, P. J. Elving & A. L. Conrad*, *Anal. Chem.* **25**, 1078 (1953); *Dagfin Lydersen*, *Acta Chem. Scand.* **3**, 259 (1949); *D. B. Julian & W. R. Ruby*, *Am. Soc.* **72**, 4719 (1950); *E. M. Skobets, P. P. Turov & V. D. Ryabokon*, *Zavodskaya Lab.* **14**, 772 (1948); *Chem. Abstr.* **44**, 5729t (1950); *I. M. Kolthoff & Nobuyuki Tanaka*, *Anal. Chem.* **26**, 632 (1954); *E. M. Skobets, L. S. Berenblyum & N. N. Atamanenko*, *Zavodskaya Lab.* **14**, 131 (1948); *Chem. Abstr.* **43**, 8946g (1949); *P. Silvestroni*, *Ann. Chim. (Rom)* **44**, 464 (1954).

Grenzstrom und Konzentration des an der Elektrode reagierenden Ions festgestellt. Dies gilt z. B. für die Arbeit von *Laitinen & Kolthoff*¹⁾, welche die Polarogramme einer Anzahl von Salzen mit einem senkrechten Pt-Draht von 0,5 mm Durchmesser aufgenommen haben. Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration haben neuerdings auch *Marple & Rogers*²⁾³⁾ gefunden.

Andererseits ist in den letzten Jahren die Theorie der natürlichen Konvektion an senkrechten Elektroden entwickelt worden⁴⁾, welche von der Analogie zwischen dem Wärmeübergang an einer senkrechten, geheizten Platte und dem Stoffübergang an einer senkrechten Elektrode Gebrauch macht. Die Grenzschicht-Theorie der natürlichen Konvektion mit laminarer Strömung führt zum Ergebnis, dass der Grenzstrom nicht proportional der Konzentration c , sondern proportional $c^{1,25}$ sein sollte. Die Proportionalität mit $c^{1,25}$ ist vor kurzem sowohl bei Abwesenheit⁵⁾ wie auch bei Anwesenheit⁶⁾ eines Leitelektrolyts experimentell gut bestätigt worden⁷⁾. Die dabei verwendeten Elektroden waren allerdings eben, so dass ein unmittelbarer Vergleich mit den Ergebnissen, welche mit der drahtförmigen Mikroelektrode von *Laitinen & Kolthoff* erhalten wurden, nicht möglich ist. Auch waren die Konzentrationen der elektrolysierten Lösungen (0,01-m. bis 1-m.) erheblich grösser, als es bei polarographischen Untersuchungen üblich ist.

Die Frage des Gültigkeitsbereichs der gegenwärtigen Theorie der natürlichen Konvektion, vor allem im Gebiet kleiner Konzentrationen, ist bis jetzt experimentell nicht untersucht worden. Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, zur Abklärung dieses Problems, das namentlich für die Polarographie mit festen Elektroden von Bedeutung ist, beizutragen.

2. Experimenteller Teil⁸⁾.

a) Allgemeines. Es wurde der Grenzstrom an senkrechten Kathoden in ungehörtten Lösungen gemessen. Dabei wurden verschiedene Bedingungen, welche den polaro-

¹⁾ *H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff*, loc. cit.

²⁾ *T. L. Marple & L. B. Rogers*, loc. cit.

³⁾ Auch in dieser Arbeit wurde ein senkrechter Pt-Draht (von 0,69 mm Durchmesser) als Arbeitselektrode verwendet (briefliche Mitteilung von Dr. *Marple*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, U.S.A.).

⁴⁾ Vgl. *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949); *C. W. Tobias, M. Eisenberg & C. R. Wilke*, J. Electrochem. Soc. **99**, 359c (1952); *N. Ibl, Y. Barrada & G. Trümpler*, Helv. **37**, 583 (1954); daselbst weitere Literatur.

⁵⁾ *N. Ibl*, Helv. **37**, 1149 (1954).

⁶⁾ *C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias*, J. Electrochem. Soc. **100**, 513 (1953); *C. R. Wilke, C. W. Tobias & M. Eisenberg*, Chem. Eng. Progr. **49**, 663 (1953).

⁷⁾ Zum Teil nahm dabei allerdings der Grenzstrom etwas weniger zu mit der Konzentration, als der Proportionalität mit $c^{1,25}$ entsprechen würde; die Abweichung war aber meistens gering.

⁸⁾ Eine ausführliche Wiedergabe der Ergebnisse dieser Arbeit findet sich bei *K. Buob*, Diss. ETH. (noch nicht gedruckt).

graphischen Reduktionsstrom an festen Elektroden beeinflussen, variiert. Es wurden 2 Typen von Elektroden verwendet: a) ebene Kathoden aus Kupfer mit Höhen von 1 mm bis 40 mm; b) drahtförmige Kathoden mit Durchmessern von 1 mm und 0,15 mm. Um den Übergang von der ebenen zur drahtförmigen Mikroelektrode zu erfassen, wurden auch Messungen an einer zylinderförmigen Ringelektrode (Durchmesser: 1,5 cm, Höhe des Rings 2 mm) durchgeführt. Die genauen Daten der verschiedenen Elektroden sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tabelle 1.

Zusammenstellung der verwendeten Elektroden.

Nr.	Form	Material	Höhe mm	Breite bzw. Durchmesser (mm)	Fläche (mm ²)
1	eben	Kupfer amalgamiert	1,0	4,0	4,0
2	eben	Kupfer amalgamiert	4,0	4,0	16,0
3	eben	Kupfer amalgamiert	10,0	4,0	40,0
4	eben	Kupfer	39,5	19,5	770,0
5	drahtförmig	Kupfer amalgamiert	5,0	1,0	16,0
6	drahtförmig	Pt	47,5	0,15	22,4

Eine weitere Variationsmöglichkeit lag in der Wahl der Elektrolytlösungen. Es wurde mit folgenden Lösungen gearbeitet: Ti_2SO_4 in 1-n. KNO_3 ; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in 1-n. KNO_3 ; CuSO_4 in 1-n. H_2SO_4 . Die Metallabscheidung aus diesen Lösungen zeigte eine genügende Reversibilität um einen nur durch Diffusion und Konvektion bedingten Grenzstrom zu gewährleisten. Die Konzentration des jeweiligen Depolarisators wurde in einer Verdünnungsreihe von $1 \cdot 10^{-1}$ - bis $1 \cdot 10^{-4}$ -m. variiert. Die verwendeten Chemikalien waren chem. rein „pro analysi“.

b) Apparatives. Als Messgerät stand ein handelsüblicher Polarograph zur Verfügung, der die Stromspannungskurven photographisch registrierte. Bei automatischem Betrieb betrug die Spannungserhöhung 8,8 mV/sec und erstreckte sich von 0 bis - 2 Volt. Der Reduktionsstrom wurde von einem Galvanometer registriert, dessen Stromkonstante $2,42 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro mm Ausschlag betrug. Mit einem Shunt konnte der geeignete Messbereich gewählt werden.

Bei der verwendeten Elektrolysezelle war die Anode, eine Normal-Kalomelektrode, durch eine Glasfritte vom Kathodenraum getrennt. Ihre Fläche war ca. 100mal grösser als die Fläche der Kathode, so dass sie als unpolarisierbar angesehen werden konnte. Eine Kontrolle des Kathodenpotentials während der Messung bestätigte diese Annahme. Die Kathode wurde senkrecht in die Zelle eingesetzt, so dass der Abstand zwischen der Gefässwand (Fritte) und der Reduktionsfläche ca. 3 cm betrug. Bei den Versuchen mit der 4-cm-Elektrode (Nr. 4) betrug der Abstand der Kathode zur Gegenwand ca. 5 cm. Die Kathoden waren in Araldit eingegossen und so abgeschliffen, dass zwischen dem Isolationskörper und der Elektrode ein glatter Übergang bestand. Die Elektrolysezelle konnte luftdicht verschlossen werden, was es ermöglichte, sauerstofffrei zu arbeiten.

c) Messmethode zur Ermittlung des Grenzstroms. Die Elektrode wurde durch Einstellen in Quecksilber amalgamiert und sofort in die Messzelle eingesetzt. Während 10 Min. wurde gereinigter Stickstoff durch die zu untersuchende Lösung geleitet, um den störenden Sauerstoff aus ihr zu entfernen. Vor der eigentlichen Messung wurde die Kathode vorpolarisiert, indem eine Spannung von - 2 Volt während 2 Min. an die Zelle gelegt wurde. Nach dieser Vorbehandlung wurde die Stickstoffspülung unterbrochen und das Gefäss vor jeder Erschütterung bewahrt.

In einer ersten Messung wurde die vom Polarographen gelieferte Spannung kontinuierlich erhöht und der Reduktionsstrom photographisch registriert. Kurve 1 in Fig. 1 zeigt ein typisches Polarogramm mit einem Maximum. Die Spannung wurde so weit erhöht, bis an der Kathode Wasserstoffentwicklung eintrat.

In einer zweiten Messung wurde die Spannung stufenweise von 50 mV zu 50 mV erhöht, in Intervallen von 1 Min. Wie von verschiedenen Autoren¹⁾ gezeigt worden ist, genügt dieses Zeitintervall, um an der Kathode stationäre Verhältnisse zu erhalten.

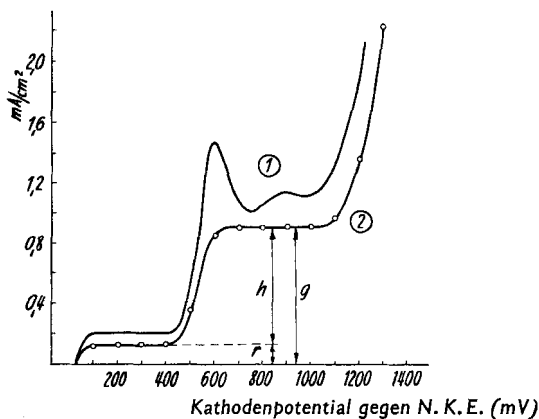


Fig. 1.

Typische Stromspannungskurve. Elektrode Nr. 2. Elektrolyt: $1 \cdot 10^{-2}$ -m. Tl^+ in 1-n. KNO_3 .

- ① Kontinuierliche Spannungserhöhung (8,8 mV/Sek.).
 ② Messintervall 1 Min. von 50 zu 50 mV.

Kurve 2 in Fig. 1 gibt somit den stationären Wert des Grenzstroms an. Letzterer setzt sich bekanntlich zusammen aus dem Reduktionsstrom des untersuchten Depolarisators und demjenigen Strom, der auch bei Abwesenheit des Depolarisators fließt (Reststrom). Dieser Reststrom wurde bestimmt durch die Aufnahme einer Stromspannungskurve bei Anwesenheit des Leitelektrolyts allein. Der uns interessierende Reduktionsstrom i wurde erhalten durch Subtraktion des Reststroms r von der gesamten Stufenhöhe g , wie in Fig. 1 angedeutet ist.

Für jede Konzentration wurden 5–10 Messungen durchgeführt, wobei die Temperatur auf 21° konstant gehalten wurde. Die Reproduzierbarkeit lag innerhalb 3%.

d) Messergebnisse. Die Grenzstromdichte wurde als Funktion der Konzentration in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen, wobei die stationären Werte des Grenzstroms (welche durch die Höhe h gegeben sind, vgl. Fig. 1) verwendet wurden.

Tabelle 2.

Lösung: Tl_2SO_4 in 1-m. KNO_3 . Kathode Nr. 2 (4×4 mm).

c_{Tl^+} (Mol/Liter)	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
i_g (Amp./cm ²)	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$8,45 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$
c_{Tl^+} (Mol/Liter)	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	
i_g (Amp./cm ²)	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$7,80 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$	

¹⁾ Vgl. z. B. C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. **100**, 513 (1953).

Für die ebenen Kupferelektroden sind die Ergebnisse in Fig. 2 dargestellt. Die bei einer typischen Verdünnungsreihe erhaltenen Messwerte sind ferner in Tab. 2 wiedergegeben.

Unterhalb der Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ -m. weichen die Grenzstromdichten wesentlich von den theoretisch zu erwartenden Werten ab (vgl. 4. Diskussion der Ergebnisse).

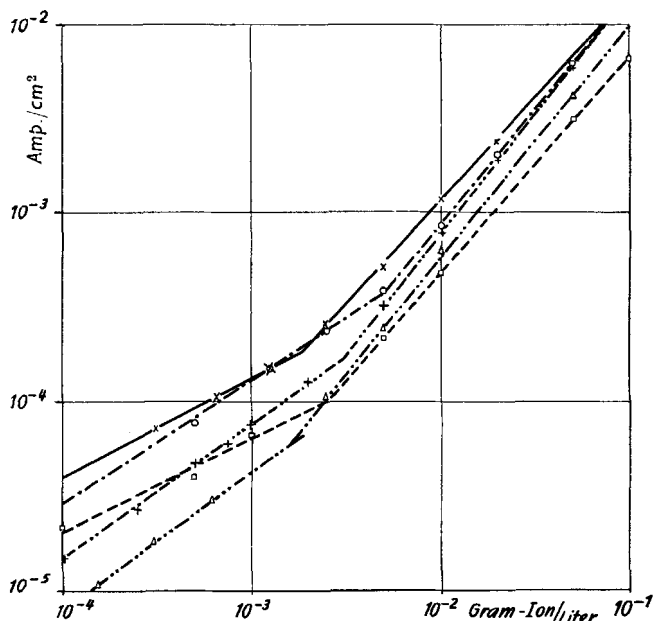


Fig. 2.

Abhängigkeit des Grenzstroms von der Konzentration an ebenen Kathoden. β_1 = Neigung der Geraden oberhalb des Knickpunktes; β_2 = Neigung der Geraden unterhalb des Knickpunktes.

- × Kathode Nr. 1, Tl^+ in 1-n. KNO_3 , $\beta_1 = 1,11$, $\beta_2 = 0,51$.
- o Kathode Nr. 2, Tl^+ in 1-n. KNO_3 , $\beta_1 = 1,23$, $\beta_2 = 0,65$.
- + Kathode Nr. 2, Cd^{++} in 1-n. KNO_3 , $\beta_1 = 1,26$, $\beta_2 = 0,70$.
- △ Kathode Nr. 3, Tl^+ in 1-n. KNO_3 , $\beta_1 = 1,24$, $\beta_2 = 0,72$.
- Kathode Nr. 4, Cu^{++} in 1-n. H_2SO_4 , $\beta_1 = 1,16$, $\beta_2 = 0,50$ ¹⁾.

Es wurde noch die Möglichkeit untersucht, ob dieses Verhalten nicht eventuell eine Folge der Amalgamierung resp. der Grösse des Reststroms war (bei Konzentrationen von etwa 10^{-4} -m. wurde nämlich der Reststrom grösser als der untersuchte Reduktionsstrom, vgl. Fig. 1). Bei Verwendung einer nicht amalgamierten, ebenen Pt-Elektrode wurde ein Reststrom erhalten, der auch in diesem Konzentrationsbereich noch klein war gegenüber dem Reduktionsstrom. Testversuche mit einer solchen Elektrode zeigten dasselbe Verhalten wie die amalgamierten Elektroden (ausgeprägter Knick, Neigung von etwa 0,6 im Gebiete kleiner Konzentrationen).

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Konzentration für die Drahtelektroden. Da sich alle verwendeten Elektrolyte im wesentlichen gleich verhielten, wurde für den 1-mm-Draht und den 0,15-mm-Draht nur je 1 Beispiel angeführt.

¹⁾ Bei dieser Versuchsreihe betrug die Temperatur 19° (gegenüber 21° bei den übrigen Versuchen).

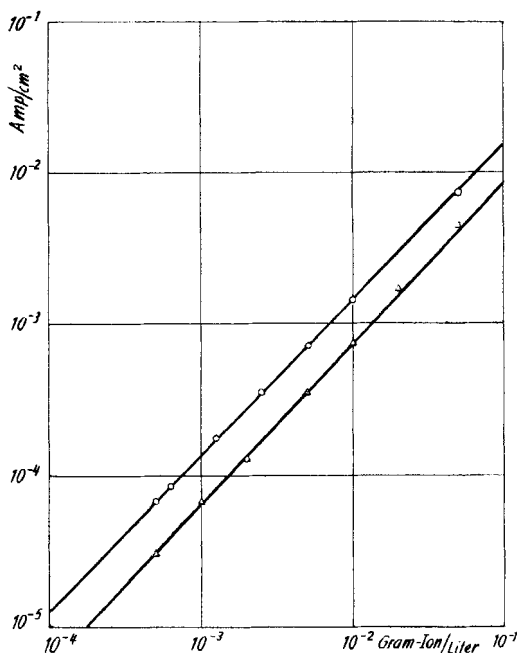


Fig. 3.

Abhängigkeit des Grenzstroms von der Konzentration an drahtförmigen Kathoden.

- △ Kathode Nr. 5 (∅ 1 mm) Tl⁺ in 1-n. KNO₃; β₁ = β₂ = 1,05.
- Kathode Nr. 6 (∅ 0,15 mm) Tl⁺ in 1-n. KNO₃; β₁ = β₂ = 1,0.

3. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die theoretische Beziehung für den Stoff- und Wärmeübergang an einer senkrechten Platte bei natürlicher Konvektion lautet

$$Nu = k(Pr \cdot Gr)^{1/4}, \quad (1)$$

worin k einen numerischen Faktor (vgl. weiter unten), Nu die *Nusselt'sche Zahl*, Pr die *Prandtl'sche Zahl* und Gr die *Grashof'sche Zahl* bedeuten. Im Falle eines elektrochemischen Systems sind diese dimensionslosen Kenngrößen gegeben durch

$$Nu = \frac{i_g l (1 - u_1)}{z_1 F D_1 (c_{1(o)} - c_{1(e)})}; \quad Pr = \frac{\nu}{D_1}; \quad Gr = \frac{g l^3 (\varrho_0 - \varrho_e)}{\varrho_e \nu^2}, \quad (2)$$

wobei beim Grenzstrom $c_{1(e)}$ gleich Null gesetzt werden kann.

Die Dichte und die Konzentration sind verknüpft durch die Beziehung

$$(\varrho_0 - \varrho_e)/\varrho_e = \alpha (c_0 - c_e),$$

wobei wir α als Verdichtungskoeffizienten ($\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$) bezeichnen wollen.

Im Falle der kathodischen Abscheidung aus einer Lösung mit Leitelektrolytzusatz ist der in Gl. (2) einzusetzende Wert von $\varrho_0 - \varrho_e$ bedingt: 1. durch die Konzentrationsverminderung des abscheid-

baren Kations an der Kathode (die beim Grenzstrom gleich ist der Konzentration $c_{1(o)}$ des abscheidbaren Kations im Inneren der Lösung); 2. durch die Konzentrationszunahme des Leitelektrolytkations (letzteres gelangt durch Stromüberführung an die Kathode

Tabelle 3.

ν = kinematische Viskosität (cm ² /Sek.).
D = Diffusionskoeffizient (cm ² /Sek.).
i_g = mittlere Grenzstromdichte (Amp./cm ²).
g = Erdbeschleunigung (981 cm/Sek. ²).
ρ = Dichte der Lösung (g/cm ³).
c = Konzentration (Mol/cm ³).
F = Faraday'sche Zahl (96500 Coulomb/G.-Äquiv.).
l = Elektrodenhöhe (cm).
u = Überführungszahl.
z_1 = Wertigkeit des Elektrodenvorgangs (G.-Äquiv./Mol).
Der Index o bezieht sich auf das Innere der Lösung, e auf die Elektrodenoberfläche; 1 bezeichnet das an der Elektrode reagierende Ion, 2 den Leitelektrolyt.

und wird dort aufgestaut). Bei unseren Versuchen war der Verdichtungskoeffizient des Leitelektrolyts klein gegenüber demjenigen des abscheidbaren Ions. Die Berechnung der *Grashof'schen* Zahl ist daher wenig empfindlich auf die Art der Abschätzung der Konzentration $c_{2(e)}$ des Leitelektrolytkations an der Kathodenoberfläche, und wir haben die folgende angenäherte Beziehung verwendet, welche auf einer einfachen, von *Wilke, Eisenberg & Tobias*¹⁾ benützten Überlegung beruht:

$$c_{2(o)} - c_{2(e)} = -c_{1(o)} u_2 \frac{z_1}{z_2} \frac{D_1^{3/4}}{D_2^{3/4}}. \quad (3)$$

u_2 bedeutet die Überführungszahl des Leitelektrolytkations²⁾; z_2 ist die Anzahl Gramm-äquivalente pro Mol Leitelektrolyt (bei unseren Versuchen war z_2 2 im Falle des H₂SO₄-Zusatzes und 1, wenn KNO₃ als Leitelektrolyt verwendet wurde).

Der Dichteunterschied zwischen der Lösung an der Elektrodenoberfläche und im Inneren des Elektrolyts ist dann gegeben durch

$$\frac{\rho_o - \rho_e}{\rho_e} = c_{1(o)} \left(\alpha_1 - \alpha_2 u_2 \frac{z_1}{z_2} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{3/4} \right). \quad (4)$$

Eine ausführlichere Berücksichtigung des Einflusses des Leitelektrolyts, in der Art wie sie *Wagner*³⁾ durchgeführt hat, ergibt für die Konzentrationszunahme des Leitelektrolytkations an der Kathode Werte, welche z. B. im Falle Cd(NO₃)₂ + KNO₃ ziemlich erheblich von denjenigen, welche nach Gl. (3) erhalten werden, abweichen. Der theoretische Grenzstrom wird dabei aber um weniger als 5% verändert, was für die nachfolgende Diskussion der Versuchsergebnisse ohne Bedeutung ist⁴⁾. Es soll hier deshalb auf eine nähere Diskussion des Leitelektrolyteinflusses verzichtet werden.

¹⁾ C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. **100**, 513 (1953).

²⁾ Die Überführungszahl u_1 des an der Elektrode reagierenden Kations wird als vernachlässigbar klein angenommen.

³⁾ C. Wagner, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949); vgl. auch J. Electrochem. Soc. **101**, 60 (1954). ⁴⁾ Nähere Angaben bei K. Buob, Diss. ETH (erscheint demnächst).

Durch Kombination von Gl. (1), (2) und (4) erhält man die Beziehung

$$i_g = \frac{k z_1 F}{1 - u_1} \left[\frac{g D_1^3}{1 \nu} \left(\alpha_1 - \alpha_2 u_2 \frac{z_1}{z_2} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{3/4} \right) \right]^{1/4} c_{1(o)}^{5/4}, \quad (5)$$

welche die eigentliche Messgrösse, die Grenzstromdichte, explicite enthält.

Für den numerischen Faktor k liefert die Theorie der Elektrolyse mit natürlicher Konvektion Werte, welche zwischen 0,51 und 0,81 liegen (je nach der Methode, nach welcher Gl. (1) bzw. Gl. (5) abgeleitet werden). Für den nachfolgenden Vergleich unserer Versuchsergebnisse mit der Theorie haben wir für k den Wert 0,673 eingesetzt, mit welchem sich nach *Wilke, Eisenberg & Tobias*¹⁾ eine grössere Zahl von experimentellen Ergebnissen befriedigend darstellen lassen.

In Fig. 4 sind die *Nusselt*'schen Zahlen, welche sich aus den Versuchen der vorliegenden Arbeit ergeben, als Funktion des Produktes (Pr · Gr) aufgetragen. Da stets mit einem grossen Überschuss an Leitelektrolyt gearbeitet wurde, konnte bei der Berechnung der *Nusselt*'schen Zahl (Gl. (2)) u_1 fast überall gleich Null gesetzt werden. Bei der Berechnung der *Grashof*'schen Zahl wurde $(\rho_o - \rho_e)/\rho_e$ nach Gl. (4) ermittelt. Die ausgezogene Linie in Fig. 4 entspricht der theoretischen Beziehung (1) (mit $k = 0,673$).

In Tab. 4 sind einige Grenzströme gemäss Gl. (5) (mit $k = 0,673$) berechnet und den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 4.

Lösung	Elektrodenhöhe (cm)	Grenzstrom (mA/cm ²)	
		berechnet nach Gl. (5)	experimentell
Tl ⁺ 0,01-m. + KNO ₃ 1-m.	0,1	1,18	1,21
Tl ⁺ 0,01-m. + KNO ₃ 1-m.	0,4	0,83	0,845
Tl ⁺ 0,01-m. + KNO ₃ 1-m.	1	0,66	0,635
Cd ⁺⁺ 0,01-m. + KNO ₃ 1-m.	0,4	0,79	0,80
Cu ⁺⁺ 0,01-m. + H ₂ SO ₄ 0,5-m. . . .	4	0,37	0,48
Tl ⁺ 0,0001-m. + KNO ₃ 1-m.	0,4	0,0026	0,0295
Tl ⁺ 0,000156-m. + KNO ₃ 1-m. . . .	1	0,0037	0,0106
Cd ⁺⁺ 0,0001-m. + KNO ₃ 1-m. . . .	0,4	0,0025	0,0155
Cu ⁺⁺ 0,0001-m. + H ₂ SO ₄ 0,5-m. . .	4	0,0012	0,022

Bei der Berechnung der Werte von Fig. 4 und Tab. 4 wurden folgende Daten verwendet. Versuche mit KNO₃ als Leitelektrolyt: $\nu = 0,89 \cdot 10^{-2}$ cm² sec⁻¹; $u_2 = u_{K^+} = 0,51$; $\alpha_2 = \alpha_{KNO_3} = 57,5$ cm³ Mol⁻¹; $D_2 = D_{KNO_3} = 1,35 \cdot 10^{-5}$ cm² sec⁻¹ (bei 21°); bei Cd(NO₃)₂ + KNO₃: $\alpha_1 = \alpha_{Cd(NO_3)_2} = 224$ cm³ Mol⁻¹; $D_1 = D_{Cd^{++}} = 0,64 \cdot 10^{-5}$ cm² sec⁻¹

¹⁾ C. R. Wilke, M. Eisenberg & C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. **100**, 513 (1953); C. R. Wilke, C. W. Tobias & M. Eisenberg, Chem. Eng. Progr. **49**, 663 (1953).

(bei 21°); bei $Tl_2SO_4 + KNO_3$: $\alpha_1 = \alpha_{TlNO_3} = 220 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$; $D_1 = D_{Tl^+} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (bei 21°). Versuche mit $CuSO_4 + H_2SO_4$: $\nu = 1,10 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $u_2 = u_{H^+} = 0,8$; $\alpha_1 = \alpha_{CuSO_4} = 154 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$; $\alpha_2 = \alpha_{H_2SO_4} = 60 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$; $D_1 = D_{Cu^{++}} = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (bei 19°); $D_2 = D_{H_2SO_4} = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (bei 19°).

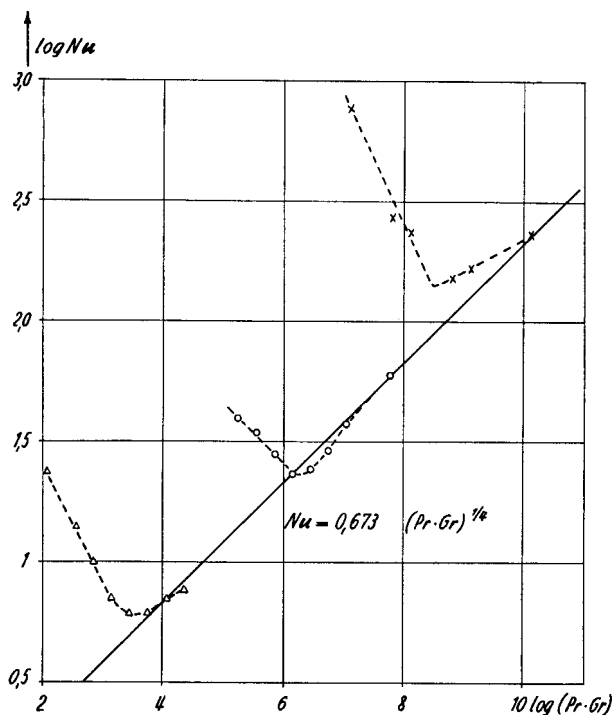


Fig. 4.

Nusselt'sche Zahl als Funktion des Produktes $Pr \cdot Gr$ für Tl^+ - und Cu^{++} -Lösungen verschiedener Konzentrationen.

- △ Kathode Nr. 1 (Höhe 0,1 cm), Tl^+ in KNO_3 1-m.
- Kathode Nr. 3 (Höhe 1 cm), Tl^+ in KNO_3 1-m.
- × Kathode Nr. 4 (Höhe 4 cm), Cu^{++} in H_2SO_4 0,5-m.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Ebene Elektroden. Bei Konzentrationen, welche grösser sind als etwa $5 \cdot 10^{-3}$ -m., stimmen die experimentell gefundenen Grenzströme sehr gut mit der Theorie überein. Dies gilt sowohl für die Abhängigkeit des Grenzstroms von der Elektrodenhöhe (vgl. Tab. 4) und von der Konzentration (die Neigung der Geraden in Fig. 2 beträgt oberhalb des Knickpunktes – wenn man von der 1-mm-Elektrode absieht – 1,16 bis 1,26, gegenüber einem theoretischen Wert von 1,25) wie auch für die absoluten Werte des Grenzstroms, wenn diese gemäss Gl. (5) aus dem Diffusionskoeffizienten, der Viskosität, der Konzentration usw. berechnet werden (vgl. Tab. 4). Bei $c_{1(0)} = 10^{-2}$ -m. weichen z. B. die berechneten Werte

von den gemessenen um weniger als 5% ab, was in Anbetracht der Vereinfachungen, welche bei der Ableitung von Gl. (1) bzw. Gl. (5) gemacht werden, als eine sehr gute Übereinstimmung betrachtet werden kann¹⁾.

Ein wesentlich anderes Bild ergibt sich, wenn die Konzentration des an der Elektrode reagierenden Ions klein wird ($c < \sim 5 \cdot 10^{-3}$ -m.). Der Grenzstrom ist hier proportional (je nach Lösung und Elektrodenhöhe) $c^{0.5}$ bis $c^{0.72}$ (vgl. Fig. 2). Bei Konzentrationen von etwa 10^{-4} -m. wird er *5 bis 20 mal grösser* als dem theoretischen Wert entsprechen würde (vgl. Tab. 4). Auffallend ist das Verhalten der *Nusselt'schen* Zahl (vgl. Fig. 4). Bei hohen Konzentrationen nimmt sie proportional $(Pr \cdot Gr)^{1/4}$ zu, wie es die Theorie verlangt (Gl. (1)); bei kleinen Konzentrationen nimmt sie *ab* mit steigender *Grashof'scher* Zahl. Es ist zu bemerken, dass auch beim Wärmeübergang an einer senkrechten geheizten Platte die *Nusselt'sche* Zahl bei kleinen Werten von $(Pr \cdot Gr)$ bedeutend weniger steil ansteigt als der Proportionalität mit $(Pr \cdot Gr)^{1/4}$ entsprechen würde²⁾. Es kommt aber bei der geheizten Platte nicht zur Ausbildung eines Minimums der Funktion $Nu = f(Gr \cdot Pr)$, wie es bei unseren Versuchen der Fall ist.

Bei einer Deutung der obigen Erscheinung ist zunächst zu berücksichtigen, dass bei der Ableitung von Gl. (1) resp. Gl. (5) von den *Prandtl'schen* Grenzschichtvereinfachungen³⁾ ausgegangen wird, welche nur bei genügend hohen *Grashof'schen* Zahlen zulässig sind. Es wäre daher möglich, dass bei kleinen Konzentrationen die *Grashof'sche* Zahl zu klein wird und Gl. (1) bzw. Gl. (5) deshalb nicht mehr gültig sind⁴⁾. Gegen diese Annahme spricht indessen der Umstand, dass das Minimum der Funktion $Nu = f(Gr \cdot Pr)$ je nach der Elektrodenhöhe bei ganz verschiedenen *Grashof'schen* Zahlen liegt⁵⁾, wenn letztere in üblicher Weise mit der Elektrodenhöhe gebildet werden (vgl. Fig. 4). Der Knick der Kurven in Fig. 2 tritt auf bei einer Variation der Elektrodenhöhe um das Vierzigfache stets etwa im selben Konzentrationsbereich (und folglich bei *Grashof'schen* Zahlen, welche um etwa 4 Zehnerpotenzen verschieden sind). Im übrigen zeigt die Abschätzung der bei der *Prandtl'schen* Grenzschichtvereinfachung vernachlässigten Glieder der allgemeinen Bewegungs-

¹⁾ Lediglich mit der 4-cm-Elektrode bei der Elektrolyse von $CuSO_4 + H_2SO_4$ wurde eine Abweichung von etwa 20% festgestellt.

²⁾ Vgl. *W. H. McAdams*, Heat Transmission (2. Aufl. 1951), S. 248, Fig. 129.

³⁾ Vgl. *H. Schlichting*, Grenzschicht-Theorie, Karlsruhe 1951.

⁴⁾ Die erwähnten Abweichungen von der Theorie, welche bei geheizten Platten vorkommen, sind auf diese Weise gedeutet worden (vgl. *O. A. Saunders*, Proc. Roy. Soc. London [A] **172**, 62 (1939)).

⁵⁾ Bei allen in Fig. 4 wiedergegebenen Versuchen war die *Prandtl'sche* Zahl etwa dieselbe, so dass die Variation des Produktes $(Pr \cdot Gr)$ praktisch nur von der Änderung von Gr herrührt.

gleichungen, dass diese Glieder (zumindest bei der 4-cm-Elektrode) noch sehr klein bleiben in dem Konzentrationsbereich, in welchem wesentliche Abweichungen von der Theorie vorkommen (vgl. Anhang am Ende dieser Arbeit).

Inwiefern andere Erklärungsmöglichkeiten zutreffen (man könnte z. B. denken an eine Instabilität der Strömung mit erhöhter Stoffnachlieferung infolge Wirbelbildung oder an eine durch elektrische Kräfte hervorgerufene zusätzliche Strömung, etwa im Sinne der von *Antweiler*¹⁾ an Hg-Kathoden festgestellten Strömung), konnte auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht entschieden werden.

b) Zylindrische Elektroden. Drahtförmige Elektroden von geringem Durchmesser verhalten sich *wesentlich anders als ebene Flächen*. Der bei den ebenen Elektroden auftretende Knickpunkt in den ($\log i - \log c$)-Kurven war bei einer zylindrischen Kathode von 1 mm Durchmesser fast nicht mehr vorhanden (vgl. Fig. 3). Bei $c < 10^{-2}$ -m. wird hier der Grenzstrom weitgehend proportional der Konzentration. Dieses Verhalten liegt offenbar an der Krümmung der Oberfläche, da Testversuche mit einem zylindrischen Ring von 1,5 cm Durchmesser und 2 mm Höhe dasselbe Bild wie die ebenen Elektroden ergaben (ausgeprägter Knickpunkt, Proportionalität mit $c^{0,7}$ bei kleinen Konzentrationen). Andererseits war bei einem Draht von 0,15 mm Durchmesser die Proportionalität des Grenzstroms mit der Konzentration noch besser als beim 1-mm-Draht (vgl. Fig. 3). Nu wird hier unabhängig von (Pr · Gr).

Das Verhalten der drahtförmigen Elektroden ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass infolge der Krümmung der Oberfläche die Stoffnachlieferung durch Diffusion erhöht wird und die Konvektion bei kleinen Durchmessern (namentlich wenn dabei auch noch die Konzentration klein wird) immer mehr in den Hintergrund tritt²⁾. Bei polarographischen Untersuchungen mit festen Elektroden dürfte es daher vorteilhaft sein, mit dünneren Drähten zu arbeiten als mit den gegenwärtig meistgebräuchlichen Mikroelektroden von etwa 0,5 mm Durchmesser. Es dürfte dann möglich sein, zumindest während der Aufnahmedauer eines normalen Polarogrammes, die durch Dichteunterschiede hervorgerufene Konvektion, welche meistens eine störende Komplikation darstellt, weitgehend zu unterdrücken oder eventuell ganz zu eliminieren.

¹⁾ H. J. Antweiler, Z. El. Ch. **44**, 831, 888 (1938).

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Vor kurzem ist *Nicholson* (Am. Soc. **76**, 2539 (1954)) auf Grund von Versuchen mit einem Pt-Draht von 0,5 mm Durchmesser zum Ergebnis gelangt, dass bei genügend schneller Aufnahme der Polarogramme (namentlich am Anfang der polarographischen Kurve, etwa bis zum Maximum) keine wesentliche Störung der Diffusion durch Konvektion vorhanden ist. Dies ist mit der obigen Deutung des Verhaltens der drahtförmigen Elektroden in gutem Einklang.

Anhang: Abschätzung der bei der *Prandtl*'schen Grenzschichtvereinfachung vernachlässigten Glieder.

Die vollständige Bewegungsgleichung für den Fall einer stationären, inkompressiblen Strömung an einer ebenen Fläche (wenn die Variablen nur von 2 Koordinaten abhängen) lautet:

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} - g + \left(\nu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (6)$$

$$\left(u \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \left(v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \left(\nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right) + \left(\nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right), \quad (7)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \left(D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) + D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad (8)$$

worin u die Geschwindigkeitskomponente längs der x -Achse (parallel zur Elektrode), v die Geschwindigkeitskomponente längs der y -Achse (senkrecht zur Elektrodenoberfläche) und p den Druck bedeuten. Die Bedeutung der übrigen Symbole ist in Tab. 3 angegeben. Die eingeklammerten Glieder sind diejenigen, welche bei der *Prandtl*'schen Grenzschichtvereinfachung vernachlässigt werden.

In Tab. 5 (S. 2263) ist die Grössenordnung der einzelnen Glieder der Gleichungen (6) bis (8) abgeschätzt worden. u_m und v_m bedeuten die maximalen Werte von u und v in der Grenzschicht (in der Höhe 1), δ ist die Diffusionsschichtdicke (in der Höhe 1). Um die in Tab. 5 angegebenen Zahlenwerte zu erhalten, wurden u_m , v_m und δ berechnet aus den Gleichungen:

$$u_m = 1,83 \left(\frac{g D \alpha c_0 l}{\nu} \right)^{1/2} {}_1; \quad v_m = 1,01 \left(\frac{g D^3 \alpha c_0}{\nu l} \right)^{1/4} {}_2; \quad \delta = 3,33 \left(\frac{D \nu l}{g \alpha c_0} \right)^{1/4} {}_1 {}_2 {}_3.$$

Es wurden folgende Daten, welche für die Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen typisch sind und etwa unseren Versuchen entsprechen, verwendet: $\alpha = 200 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$, $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Für die Konzentration wurde der Wert 10^{-4} -m. eingesetzt, bei dem bereits starke Abweichungen von der Theorie vorkommen. Die Rechnung wurde für 2 Elektrodenhöhen durchgeführt: 4 cm (Zahlenwerte der oberen Zeilen) und 1 cm (Zahlenwerte der unteren Zeilen). Alle Zahlenangaben sind in CGS-Einheiten.

Wie Tab. 5 zeigt, sind die bei der *Prandtl*'schen Grenzschichtvereinfachung vernachlässigten Glieder bei einer Konzentration von 10^{-4} -m. noch sehr klein gegenüber den grössten Gliedern der Bewegungsgleichungen.

¹⁾ C. Wagner, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949).

²⁾ G. H. Keulegan, J. Research Nat. Bur. Standards **47**, 156 (1951).

³⁾ Es wurde hier einfachheitshalber für den Fall eines reinen Elektrolyts (ohne Leitelektrolytzusatz) gerechnet, was keine ins Gewicht fallende Änderung des Endergebnisses verursacht.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass bei der obigen Abschätzung sowohl bei Gl. (8) wie auch bei Gl. (7) und (6) für den Wert von δ die Diffusionsschichtdicke eingesetzt wurde. Dies ist jedenfalls richtig, falls die Dicke der Diffusionsschicht und diejenige der Strömungsgrenzschicht (Geschwindigkeitsgrenzschicht) gleich sind, wie es von verschiedenen Autoren vorausgesetzt worden ist. Wegen des hohen Wertes der *Prandtl'schen* Zahl bei Lösungen ist es indessen eher wahrscheinlich (wie es auch *Wagner*¹⁾ bei seiner Ableitung angenommen hat), dass die Dicke der Strömungsgrenzschicht grösser ist als diejenige der Diffusionsschicht. Da gegenwärtig in unserem Laboratorium das Geschwindigkeitsfeld an senkrechten Elektroden experimentell untersucht wird, soll die Berücksichtigung eines eventuellen Einflusses der Strömung ausserhalb der eigentlichen Diffusionsschicht auf einen späteren Zeitpunkt zurückgestellt werden.

Tabelle 5.

$u \frac{\partial u}{\partial x}$	$v \frac{\partial u}{\partial y}$	$\left(\nu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)$	$\nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$
$\frac{u_m^2}{l}$	$\frac{v_m u_m}{\delta}$	$\frac{\nu u_m}{l^2}$	$\frac{\nu u_m}{\delta^2}$
$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
$\left(u \frac{\partial v}{\partial x} \right)$	$\left(v \frac{\partial v}{\partial y} \right)$	$\left(\nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right)$	$\left(\nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right)$
$\frac{u_m v_m}{l}$	$\frac{v_m^2}{\delta}$	$\frac{\nu v_m}{l^2}$	$\frac{\nu v_m}{\delta^2}$
$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$
$u \frac{\partial c}{\partial x}$	$v \frac{\partial c}{\partial y}$	$\left(D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$	$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$
$\frac{u_m c_0}{l}$	$\frac{v_m c_0}{\delta}$	$D \frac{c_0}{l^2}$	$D \frac{c_0}{\delta^2}$
$4,0 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$6,2 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$8,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$

Herrn Dr. A. Preissmann (Institut für Wasserbau und Erdbau der ETH.) möchten wir auch an dieser Stelle für seine wertvollen Diskussionsbeiträge herzlich danken.

SUMMARY.

The validity range of the boundary layer theory of mass transfer by natural convection has been studied. Limiting currents were measured for deposition of Cd, Tl and Cu on vertical cathodes in unstirred solutions. The concentration ranged from 10^{-4} to 10^{-1} molar. Two kinds of electrodes were used: plane electrodes with heights varying from 0,1 to 4 cm and microwires of the type used in the polarography with solid electrodes.

¹⁾ C. Wagner, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949).

At plane electrodes, as long as the concentration was greater than about $5 \cdot 10^{-3}$ molar, the limiting currents were in very good agreement with those predicted from the theory of electrolysis with natural convection. At small concentrations substantial deviations from the theory occurred. The current was proportional to $c^{0,5} - c^{0,7}$ (against the theoretical proportionality with $c^{1,25}$). At a concentration of 10^{-4} molar the absolute values of the limiting current were about 10 times greater than those predicted from the theory.

With wire electrodes the limiting current was proportional to the concentration, especially with thin wires (diameter 0,15 mm) at small concentrations. The reason of the behavior of the microwires has been discussed from the point of view of a possible application to the polarography with solid electrodes in unstirred solutions.

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

263. Recherches sur la réduction de macrocristaux de bromure d'argent.

I. Formes des figures de développement

par R. Vuille.

(13 X 54)

Lorsqu'on développe un macrocristal de bromure d'argent à l'aide d'un révélateur à l'hydroquinone, on observe la formation de figures géométriques constituées par de l'argent microcristallin réduit. Selon *Boissonnas*¹⁾²⁾³⁾, qui observa de telles formations microcristallines sur des disques de bromure d'argent préparés selon la méthode de *Kyropoulos*⁴⁾, et en détermina dans les grandes lignes les propriétés, les côtés limitant les polygones d'argent développés sont des intersections de la surface du cristal ayant subi l'action du révélateur, et du système de plans $\langle 111 \rangle$ du réseau cristallin.

*Keith & Mitchell*⁵⁾, reprenant ces travaux en opérant sur des lamelles de bromure d'argent préparées par fusion, ont pu photographier, après avoir dissous l'argent formé, des alvéoles à forme pyramidale inversée, correspondant aux orientations du système de plans $\langle 111 \rangle$.

¹⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Exper.* **5**, 282 (1949).

²⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Sc. Ind. Phot.* [2] **20**, 361 (1949).

³⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *C. r.* **230**, 1278 (1951).

⁴⁾ *S. Kyropoulos*, *Z. anorg. Ch.* **154**, 308 (1926).

⁵⁾ *H. D. Keith & J. W. Mitchell*, *Phil. Mag.* [7] **44**, 877 (1953).