

ratur stehengelassen. Dann wird auf Eis gegossen, abgesaugt, neutral gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. F. 151–152°; Ausbeute 0,91 g.

$C_{11}H_{10}O_2N_2Cl_2$	Ber. C 48,37	H 3,70	O 11,72	N 10,26	Cl 25,96	Acetyl 15,76%
	Gef. „ 48,37	„ 3,56	„ 11,79	„ 10,08	„ 25,91	„ 15,78%

Die Aufnahmen und Interpretation der IR.-Spektren verdanken wir Herrn Dr. E. GIROD, die Analysen und Drehungen unserem mikroanalytischen Labor (Leitung: Dr. H. WAGNER).

#### SUMMARY

The synthesis of urea, thiourea and tetrahydroimidazole derivatives of D-glucosamine is described.

The urea and thiourea derivatives of type II and III are prepared by condensation of the appropriate isocyanate or thioisocyanate with I and deacetylation of the resulting II with ammonia in methanol. None of the derivatives of type III shows mutarotation.

By splitting one mole of water from III the tetrahydroimidazoles of type IV are prepared. The constitution of these compounds is established by acetylation and comparison with a derivative of tetrahydroimidazole of unequivocal structure.

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel

## 50. Zum Einfluss der Elektrolytströmung an der tropfenden Quecksilberelektrode

von P. Bersier, J. Bersier, R. Chaperon und F. Hügli

(3. I. 61)

Die Strom-Spannungs-Kurven der Gleichstrompolarographie werden festgelegt durch die Diffusionsprozesse vor der polarisierbaren Elektrode. Die zuerst von NERNST benutzte Betrachtungsweise einer festhaftenden Flüssigkeitsschicht an der festen Phasengrenze bewährt sich ebenfalls bei diesen elektrochemischen Problemen. Eine Verfeinerung dieser Theorie, und damit eine bessere Anpassung an das Experiment, gelingt durch die Berücksichtigung der hydrodynamischen Gesetzmässigkeiten, wie sie vor allem von PRANDTL entwickelt wurden. Der Einfluss der Konvektionsströme auf die Stoffnachlieferung kann damit gut gegenüber den reinen Diffusionsprozessen abgeschätzt werden<sup>1)</sup>. Eine besondere Rolle spielt die Konvektion an der Quecksilbertropfelektrode. Die Auffassung, dass die polarographischen Maxima erster Art durch spezielle Konvektionsprozesse am Quecksilbertropfen hervorgerufen werden, hat sehr vieles an sich<sup>2)</sup>. Mit dem Abbau der Diffusionsschicht am Quecksilbertropfen, durch Einführung einer tiefer an die Oberfläche reichenden Konvektion, wird überdies die Messempfindlichkeit gesteigert.

<sup>1)</sup> P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publ., New York 1954. In Kapitel 9, Seite 217, sind die wichtigsten Arbeiten aufgeführt. W. VIELSTICH, *Z. Elektrochem.* 57, 646 (1953).

<sup>2)</sup> M. v. STACKELBERG, *Fortschritte chem. Forschung* 2, 229 (1951).

Während an andern Elektrodensystemen der Einfluss der erzwungenen Flüssigkeitsströmung gründlich untersucht worden ist (Rotationselektroden, Quecksilberströmungselektroden<sup>1) 3)</sup>, gibt es für die tropfende Quecksilberelektrode nur die Arbeiten von KOLTHOFF und Mitarbeitern<sup>4)</sup>. Das Prinzip jener Untersuchung bestand darin, dass eine tropfende Quecksilberelektrode zu einer Rotationselektrode ausgebaut wurde.

In der vorliegenden Arbeit möchten wir eine neue Untersuchungsmethode und deren erste Ergebnisse mitteilen<sup>5)</sup>.

**Apparative Einrichtungen und Experimentelles.** – Es wurde eine Messzelle (Fig. 1a und 1b) entwickelt, deren Kernstück in der am Quecksilbertropfen erzwungenen symmetrischen Flüssigkeitsströmung zu suchen ist (im Gegensatz zur unsymmetrischen Strömung an der rotierenden Tropfelektrode). Durch den kleinen, mit einer Mikrometerschraube *M* regulierbaren

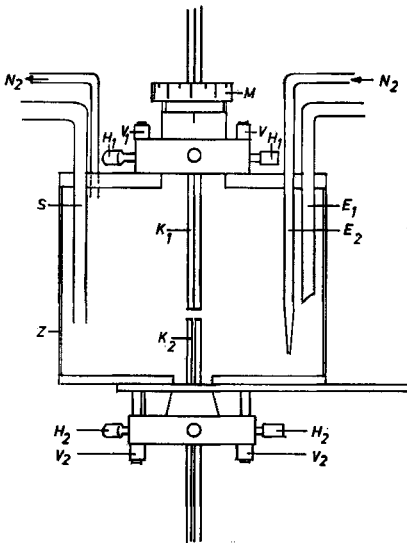


Fig. 1 a  
Messzelle

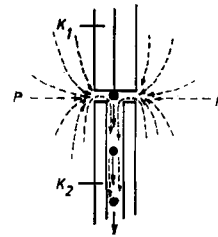


Fig. 1 b  
Strömung an den Kapillaren

- E*<sub>1</sub> Einleitungsrohr für vorentlüftete Messlösung.
- E*<sub>2</sub> N<sub>2</sub>-Einleitungsrohr zur Entlüftung der Lösung in der Messzelle.
- K*<sub>1</sub> Polarographiekapillare, Innendurchmesser 0,06 mm, Aussendurchmesser 4 mm.
- K*<sub>2</sub> Auffangkapillare, Innendurchmesser 1,0 mm, Aussendurchmesser 4 mm.
- M* Mikrometerschraube, Einteilung 0,05 mm.
- S* Schlüssel zur gesättigten Kalomelektrode.
- H*<sub>1,2</sub> Zentriervorrichtung für die beiden Kapillaren.
- V*<sub>1,2</sub> Zentriervorrichtung für die beiden Kapillaren.
- Z* Plexiglaszelle; Inhalt ca. 150 ml.
- P* Spalt zwischen den beiden Kapillaren, durch den die Elektrolytlösung abgezogen wird.

<sup>3)</sup> I. M. KOLTHOFF & J. JORDAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 3843 (1954).

<sup>4)</sup> W. STRICKS & I. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. 78, 2085 (1956); Y. OKINAKA & I. M. KOLTHOFF, *ibid.* 79, 3326 (1957); *Analyt. chim. Acta* 78, 83 (1958); *Z. analyt. Chem.* 165, 128 (1959).

<sup>5)</sup> Da wir an unserer Schule nur für eine beschränkte Zeit über eine Messausrüstung verfügen konnten, werden die Arbeiten zusammen mit Prof. Dr. P. PAPOFF, Padua, fortgesetzt.

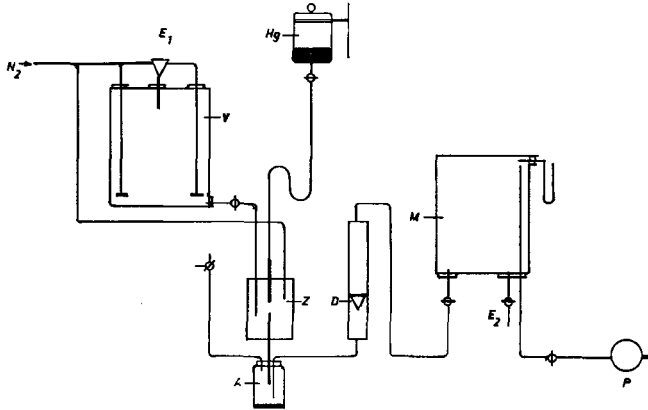


Fig. 2. Blockschema der Messeinrichtung

- A Hg-Auffanggefäß.  
 D Durchflussmeter.  
 E<sub>1</sub> Einfüllstutzen.  
 E<sub>2</sub> Entleerungsstutzen.  
 N<sub>2</sub> Sauerstofffreier Stickstoff.  
 Hg Quecksilberreservoir, in der Höhe frei verstellbar.  
 M Manostatenflasche mit Manometer.  
 P Vakuumpumpe.  
 V Flüssigkeitsvorratsflasche mit Einrichtung zur Vorentlüftung.  
 Z Polarographie-Zelle.

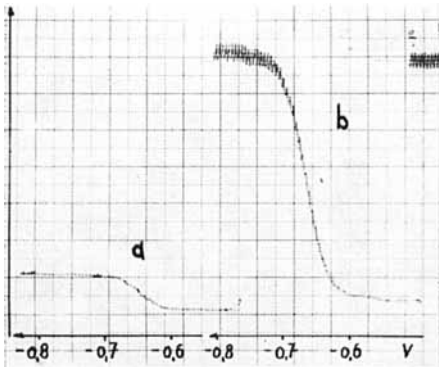


Fig. 3

Polarogramme einer Cd<sup>2+</sup>-Lösung

Lösung:  $5 \cdot 10^{-6}$  M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Trägerelektrolyt: 1N KCl-Lösung.

Empfindlichkeit des Polarographen:  
 $5 \cdot 10^{-9}$  A/mm.

Durchflussgeschwindigkeit: a) 0

b) 56,4 ml/110 s.

Kapillardistanz: 0,15 mm.

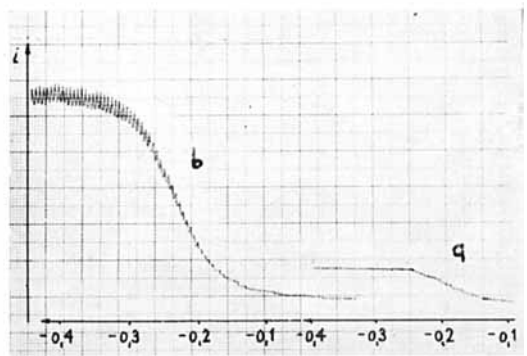


Fig. 4

Polarogramme einer UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Lösung

Lösung:  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

Trägerelektrolyt: 1,5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Empfindlichkeit:  $5 \cdot 10^{-8}$  A/mm.

Durchflussgeschwindigkeit: a) 0

b) 82,2 ml/165 s.

Kapillarabstand: 0,2 mm.

Spalt  $P$  zwischen den beiden Kapillaren  $K$  wird die Elektrolytlösung mit grosser Geschwindigkeit gegen den sich entwickelnden Quecksilbertropfen geführt. Dank der exakten Zentrierungsvorrichtung  $H_{1,2}$   $V_{1,2}$  fällt das Quecksilber vertikal ab wie in der gewöhnlichen Polarographie.

Die Tropfenzahl kann bei den verschiedenen Elektrolytströmungsgeschwindigkeiten durch die Höhe der Quecksilbersäule geregelt werden und dadurch den Verhältnissen der gewöhnlichen Polarographie angepasst werden. Der Durchmesser der untern Kapillare ist so gewählt, dass der fallende Tropfen die innere Glaswand der unteren Kapillare nicht berühren kann. Die Messzelle fasst ca. 150 ml Elektrolytlösung. Wenn diese Menge nicht für einen Versuch genügt (bei hohen

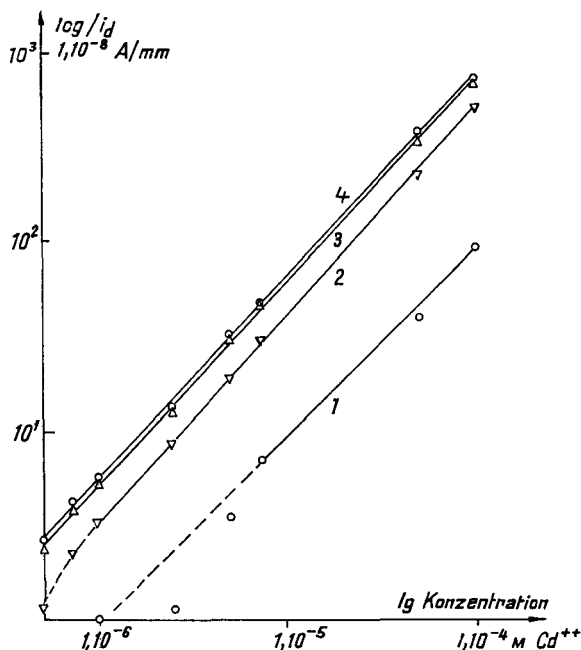


Fig. 5. Linearität der Grenzstromdichte mit der Konzentration bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten

Lösung:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Trägerelektrolyt: 1N KCl-Lösung.

Kapillardistanz: 0,15 mm.

Kurve 1: Durchflussgeschwindigkeit 0.

Kurve 2: Durchflussgeschwindigkeit 20 ml/110 Sek.

Kurve 3: Durchflussgeschwindigkeit 40 ml/110 Sek.

Kurve 4: Durchflussgeschwindigkeit 50 ml/110 Sek.

Strömungsgeschwindigkeiten) wurde sie durch Nachlaufenlassen aus dem Reservoir  $V$  (Fig. 2) ergänzt. Es wurde darauf geachtet, dass der Flüssigkeitsspiegel immer genügend hoch über dem Kapillarspalt  $P$  stand. Als Vergleichselektrode wurde die gesättigte Kalomelektrode eingesetzt. Der Zellenwiderstand lag unter 1000 Ohm.

Die Figur 2 stellt die ganze Messeinrichtung schematisch dar.

Die Elektrolytflüssigkeit, so wie das ausgeflossene Quecksilber, gelangen in das Auffanggefäß  $A$ . Dort findet die Abtrennung zwischen Elektrolyt und Quecksilber statt. Der Elektrolyt fliesst durch den Durchflussgeschwindigkeitsmesser  $D$  weiter in die Flasche  $M$ . Die Durchflussgeschwindigkeit wird durch ein Rotameter mit einem Fehler von  $\pm 5\%$  ausgemessen. Die Elektrolytströmung wird durch Absaugen erzielt. Die grosse Flasche  $M$ , die vor eine Vakuumpumpe geschaltet ist, sorgt für einen gleichmässigen Strom.

Die Sauerstoffentfernung aus den Lösungen erfolgte durch 2–3stündiges Entlüften mit chemisch nachgereinigtem, sauerstoffreiem Stickstoff<sup>6)</sup>. Bei kleiner Kapillardistanz hatte die Rührwirkung des direkt während den Messungen in die Messzelle eingeleiteten Stickstoffs keinen Einfluss auf die Messresultate.

Alle eingesetzten Substanzen waren analysenrein, das verwendete Quecksilber zweimal destilliert. Als Messinstrument stand ein Polarecord E 261 der METROHM AG, Herisau, zur Verfügung.

**Ergebnisse.** - Die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit hängt für eine bestimmte Flüssigkeit von der an derselben angreifenden Kraft und der Geometrie des durchflossenen Körpers ab, die beide bei unsern Experimenten durch die Durchfluss-

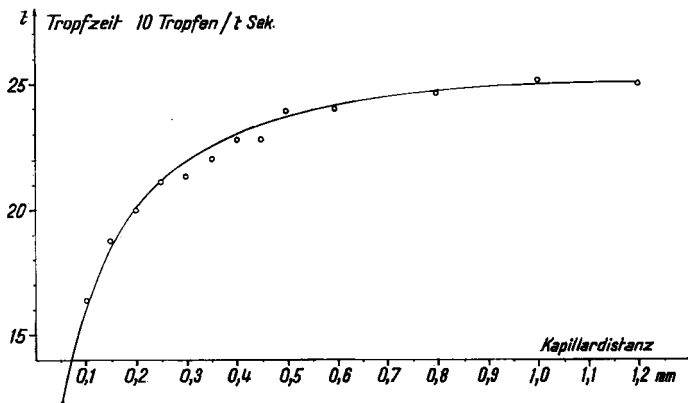


Fig. 6. Abhängigkeit der Tropfzeit vom Kapillarabstand  $Kd$

Lösung:  $10^{-4}$  M  $Cd(NO_3)_2$ .

Trägerelektrolyt: 1N KCl-Lösung.

Durchflussgeschwindigkeit: 52,9 ml/110 Sek.

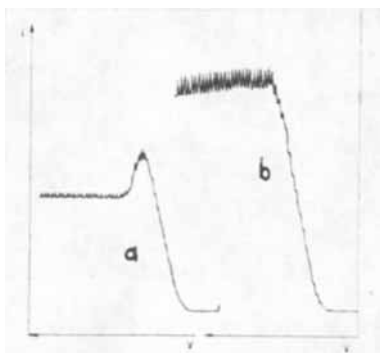


Fig. 7. Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf das polarographische Maximum

Lösung:  $4 \cdot 10^{-3}$  M  $Pb^{2+}$ .

Trägerelektrolyt: 0,01N  $KNO_3$ .

Empfindlichkeit:  $5 \cdot 10^{-7}$  A/mm.

Durchflussgeschwindigkeit: a) 0.

b) 26,5 ml/125 Sek.

Kapillarabstand: 0,2 mm.

<sup>6)</sup> L. MEITES, Polarographic Techniques, Seite 34, Interscience Publ., New York (1955).

geschwindigkeit  $Ds$  und den Kapillarenabstand  $Kd$  bestimmt werden. Diese Parameter regulieren die Eigenschaften der Strömung vor der Tropfelektrode.

Wie aus den Polarogrammen zweier Ionenarten bei je zwei Strömungsgeschwindigkeiten (definiert durch die damit proportionalen Durchflussgeschwindigkeiten) und konstantem Kapillarabstand (Fig. 3 und 4) hervorgeht, tritt der Effekt der vergrößerten Grenzstromdichte, verbunden mit einer kleinen Verschiebung des Halbwellenpotentials  $E_{1/2}$  bei grossen Durchflussgeschwindigkeiten, auf. Die Linearität zwischen Konzentration und Grenzstromdichte bleibt über einen weiten Bereich der Durchflussgeschwindigkeit erhalten (Figur 5).

Der Abbau der Diffusionsschichtdicke und die Übertragung der Turbulenz bis unmittelbar an die Quecksilberoberfläche stellen die Hauptursache der Vergrößerung der Grenzstromdichte dar (verkürzte Tropfzeit und verkleinerte Tropfenoberfläche kompensieren sich ungefähr). Bei grossen Durchflussgeschwindigkeiten und noch kleineren Konzentrationen als den in Figur 5 angegebenen, treten weitere Zusatzeffekte auf.

Die Tropfzeit ist bei festgelegter Höhe der Quecksilbersäule sehr stark abhängig von der Durchflussgeschwindigkeit ( $Ds$ ) und dem Kapillarabstand ( $Kd$ ). Ein Mass für die Wirksamkeit der an sich ausbildenden Quecksilbertropfen angreifenden hydrodynamischen Kräfte ist der Figur 6 zu entnehmen.

Dass die Maxima erster Art durch unsere Strömungsmethode sehr stark beeinflusst werden, zeigt Figur 7. Die Höhe des polarographischen Maximums ist eine Funktion der Durchflussgeschwindigkeit und kann durch geeignete Wahl derselben vollständig unterdrückt werden.

Eine quantitative Betrachtung dieser Vorgänge wird zu einem spätern Zeitpunkt erfolgen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

An der tropfenden Quecksilberelektrode wird durch eine besondere Messanordnung der Einfluss der erzwungenen Elektrolytströmung untersucht. Es zeigt sich eine sehr starke Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der Strömungs- und damit von der Durchfluss-Geschwindigkeit. Mit dieser Anordnung lassen sich Konzentrationen bis  $10^{-7}$  molar noch gut mit einem gewöhnlichen Gleichstrompolarographen festhalten.

Dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeiten unsern Dank aussprechen. Die METROHM AG, Herisau, verwertet die entwickelte Messzelle mit den verschiedenen Ausbaumöglichkeiten zur Anmeldung eines Patentes.

Technikum Winterthur, Abteilung für Chemie

---