

Beiträge zur Polarographie.

I. Mitteilung: Rotierende feste Elektroden.

Von

W. Stoll und **H. Berbalk**.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Juli 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Es wird über die Verwendung von festen rotierenden Elektroden in der Polarographie berichtet. Ferner wird versucht, die Vorgänge an diesen Elektroden mathematisch und strömungsmäßig zu behandeln. Außerdem werden verschiedene Methoden angegeben, um mit solchen Elektroden streng reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten.

I. Problemstellung.

Wir haben vor einiger Zeit über die polarographische Erfassung verschiedener Zuckerabbauprodukte und ihre analytische Trennung berichtet¹. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden nur Reduktionsstufen vermessen, da diese von vielen in Frage kommenden Substanzen bereits bekannt waren. Es wäre nun auch naheliegend, anodische, also *Oxydationsstufen* zu diesen Zwecken heranzuziehen. Bisher liegen allerdings nur wenige solche Messungen an organischen Stoffen vor², zum Teil wohl deshalb, weil die Beherrschung positiver Potentiale meßtechnisch auf ziemliche Schwierigkeiten stößt.

Solange es sich um schwach positive Potentiale (einige Zehntel Volt) handelt, kann eine tropfende Quecksilberanode Verwendung finden, doch sind die so zugänglichen Potentialbereiche für eine erfolgreiche Auswertung zu klein. Der Ersatz von Quecksilber durch andere Metalle

¹ W. Stoll, E. Waldmann, V. Prey und H. Berbalk, Mh. Chem. **83**, 988 (1952).

² M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden. W. de Gruyter 1950.

oder Legierungen in flüssiger Form bereitet große experimentelle Schwierigkeiten und kommt kaum für den praktischen Gebrauch in Frage. Eine große Anzahl von Arbeiten beschäftigen sich daher mit rotierenden Metallelektroden, hauptsächlich Platin²⁻⁹. Von den genannten Autoren wurden verschiedene Elektrodenformen angegeben und es mußte daher zunächst untersucht werden, welche Form sich für die geplanten Untersuchungen am besten eignen würde. Desgleichen war zu untersuchen, von welchen Faktoren die Stufenbildung abhängt, und möglichst die bisher wenig ausgebaute Theorie der festen Elektroden weiter zu vervollständigen.

II. Zur experimentellen Arbeit mit rotierenden Elektroden.

Der Diffusionsstrom kommt bei der anodischen Messung genau wie bei der Reduktionsmessung aus der elektrochemischen Reaktion in einer Diffusionsschicht. Das restlose Ausschöpfen dieser Schicht an Depolarisator entspricht auch hier dem Grenzstrom. Während aber am tropfenden Quecksilber die Oberfläche der Elektrode ständig erneuert wird, und man so eine störende Polarisation und Vergiftung leicht vermeiden kann, muß man bei festen Elektroden besondere Maßnahmen ergreifen, um diese Faktoren auszuschalten. Man muß entweder durch geeignete Schaltungsmaßnahmen für eine zeitweilige Depolarisation der Elektroden sorgen (Anlegen einer Gegen-EMK¹⁰), oder man läßt die Elektrode rotieren, muß aber dabei eine Rührung der Meßlösung in Kauf nehmen. Die relative Bewegung der Elektrode gegenüber der Flüssigkeit kann zu störenden turbulenten Strömungen führen und schließlich können, besonders bei Lösungen, die zu Kristallisation neigen, die Elektrodenformen wesentlichen Einfluß auf die Ablagerung der gebildeten Kristalle haben. Wir haben deshalb fünf verschiedene Elektroden (Abb. 1) auf

² W. Nernst und E. S. Merriam, Z. physik. Chem. **53**, 235 (1905).

⁴ H. A. Laitinen und I. M. Kolthoff, J. Physic. Chem. **45**, 1079 (1941).

⁵ A. Eucken, Z. Elektrochem. **38**, 341 (1932).

⁶ S. Roderburg, Dissertation Univ. Bonn (1944).

⁷ I. M. Kolthoff und W. E. Harris, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 161 (1946).

⁸ Y. und S. Lyalikow und V. J. Karmazin, Zawodskaja Lab. **14**, 138 (1948).

⁹ E. D. Harris und A. J. Lindsey, Nature **162**, 413 (1948). — D. B. Julian und W. R. Ruby, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4719 (1950). — J. J. Lingane, Analyt. Chemistry **23**, 86 (1951). — St. Wawzonek, ibid. **24**, 32 (1952). — Vgl. auch: Radiometer Polarographics und J. Heyrovsky und O. H. Müller, Bibliography of Publications; Centralpolarogr. Inst. Prag.

¹⁰ P. Silvestroni, Ricerca sci. **22**, 993 (1952); Anm.: Wegen des durch diese Methode bedingten größeren Aufwandes an Schaltmitteln und der immer vorhandenen Störanfälligkeit haben wir von derartigen Messungen abgesehen.

ihre Brauchbarkeit untersucht. Bestimmt wurden einerseits die Rührwirkung mit Hilfe eines kleinen Staudruckröhrchens (in einem geschlossenen Gefäß bei geeigneter Füllhöhe) und andererseits die Abbildungsschärfe einer J-Stufe, gemessen am Flächeninhalt zwischen der Tangente an den Ruhestrom, der Tangente an den Punkt des Halbwellenpotentials der Stufe und der gemessenen Kurve selbst. Dabei zeigte es sich, daß die Form 5 (Abb. 1) die günstigsten Bedingungen ergibt, was sich auch qualitativ mit den Vorstellungen für laminare Strömungen deckt.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es schwierig, für laufende Messungen mit rotierenden Elektroden stets gleiche Bedingungen an diesen einzuhalten. Es wurden daher auch diese Faktoren näher untersucht.

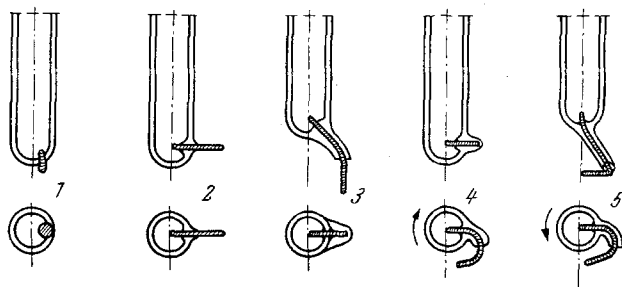


Abb. 1. Formen der untersuchten rotierenden Platinelektroden.

Es hat sich gezeigt, daß bei hohen Depolarisatorkonzentrationen Adsorptionserscheinungen und Vergiftungen der Elektrodenoberfläche die Messung völlig verhindern können. Man erkennt diesen Zustand leicht daran, daß ein anfänglicher Diffusionsstrom mehr oder minder rasch auf den Wert Null zurückgeht. Zum Teil läßt sich diese Störung durch die Herabsetzung der Depolarisatorkonzentration beheben, um so eher, als der Grenzstrom hier um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer ist als bei der Quecksilber-Tropfelektrode und gleicher Depolarisatorkonzentration. Eine vollständig befriedigende Reproduzierbarkeit der Messungen kann aber so nicht erreicht werden. Es wurde daher versucht, die Elektroden auf chemischem Wege durch Waschen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Chromschwefelsäure, Königswasser, teilweise auch bei gleichzeitiger Polarisierung, zu reinigen. Am brauchbarsten erwies sich eine Lösung von 150 bis 200 g KJ in 1 l 25%iger Salzsäure¹¹; man kann mit so behandelten Elektroden bis etwa +1 V messen. Bei Vergiftungen der Elektrodenoberfläche während einer Messung führt manchmal die Zugabe von gut gereinigter Poliertonerde in kleinen Mengen

¹¹ C. Marie, C. r. acad. sci., Paris 145, 117 (1907). — A. Ruis, J. Llopes und P. Gardia, Chem. Abstr. 45, 4150 l (1951).

(1 bis 10 g/l) zum Ziel. Der Verlust an Elektrodenmaterial bleibt hierbei in erträglichen Grenzen.

Bei Platinelektroden hat sich jedoch ein Ausglühen bei 1000 bis 1200° C am besten bewährt. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß sich die Einschmelzstelle in Glas unkontrollierbar verändern kann und die Messungen dadurch nicht streng reproduzierbar sind. Es wurden deshalb die Platindrähte in Quarzglasröhrchen nach Form 5 (Abb. 1) eingeschmolzen. Da hierbei ein gasdichtes Einschmelzen nicht möglich ist, muß ein kleiner Luftspalt zwischen Metall und Rohrwand in Kauf genommen werden, der aber nicht stört, wenn man Quecksilber als Kontaktflüssigkeit in das Röhrchen einbringt. (Zum Ausglühen muß das Quecksilber natürlich entfernt werden.) Die so erhaltenen Meßergebnisse sind streng reproduzierbar.

Zum *Antrieb* der rotierenden Elektroden wurden kleine Drehstrom-synchronmotoren, wie sie unter der Bezeichnung „Drehfeldzeiger“ aus Wehrmachtbeständen im Handel sind, verwendet. Die Ankerwicklung wurde von den Schleifringen abgelötet und kurzgeschlossen, die Achse bis in die Höhe der Schleifringe durchbohrt, ein längeres, isoliertes Drahtstück durch diese Bohrung gezogen und mit einem Schleifring verlötet. Das freie Drahtende ragt in das Quarzröhrchen der Elektrode und stellt den Kontakt mit dem Quecksilber her. Die mechanische Verbindung zwischen Elektrode und Motor stellt man durch ein Stückchen dünnen Gummischlauches her, zur Führung im Meßgefäß dient ein Glasröhrchen (Abb. 2). Die Antriebsmotoren laufen zwar in dieser Anordnung asynchron, doch ist ihre Drehzahl bei der in Frage kommenden geringen mechanischen Belastung so konstant, daß mit zwei derartigen Elektroden ohne weiteres differentialpolarographische Messungen durchgeführt werden können. Über eine diesbezügliche Schaltung sowie über eine geeignete Anordnung zur elektrischen Differentiation der Kurven werden wir später berichten.

Verschiedentlich wurde bereits über die Verwendung *anderer Metalle und Legierungen* zur Herstellung von rotierenden Elektroden berichtet¹²⁻¹⁵, doch sind die mitgeteilten Ergebnisse nicht sehr befriedigend. Von uns wurde Silber- und Reinstblei-Draht versucht, ohne aber zu verwendbaren Ergebnissen zu gelangen. Vor allem ist eine Reinigung der Elektrodenoberflächen in diesen beiden Fällen nicht ohne weiteres möglich, so daß die beobachteten Kurven nur schlecht reproduzierbar waren. Ein weiterer Versuch wurde mit Silicium und mit Siliciumcarbidkristallen unternommen. Silicium enthielt kleine Mengen Ferrosilicium, wodurch die dünnen Blättchen, aus denen die Elektroden bestanden, in Säuren keine lange Lebensdauer hatten. Siliciumcarbid eignet sich wohl als Elektrodenmaterial, bietet gegenüber Platin jedoch keine besonderen Vorteile. Siliciumcarbid ist übrigens auch bei beschränkter Lebensdauer (5 bis 10 Betriebsstunden) für Reduktionsmessungen im alkalischen Bereich verwendbar.

¹² E. M. Skobets, L. S. Berenblyum und M. N. Atamanenko, *Zawodskaja Lab.* **14**, 131 (1948); *Chem. Abstr.* **43**, 89 i (1949).

¹³ S. D. Miller, *Trudy Vsesoyuz Konfer. Anal. Khim.* **2**, 551 (1943).

¹⁴ L. Kieselbach, *Dissertation Univ. Bonn* (1938).

¹⁵ S. J. Sinjakova, *Trudy Vsesoyuz.* **2**, 529 (1943); *Chem. Abstr.* **39**, 3750/3 (1945).

In der Hoffnung, amalgamierte Silberelektroden an Stelle der tropfenden Quecksilberelektrode verwenden zu können, wurden auch diese im Reduktionsbereich untersucht. [Während des Druckes dieser Arbeit wurde uns eine diesbezügliche Untersuchung von W. D. Cooke, „Erweiterung der Empfindlichkeit polarographischer Analysen durch rotierende Amalgam-

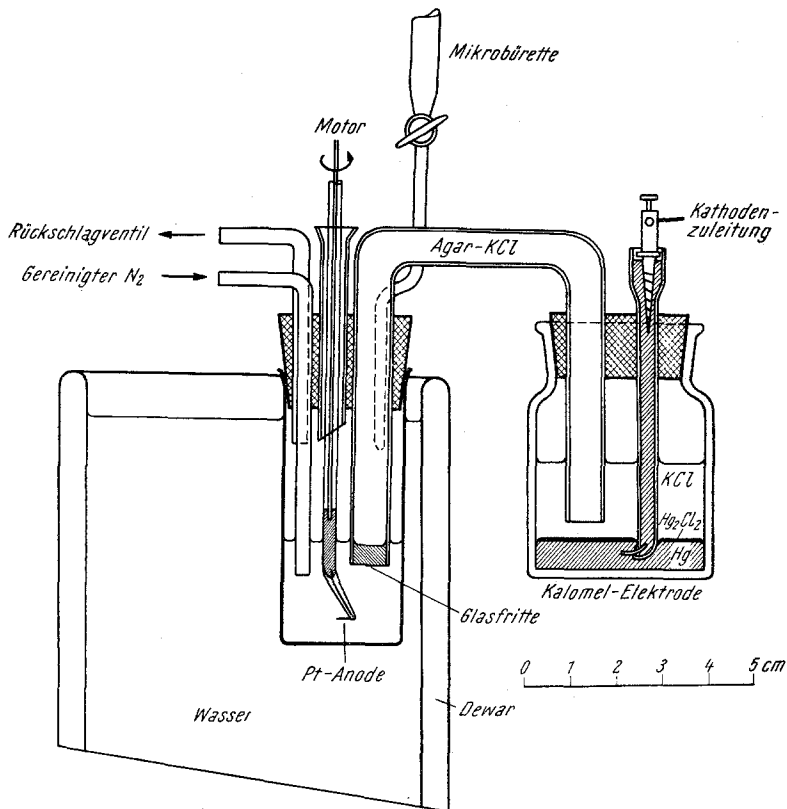


Abb. 2. Gesamtanordnung einer Meßzelle.

elektroden“, *Analyt. Chemistry* **25**, 218 (1953), bekannt, deren Ergebnisse sich weitgehend mit unseren eigenen decken.] Prinzipiell sind derartige Elektroden brauchbar, doch haften ihnen alle Mängel der festen Elektroden, wie leichte Vergiftbarkeit und schlechte Reinigungsmöglichkeit, an. Zusätzlich kommt noch hinzu, daß es schwer ist, immer genau reproduzierbare Amalgamoberflächen zu schaffen. Die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

II. Zur Theorie der rotierenden Elektroden.

Verglichen mit der Tropfelektrode, sind die an rotierenden Elektroden bisher durchgeführten Untersuchungen weit weniger zahlreich. Damit

dürfte zusammenhängen, daß auch die Theorie der dort herrschenden, sehr komplexen Abscheidungsverhältnisse nur wenig ausgebaut wurde.

Bisher wurden nach *W. Nernst*³ und *A. Eucken*¹⁶ jene Variablen, die auch an der rotierenden Elektrode eine zeitunabhängige Diffusionsschicht entstehen lassen, zusammengefaßt in der Formel für den fließenden Diffusionsgrenzstrom i_a :

$$i_a = k \cdot \frac{C \cdot v F \cdot D \cdot q}{\delta}, \quad (1)$$

das heißt bei Spannungen an der Elektrode, die die Depolarisatorkonzentration an der Elektrodenoberfläche auf 0 vermindern, ist der Strom proportional der analytischen Konzentration in elektrochemischen Äquivalenten, der Diffusionskonstante D des Depolarisators und der Elektrodenoberfläche q , umgekehrt proportional der Diffusionsschichtdicke δ . Wie aber bereits *A. Eucken*⁵ in einer unter etwas anderen Bedingungen geführten Untersuchung zeigte, gilt obige Gleichung — sowohl in der Theorie als auch im Experiment — für laminare Strömungen des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche nur näherungsweise. Für jene turbulenten Strömungen, die am rotierenden *Nernst*'schen³ Platinstift entstehen (Stift senkrecht zur Rotationsachse stehend, wie in Form 2, Abb. 1), hat sich bei hohen Rührgeschwindigkeiten die Gleichung brauchbar gezeigt, wie *T. Kambara*, *T. Tsukamoto* und *I. Tachi*¹⁷ zeigen konnten. Dieselben Verfasser haben dann versucht, die *Nernst-Euckensche* Theorie weiter auszubauen und zu verbessern. Es werden sowohl Strömungseinflüsse als auch durch die Drehzahl und Dimension der Elektroden bedingte Einflüsse studiert¹⁸. Die mitgeteilten Gleichungen zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus, dürften aber nur für den *Nernst*-Stift gelten¹⁹.

Wenn hier davon abweichende experimentelle Befunde gedeutet werden, so muß darauf hingewiesen werden, daß diese mit einer anderen Elektrodenform [(5), Abb. 1] ähnlich der nach *Kolthoff*²⁰ gewonnen wurden, wobei auch das günstigere Verhalten der letzteren begründet wurde.

Bei genauerer Betrachtung von (1) erscheint es unbefriedigend, daß

¹⁶ *A. Eucken*, Z. physik. Chem. 59, 72 (1907).

¹⁷ *T. Kambara*, *T. Tsukamoto* und *I. Tachi*, J. Japan Chem. 3, 604 (1949); Chem. Abstr. 46, 1361 h (1952).

¹⁸ *T. Kambara*, *T. Tsukamoto* und *I. Tachi*, J. Electrochem. Soc. Japan 18, 356, 386 (1950); Chem. Abstr. 45, 9400 g—h (1951); J. Electrochem. Soc. Japan 19, 199, 297 (1951); Chem. Abstr. 46, 1361 i, 1362 i (1952).

¹⁹ Leider war es uns bisher nicht möglich, die Originalarbeiten der genannten Verfasser zu erhalten, so daß wir uns mit den kurzen Referaten in den Chem. Abstr. begnügen mußten.

²⁰ *I. M. Kolthoff* und *W. E. Harris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 18, 161 (1946).

über die Größe und Veränderlichkeit von k nichts ausgesagt werden kann, ferner daß δ nur eine virtuelle Diffusionsschichtdicke angibt, über deren Abhängigkeit von der Umdrehungszahl der Elektrode nichts Näheres bekannt ist. Wie leicht einzusehen, muß δ mit zunehmender Rührintensität abnehmen.

Durch die rotierende Elektrode, die unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im Elektrolyten etwa koaxial in einem 25 mm weiten Glasbecher umläuft, wird der Elektrolyt mit einer gewissen Geschwindigkeit mitgeführt. Diese Geschwindigkeit wurde durch Messung bestimmt. Es wurde einmal an einem einfachen zylindrischen Glasstäbchen, einmal an der Elektrode selbst gemessen, da ja die Rührwirkung wohl von deren Exzentrizität ausgeht und daher nicht vernachlässigt werden kann.

Mit dem zylindrischen, geraden Röhrchen ergab sich die

Mitführungsgeschwindigkeit, wie im Diagramm (Abb. 3) gezeigt, erwartungsgemäß angenähert linear vom Radius abhängig (die Messung erfolgte mit einem $\frac{1}{2}$ mm weiten, sehr dünnwandigen, unten winkelig kurz abgebogenen Staurohr). Mit der Elektrode, zusätzlich noch verändert durch den Überleitungsheber, ergaben sich ganz andere Verhältnisse. Die Relativgeschwindigkeit (wegen Bruchgefahr nicht genau meßbar!) in der Elektrodennähe (Bereich etwa ein Stromfaden mit 2 mm Radius um die Elektrode) war sehr gering, etwa 5 cm/sec, was mit der später berechneten Geschwindigkeit an der Elektrodenoberfläche der Größenordnung nach übereinstimmt.

Die weiteren Betrachtungen erstrecken sich nun auf diese Elektrodenumgebung (Abb. 4), wobei die Elektrode als kreiszylindrischer Stab in einer quell- und wirbelfreien geradlinigen Strömung angenommen werden soll. (Bei der Abmessung der Diffusionsschicht von einigen 10μ wird

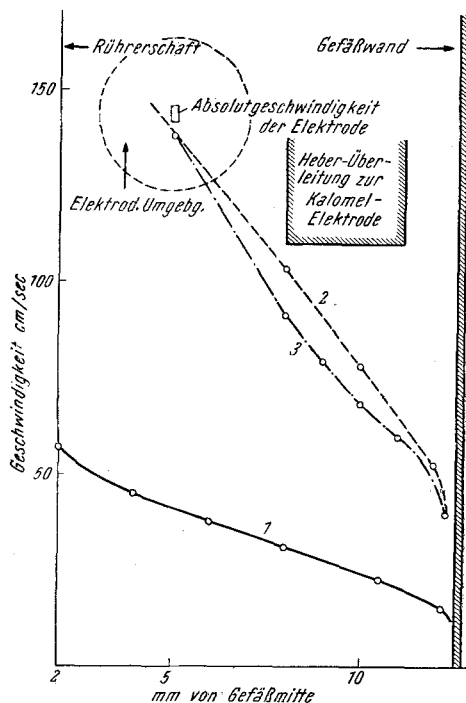


Abb. 3. Schematische Darstellung der Umlaufgeschwindigkeit von Wasser im Meßgefäß.

- 1 Gerades, zylindrisches Glasrohr ohne Elektrode.
- 2 Rohr wie 1, aber mit Elektrode.
- 3 Elektrode wie 2 mit Heberüberleitung (2 mm eintauchend).

die Kreisbahn der Elektrode vernachlässigt.) Die unmittelbare Anschauung lehrt, daß zu der herkömmlichen Abhängigkeit des Diffusionsstromes noch der Geschwindigkeitsgradient in der Diffusionsschicht $\frac{dv_e}{d\delta}$ kommt, so daß für den Strom:

$$j = v \cdot F \cdot \frac{q \cdot D}{1000} \cdot \frac{dC}{dx(x_0)} \cdot \frac{dv_e}{dx(x_0)} \cdot k_1 \quad (k_1 \text{ im Idealfall} = 1) \quad (2)$$

geschrieben werden kann. Ersetzt man den Geschwindigkeitsgradienten aber durch den Ausdruck aus der *Newtonschen* Gleichung

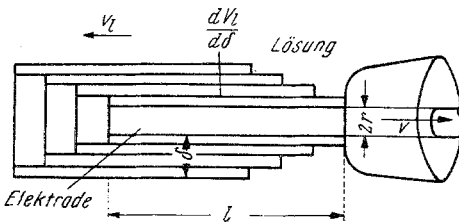


Abb. 4. Schematische Darstellung der unmittelbaren Elektrodenumgebung.

$$\frac{dv_e}{dx\left(\frac{\delta}{2}\right)} = \frac{k}{q \cdot \eta},$$

wobei man die Zylinderfläche näherungsweise als eben betrachtet, was wohl wegen

$$r + \frac{\delta}{2} \approx r \quad (3)$$

zulässig ist, so resultiert ein ganz augenfällig unrichtiger Ausdruck, da dann nach

$$j = v \cdot F \cdot \frac{D}{1000} \cdot \frac{C - ^\circ C}{\delta} \cdot \frac{K \cdot k_1}{\eta} \cdot \frac{2r\pi \cdot l}{(2r + \delta) \cdot \pi \cdot l} \quad (4)$$

mit der Vernachlässigung (3) der fließende Strom nicht mehr von der Elektrodenfläche (= Zylinderfläche!) abhänge und wegen der Temperaturabhängigkeit von η und D einen Temperaturkoeffizient von $\sim 6\%$ hätte, was nicht beobachtet wird.

Wie auch schon *F. Ahlborn*^{21, 22} feststellt, ist die Berechnung auf Grund der *Newtonschen* Theorie als unhaltbar zu betrachten und durch viele Versuche widerlegt; dann befindet man sich hier bereits im Bereiche der oberen Grenzgeschwindigkeit ($w_{g_2} = 0,72$ m/sec für Wasser in Röhren mit 25 mm lichter Weite²², fugenlos aus Glas oder Blech, bei 20° C), oberhalb deren nur das quadratische Widerstandsgesetz gelten sollte. Es ist aber ein Charakteristikum der hier auftretenden turbulenten Strömung, daß die Geschwindigkeitsabnahme in der Nähe der Wandflächen beträchtlich steiler als innerhalb der Strömung ist, was sich auf Grund der Messungen ergibt.

Nach älterer Ansicht ist ferner auch die Strömung von Flüssigkeitsschichten gegeneinander nicht anwendbar, da, wie *H. v. Helmholtz*²³ schon abgeleitet hat und auch die empirisch ermittelten Formeln von

²¹ *F. Ahlborn*, Dissertation Univ. Hamburg (1902).

²² Die Hütte, 22. Aufl., Bd. I, S. 351.

²³ *H. v. Helmholtz*, Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I, S. 146.

*Prandtl*²² zeigen, die an Unstetigkeitsflächen auftretende Grenzreibung realer Flüssigkeiten Wirbel erzeugt, deren Wirkung (als Reibungskraft) nur in manchen Fällen berechnet werden kann. An ruhenden Körperoberflächen nähert sich die unmittelbar angrenzende Flüssigkeitsschicht der Geschwindigkeit Null, da sie an der Fläche haftet und einer endlichen Gleitung unverhältnismäßig großen Widerstand entgegensetzt. Die folgenden Schichten unterliegen nach älterer Ansicht²³ einer un stetigen, wirbelnden Geschwindigkeitszunahme. Nur bei sehr geringer Geschwindigkeit in flüssigkeitserfüllten Räumen sollte die Zunahme stetig und die Strömung berechenbar sein. Erst die neuere Literatur gibt sowohl für Gase (*E. Mache*²⁴) wie auch für turbulent bewegte Flüssigkeiten (*E. Eckert*²⁵) Ableitungen und Meßergebnisse für die Grenzschichtströmung, die dort im Bereiche gewisser *Reynoldsker* Zahlen ($Re < 84000$), die hier noch eingehalten werden, laminares Verhalten — *jedoch nur in der Grenzschicht* — als sicher erscheinen lassen.

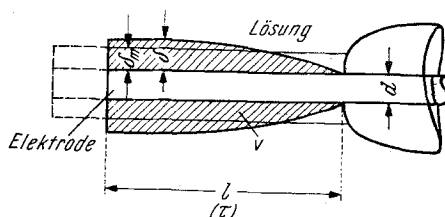


Abb. 5. Schematische Darstellung des Strömungsverlaufes an der Platinelektrode.

Gestützt auf diese Feststellungen, wird folgender, schematischer Berechnungsweg vorgeschlagen (vgl. Abb. 5): Die Diffusionsschicht, die sich auch an stationären Elektroden ausbildet, möge sich laminar an der kreisförmigen, ideal glatten Elektrode mit einer mittleren Geschwindigkeit v vorbeibewegen und es möge sich dabei bei Erreichen des maximalen Stromes (wegen der Ähnlichkeit der Kurvenform meist als Diffusionsstrom bezeichnet) das normale, zeitabhängige Diffusionsgefälle ausbilden. Mit den drei Grundgleichungen wie in (2) ergibt sich für den jeweilig fließenden Strom:

$$j = \frac{v \cdot F \cdot q \cdot D (C - C^{\circ})}{1000 \cdot \delta} \quad (5)$$

Man setzt nun für die Zylinderoberfläche $q = d \cdot \pi \cdot l$ und für die Konvektionszeit der Diffusionsschicht an der Länge der Elektrode

$$t = \frac{l}{v} \quad (6)$$

Die Diffusionsschichtdicke nimmt aber mit der Konvektionszeit zu nach:

$$\delta = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}, \quad (7)$$

²⁴ *H. Mache*, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 14, 77 (1943).

²⁵ *H. Eckert*, VDI-Forschungsh. 416 (1942).

so daß man mit (6) durch Integration und Mittelwertbildung des in (5) benötigten $\frac{1}{\delta}$ über die Länge l erhält:

$$\frac{1}{l} \int_0^l \frac{1}{\delta} \cdot dl = \sqrt{\frac{v}{\pi \cdot D}} \cdot \frac{1}{l} \int_0^l l^{-\frac{1}{2}} dl = 2 \sqrt{\frac{v}{\pi \cdot D \cdot l}} \quad (8)$$

In Gl. (5) eingesetzt, ergibt dies für den „Diffusionsstrom“:

$$i_a = 2 \frac{v \cdot F}{1000} (C - \text{°C}) \frac{d \cdot \pi \cdot l \cdot D}{\sqrt{\frac{\pi \cdot D \cdot l}{v}}} = 2 \cdot \frac{v \cdot F}{1000} (C - \text{°C}) \cdot d \cdot \sqrt{\pi \cdot l \cdot D \cdot v} \quad (9)$$

Gl. (9) steht in beachtlicher Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, soweit eindeutig reversible und diffusionsbestimmte Abscheidungs Vorgänge als Beispiele herangezogen werden. Als Beispiel werden in der folgenden Tabelle 1 die Höhen einer 2×10^{-4} m [J⁻]-Stufe in 2 n H₂SO₄, luftfrei, verglichen. Zur Messung dienten zwei verschieden starke Elektroden, die in Jenaer Geräteglas eingeschmolzen waren und mehrfach gekürzt wurden, um die Längenabhängigkeit zu zeigen. Werden die Werte in die Gl. (9) eingesetzt (Werte im CGS-System), so erhält man für v eine recht geringe Streuung, was die Gültigkeit von (9) erhärtet.

Tabelle 1.

d cm	i Amp.	l cm	v cm/sec
a			
0,082	$8,86 \cdot 10^{-5}$	1,02	0,122
	$8,30 \cdot 10^{-5}$	0,88	0,125
	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,65	0,120
	$5,08 \cdot 10^{-5}$	0,35	0,119
b			
0,05	$5,55 \cdot 10^{-5}$	1,10	0,120
	$4,82 \cdot 10^{-5}$	0,85	0,119
	$3,24 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,113
	$3,06 \cdot 10^{-5}$	0,35	0,115

Das Ausmessen der Elektrodenlänge bereitet Schwierigkeiten, wurde aber hier so umgangen, daß nur jeweils die größte Länge direkt vermessen und die anderen Längen durch Wägung der ab-geschnittenen Stücke indirekt bestimmt wurden.

Da die Diffusionskonstante von J⁻ nicht bekannt ist, wurde sie nach

$$D = \frac{v \cdot R \cdot T}{v \cdot F}$$

aus dem Grenzwert der Ionenbeweglichkeit für sehr kleine Konzentrationen bei 25° C = $7,98 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Volt} \cdot \text{sec}}$ (J. Lange²⁶) zu $1,99 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec errechnet.

Der Mittelwert der Geschwindigkeit ist für beide Drahtstärken nicht viel verschieden, jedoch nicht genau gleich; dies ist wohl darauf zurück-

²⁶ J. Lange, Einführung in die Physikalische Chemie, S. 147, Tabelle 20. Wien: Springer-Verlag (1942).

zuführen, daß der Abstand der Elektrode von der Rotationsachse und die sonstigen Strömungsverhältnisse bei zwei Einschmelzungen nur schwer genügend gleich getroffen werden, wenn hierfür auch große Sorgfalt aufgewendet wurde.

Einen qualitativen Einblick in die Strömungsverhältnisse gewährt folgender Versuch: Eine formgleiche Elektrode aus Silberdraht (in Bleiglas eingeschmolzen) löst sich beim Umlauf in 20%iger HNO_3 rasch auf. Hierbei erfolgt der Angriff jedoch nicht gleichmäßig, sondern es entsteht die in Abb. 6 gezeigte Form. Da es sich hier wohl ebenso um einen strömungsverzerrten Diffusionsvorgang handelt, wird die Abhängigkeit des Angriffes nach \sqrt{t} deutlich (abgesehen von dem zu erwartenden Randwirbel, der aber durch die Form glastechnisch bedingt und kaum zu vermeiden ist).

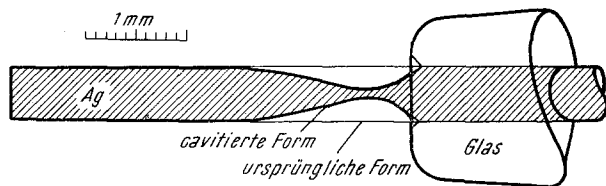


Abb. 6. Form einer Silberelektrode nach kurzer Laufzeit in Salpetersäure.

Als besonderer Vorteil der Elektrodenform kann der Umstand angesehen werden, daß zwei Elektrodenanordnungen, z. B. für Differentialpolarographie, wegen der Abhängigkeit des Stromes von $\sqrt{v \cdot l}$ leichter als bei etwaiger linearer Abhängigkeit abgestimmt werden können. Eine weitere, einfache Rechnung ergibt, daß die Geschwindigkeit v wahrscheinlich nicht nur einen Parameter, sondern eine reale Geschwindigkeit darstellt, Beispiel an Wert 3 der Tabelle 1 b.

Die Dicke der Diffusionsschicht im Mittel, die man durch Wiedereinsetzen von v in (8) mit

$$\delta = \sqrt{\frac{D \cdot \pi \cdot l}{4v}} \quad (10)$$

erhält (aber in Näherung auch direkt durch das über die Elektrodenoberfläche verteilte, durch die Diffusion ausgeschöpfte Lösungsvolumen erhalten kann), liegt bei $7,36 \cdot 10^{-3}$ cm. Bei einem linearen Geschwindigkeitsanstieg von der Elektrodenoberfläche weg ist laut Anfangsvereinfachung die dazugehörige Geschwindigkeit eine mittlere Geschwindigkeit, die nach

$$\bar{v} = \frac{1}{v} \int_0^v v \cdot dv = \frac{v}{2}$$

beträgt, wogegen im Abstand der Diffusionsschicht bereits die doppelte Geschwindigkeit herrschen sollte (hier 0,232 cm/sec). Errechnet man daraus mit linearem Geschwindigkeitsanstieg jene der „weiteren Elektrodenumgebung“ (S. 1186) in 2 mm Abstand, so erhält man 6,3 cm/sec, was mit dem fehlerbehafteten direkten Meßwert genügend gut übereinstimmt (~ 5 cm). Da die Diffusionsschichten, wie sie sich an einer Hg-Elektrode einstellen und von *Antweiler* gemessen wurden²⁷, bei 2 bis $15 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke liegen, erscheint obiger Wert bestätigt.

²⁷ *H. J. Antweiler*, Z. Elektrochem. 44, 719, 831, 663 (1938).