

sulfatlösung<sup>1)</sup> beobachtete. Das natürliche Vergleichspräparat zeigte hierbei denselben RF-Wert (0,67).

Messung der Radioaktivität. 1. 0,227 mg Radio-C-Curarin-I-chlorid A wurden in 0,495 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und davon je 20  $\mu$  nach dem Auftragen auf eine Aluminiumplatte direkt unter einer dünnwandigen Mica-Endfenster *Geiger-Müller*-Röhre gezählt.

Platte 1:  $5780 \pm 20$  i.p.m.; Platte 2:  $5974 \pm 20$  i.p.m.; Platte 3:  $5937 \pm 20$  i.p.m.  
Spezifische Aktivität =  $6,43 \cdot 10^5$  i.p.m.

2. Je 20  $\mu$  einer Lösung von 0,220 mg A in 0,458 cm<sup>3</sup> Wasser wurden wie vorher gemessen:

Platte 5:  $6015 \pm 20$  i.p.m.; Platte 6:  $6226 \pm 20$  i.p.m.; Platte 7:  $6147 \pm 20$  i.p.m.  
Spezifische Aktivität =  $6,38 \cdot 10^5$  i.p.m.

Im Durchschnitt =  $6,40 \cdot 10^5$  i.p.m./mg, was bei der verwendeten Zählanordnung einer Aktivität von  $2,81 \mu\text{c}/\text{mg}$  für Präparat A entspricht. Die auf Grund der angegebenen Aktivität des verwendeten Methyljodids C-14 berechnete Aktivität beträgt für das Präparat A  $\sim 2,97 \mu\text{c}/\text{mg}$ .

3. Je 20  $\mu$  einer Lösung von 0,486 mg Radio-C-Curarin-chlorid B in 0,321 cm<sup>3</sup> Wasser wurden wie vorher gemessen:

Platte 8:  $2,758 \pm 14$  i.p.m.; Platte 9:  $2,732 \pm 14$  i.p.m.; Platte 10:  $2,721 \pm 14$  i.p.m.  
Spezifische Aktivität =  $9,03 \cdot 10^4$  i.p.m./mg, was  $0,40 \mu\text{c}/\text{mg}$  entspricht.

### Zusammenfassung.

Es wird die Synthese des an der Methylgruppe am N(b)-Atom mit radioaktivem Kohlenstoff markierten C-Curarin-I-chlorids beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität,  
und Pharmakologisches Institut der Universität

## 248. Zur Kinetik der Natriumamalgamzersetzung II

von G. Trümpler und K. Gut.

(15. VIII. 51.)

In einer früheren Mitteilung zum gleichen Gegenstande<sup>2)</sup> konnten wir zeigen, dass bei kathodischer Belastung einer Quecksilber-elektrode im Gebiet von Stromdichten bis ca. 25 mA/cm<sup>2</sup>, im alkalischen Bereich um pH = 9 die neben der Natriumabscheidung verlaufende Wasserstoffentwicklung unabhängig ist von der Belastung und, abgesehen von Einflüssen wie Temperatur, pH, Rührgeschwindigkeit u.a., nur abhängig ist von der Konzentration des Natriums, und wir konnten darauf hinweisen, dass sich für unsere Messungen diese Abhängigkeit durch den Ansatz von *Hammet & Lorch*<sup>3)</sup> darstellen lasse, sofern im Ausdrucke des Natriumpotentials die Natriumaktivität statt der Natriumkonzentration eingeführt wird.

<sup>1)</sup> Vgl. Helv. **33**, 512 (1950).

<sup>2)</sup> G. Trümpler & K. Gut, Helv. **33**, 1922 (1950).

<sup>3)</sup> Hammet & Lorch, Am. Soc. **54**, 2128 (1932).

Ausser einer zahlenmässigen Belegung dieses Zusammenhanges werden in der vorliegenden Arbeit ergänzende experimentelle Angaben über die Messung der Kathodenpotentiale an der Amalgam-elektrode, über die Konstanten der *Tafel'schen* Gleichung für die Wasserstoffentwicklung, besonders auch im Gebiet katalytisch erhöhter Wasserstoffabscheidung, ferner über den pH Einfluss und den Rühreinfluss gebracht<sup>1).</sup>

### 1. Kathodenpotentiale.

Nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Weise wurde jeweils eine Probe Quecksilber während einiger Stunden auf amalgamiert und die verschiedenen Potentiale (direktes Potential unter Belastung, Potential nach Abstellen des Stromes und Potential nach *Hickling*) verfolgt. Die gemessenen Werte wurden nach der Methode von *Hammet & Lorch* mit der Wasserstoffentwicklung in Beziehung gebracht.

In Figur 1 ist die Abhängigkeit des Potentials von der Stellung des Agarhebers als Funktion des Abstandes des Agarhebers von der Kathode dargestellt. Die Messungen wurden so ausgeführt, dass zu Beginn der Agarheber 2 mm über der Kathode angebracht wurde, und sodann die Potentiale 2 mm, 1 mm, 0, -1 mm, -2 mm, immer auf die Amalgamoberfläche bezogen, gemessen wurden. Danach wurde der Strom 30 Sek. unterbrochen und die Potentiale bei den verschiedenen Stellungen des Agarhebers wieder gemessen.

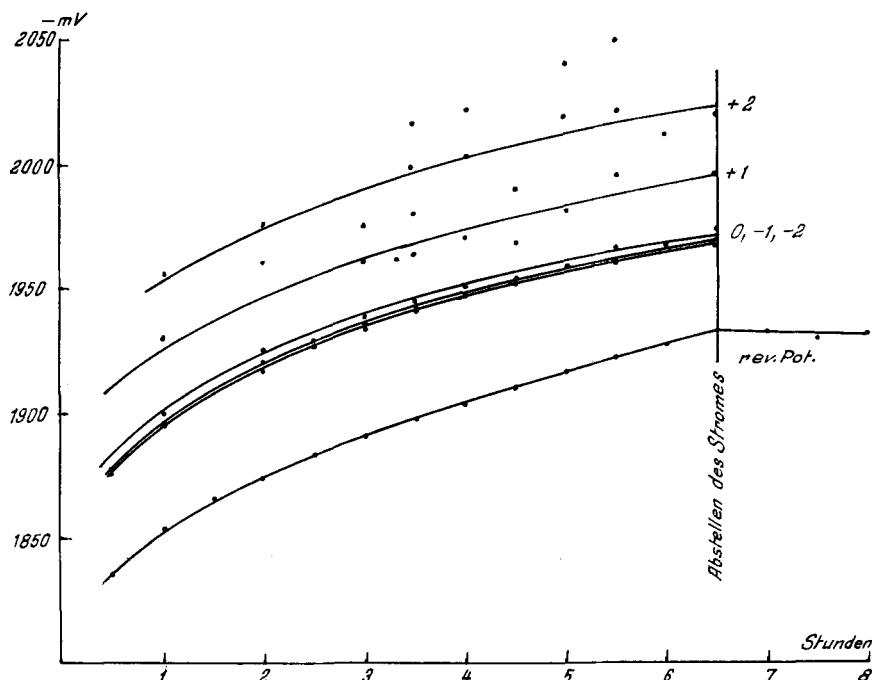


Fig. 1.

Abhängigkeit des Potentials von der Stellung des Agarhebers.

Vers. Bedingungen: Elektrodenoberfläche  $10,8 \text{ cm}^2$ ; Belastung  $9,22 \text{ mA/cm}^2$ ; Elektrolyt 0,15-n. Borax, 0,35-n. Natriumsulfat;  $t = 25^\circ\text{C}$ ; Tourenzahl 300 t/Min.; pH = 9,2.

<sup>1)</sup> Zur Hauptsache sind die folgenden Angaben der Dissertation des einen von uns entnommenen (*K. Gut*, Diss. ETH.).

Aus der Figur 1 geht hervor, dass, solange sich die Heberspitze im Elektrolyt befand, sich das Potential entsprechend dem *Ohm'schen Gesetz* mit dem Abstand ändert, bis die Heberspitze die Kathodenoberfläche berührt. Dieser Punkt wurde als 0-Stellung bezeichnet. Bei weiterem Eintauchen in die Amalgamoberfläche änderte sich das Potential nicht mehr merklich. Nach dem Ausschalten des Stromes wurde für alle Stellungen das gleiche reversible Potential gemessen, das je nach Belastung noch einige 10 mV unter dem Potential der Stellung 0 bei Belastung liegt. Auf Grund dieser Ergebnisse stellte sich die Frage nach der Ursache der Potentialdifferenz zwischen der belasteten und der unbelasteten Elektrode. Die Resultate der Potentialmessung nach *Hickling*<sup>1)</sup> gestatteten diese Frage zu beantworten. Um die Potentiale nach *Hickling* zu bestimmen, wurde die Zelle mittels des Unterbrechers mit rechteckförmigem Gleichstrom belastet und am Oszillographen die Spannungs-Zeit-Diagramme verfolgt. Dabei erwies es sich, dass die Oszillogramme ideale Rechtecke darstellten, d. h. beim Ausschalten des Stromes fiel die Spannung der Kathode innerhalb weniger als  $\frac{1}{100\,000}$  Sek. auf den Wert des reversiblen Amalgampotentials zurück. Der Anstieg beim Einschalten erfolgte ebenso rasch. Dies beweist ein Vorhandensein von *Ohm'schem Widerstand*<sup>2)</sup>. Zur Kontrolle wurde die Zelle durch einen rein *Ohm'schen Widerstand* ersetzt. Die Oszillogramme waren miteinander identisch, mit dem Unterschied, dass bei einem *Ohm'schen Widerstand* das Potential auf den Wert 0, das Potential an der Amalgam-elektrode nur auf das reversible Amalgampotential herunterfiel. Die Grösse des aus den Oszillogrammen ermittelten Potentialabfalls entsprach innerhalb der Ablesegenauigkeit von ca. 3 mV der Differenz zwischen direktem und reversiblem Potential.

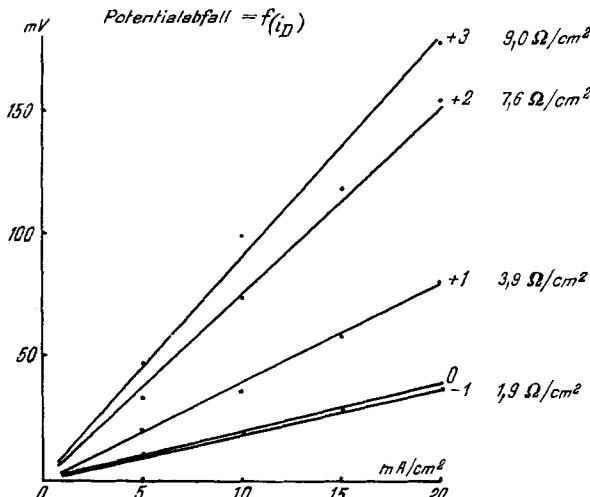


Fig. 2.

Eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein von *Ohm'schem Widerstand* ergab sich durch Aufnahme des Spannungsabfalls nach *Hickling* als Funktion der Stromdichte und der Heberstellung. In 9 Versuchen wurde übereinstimmend gefunden, dass diese Kurven für eine bestimmte Heberstellung Gerade sind, somit ein *Ohm'scher Widerstand* vorliegen muss. An Hand dieser Kurven sieht man gut, wie der Elektrolytwiderstand mit sich näherner Sonder spitze abnimmt ( $3,2 \Omega/\text{cm}^2 \cdot \text{mm}$ ). Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, dass ein *Ohm'scher Widerstand* auch dann noch gemessen wird, wenn die Heberspitze in die Kathodenoberfläche eintaucht. (Stellung 0, -1, -2). Die Grösse des Potentialabfalls bei der Stellung 0 war von Versuch zu Versuch Schwankungen unterwor-

<sup>1)</sup> *Hickling*, Trans. Faraday Soc. **33**, 1540 (1937).

<sup>2)</sup> Genauer: Übergangswiderstand mit *Ohm'scher Charakteristik*.

fen, die wahrscheinlich von den jeweiligen Zuständen der Spitzen der Agarheber herrührten. Trotzdem erscheint es von besonderer Wichtigkeit, dass das *Ohm'sche* Gesetz bei jedem einzelnen Versuch als erfüllt gefunden werden konnte.

Zusammenfassend kann der Schluss gezogen werden, dass an der Elektrodoberfläche auch bei kathodischer Belastung das reversible Potential Natriumamalgam/Elektrolyt herrscht. Die Potentialdifferenz, die mit der direkten Methode zwischen dem belasteten und dem unbelasteten Zustand gemessen wird, kann nicht auf einen Überspannungseffekt bei der Natriumabscheidung oder Konzentrationspolarisation zurückgeführt werden, sondern wird durch einen *Ohm'schen* Widerstand verursacht. Diese Tatsache könnte möglicherweise eine Stütze der Gashauttheorie sein<sup>1)</sup>.

Im Gebiete wesentlich höherer Stromdichten haben *Stender, Stroganoff & Zivotinsky*<sup>2)</sup> Abschaltungsspannungsdifferenzen gemessen und schliessen im Gegensatz zu der hier vertretenen Auffassung auf einen Überspannungseffekt.

## 2. *Tafel'sche* Gleichung, Potentiale und Wasserstoffentwicklung.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde auf den von *Hammet & Lorch*<sup>3)</sup> erwähnten Zusammenhang hingewiesen. Dabei sind diese Autoren von der Überlegung ausgegangen, dass dem sich entwickelnden Wasserstoff ein Strom zugeordnet werden kann, und dass dieser nach der *Tafel'schen* Gleichung mit dem herrschenden Potential in Beziehung gebracht werden kann:

$$E = a + b \log i_D,$$

wobei E das Amalgampotential relativ zum Potential einer Wasserstoffelektrode des betreffenden pH bedeutet und gleich ist der Wasserstoffüberspannung  $\eta$ , die ihrerseits nach *Tafel* formuliert ist. Wenn der gemessenen Wasserstoffentwicklung der äquivalente Strom  $i$  zugeordnet wird und der *Tafel'sche* Zusammenhang gültig ist, muss die Kurve  $\eta = f(\log i)$  eine Gerade sein. Die Neigung dieser Geraden gibt die Konstante  $b$ , der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die Konstante  $a$ .

Figur 3 gibt ein Messungs- und Darstellungsbeispiel.

Die graphisch ermittelten Konstanten sind hier:  $a = -1,748$  V,  $b = 0,121$  V.

Wie bereits in der früheren Mitteilung erwähnt, gelingt es, die Wasserstoffentwicklung weitgehend zu reduzieren durch Fernhaltung katalytisch wirksamer Stoffe aus dem System. Es lässt sich ein Grenzwert erreichen, der der unkatalysierten Zersetzung entsprechen dürfte.

<sup>1)</sup> Vgl. z.B. *Newbery*, Trans. Faraday Soc. **43**, 136 (1947).

<sup>2)</sup> *Stender, Stroganoff & Zivotinsky*, Trans. El. Chem. Soc. **68**, 121 (1935).

<sup>3)</sup> Loc. cit.

Der  $\eta$ :  $\log i_D$ -Zusammenhang ( $\eta$  = Wasserstoffüberspannung) entspricht der Tafel'schen Gleichung mit  $b = 0,118$  V und  $a = -1,748$  V bis  $-1,749$  V für die verschiedenen Amalgamkonzentrationen. Das kinetische Zeitgesetz der Zersetzungreaktion lässt sich nach dem Potentialansatz von Hammet & Lorch in folgender Form gewinnen:

Der sekundlichen Wasserstoffentwicklung pro  $\text{cm}^2$  Kathodenfläche entspricht der Strom

$$i_{D(\text{H}_2)} = N_2^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-2,53 + 7,80 N_2 + 3,76 N_2^2} \quad (\text{für pH} = 9,2)$$

$N_2$  = Molenbruch des Na (vgl. Diss. K. Gut, S. 76).

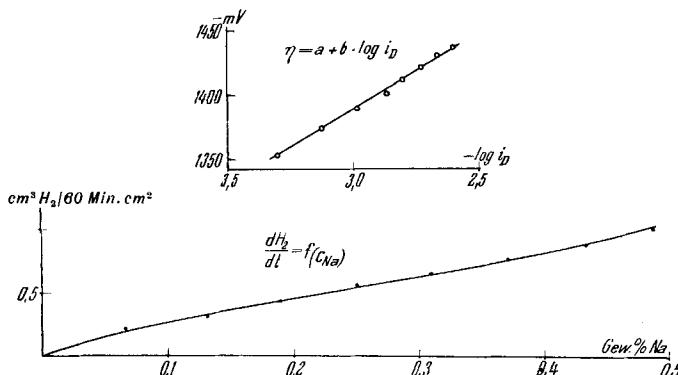


Fig. 3.

Versuchsbedingungen: pH 8,6; Belastung 20 mA/cm<sup>2</sup>; Tourenzahl 300 t/Min.

Für kleine  $N_2$  ergibt diese Gleichung das Quadratwurzelgesetz für die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Natriumkonzentration, wie es bereits von mehreren Autoren<sup>1)</sup> festgestellt wurde. Bei höheren Natriumkonzentrationen überlagert sich dem Quadratwurzelausdruck ein Exponentialausdruck.

Tabelle 1 zeigt für eine Reihe von Amalgamen verschiedenen Natriumgehaltes die gemessenen und nach obiger Gleichung berechneten  $i_{D(\text{H}_2)}$ -Werte (in  $\text{cm}^3 \text{H}_2/60 \text{ Min. cm}^2$ ).

**Tabelle 1.**  
(Vgl. dazu auch Fig. 6, Kurve pH = 9,2.)

Gew. % Na	$i_{D(\text{H}_2)}$ ber. in $\text{cm}^3 \text{H}_2/60 \text{ Min. cm}^2$	$i_{D(\text{H}_2)}$ gef. in $\text{cm}^3 \text{H}_2/60 \text{ Min. cm}^2$
0,05	0,86	0,86
0,10	1,31	1,21
0,15	1,75	1,61
0,20	2,25	2,13
0,30	3,11	3,15
0,40	4,15	4,25
0,40	5,38	5,52

Die Übereinstimmung ist recht befriedigend.

<sup>1)</sup> Zuerst von I. Brönsted & N. Kane, Am. Soc. 53, 3624 (1931).

Es ist aber von besonderem Interesse auch festzustellen, wie weit sich die durch katalysierende Stoffe erhöhte Wasserstoffabscheidung durch die *Tafel'sche* Beziehung darstellen lässt, d.h. wie weitgehend in diesem Falle die *Tafel'schen* Kurven durch Gerade wiedergegeben oder approximiert werden können.

In Figur 4 sind Versuche dargestellt, die bei sonst gleichen Versuchsumständen sich in apparativer Beziehung gerade hinsichtlich von Verunreinigungsquellen unterscheiden.

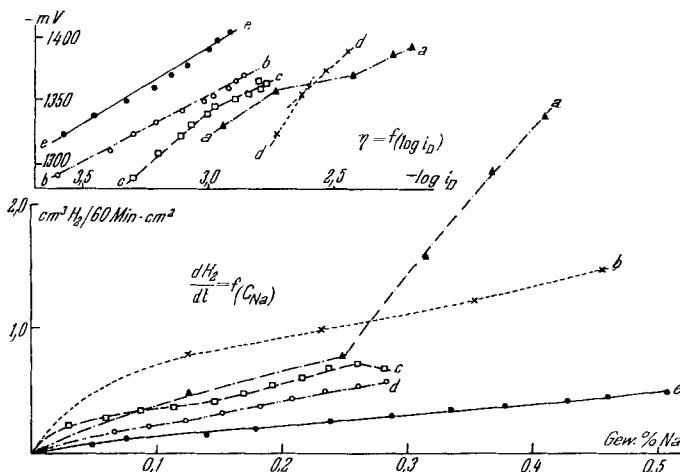


Fig. 4.

Versuchsbedingungen: a, b, c Bleisuperoxydananoden, Tondiaphragma (stark eisenhaltig); d Platinelektrode, Kunstdarmdiaphragma; e Graphitanoden, Kunstdarmdiaphragma. Unter Annahme eines konstanten theoretischen b-Wertes<sup>1)</sup> von 0,118 ergeben sich für die einzelnen Versuche folgende a-Werte: a) 1653—1675 V, b) 1630—1674 V, c) 1678—1696 V, d) 1709—1714 V, e) 1747 V.

Die Verminderung der Wasserstoffentwicklung wirkt sich in der *Tafel'schen* Darstellung in der Weise aus, dass mit Verbesserung der Versuchsbedingungen aus einem unregelmässigen, nur stückweise geraden Linienzug eine einzige Gerade entsteht; gleichzeitig steigen die a-Werte dem absoluten Betrage nach, um bei —1748 bis —1749 V zu einem Grenzwert zu konvergieren.

Bei einer Anzahl von Experimenten wurde die Beobachtung gemacht, dass bei einer Reihe von aufeinanderfolgenden Versuchen unter den genau gleichen Versuchsbedingungen (Fig. 4, e) die Wasserstoffentwicklung von Versuch zu Versuch abnahm, um schliesslich den Grenzwert der Figur 4 e zu erreichen (Selbstreinigung des Systems)<sup>2)</sup>. Dieses Resultat lässt den Schluss zu, dass am Anfang einer solchen Versuchreihe durch das Auseinandernehmen und Reinigen der Apparatur Verunreinigungen in die Zelle gebracht wurden, die dann erst im Verlauf der fortgesetzten Experimente aufgebraucht wurden. In dem Masse wie sie aufgebraucht wurden, hörte ihre katalytische Wirkung auf die Zersetzung auf.

<sup>1)</sup> Als theoretischer b-Wert der *Tafel'schen* Gleichung wird 0,118 V angenommen, entsprechend dem Zusammenhang  $b = 2,303 RT/\alpha F$  mit  $\alpha = 0,5$  gemäss den Überspannungstheorien verschiedener Autoren (vgl. dazu z. B. Bockris, Chem. Rev. **43**, 525 (1948)).

<sup>2)</sup> Analoge Beobachtungen: Fletcher & Kilpatrick, J. Phys. Chem. **42**, 117 (1938).

Bei einer weiteren Gruppe von Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Wasserstoffentwicklung die gewohnte Grösse hatte. Plötzlich konnte diese innerhalb 1—2 Stunden ansteigen und nachher erhöhte, aber durchaus regelmässige Werte liefern, d. h. die neuen Zersetzungsgeschwindigkeiten standen zur Grenzgeschwindigkeit in einem konstanten Verhältnis. Für einen solchen Versuch ergibt die *Tafel'sche* Darstellung 2 parallele Gerade mit dem theoretischen b-Wert.

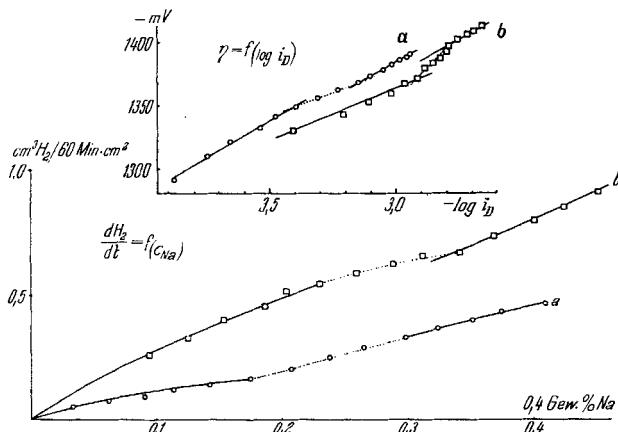


Fig. 5.

Versuch a). Während 3 Versuchsstunden lässt sich die *Tafel'sche* Gleichung durch den Ausdruck  $\eta = -1,747 - 0,119 \log i_D$  fassen. Darauf tritt eine Vergrösserung der Wasserstoffentwicklung auf, dabei sinkt der b-Wert auf ca. 0,075. Nach weiteren 2 Stunden folgt die Wasserstoffentwicklung wieder dem *Tafel'schen* Gesetz, allerdings ist der a-Wert auf -1,740 V gesunken.

Versuch b). Hier liegt ein Fall von Selbstreinigung vor. Am Anfang des Versuchs war die Wasserstoffentwicklung zu gross, was sich in einem niedrigen a-Wert von -1,722 V äussert. Im Mittelteil des Versuches traten dann niedrigere Zersetzungsgeschwindigkeiten auf und gegen Ende konnte die *Tafel'sche* Gerade mit annähernd theoretischem b-Wert und einem a-Wert von -1,729 gefunden werden.

Besonders wichtig erscheint der Umstand, dass bei den beschriebenen Versuchen zwischen steileren und flacheren Stücken der *Tafel'schen* Kurve immer wieder solche mit dem theoretischen, oder doch beinahe theoretischen b-Wert auftreten. Dies führt zu der Folgerung, dass im Verlauf eines Versuches, also bei steigender Amalgamkonzentration, die scheinbaren Unregelmässigkeiten nicht dem b-Wert, sondern einer Veränderung des a-Wertes zuzuschreiben sind. Für diese Überlegung spricht der Umstand, dass sich die b-Werte mit der Amalgamkonzentration nicht stetig ändern, d.h. ständig kleiner oder ständig grösser werden, sondern unregelmässigen Schwankungen unterworfen sind.

Bei den angeführten Versuchen schwankt der a-Wert, der um -1,7 V liegt, um einige mV, d. h. um einige Promille des Gesamtwertes. Mit dieser kleinen Korrektur können die *Tafel'schen* Kurven mit dem

theoretischen b-Wert dargestellt werden, während die analoge Anpassung auf der b-Seite viel grössere Änderungen verlangen würde.

Diese Feststellungen und Überlegungen lassen den Schluss zu, dass die Wasserstoffentwicklung an Natriumamalgam allgemein durch den Ansatz von *Hammet & Lorch* dargestellt werden kann. Die gefundenen Unregelmässigkeiten sind wohl alle auf katalytisch wirkende Verunreinigungen und deren mengenmässige Veränderung zurückzuführen.

### 3. Die Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung vom pH.

In der theoretischen Ableitung der Wasserstoffentwicklung ist der pH-Einfluss berücksichtigt, nämlich in der Form:

$$\log i_D = \frac{E_{Na}^0}{0,059} + \log a_{Na^+} - \log a_{Na} - pH ;$$

wenn  $\alpha$  wie bisher zu 0,5 angenommen wird, ergibt sich

$$\log i_D = \frac{E_{Na}^0}{0,118} + 0,5 \log a_{Na^+} - 0,5 \log a_{Na} - \frac{pH}{2}$$

oder

$$\frac{dH^2}{dt} = f_{(cNa)} \cdot 10^{-pH/2}$$

d. h. mit sinkendem pH nimmt die Wasserstoffentwicklung exponentiell zu, und zwar um  $\sqrt{10} = 3,16$  mal pro 1 pH-Einheit.

Die experimentelle Prüfung dieser Abhängigkeit wurde an Versuchen mit pH 9,2; 8,9; 8,6; 8,3 durchgeführt. In Figur 6 sind diese Resultate dargestellt. Die Werte beim pH 9,2 sind Mittel aus 6, beim pH 8,9 aus 5, beim pH 8,6 aus 2 und beim pH 8,3 aus einem Versuch.

Versuche im pH-Gebiet unter 8,6 waren schwierig durchzuführen, weil die Kapazität des Boraxpuffers in diesem Gebiet nicht mehr zuverlässige Pufferung gestattet und die Wasserstoffentwicklung relativ gross ist, so dass viel mehr Alkali in Freiheit gesetzt wird, als bei den Versuchen im pH-Gebiet 9.

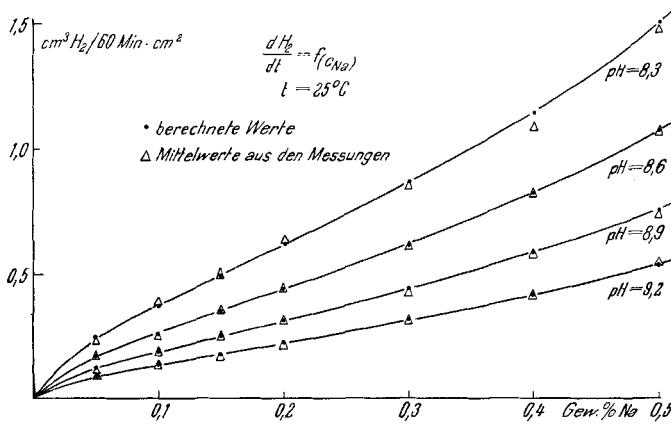


Fig. 6.

In Figur 6 stellen die ausgezogenen Kurven die berechneten Werte, denen der experimentell bestimmte  $a$ -Wert von -1,749 und ein  $\alpha$  von 0,5 zugrunde gelegt wurden, dar. Die eingeziehenen Punkte sind Mittelwerte aus den Messungen. Man sieht, dass die Übereinstimmung der pH-Abhängigkeit zwischen den gefundenen und den berechneten Werten befriedigend ist.

#### 4. Rührabhängigkeit<sup>1)</sup>.

Der Rührer bewegt in unseren Versuchen sowohl Elektrolyt als auch Amalgam.

Die Rührstärke wird in der nachfolgenden Tabelle mit  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_4$ ,  $T_8$  charakterisiert. Diesen Bezeichnungen entsprechen die Tourenzahlen der Kolumne 2.

Die Messungen der Wasserstoffentwicklung ergeben bis  $T_2$  nur eine Steigerung von wenigen Prozenten gegenüber dem ungerührten Versuch, bis  $T_4$  wächst jedoch die Wasserstoffentwicklung um 10—20% und bis  $T_8$  um 50—100%.

Ein deutlicher Gang dieser Zersetzungszunahme mit der Natriumkonzentration ist nicht erkennbar.

Fast die ganze Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit kann bis mindestens  $T_4$  durch die Zunahme der Amalgamoberfläche infolge der Rührung erklärt werden. Durch Überspannungsmessung an Quecksilber in der gleichen Apparatur ist es möglich, angehährt die durch die Rührung bewirkte Oberflächenvergrösserung  $F_x/F_0 = f_x$  zu ermitteln (Kolumne 3 der Tab. 2).

Tabelle 2.

Bezeichnung der Rührintensität $T_x$	Tourenzahl des Rührers pro Min.	Reduktionsfaktor $f_x = F_x/F_0$
$T_0$	0	1
$T_1$	$78 \pm 1$	1,07
$T_2$	$165 \pm 2$	1,15
$T_4$	$344 \pm 4$	1,35
$T_8$	$718 \pm 4$	1,95

Mit Benützung des Oberflächenreduktionsfaktors  $f_x$  erhält man bei den meisten Versuchen Rührunabhängigkeit bis über  $T_4$  hinaus.

Bei  $T_8$  ist bereits eigentliche Durchmischung von Amalgam und Elektrolyt zu beobachten. Die wirkliche Berührungsfläche ist sicher wesentlich grösser als die durch Überspannungsmessung ermittelbare Oberfläche.

Die Messungen über Rührabhängigkeit zeigen somit, jedenfalls sofern die Rührung in mässigen Grenzen bleibt, keine oder nur geringe Vergrösserung der Wasserstoffentwicklung mit der Rührstärke. Die Grösse der Wasserstoffentwicklung ist somit nicht durch einen Diffusionsvorgang begrenzt, sondern durch eine gehemmte chemische bzw. elektrochemische Reaktion, offenbar auch dieselbe, die der Überspannung zugrunde liegt. Darin ist eine weitere Stütze für den Hammett & Lorch'schen Potentialansatz zu sehen.

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit von Heinz Bichsel (unveröffentlicht).

### Zusammenfassung.

1. An einer Natriumamalgamelektrode herrscht bei kathodischer Belastung mit nicht wesentlich über  $25 \text{ mA/cm}^2$  liegenden Stromdichten, unter gleichzeitiger Natrium- und Wasserstoffabscheidung, das reversible Natriumamalgampotential. Dass dieses mit den gewöhnlichen Methoden der Potentialmessung nicht bestimmt werden kann, ist sehr wahrscheinlich einem Oberflächenwiderstand zuzuschreiben.

2. Die Anwendbarkeit der *Tafel'schen* Gleichung konnte bestätigt werden. Bei Annahme des theoretischen Wertes  $0,118\text{V}$  für die b-Konstante können die  $\eta: \log i_D$ -Kurven mit dem einheitlichen Wert der a-Konstante von  $-1,748$  bis  $-1,749\text{V}$  dargestellt werden.

3. Bei katalytisch beschleunigter Zersetzung kann der *Tafel'sche* Zusammenhang bei festbleibendem b-Wert durch geeignete Änderung der a-Konstante aufrechterhalten bleiben.

4. Die Wasserstoffentwicklung steigt bei fallendem pH exponentiell an.

5. Solange Elektrolyt und Amalgam noch deutlich getrennte Schichten bilden und die Oberflächenvergrösserung infolge der Rührung berücksichtigt wird, ergeben die Versuche die Abwesenheit eines merklichen Röhreinflusses auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

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

---

### 249. Über Steroide.

106. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Zur Totalsynthese der Steroide

von J. R. Billeter und K. Miescher.

(15. VIII. 51.)

Kürzlich berichteten *Robinson* und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup> in einer vorläufigen Mitteilung über die Totalsynthese des  $3\beta$ -Androsteronacetats (VI), wie auch des  $3\alpha$ -Androsterons und des Testosterons. Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete das gesättigte tricyclische Diketon II mit *eis*-Verknüpfung der Ringe A und B und richtiger, „natürlicher“ Konfiguration der fünf asymmetrischen Kohlenstoffatome.

<sup>1)</sup> 105. Mitteilung, *Helv.* **34**, 1790 (1951).

<sup>2)</sup> *M. E. Cardwell, J. W. Cornforth, S. R. Duff, H. Holtermann & R. Robinson, Chem. & Ind.* **1951**, 389.