

Destillation des L-(+)-Dialdehyd-hydrats aus Anhydro-L-tagatose-triazol III bei 140–150° im Hochvakuum verlief unter Wasserabspaltung.

3,504 mg Subst. gaben 7,507 mg CO₂ und 1,397 mg H₂O

2,907 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N₂ (22°; 718 mm)

C₁₂H₁₁O₃N₃ Ber. C 58,77 H 4,52 N 17,14%

Gef. „ 58,47 „ 4,46 „ 17,30%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von Hrn. A. Hübscher auf einem Baird-Spektrographen aufgenommen. Bei der Interpretation der Spektren war uns Hr. Prof. Hs. H. Günthard behilflich.

Zusammenfassung.

Vier 3,6-Anhydro-hexose-phenylosotriazole, die aus *Diels*'schen Anhydro-hexose-phenylosazonen zugänglich sind, wurden mit Perjodsäure oxydiert. Als Oxydationsprodukte wurden optisch aktive Dialdehyd-hydrate in antipoden Formen und in kristallisiertem Zustand isoliert. Die Dialdehyd-hydrate, deren Konstitution durch Derivate und Abbauprodukte gesichert wurde, ermöglichten auf einfachstem Wege eine konfigurative Verknüpfung des asymmetrischen C-Atoms 3 der 3,6-Anhydro-triazole und bestätigten unsere früheren Konfigurationsbestimmungen. Acetylierung der Dialdehyd-hydrate führte unter Aufhebung der Asymmetrie ohne Verlust von C-Atomen zu einem für sämtliche 3,6-Anhydro-hexose-phenyloso-triazole gemeinsamen Monoacetyl-Derivat, für welches eine Acetoxy-1,4-dioxen-Struktur weitgehend bewiesen wurde.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

70. Zur Kenntnis der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse: Interferometrische Untersuchungen der Diffusionsschicht I

von N. Ibl, Y. Barrada und G. Trümpler.

(25. I. 54.)

A. Einleitung.

In der heterogenen Kinetik spielen die Transportvorgänge eine wichtige Rolle, da sie vielfach die Geschwindigkeit des Stoffaustauschs zwischen den Phasen bestimmen¹⁾. Dies gilt auch für den speziellen Fall der Elektrodenkinetik. Bei gegebener Stromdichte bestimmen in der Regel die Transportvorgänge die Konzentration der reagierenden Ionen in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Diese Konzentration ist ihrerseits in verschiedener Hinsicht eine für den Ablauf des Elektroden-

¹⁾ Vgl. z. B. die zusammenfassende Darstellung von *Bircumshaw & Riddiford* (Quart. Rev. (London) 6, 157 (1952)).

vorgangs wichtige Grösse. Sie bedingt z. B. die sog. Konzentrationspolarisation. Die Zusammensetzung des Kathodenfilms hat u. a. vielfach einen entscheidenden Einfluss auf die Art, resp. die Eigenschaften des Kathodenniederschlags, was z. B. für die Galvanotechnik von Bedeutung ist. Sie spielt auch eine massgebende Rolle bei der elektrolitischen Abscheidung von Metallpulvern¹⁾.

Die Vorgänge des Stofftransports spielen sich in der Regel in einer dünnen Schicht in der Nähe der Elektrode ab, die man als Diffusionsschicht bezeichnet. In der vorliegenden und den folgenden Mitteilungen wird über interferometrische Untersuchungen dieser Diffusionsschicht in ungerührten Bädern berichtet.

Bei der Elektrolyse entstehen in der Nähe der Elektroden Konzentrationsveränderungen. Infolgedessen sind dann die horizontalen Ebenen im allgemeinen (so namentlich bei senkrechten Elektroden) nicht mehr Flächen gleicher Konzentration. Nach einem bekannten Satz der Hydrodynamik kann unter diesen Umständen die Flüssigkeit nicht im Gleichgewicht sein, und es entsteht eine Flüssigkeitsströmung, welche z. B. im Falle senkrechter Elektroden vorwiegend in vertikaler Richtung vor sich geht. Wäre diese natürliche Konvektion nicht vorhanden, so müsste, wie die theoretische Behandlung des Problems zeigt, die Stromstärke bei konstanter Badspannung dauernd absinken²⁾. Wenn man durch geeignete experimentelle Massnahmen dafür sorgt, dass keine Flüssigkeitsbewegungen vorkommen können, so stellt man tatsächlich fest, dass die Stromstärke umgekehrt proportional der Wurzel der Zeit abnimmt³⁾ und nach einiger Zeit auf sehr geringe Werte absinkt. Bei der Cu-Abscheidung aus einer 1/10 m.-CuSO₄-Lösung beträgt dann z. B. der Grenzstrom nach etwa 20 Min. weniger als 1 mA/cm². Wenn sich normalerweise stets ziemlich schnell ein stationärer Zustand einstellt und es möglich ist, eine technisch noch brauchbare Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges auch in einem ungerührten Bade auf die Dauer aufrechtzuerhalten, so ist dies auf das Vorhandensein der natürlichen Konvektion zurückzuführen. Auch bei den schwach gerührten Bädern, wie sie in der Technik vielfach verwendet werden, dürfte die Stoffnachlieferung durch natürliche Konvektion eine wichtige Rolle spielen.

Die experimentelle Untersuchung der Diffusionsschichtdicke in ungerührten Bädern erfolgte in der Mehrzahl der bisherigen Arbeiten durch Aufnahme der Strom-Spannungskurven⁴⁾. Aus diesen Kurven,

¹⁾ Vgl. z. B. *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **33**, 1370 (1950); **35**, 363 (1952).

²⁾ Vgl. z. B. *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, *Polarography*, S. 16ff., New York 1946.

³⁾ Vgl. z. B. *M. v. Stackelberg, M. Pilgram & V. Toome*, *Z. El. Ch.* **57**, 342 (1953); *N. Ibl & G. Trümpler*, *Helv.* **33**, 2162 (1950).

⁴⁾ *R. E. Wilson & M. A. Youtz*, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 603 (1923); *S. Glasstone*, *Trans. Electrochem. Soc.* **59**, 277 (1931); *S. Glasstone & G. D. Reynolds*, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 399 (1933); *H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff*, *J. Phys. Chem.* **45**, 1061 (1941).

welche die Grösse des Grenzstroms liefern, kann man in einfacher Weise die Dicke der sog. *Nernst'schen* Diffusionsschicht¹⁾ berechnen. Es ist dies die Dicke, welche die Diffusionsschicht hätte, wenn das Konzentrationsgefälle innerhalb der ganzen Schichtdicke konstant bleiben würde. Eine Messung der wirklichen Diffusionsschichtdicke gestattet die Methode der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven nicht. Sie vermag auch keine Auskunft über die Verhältnisse unterhalb des Grenzstroms zu geben. Interessante unmittelbare Untersuchungen der Diffusionsschicht bei natürlicher Konvektion haben *Read & Graham*²⁾ sowie *Brenner*³⁾ durchgeführt. Bei der Methode von *Read & Graham* wird der Kathodenfilm mittels einer an der Rückseite der Kathode angebrachten Kapillare abgesaugt. Bei der Methode von *Brenner* wird die Lösung plötzlich eingefroren und der Kathodenfilm in zur Elektrode parallele Schichten zerschnitten, welche dann analysiert werden. Es gelingt so, die Zusammensetzung der Grenzschicht unmittelbar durch chemische Analyse zu untersuchen. Infolge der geringen Dicke der Diffusionsschicht (einige Zehntelmillimeter) sind diese Methoden indessen mühsam, und ihre Anwendung dürfte aus verschiedenen Gründen heikel sein. Die in der vorliegenden Arbeit benützte interferometrische Methode liefert in einfacher Weise ein Bild der Dicke der Diffusionsschicht und des Konzentrationsverlaufs innerhalb der letzteren. Ausserdem ist dabei kein Eingriff in den Ablauf der Transportvorgänge notwendig, und die Messungen können unmittelbar während des Elektrolysevorgangs selbst erfolgen.

Die Theorie der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse hat in den letzten Jahren durch die Arbeiten von *Keulegan*⁴⁾, *Wagner*⁵⁾, *Agar*⁶⁾ und *Levich*⁷⁾ wesentliche Fortschritte gemacht. Es wurde dabei vor allem der Fall einer senkrechten Kathode behandelt. Ein Vergleich der Theorie mit dem Experiment erfolgte bis jetzt nur in einigen wenigen Fällen, vor allem deshalb, weil sämtliche weiter oben erwähnten experimentellen Arbeiten vor der Entwicklung der Theorie durchgeführt wurden und eine Nachprüfung der letzteren nur in bescheidenem Umfang gestatten. *Wagner*⁵⁾ hat den Grenzstrom in Abhängigkeit von der Höhe der Kathode untersucht und dabei eine gute Übereinstimmung mit seiner Berechnung festgestellt⁸⁾. *Keulegan*⁴⁾ hat die

¹⁾ Über den Zusammenhang zwischen *Nernst'scher* Diffusionsschicht und *Prandtl'scher* Strömungsgrenzschicht vgl. z.B. *W. Vielstich*, Z. El. Ch. **57**, 646 (1953).

²⁾ *H. J. Read & A. K. Graham*, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 279 (1940); **80**, 329 (1941).

³⁾ *A. Brenner*, Proc. Am. Electroplaters' Soc. **1941**, 28.

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

⁵⁾ *C. Wagner*, Trans. Electrochem. Soc. **95**, 161 (1949).

⁶⁾ *J. N. Agar*, Discuss. Faraday Soc. **1**, 26 (1947).

⁷⁾ *B. Levich*, Acta physicochim. U.R.S.S. **19**, 117 (1944).

⁸⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Vor kurzem haben *Wilke, Eisenberg & Tobias* (Chem. Eng. Progr. **49**, 663 (1953); J. Elektrochem. Soc. **100**, 513 (1953) durch Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven den Grenzstrom an senkrechten Elektroden bei verschiedenen Bedingungen bestimmt und mit der Theorie der natürlichen Konvektion verglichen.

Theorie auf die Messungen *Brenner's* angewendet, bei denen das Gebiet unterhalb des Grenzstroms untersucht wurde. Zum Teil war dabei die Übereinstimmung mit dem Experiment nicht besonders gut, da die aus den Messwerten nach der Theorie berechnete Überföhrungszahl des Ni^{++} 0,64 betrug (gegenüber dem üblichen Wert von 0,40¹⁾).

Die Verhältnisse unterhalb des Grenzstroms sind aus folgendem Grunde von Interesse. Bei der Entwicklung der Theorie konnte man sich stützen auf das analoge Problem der natürlichen Konvektion in der Nähe eines geheizten Körpers, da der Stoffübergang und der Wärmeübergang formal denselben Gesetzmässigkeiten gehorchen²⁾. Beim Problem der senkrechten geheizten Platte geht man bei der Integration der Gleichungen des konvektiven Wärmetransports von der Randbedingung der Gleichheit der Dichten an der Plattenoberfläche aus (die Temperatur der Platte bleibt die gleiche von unten nach oben). Bei der Behandlung des entsprechenden elektrochemischen Problems ist man bis jetzt ebenfalls von der Annahme gleicher Dichten (bzw. gleicher Konzentrationen) längs der Kathodenoberfläche ausgegangen. Die Rechnung ergibt dann, dass die Wärmeübergangszahl im ersten Fall, die Stoffübergangszahl bzw. die Stromdichte im zweiten Fall von der Höhe abhängen muss. Tatsächlich konnte im Fall der senkrechten geheizten Platte experimentell gezeigt werden, dass die lokale Wärmeübergangszahl von oben nach unten zunimmt³⁾. Beim analogen elektrochemischen Problem ist die Bedingung gleicher Dichten längs der Kathode im Falle des Grenzstroms wohl erfüllt, und letzterer ist auch wirklich in den oberen Teilen der Kathode kleiner als unten, wie Messungen *Wagner's*⁴⁾ gezeigt haben. Im Gebiet unterhalb des Grenzstroms herrscht dagegen eine weitgehend gleichmässige⁵⁾ Stromdichteverteilung an der Kathode⁶⁾. Die Arbeitsweise der Elektrode ist hier in bezug auf die Randbedingungen verschieden von derjenigen der geheizten Platte. Die Randbedingung gleicher Konzentrationen führt indessen zu einer einfacheren theoretischen Behandlung des Problems als die Randbedingung gleicher Stromdichten, und es stellt sich die Frage, ob nicht auch unterhalb des Grenzstroms die Annahme gleicher

¹⁾ Letzterer ergibt sich in bekannter Weise aus den Leitfähigkeiten des Ni^{++} - und SO_4^{--} -Ions, wenn man für die letzteren die üblichen Werte 54, bzw. 80 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$ einsetzt (bei 25°).

²⁾ Über die Ähnlichkeit zwischen Stoff- und Wärmeübergang vgl. z.B. *W. Matz*, Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik (1949), S. 117.

³⁾ *E. Schmidt & W. Beckmann*, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. **1**, 391 (1930); *E. Schmidt*, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. **3**, 181 (1932); *W. Nüsselt & W. Jürges*, Z. Ver. dtsh. Ing. **72**, 597 (1928).

⁴⁾ *C. Wagner*, l. c.

⁵⁾ *N. Ibl, W. Rüegg & G. Trümpler*, Helv. **36**, 1624 (1953).

⁶⁾ Insofern die Geometrie der Zelle nicht eine Ungleichmässigkeit der Stromdichteverteilung verursacht.

Dichten eine Approximation liefert, welche für praktische Zwecke ausreichend ist¹⁾. Die interferometrische Untersuchung der Diffusionschicht, welche Messungen bei Stromdichten gestattet, die sich vom Grenzstrom beliebig unterscheiden, dürfte auch geeignet sein, einen Beitrag zur Abklärung dieses Fragenkomplexes zu leisten.

B. Experimenteller Teil.

a) Das Interferometer. Die verwendete interferometrische Anordnung beruht auf dem Prinzip des Interferometers von *Jamin*. Sie ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Die durch die Blende B_1 fallenden Strahlen der monochromatischen Lichtquelle K werden durch die Linse L_1 parallel gemacht. P_1 und P_2 sind zwei planparallele Platten genau gleicher Dicke. Jeder auf P_1 einfallende Strahl wird durch Spiegelung auf

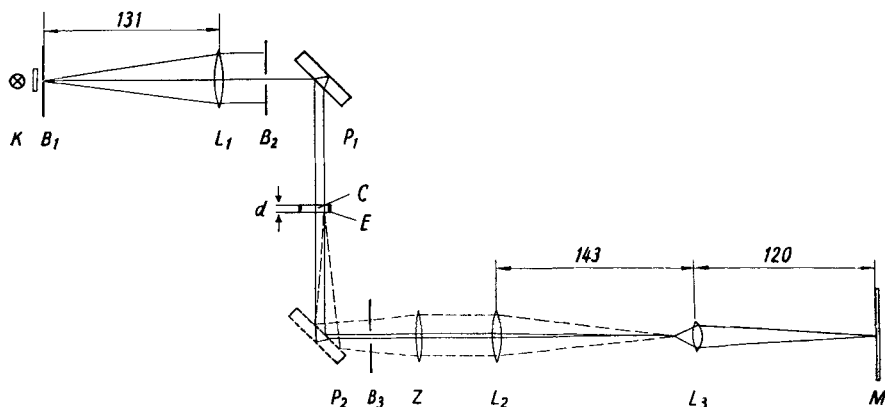


Fig. 1.

Brennweiten der Linsen: $L_1 = 13,1$ cm; $L_2 = 13,1$ cm; $L_3 = 11$ mm; $Z = 18$ cm. Dicke der *Jamin*-Platten: 8 mm. Auf der Figur sind alle Masse in mm.

der Vorder- und Rückseite der Platte in zwei Strahlen gespalten. Jeder Punkt der Lichtquelle liefert so zwei Bündel kohärenter Strahlen, deren Ausdehnung durch die Blende B_2 begrenzt ist. Nach erneuter Spiegelung auf der Platte P_2 werden die kohärenten Bündel wieder vereinigt und ergeben auf der photographischen Platte M bei geeigneter optischer Gangdifferenz ein Interferenzbild.

Das Prinzip des *Jamin*-Interferometers ist neuerdings verschiedentlich bei Elektrophorese- und Diffusions-Messungen angewendet worden²⁾. Seine Vorteile hat vor kurzem *Antweiler*³⁾ diskutiert. Bei unseren ersten Versuchen verwendeten wir die Anordnung von *Labhart & Staub*⁴⁾. Die Platten P_1 und P_2 werden dabei parallel zueinander gestellt, und man erhält ein Bild der Diffusionsschicht, das von geradlinigen, parallelen Interferenzstreifen durchzogen ist. Es zeigte sich jedoch, dass diese Arbeitsweise aus verschiedenen

¹⁾ Dies ist insofern möglich, als die Theorie zu einer verhältnismässig schwachen Abhängigkeit der lokalen Stromdichte von der Höhe führt (Proportionalität mit der 4. Wurzel).

²⁾ *H. Labhart & H. Staub*, *Helv.* **30**, 1954 (1947); *W. Lotmar*, *Helv.* **32**, 1847 (1949); *H. J. Antweiler*, *Angew. Ch.* **59**, 33 (1947); *Koll. Z.* **115**, 130 (1949); *Chemie Ing. Tech.* **24**, 284 (1952); *H. Labhart, W. Lotmar & P. Schmid*, *Helv.* **34**, 154 (1951); *G. Scheibling*, *J. Chim. phys.* **47**, 688 (1950).

³⁾ *H. J. Antweiler*, *Chemie Ing. Tech.* **24**, 284 (1952).

⁴⁾ *H. Labhart & H. Staub*, *Helv.* **30**, 1954 (1947); vgl. auch *W. Lotmar*, *Helv.* **32**, 1847 (1949).

Gründen ungeeignet ist für die Untersuchung eines Konzentrationsfeldes von geringer Ausdehnung in unmittelbarer Nähe einer Wand (mit einem Konzentrationsgefälle senkrecht zur letzteren).

Bei der vorliegenden Untersuchung hat sich die folgende Anordnung gut bewährt. Die Platten P_1 und P_2 werden zueinander in einem kleinen Winkel um eine horizontale Achse geneigt. Es entsteht so eine Gangdifferenz zwischen den kohärenten Strahlenbündeln. Man erhält Interferenzstreifen, welche im Unendlichen lokalisiert sind und durch die Linsen L_2 und L_3 auf der photographischen Platte M abgebildet werden. Die Gangdifferenz zwischen den kohärenten Strahlen hängt vom Neigungswinkel der Spiegel gegeneinander ab, und der Streifenabstand (bzw. die Zahl der im Gesichtsfeld erscheinenden Streifen) kann durch Änderung dieses Winkels beliebig variiert werden. Die Elektrolysezelle C kommt zwischen die Platten P_1 und P_2 . Die senkrecht stehende Kathode E wird dabei etwa parallel zu den durch die Zelle gehenden Strahlen gestellt¹⁾. Wenn nun lediglich die Linsen L_1 , L_2 und L_3 vorhanden wären, würde jeder Punkt in der Brennebene von L_1 durch einen Punkt auf der photographischen Platte M abgebildet, und eine Sichtbarmachung der Elektrode sowie der Diffusionsschicht wäre nicht möglich. In den Strahlengang wurde daher noch die zylindrische Linse $Z^2)$ eingebaut, deren Achse senkrecht und somit parallel zur Kathodenkante ist. Die Brennebene von Z liegt etwa bei der vorderen Kante der Kathode (auf der der zylindrischen Linse zugewendeten Seite der Elektrode). Auf diese Weise wird die Elektrolysezelle und somit die Diffusionsschicht ihrer Breite nach³⁾ auf der Bildebene M abgebildet, während in der vertikalen Richtung das Zusammenfallen der kohärenten Bündel nicht beeinträchtigt wird. Die Interferenzlinien erscheinen auf dem Bild als horizontale Streifen, welche mit der Elektrode einen Winkel von etwa 90° bilden, solange kein Strom durch die Zelle fließt (Fig. 2). Bei Stromdurchgang werden nun diejenigen Strahlen, welche durch die Diffusionsschicht gehen, eine zusätzliche Gangdifferenz aufweisen gegenüber denjenigen, welche im Inneren der Lösung verlaufen. Dies bewirkt eine Verschiebung der Streifen in der Nähe der Kathode (Fig. 3). Die Diffusionsschicht wird so mit siebenfacher Vergrößerung auf der photographischen Platte abgebildet (vgl. Auswertung der Diagramme).

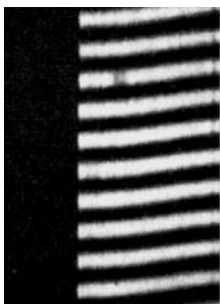


Fig. 2.

Interferenzbild vor Einschalten des Stromes. Vergrößerung: $23\times$



Fig. 3.

Interferenzbild bei Stromdurchgang ($0,37 \text{ mA/cm}^2$). Vergrößerung: $23\times$

¹⁾ Fig. 1 stellt einen horizontalen Schnitt durch das Interferometer dar. Die Kathode E steht also senkrecht zur Ebene von Fig. 1.

²⁾ Die Eigenschaften zylindrischer Linsen sind neuerdings verschiedentlich herangezogen worden, um bei interferometrischen Elektrophorese- und Diffusions-Messungen eine Fokussierung der Zelle zu erreichen (*H. J. Antweiler*, *Chemie Ing. Tech.* **24**, 284 (1952); *H. Svensson*, *Acta chem. Scand.* **3**, 1170 (1949); *L. G. Longworth*, *Anal. Chem.* **23**, 346 (1951); *J. St. Philpot & G. H. Cook*, *Research* **1**, Suppl. **5**, 234 (1948).

³⁾ Das heisst in der Richtung senkrecht zur Kathodenoberfläche.

Als Lichtquelle diene eine Hochdruck-Hg-Lampe, die mit einem Kombinationsfilter zur Aussonderung der grünen Linie ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) versehen war. Die Blende B_1 besteht aus einem senkrechten Spalt von 0,8 mm Breite. Testversuche zeigten, dass auch bei Verwendung einer Lochblende von 4,5 mm Durchmesser keine nennenswerte Veränderung des Interferenzbildes (zumindest in bezug auf die Schichtdicke) eintritt. Im übrigen wird das Gesichtsfeld auch noch durch die Loch-Blenden B_2 und B_3 (Durchmesser 4,5 mm) begrenzt.

Die beschriebene interferometrische Anordnung weist eine grosse Lichtstärke auf, da die Apparatur geringe Dimensionen hat und mit einer ausgedehnten Lichtquelle zu arbeiten gestattet. Trotz siebenfachen Vergrößerung genügen Belichtungszeiten von etwa 1 Sek. Die Interferenzstreifen sind dabei genügend scharf, um eine siebenfache Nachvergrößerung der photographischen Platten zu erlauben, so dass eine ca. 50fache Gesamtvergrößerung erreicht wird. Infolge der Verwendung von *Jamin*-Platten ist die Justierung der Anordnung einfach und wenig empfindlich. Sie dürfte z.B. bedeutend einfacher sein als diejenige des *Mach-Zehnder*'schen Interferometers, das in der Gasdynamik bei der Ausmessung von Temperatur- und Geschwindigkeitsfeldern angewendet worden ist¹⁾. Das *Mach-Zehnder*'sche Interferometer hat hingegen den Vorteil, dass infolge der Verwendung von vier getrennten Platten der Interferenzort ins Messgebiet verlegt werden kann, was das Arbeiten mit einer sphärischen Optik gestattet. In unserem Fall genügt indessen die Abbildung der Diffusionsschicht in einer einzigen Richtung, da die Konzentrationsänderung praktisch nur längs einer Raumkoordinate (senkrecht zur Elektrode) vor sich geht. Auch sind die Diffusionsschichtdicken, welche bei Problemen der heterogenen Kinetik vorkommen, fast immer sehr gering (kleiner als 1 mm), so dass eine Trennung der kohärenten Strahlen von etwa 6 bis 8 mm, wie sie bei der Verwendung von *Jamin*-Platten in der Regel erhalten wird, völlig ausreichend ist²⁾.

Während neuerdings optische Methoden für Diffusions- und Elektrophorese-Messungen wiederholt herangezogen wurden³⁾, sind interferometrische Messungen der Diffusionsschicht bei der Elektrolyse bis jetzt nur selten durchgeführt worden. Während diese Arbeit bereits im Gange war, haben *Lin, Moulton & Putnam*⁴⁾ eine Untersuchung der elektrolytischen Grenzschicht mit dem *Mach-Zehnder*'schen Interferometer veröffentlicht, wobei die Messungen an einer der Länge nach angeströmten Kathode durchgeführt wurden (namentlich im turbulenten Gebiet). Optische Messungen der Diffusionsschicht bei geringeren Anströmungsgeschwindigkeiten hat auch *Samarcev*⁵⁾ gemacht. Andererseits hat *Antweiler*⁶⁾ nach einem interferometrischen Schlieren-Verfahren die Diffusionsschicht am Hg-Tropfen untersucht und dabei gezeigt, dass die Erscheinung der polarographischen Maxima auf eine hydrodynamische Strömung zurückzuführen ist.

b) Ausführungsweise der Versuche. Als Elektrolysezelle (vgl. Fig. 4) wurden planparallele Kuvetten benützt. Die aus Cu bestehenden Elektroden waren eben und ihre Breite war dem Querschnitt der Kuvette genau angepasst, um eine durch die geometrischen Verhältnisse bedingte Ungleichmässigkeit der Stromdichteverteilung zu vermeiden. Um die Justierung zu erleichtern, war die Kuvette auf einen Sockel gestellt, der durch Mikrometerschrauben sowohl gedreht wie auch seitlich verschoben werden konnte. Die Kuvette wurde so eingestellt, dass die Elektrodenkante auf der Bildebene M scharf abgebildet wurde. Als Elektrolyt wurden stets CuSO_4 -Lösungen benützt, und die untersuchte

¹⁾ *J. Winkler*, Rev. Sci. Instr. **19**, 307 (1948); *W. Woehl*, Arch. Tech. Messen **L. 179**, Z 721–1; **L. 180**, Z 721–2; *P. B. Gooderum, G. P. Wood & M. J. Brevoort*, National Advisory Committee for aeronautics, Report 963 (1950); *R. B. Kennard*, J. Research Nat. Bur. Standards **8**, 787 (1932).

²⁾ Im übrigen wäre es auch möglich, mit *Jamin*-Platten ausgedehnte Diffusions-schichten zu erfassen, indem man sich des kürzlich von *Antweiler* angegebenen Kunstgriffes eines optischen Zusatzgliedes bedient (Chemie Ing. Tech. **24**, 284 (1952)).

³⁾ Vgl. z.B. *E. Wiedemann*, Helv. **35**, 82 (1952); daselbst weitere Literatur.

⁴⁾ *C. S. Lin, R. W. Moulton & G. L. Putnam*, Ind. Eng. Chem. **45**, 640 (1953).

⁵⁾ *A. G. Samarcev*, Z. physik. Ch. **168**, 45 (1934).

⁶⁾ *H. J. Antweiler*, Z. El. Ch. **44**, 719, 831, 888 (1938); **43**, 596 (1937).

Elektrode war die Kathode. Diese wurde vor dem Versuch jeweils plangeschliffen und poliert. Nach Stromeinschalten wurde stets gewartet, bis sich der stationäre Zustand eingestellt hatte, d.h. bis keine Veränderung der Lage der Interferenzstreifen mit der Zeit mehr eintrat. Dies dauerte in der Regel etwa 1 Min. Bei sehr kleinen Stromdichten (unterhalb etwa 1 mA/cm^2) musste jedoch bedeutend länger (bis zu 10 Min.) gewartet werden. Während des Versuchs wurde auf die Vermeidung von Erschütterungen geachtet. Versuchstemperatur war Zimmertemperatur.

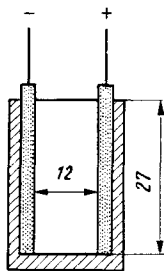


Fig. 4.

Elektrolysezelle (Masse in mm).

Nach der Theorie hängt die Diffusionsschichtdicke von der Höhe über der unteren Elektrodenkante ab. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtdicke von den Versuchsbedingungen (Konzentration und Stromdichte) muss daher darauf geachtet werden, dass die Diffusionsschichtdicke immer in der gleichen Höhe gemessen wird (bei unseren Versuchen wurde stets in einer Höhe von ca. 8 mm über der unteren Elektrodenkante gemessen). Nun bildet aber die zylindrische Linse die Diffusionsschicht nur in horizontaler Richtung, nicht aber in vertikaler Richtung ab. Die auf die Bildebene M eintreffenden Strahlen sind in verschiedenen Höhen durch die Zelle hindurchgegangen (Ausdehnung des Gesichtsfeldes der Höhe nach ca. 2,5 mm). Es wird somit nicht genau in einem Abstand von 8 mm vom unteren Kathodenrand gemessen, sondern in Wirklichkeit zwischen einer Höhe von 7 mm und einer solchen von 9,5 mm. Innerhalb dieses kleinen Bereichs ändert sich indessen die Schichtdicke nur sehr wenig (gemäss der Theorie nimmt sie nur mit der 4. Wurzel der Höhe zu).

Die Gesamthöhe der Elektroden betrug 27 mm. Die Breite der Elektroden bzw. die Tiefe d (Fig. 1) der Elektrolysezelle (welche der Elektrodenbreite genau entsprach) wurde aus Gründen, die noch später dargelegt werden, möglichst klein gewählt. Es wurden Zellentiefen von 2,5 und 5 mm verwendet.

c) Auswertung der Diagramme. Auf dem Diagramm unterscheidet sich jeder Streifen von dem Nachbarstreifen durch eine optische Wegdifferenz von einer Wellenlänge (welche von der Schrägstellung der *Jamin*-Spiegel gegeneinander herrührt). Die Verbiegung der Streifen in der Nähe der Elektrode ist bedingt durch die zusätzliche optische Wegdifferenz zwischen einem durch die Diffusionsschicht und einem im Inneren der Lösung verlaufenden Strahl. Die Verschiebung eines Streifens ist proportional dem Unterschied zwischen dem Brechungsindex im Inneren der Lösung und in demjenigen Punkt der Diffusionsschicht, welcher im betrachteten Punkt des Diagramms abgebildet wird¹⁾.

¹⁾ In Wirklichkeit wird natürlich nicht die Konzentration in dem auf der photographischen Platte abgebildeten Punkt der Diffusionsschicht erfasst, sondern die Konzentration in der ganzen Ebene, welche durch diesen Punkt geht und zur Kathodenoberfläche parallel ist (vgl. jedoch die Frage der Strahlablenkung S. 591). Es ist der Abstand dieser Ebene von der Kathode, welcher auf dem Diagramm gemessen wird. Bei unserer Versuchsanordnung bleibt die Konzentration innerhalb einer zur Elektrode parallelen Ebene tatsächlich konstant, solange die Ausdehnung des untersuchten Teils der Diffusionsschicht in senkrechter Richtung gering bleibt.

Dem Schnittpunkt zwischen einem verbogenen Streifen und der geradlinigen Verlängerung des Nachbarstreifens entspricht eine optische Wegdifferenz von einer Wellenlänge. Wegen der weitgehenden Proportionalität zwischen Konzentration und Brechungsindex kann für diesen Schnittpunkt geschrieben werden:

$$a d(c - c_0) = \lambda. \quad (1)$$

Es bedeuten: d die Zellentiefe, a den Proportionalitätsfaktor zwischen Konzentration und Brechungsindex, λ die Wellenlänge, c_0 die Konzentration im Inneren der Lösung, c die Konzentration im betrachteten Punkt der Diffusionsschicht. Dem Punkt, in dem einer der verbogenen Streifen die Verlängerung des zweitnächsten Streifens schneidet, entspricht eine optische Wegdifferenz von zwei Wellenlängen usw. Eine analoge Überlegung gilt auch für Bruchteile einer Wellenlänge. Der Verlauf eines Interferenzstreifens liefert so unmittelbar das Konzentrationsprofil in der Diffusionsschicht.

Die Bestimmung der Diffusionsschichtdicke erfolgt einfach durch Ausmessung der Breite des Gebietes, in dem eine Verschiebung der Interferenzstreifen stattfindet. Da die Verbiegung der letzteren ziemlich plötzlich einsetzt, kann der äussere Rand der Diffusionsschicht leicht bestimmt werden¹⁾. Mit steigender Stromdichte (namentlich oberhalb etwa 20 mA/cm²) verlieren die verbogenen Interferenzstreifen an Schärfe. Bei den höchsten von uns verwendeten Stromdichten (30 und 40 mA/cm²) kam es vor, dass der Verlauf der Interferenzstreifen nicht mehr mit Sicherheit bis zur Kathodenoberfläche verfolgt werden konnte (vgl. auch Fussnote ³⁾). Dies erschwerte die genaue Bestimmung der Lage der Kathode und folglich der Diffusionsschichtdicke. Bei diesen Versuchen wurden deshalb auf derselben photographischen Platte jeweils zwei Aufnahmen gemacht, eine vor Strom-einschalten (woraus die Lage der Kathode eindeutig festgestellt werden konnte) und eine bei Stromdurchgang.

Allgemein tritt bei der Auswertung ein gewisser Unsicherheitsfaktor dadurch auf, dass die Strahlen nicht streng parallel zur Elektrode verlaufen. Dies hat zwei Ursachen. Einerseits wird eine verhältnismässig ausgedehnte Lichtquelle verwendet. Andererseits erleiden die Strahlen eine Ablenkung dadurch, dass sie in einem Medium mit kontinuierlich veränderlichem Brechungsindex verlaufen (wobei der Brechungsindexgradient praktisch senkrecht zur Strahlenbahn ist). Die Strahlenbahn ist folglich keine Linie gleicher Konzentrationen, und die nach dem Prinzip von Gl. (1) für einen Punkt der Diffusionsschicht berechnete Konzentration entspricht nicht genau der tatsächlichen Konzentration in diesem Punkt²⁾. Die Ablenkung durch den Brechungsindexgradienten ist in erster Näherung proportional der Länge des Strahlenwegs durch die Diffusionsschicht und der Grösse des Konzentrationsgradienten³⁾. Es ist somit vorteilhaft, mit Zellen von geringer Tiefe zu arbeiten. Wie die Berechnung zeigt, dürfte namentlich bei der Bestimmung der Diffusionsschichtdicke der durch die Strahlenablenkung bedingte Fehler bei einer Zellentiefe von 2,5 mm bis zu Stromdichten von etwa 10 mA/cm² vernachlässigbar sein (bei der Elektrolyse von CuSO₄-Lösungen). Wir beabsichtigen auf diese Frage bei einer späteren Mitteilung näher einzugehen. In der vorliegenden Arbeit wurden noch einige orientierende Kontrollversuche mit konstanter Stromdichte bei Abwesenheit von Konvektion durchgeführt, d.h. bei Bedingungen, für die eine verhältnismässig einfache und weitgehend

¹⁾ Bei geringen Stromdichten (unterhalb etwa 1 mA/cm²) setzt die Verbiegung der Streifen viel weniger scharf ein, so dass die Diffusionsschicht auf der Seite der Lösung weniger genau begrenzt ist.

²⁾ Die aus dem Diagramm ermittelte Konzentration dürfte etwas grösser als der tatsächliche Wert sein.

³⁾ Auch der durch die ausgedehnte Lichtquelle verursachte Effekt ist um so grösser, je grösser die Zellentiefe und je grösser der Konzentrationsgradient sind. Dies kann indessen wohl nie einen erheblichen Fehler bei der Auswertung der Diagramme verursachen, sondern bei grösseren Zellentiefen und Konzentrationsgradienten vor allem eine Verschmierung, eventuell eine Auslöschung des Interferenzbildes hervorrufen.

gesicherte Theorie der Transportvorgänge vorliegt¹⁾. Aus dem Interferenz-Diagramm wurden die Diffusionsschichtdicke und die Konzentrationen an der Elektrode ermittelt. Sie stimmten innerhalb 10 bis 15% mit den nach der Theorie berechneten Werten überein. Die bei diesen Versuchen verwendeten Lösungen waren 0,05-m. CuSO_4 und 0,1-m. AgNO_3 , die Stromdichte betrug 0,5 bis 3 mA/cm².

d) Versuchsergebnisse²⁾. In der vorliegenden Arbeit wurde vor allem die Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Konzentration und der Stromdichte gemessen.

Zunächst wurde die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen der Diffusionsschichtdicke untersucht. Einige dieser Versuche sind in Tab. 1 wiedergegeben. Ähnliche Ergebnisse wurden bei anderen Konzentrationen und Stromdichten erhalten. Im Durchschnitt betrug die Reproduzierbarkeit $\pm 5\%$.

Da aus den erwähnten Gründen mit schmalen Kathoden (bzw. geringer Zellentiefe) gearbeitet wurde, besteht die Möglichkeit, dass unter diesen Umständen die Reibung an den Wänden der Zelle eine nicht mehr vernachlässigbare Veränderung der Diffusionsschicht verursacht. Es wurden deshalb Vergleichsversuche mit Zellen von 2,5, 5 und 10 mm Tiefe durchgeführt. In der Regel wurde mit allen drei Zellen innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Diffusionsschichtdicke gemessen. Einige dieser Versuche sind in Tab. 2 wiedergegeben. Bei Stromdichten von 0,5 mA/cm² ergaben sich indessen bei der 2,5-mm-Zelle Schichtdicken, welche um etwa 10% bis 15% kleiner waren als die mit den tieferen Zellen gemessenen (Tab. 2, Kolonne E). Bei den Versuchen mit Stromdichten unterhalb 1 mA/cm² wurde deshalb stets mit der 5-mm-Zelle gearbeitet³⁾.

Die Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Stromdichte bei einer gegebenen Badzusammensetzung ist in Fig. 5 für verschiedene CuSO_4 -Lösungen wiedergegeben (in logarithmischer Darstellung). Einige der gemessenen Schichtdicken sind auch in Tab. 3 aufgeführt. In Fig. 6 ist die Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Konzentration bei konstanter Stromdichte dargestellt. Die meisten der auf diesen Figuren eingezeichneten Punkte sind Mittelwerte von drei bis vier voneinander unabhängigen⁴⁾ Schichtdickenbestimmungen bei den jeweils aufgeführten Bedingungen. Die angegebenen Stromdichten sind die auf die ganze Kathodenfläche bezogenen mittleren Werte, wie sie sich aus dem Quotienten der Gesamtstromstärke und der Kathodenfläche ergeben. Die Konzentrationen beziehen sich auf die Werte im Inneren der Lösung. Die verwendeten Stromdichten waren stets kleiner als die Grenzstromdichte.

Tabelle 1.

Reproduzierbarkeit der Messungen der Diffusionsschichtdicke.

Versuchsbedingungen: A CuSO_4 0,1-m., 0,55 mA/cm².

B CuSO_4 0,1-m., 4,44 mA/cm².

C CuSO_4 0,4-m., 4,44 mA/cm².

Schichtdicke (in mm $\times 10^{-2}$)				
A	36	35	34	35
B	34	33	33	34
C	32	33	32	33

¹⁾ Vgl. z. B. H. J. S. Sand, Phil. Mag. (6) 1, 45 (1901); N. Ibl & G. Trümpler, Helv. 34, 1217 (1951); A. Rius, J. Llopis & S. Polo, Anales real Soc. espan. fis. y quim. 45 B 469 (1949).

²⁾ Eine ausführlichere Wiedergabe der bis jetzt durchgeführten Versuche ist in der Dissertation des einen von uns enthalten (Y. Barrada, Diss. ETH., noch nicht gedruckt).

³⁾ Bei kleineren Stromdichten (und folglich Konzentrationsgradienten) macht sich der störende Einfluss der Strahlenablenkung durch den Brechungsindexgradienten auch bei tieferen Zellen nicht bemerkbar.

⁴⁾ Das heisst, dass der Strom jeweils unterbrochen wurde und die Elektrode vor dem nächsten Versuch neu geschmirgelt und poliert wurde.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Zellentiefe.

Versuchsbedingungen: A CuSO_4 0,1-m., 0,55 mA/cm².
 B CuSO_4 0,1-m., 2,22 mA/cm².
 C CuSO_4 0,4-m., 1,11 mA/cm².
 D CuSO_4 0,4-m., 2,22 mA/cm².
 E CuSO_4 0,4-m., 0,55 mA/cm².

Zellentiefe (mm)	Schichtdicke (in mm $\times 10^{-2}$)				
	A	B	C	D	E
2,5			36	38	33
			36	35	32
			39	36	33
5	36	35	36	36	36
	34	36	34	34	35
	35	35	38	37	34
10	35	38			37
	35	36			37
	37	38			38

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Stromdichte.

Lösung: CuSO_4 0,8-m.

Stromdichte (mA/cm ²) . .	0,55	1,11	2,2	4,4	8,9	17,8	40
Schichtdicke (mm $\times 10^{-2}$) .	35	34	34	32	24	20	17

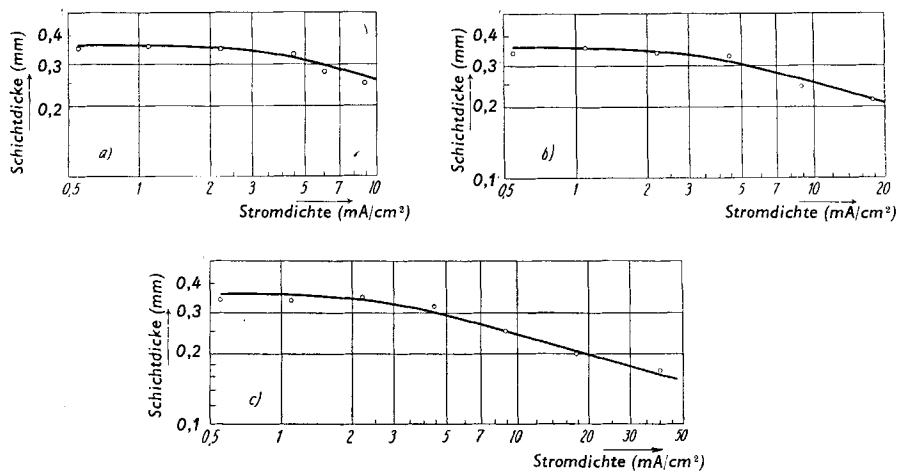


Fig. 5.

Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Stromdichte (in logarithmischer Darstellung). Elektrolysierte Lösungen:

a) CuSO_4 0,1-m. b) CuSO_4 0,2-m. c) CuSO_4 0,8-m. \circ = Messpunkte.

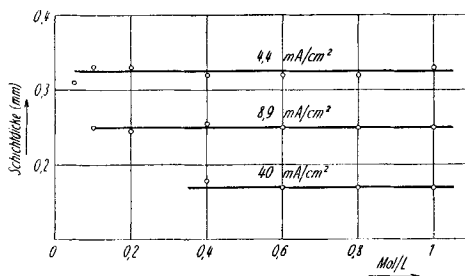


Fig. 6.

Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Konzentration (bei konstanter Stromdichte). \circ = Messpunkte.

In Fig. 7 ist schliesslich die aus einem der erhaltenen Diagramme berechnete Konzentrationsverteilung innerhalb der Diffusionsschicht wiedergegeben.

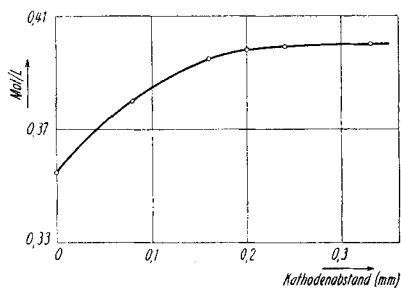


Fig. 7.

Konzentrationsverteilung innerhalb der Diffusionsschicht. Lösung: CuSO_4 0,4-m. Stromdichte: $4,4 \text{ mA/cm}^2$.

C. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden. Bei den bisherigen Untersuchungen der Diffusionsschicht in ungerührten Bädern wurde keine Abhängigkeit der Dicke der letzteren von der Stromdichte beobachtet. *Brenner*¹⁾, dessen Ergebnisse mit denjenigen der vorliegenden Arbeit am ehesten vergleichbar sind, gibt an, dass die Genauigkeit seiner Messungen nicht ausreichte, um eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte nachzuweisen. Der untersuchte Stromdichtebereich war allerdings nicht sehr gross (10 bis 40 mA/cm^2). Bei den Untersuchungen, in welchen die Stromspannungskurven aufgenommen wurden, ist eine weitgehende Proportionalität zwischen dem Grenzstrom und der Konzentration beobachtet worden²⁾. Daraus ergibt sich eine weitgehende Unabhängigkeit der *Nernst*'schen Diffu-

¹⁾ A. Brenner, Proc. Am. Electroplaters Soc. **1941**, 28.

²⁾ H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. **45**, 1061 (1941); S. Glasstone, Trans. Electrochem. Soc. **59**, 277 (1931); R. E. Wilson & M. A. Youtz, Ind. Eng. Chem. **15**, 603 (1923); E. M. Skobets, L. S. Berenblyum & N. N. Atamanenko, Zavodskaya Laborat. **14**, 131 (1948); Chem. Abstr. **43**, 8946g (1949).

sionsschichtdicke von der Stromdichte. In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Abnahme der Diffusionsschichtdicke mit steigender Stromdichte beobachtet (vgl. Fig. 5). Diese Abnahme ist allerdings bei Stromdichten unterhalb etwa 5 mA/cm² fast unmerklich, bei höheren Stromdichten wird sie aber recht ausgeprägt.

Die Dicke der Diffusionsschicht in verschiedenen ungerührten Bädern wurde von *Laitinen & Kolthoff*¹⁾ zu 0,25 mm²⁾, von *Wilson & Youtz*³⁾ sowie *Glasstone*⁴⁾ zu 0,5 mm errechnet. Diese Werte beziehen sich auf die aus der Strom-Spannungskurve erhaltene *Nernst*'sche Diffusionsschichtdicke. Letztere beträgt gemäss den theoretischen Überlegungen *Keulegans*⁵⁾ nur etwa die Hälfte der wirklichen Diffusionsschichtdicke δ_m (vgl. Gl. (3)). Namentlich die Werte von *Glasstone*, *Wilson* und *Youtz* sind somit beträchtlich höher als die interferometrisch gemessenen. Wegen der erheblichen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen sind sie allerdings mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht ohne weiteres vergleichbar. *Brenner*⁶⁾ hat bei seinen Einfrier-Versuchen in CuSO₄- und NiSO₄-Lösungen Diffusionsschichtdicken von etwa 0,35 mm erhalten (bei Stromdichten zwischen 10 und 40 mA/cm²). Die von ihm verwendeten Elektroden hatten eine Höhe von 10 cm⁷⁾ (während bei unseren Versuchen die Schichtdicke in einer Höhe von 8 mm gemessen wurde). Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sind die Schichtdicken von *Brenner*⁸⁾ mit einem Faktor von 1,9 zu dividieren, wenn man die theoretische Abhängigkeit der Schichtdicke von der Höhe gemäss Gl. (2) berücksichtigt. Die Ergebnisse *Brenner*'s stimmen so mit den in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Diffusionsschichtdicken befriedigend überein (ca. 0,20 mm bei 18 mA/cm² und 0,17 mm bei 40 mA/cm², vgl. Tab. 3).

b) Vergleich mit der Theorie. *Keulegan*⁵⁾ erhält für die Diffusionsschichtdicke δ folgende theoretische Beziehung:

$$\delta = 3,33 \left(\frac{\mu D}{g A \rho} \right)^{1/4} x^{1/4}. \quad (2)$$

¹⁾ H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff, l. c.

²⁾ Die von uns in einer früheren Arbeit aus den Strom-Spannungs-Kurven erhaltenen Dicken der *Nernst*'schen Diffusionsschicht betrugen ebenfalls etwa 0,2 mm (*Ibl & Trümpler*, Helv. **35**, 363 (1952)).

³⁾ R. E. Wilson & M. A. Youtz, l. c. Die Diskrepanz zwischen den von diesen Autoren erhaltenen Diffusionsschichtdicken und den Werten von *Laitinen & Kolthoff* ist vermutlich zu einem grossen Teil auf die erhebliche Verschiedenheit in der Grösse der verwendeten Elektroden zurückzuführen.

⁴⁾ S. Glasstone, l. c.; S. Glasstone & G. D. Reynolds, l. c.

⁵⁾ G. H. Keulegan, J. Research Nat. Bur. Standards **47**, 156 (1951).

⁶⁾ A. Brenner, l. c.

⁷⁾ Dieser Wert wird von *Keulegan* (l. c.) angegeben (gemäss einer mündlichen Mitteilung *Brenner*'s).

⁸⁾ Der Wert von 0,35 mm bezieht sich auf das obere Ende der Kathode. Eine genaue Bestimmung der Diffusionsschichtdicke aus den Messdaten *Brenner*'s ist allerdings ziemlich schwierig.

Es bedeuten: g die Erdbeschleunigung, μ die dynamische Viskosität, D den Diffusionskoeffizienten des elektrolysierten Salzes, x die Höhe über der unteren Elektrodenkante, $\Delta \varrho$ den Dichteunterschied zwischen der Lösung im Inneren des Bades und an der Kathodenoberfläche.

Die Diffusionsschichtdicke ist der 4. Wurzel der Höhe proportional.

Die mittlere Stromdichte i ist andererseits nach *Keulegan* durch die Beziehung gegeben:

$$i n_A = \frac{2,1 F m D \Delta \varrho}{\delta_m} \quad (3)$$

n_A ist die Überführungszahl des Anions, m der Proportionalitätsfaktor zwischen Dichte und Konzentration, F die *Faraday'sche* Zahl und δ_m die maximale Diffusionsschichtdicke (am oberen Rande der Elektrode).

Durch Kombination der Gleichungen (2) und (3) erhalten wir die uns interessierende Abhängigkeit der Schichtdicke von den Versuchsbedingungen

$$\delta_m = k i^{-0,2} \quad (4)$$

k ist ein Proportionalitätsfaktor, der gegeben ist durch

$$k = 3,03 \left(\frac{m D^2 \mu l F}{g n_A} \right)^{0,2} \left(\frac{x}{l} \right)^{0,25} \quad (5)$$

worin l die Gesamthöhe der Kathode ist. Aus Gl. (4) und (5) können wir für eine gegebene Stromdichte die Schichtdicke aus dem Diffusionskoeffizienten, der Überführungszahl, der Viskosität und der Elektrodenhöhe berechnen. Wir führen die Rechnung für 0,1-m. CuSO_4 bei 23° und eine Stromdichte von 1,1 bzw. 8,9 mA/cm² durch. Wir setzen ein: für D $0,53 \times 10^{-5}$ cm²/sec¹⁾, für n_A 0,643¹⁾, für m $1,32 \times 10^{-2}$ G-Äquiv. g^{-1 2)}, für μ 1,00 centipoise³⁾. Die Höhe x , in welcher die Diffusionsschichtdicke gemessen wurde, betrug in unserem Falle 0,8 cm, die Gesamthöhe l der Elektrode betrug 2,7 cm. Mit diesen Werten erhalten wir aus Gl. (4) und (5) für 1,1 mA/cm² eine Schichtdicke von 0,38 mm und für 8,9 mA/cm² eine solche von 0,25 mm. Die interferometrisch gemessenen Werte betragen 0,36 mm bei 1,1 mA/cm² und 0,25 mm bei 8,9 mA/cm² (vgl. Fig. 5a). Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist hier somit gut⁴⁾.

1) Int. Critical Tables Bd. V, S. 65; VI, S. 310. Die dort angegebenen Werte wurden auf 23° und eine Konzentration von 0,1 Mol/l intrapoliert.

2) G. H. *Keulegan*, l. c., S. 160.

3) *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, H. W. S. 155.

4) Bei anderen Stromdichten stimmten allerdings die experimentellen Werte mit den theoretischen weniger gut überein, da die bei unseren Versuchen beobachtete Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke von der Stromdichte von der theoretischen Abhängigkeit abwich.

Was die Abhängigkeit der Schichtdicke von den Versuchsbedingungen anbelangt, so zeigen Gl. (4) und (5), dass bei konstanter Stromdichte die Dicke der Diffusionsschicht weitgehend unabhängig von der Konzentration sein sollte. Denn die Konzentrationsabhängigkeit von D , μ und n_A ist nicht gross, und ausserdem gehen diese Grössen nur mit der Potenz 0,2 bzw. 0,4 in die Rechnung ein¹⁾. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Schichtdicken waren tatsächlich von der Konzentration in weiten Grenzen unabhängig (Fig. 6). Andererseits ergibt die theoretische Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte gemäss Gl. (4) in logarithmischer Darstellung eine Gerade mit einer Neigung von $-0,2$: Die Schichtdicke nimmt ab mit steigender Stromdichte (umgekehrt proportional der 5. Wurzel der letzteren). In qualitativer Hinsicht stimmt dies mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Wie Fig. 5 zeigt, scheint jedoch die Abnahme im Gebiet kleiner Stromdichten wesentlich schwächer, im Gebiet hoher Stromdichten dagegen eher stärker als die theoretische zu sein²⁾. Da gegenwärtig in unserem Laboratorium weitere Messungen der Diffusionsschicht im Gange sind, soll eine eingehendere theoretische Diskussion der Versuchsergebnisse auf einen späteren Zeitpunkt zurückgestellt werden.

Wertvolle Diskussionsbeiträge verdanken wir Herrn Dr. Lotmar (c/o Kern AG., Aarau). Für die leihweise Überlassung der optischen Teile der verwendeten Apparatur sind wir der Firma Kern AG. (Aarau) zu Dank verpflichtet.

SUMMARY.

An interferometric method for the study of cathode films in electrolytic baths is described. It is based on the principle of the *Jamin* interferometer, with a cylindrical lens for focusing the cell.

The thickness of the diffusion layer was measured at a vertical cathode under conditions of natural convection. The current density and the concentration of the solution were varied within a wide range. The results were compared with those obtained by other methods as well as with the theoretical thickness of the diffusion layer calculated from the hydrodynamical theory of natural convection.

Physikalisch-chem. und elektrochem. Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule.

¹⁾ Im übrigen kompensieren sich noch die Konzentrationsabhängigkeiten von D und μ zu einem guten Teil, da D mit wachsender Konzentration abnimmt, μ dagegen zunimmt.

²⁾ Es ist jedoch möglich, dass bei den höchsten von uns angewendeten Stromdichten die Strahlenablenkung durch den Brechungsindexgradienten einen nicht mehr vernachlässigbaren Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke verursacht. Die tatsächliche Abnahme der Schichtdicke mit steigender Stromdichte könnte dann etwas schwächer sein, als aus Fig. 5 hervorgeht.