

# PLATNOST ILKOVIČOVY ROVNICE PRO POLAROGRAFICKÉ DIFUSNÍ PROUDY

ANTONÍN A. VLČEK

*Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze*

Jednou z nejdůležitějších otázek polarografie je platnost Ilkovičovy rovnice [1, 2] pro polarografické difusní proudy:

$$\bar{i}_d = 0,627 nFD^{\frac{1}{2}} \bar{m}^{\frac{2}{3}} t^{*\frac{1}{6}} (C^* - C_o), \quad (1)$$

kde

$\bar{i}_d$  značí střední difusní proud,

$\bar{m}$  značí střední průtokovou rychlost za dobu kapky  $t^*$ ,

$n$  značí počet elektronů vyměněných při elektrodové reakci,

$F$  je 96500 coulombů,

$D$  je difusní koeficient depolarisátoru,

$C^*$  je koncentrace depolarisátoru uvnitř roztoku,

$C_o$  je koncentrace depolarisátoru na povrchu elektrody, určená potenciálem elektrody.

Experimentálnímu ověření této rovnice bylo věnováno mnoho prací, stejně jako různým způsobům jejího odvození.\* Z experimentálních prací vyplývaly určité systematické odchylky [3] od Ilkovičovy rovnice, jež byly opět podnětem pro další teoretická řešení, která po matematické stránce představují zpřesnění Ilkovičova řešení, i když nedosahují podstatně lepší shody s experimenty než jednoduchá Ilkovičova rovnice.

Při rozboru experimentálních prací [3] verifikujících Ilkovičovu rovnici zjistíme, že experimentální podmínky nebyly v mnoha případech takové, aby při nich bylo možno předpokládat platnost Ilkovičovy rovnice.

Difusní proud je definován jako proud, o jehož velikosti rozhoduje při daném potenciálu pouze difusní tok depolarisátoru k povrchu rostoucí kapkové elektrody. To znamená, že experimentální podmínky musí být takové, aby byl dokonale vyloučen vliv konvekce (víření) a migrace. Migraci lze vyloučit velmi snadno a ve většině případů byla též autory dokonale vyloučena. Víření kolem kapkové elektrody lze sice úplně potlačit přidávkem povrchově aktivních látek, avšak, jak bude níže ukázáno, porušují se tím jiné podmínky platnosti rovnice difusního proudu. Proto při práci bez přítomnosti povrchově aktivních látek je nutno vždy víření pokud možno eliminovat jiným způsobem [3, 4].

\* Podrobná diskuse prací týkajících se Ilkovičovy rovnice uveřejněných do roku 1952 je podána v [3].

Z definice difusního proudu dále plyne, že difuze depolarisátoru k povrchu kapkové elektrody musí být v řadě procesů, z nichž se skládá celková elektrodová reakce, procesem nejpomalejším a výhradně určujícím rychlost celého elektrodového procesu. Tento požadavek není ve valné většině experimentálních prací splněn. Je známo, že povrchově aktivní látky zpomalují vlastní elektrodovou reakci, které se zúčastní více než jeden elektron [5—7].

Přítomnost povrchově aktivních látek může zpomalit elektrodový proces natolik, že jeho rychlost je srovnatelná s rychlostí difuze, a v tom případě je proud určen rychlostí difuze i elektrodové reakce současně a nelze na něj aplikovat Ilkovičovu rovnici. Mimo to se ukazuje, že povrchově aktivní látky mají vliv na průběh proudu i v takových případech, kdy nemůže dojít k zpomalení elektrodového procesu.

Vzhledem k tomu, že téměř ve všech pracích bylo použito k potlačení víření kolem kapkové elektrody želatiny nebo jiných povrchově aktivních látek, jsou jejich výsledky velmi sporné.

Mimo zpomalení elektrodové reakce vlivem povrchově aktivních látek někteří autoři použili při verifikaci rovnic difusního proudu takových depolarisátorů, jejichž elektrodová reakce je irreversibilní, jako na př. vylučování vodíku [8], při němž nejpomalejším procesem není difuze k povrchu elektrody, nýbrž rychlosti difuze a následné reakce (molalísace atomů vodíku) jsou srovnatelné. S tohoto hlediska jsou pro ověřování Ilkovičovy rovnice vhodné pouze thalium, kadmium a olovo.

Ilkovič [1, 2] při svém odvození rovnice pro difusní proud řeší problém difuze ke kapkové elektrodě jako lineární difusi k rovinné elektrodě, jejíž povrch se pohybuje ve směru normály proti difusnímu toku, při čemž povrch elektrody v čase  $t = 0$  je roven nule a roste jako povrch koule, jejíž objem roste lineárně s časem.

Předpoklad lineární difuze k povrchu kapkové elektrody je totožný s předpokladem, že síla difusní vrstvy je velmi malá proti poloměru kapkové elektrody, takže lze zanedbat křivost povrchu kapkové elektrody. Přibližný výpočet ukazuje [3], že tento předpoklad je splněn pouze pro krátké doby. Mnozí autoři (souborně [3]) viděli hlavní příčinu odchylek od Ilkovičovy rovnice v zanedbání křivosti povrchu elektrody a řešili problém difuze ke kapkové elektrodě jako sférickou difusi ke kulové elektrodě, čímž dospěli obecně k rovnici:

$$i_d = 0,627 nFD^{\frac{1}{2}} (C^* - C_0) \frac{1}{m^3} t^{\frac{1}{6}} \left( 1 + A \frac{D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{6}}}{\frac{1}{m^3}} \right). \quad (2)$$

Výsledky jednotlivých autorů se liší podle dokonalosti použitého matematického aparátu ve velikosti konstanty  $A$ . Lingane a Loveridge [9] udávají

$A = 39$ , Strehlow a Stackelberg [10] udávají  $A = 17$ . Přesné řešení sférické difuze ke kapkové elektrodě podal Koutecký [11] ve tvaru:

$$i_d = 0,627 n F m z (1 + 3,4 z + z^2),^* \quad (3)$$

kde

$$z = D^2 \frac{1}{m} - \frac{1}{3} t^{* \frac{1}{6}}.$$

Rovnice (2) byla mnoha autory srovnávána s experimentálními výsledky (souborně viz [3]), nebylo však dosaženo lepší shody než u rovnice (1). Někteří autoři našli lepší shodu s rovnicí (1) než s rovnicí (2) [4, 12–15].

Vliv malého povrchu elektrody v čase  $t = 0$  je naprosto zanedbatelný [3]. Větší odchylky však mohou být způsobeny nesplněním dalšího předpokladu všech odvození Ilkovičovy rovnice, totiž tím, že objem kapkové elektrody neroste lineárně s časem. K tomu ve skutečnosti též dochází, a to v důsledku toho, že průtoková rychlost se mění s časem. Tento efekt, i když byl znám, nebyl dlouho považován za rozhodující a teprve v poslední době bylo nezávisle dvěma autory [4, 16] upozorněno na jeho velkou důležitost. Dále se může ještě uplatnit jiný tvar kapkové elektrody než kulový, na př. hruškovitě protažený. Tento efekt lze však vhodnou volbou kapiláry eliminovat [3].

Na základě rozboru předpokladů odvození Ilkovičovy rovnice lze definovat podmínky [3], při nichž lze očekávat nejlepší shodu experimentů:

1. dokonale mobilní rovnováha,
2. roztok dokonale zbavený povrchově aktivních látek,
3. dostatečný nadbytek indiferentního elektrolytu,
4. nepříliš velká koncentrace depolarisátoru,
5. použití takového systému, u něhož nedochází k vzniku maxim,
6. použití kapiláry s průměrem mezi 0,04 až 0,08 mm.

Jsou-li dodrženy tyto podmínky, mohou být zjištěné odchylky od Ilkovičovy rovnice způsobeny pouze třemi faktory:

- I. nekonstantností průtokové rychlosti během doby kapky,
- II. zanedbáním křivosti povrchu elektrody,
- III. nedostatečným vyloučením vlivu víření.

Experimentální práce zabývající se platností Ilkovičovy rovnice lze rozdělit do dvou skupin: za prvé jsou to práce studující závislost středního proudu na konstantách kapiláry za různých podmínek, a za druhé práce studující závislost okamžitého proudu na čase.

---

\* Řádový rozdíl konstant předešlých autorů a Kouteckého je způsoben vyjádřením proudu, průtokové rychlosti a koncentrace v jednotkách  $A \text{ g s}^{-1} \text{ mol/ml}$  u Kouteckého a  $\mu A \text{ mg s}^{-1}$ ,  $\text{milimol/l}$  u ostatních autorů.

V prvé skupině prací se k vyjádření závislosti proudu na konstantách kapiláry používá nejčastěji grafů  $I - y^*$  nebo  $I - \kappa$  (kde  $\kappa = \frac{2}{\bar{m}^3} t^{*\frac{1}{6}}$ ). Srovnání těchto dvou závislostí, získaných za podmínek, při nichž  $\bar{m}$  a  $t^*$  byly měněny pouze závisle na sobě (t. j. změnou výšky reservoaru), ukazuje, že odchylky od Ilkovičovy rovnice jsou spojeny nikoli s dobou kapky, nýbrž s průtokovou rychlostí, a že odchylky jsou tím větší, čím je větší průtoková rychlost [3]. Podrobné studium závislosti  $I - y$  za dodržení podmínek (1) až (6) a s veličinami  $\bar{m}$  a  $t^*$  měněnými na sobě nezávisle (řízená doba kapky) vede k následujícím závěrům [4]: Při konstantní době kapky se zmenšuje veličina  $I$  se zmenšující se průtokovou rychlostí a blíží se mezní hodnotě, velmi blízké hodnotě teoretické ( $I_{\text{teor}} = 0,627nFD^{\frac{1}{3}}$ ).

Při konstantní průtokové rychlosti kolem  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  nezávisí veličina  $I$  na době kapky (a tím ani na hodnotě  $y$ ) v rozmezí 0,3 až 4,5 s.

Při konstantních průtokových rychlostech větších než  $3 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  se zmenšuje  $I$  s rostoucí dobou kapky. Při konstantních průtokových rychlostech menších než  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  je  $I$  pro krátké doby kapky menší než  $I_{\text{teor}}$  a blíží se k  $I_{\text{teor}}$  s rostoucí dobou kapky.

Mezní hodnota, k níž spějí závislosti  $I - y$  pro  $\bar{m} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$ , je pro  $\text{Cd}^{2+}$  3,308 ( $\pm 0,3\%$ ) ve srovnání s teoretickou hodnotou 3,265.

Z toho plyne, že pro  $\bar{m}$  kolem  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  je jednoduchá Ilkovičova rovnice za nepřítomnosti želatiny dokonale splněna pro  $t^*$  v mezích 0,3 až 4,5 s (mez 4,5 s je dána použitým rozsahem doby kapky). Odchylky pro  $\bar{m}$  větší nebo menší než  $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  nelze vysvětlit pomocí rovnic (2), které za těchto podmínek vyhovují mnohem méně než rovnice (1).<sup>1</sup>

*Konstanta difusního proudu  $I$  není jednoznačnou funkcí veličiny  $y$ , neboť  $I$  je různé pro totéž  $y$  podle poměru  $\bar{m}$  a  $t^*$  v součinu  $y = \bar{m}^{-\frac{1}{3}} t^{*\frac{1}{6}}$ . Všechny tyto pozorované odchylky lze naopak vysvětlit změnou průtokové rychlosti během doby kapky a vířením, vznikajícím při velkých průtokových rychlostech [4].*

\* Konstanta difusního proudu  $I$  je definována:

$$I = \frac{i_d}{\frac{2}{\bar{m}^3} t^{*\frac{1}{6}} C^*}$$

Podle jednoduché Ilkovičovy rovnice nemá být  $I$  funkcí konstant kapiláry. Naopak podle rovnic  $\frac{1}{2}$  rigorovaně na sférickou difuzi má být  $I$  lineárně závislé na  $t^{*\frac{1}{6}} \bar{m}^{-\frac{1}{3}} (= y)$  se směrnici  $A \cdot D^{\frac{1}{2}}$ . Experimentální závislosti  $I - y$  nevykazují přesvědčivě žádnou z navržených konstant. Tyž experiment je různými autory použit k důkazu  $A = 39$  i  $A = 17$  [17].

Studium závislosti okamžitého proudu na čase dává možnost podrobnějšího poznání faktorů, ovlivňujících velikost difusního proudu.

Výsledek studia křivek  $i - t$  [4] lze shrnout do následujících bodů:

1. Tvar křivky  $i - t$  nezávisí na době kapky.
2. Tvar křivky  $i - t$  závisí pouze na průtokové rychlosti.
3. Při průtokových rychlostech menších než  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  je experimentální křivka  $i - t$  na svém počátku méně strmá než teoretická křivka a pro delší časy se její strmost blíží teoretické hodnotě. Po korekci na konstantní průtokovou rychlost má experimentální křivka  $i - t$  od 0,1 s průběh shodný s křivkou teoretickou.

4. Při průtokových rychlostech větších než  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  proud již na samém počátku kapky značně stoupá nad hodnotu danou Ilkovičovou rovnicí, avšak vždy v určité době  $-\tau$  dosahuje hodnoty dané Ilkovičovou rovnicí. Doba  $\tau$  je tím větší, čím je větší průtoková rychlost, a je charakterisována tím, že je při ní pro všechny průtokové rychlosti stejná rychlost růstu povrchu kapky, a to asi  $1,34 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

5. Za přítomnosti želatiny jsou experimentální křivky  $i - t$  za všech podmínek méně strmé než v roztocích bez želatiny.

6. Přídavek želatiny k roztokům depolarisátorů, u nichž želatina zpomaluje vlastní elektroodový proces, způsobuje velmi značné deformace křivek  $i - t$  [7].

Na základě těchto experimentálních poznatků lze učinit následující závěry [4]:

Při průtokové rychlosti kolem  $2 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  a při libovolné době kapky v roztocích bez želatiny se průběh proudu nejvíce blíží průběhu podle Ilkovičovy rovnice. Odchytky od přesného průběhu podle Ilkovičovy rovnice jsou pro  $t > 0,1 \text{ s}$  způsobeny změnou průtokové rychlosti během růstu kapky. Odchytky, které způsobuje zanedbání změny průtokové rychlosti během růstu kapky, jsou větší než teoretický rozdíl mezi jednoduchou a korigovanou Ilkovičovou rovnicí, který je průměrně 0,5 až 12%. Tento náš výsledek je ve shodě s výsledkem Linganovým [16], který k němu dospěl ze studia  $i - t$  křivek s neregulovanou dobou kapky.

Vliv změny průtokové rychlosti s časem se zvláště uplatňuje při malých průtokových rychlostech, kdy je změna průtokové rychlosti během doby kapky relativně velká (55% i víc) [4, 16].

I po korekci na konstantní průtokovou rychlost je při průtokových rychlostech menších než  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  na samém počátku kapky ( $t = 0$  až  $0,1 \text{ s}$ ) proud nižší, než lze očekávat podle Ilkovičovy rovnice. Toto snížení je zřejmě způsobeno přenosem koncentrační polarisace z kapky na kapku [4]. Přenášení koncentrační polarisace z kapky na kapku má tím větší vliv, čím je průtoková

rychlost menší. Přenesení koncentrační polarisace působí však pouze krátkou dobu na samém počátku kapky, postupem času vliv přenosu koncentrační polarisace slábne a korigovaná  $i - t$  křivka má i pro velmi malé ( $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$ ) průtokové rychlosti průběh shodný s teoretickým průběhem podle Ilkovičovy rovnice.

Hans a Henne [18, 19] pozorovali, že průběh  $i - t$  křivky je různý na „prvé kapce“ (t. j. na kapce, na niž byl bezprostředně před jejím počátkem vložen potenciál) od průběhu na všech následujících kapkách. Tento zjev autoři vysvětlují stejným způsobem, totiž narůstáním kapky do prostředí ochuzeného o depolarisátor procesem na předchozí kapce. Autoři se domnívají [19], že odkápnutí předchozí kapky nestačí dokonale zhomogenisovat okolí ústí kapiláry. Autoři pracovali s průtokovou rychlostí kolem  $4 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  [18] a za přítomnosti želatiny. Při našich pokusech při této průtokové rychlosti za nepřítomnosti želatiny již docházelo k zjevu právě opačnému, k velkému vzrůstu proudu způsobenému vířením. Nelze tedy předpokládat, že jde o pouhý proces přenosu koncentrační polarisace, který podle našich výsledků působí pouze velmi krátkou dobu na počátku kapky. Ze srovnání výsledků Hanse a Henneho [18, 19] s našimi plyne, že želatina za těchto podmínek zabraňuje obnovování původních poměrů u ústí kapiláry a způsobuje zvětšení přenosu koncentrační polarisace.

Při průtokových rychlostech větších než  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$  je převýšení proudu na počátku kapky způsobeno zřejmě vířením, které lze pozorovat přímo mikroskopem. Toto víření je jiné povahy než víření dávající vznik maximům a působí po celé křivce  $i - E$  bez ohledu na potenciál elektrody a nedává vznik maximu, nýbrž způsobuje zvýšení celého limitního proudu. Velikost tohoto víření závisí na velikosti průtokové rychlosti a je tím větší, čím je větší průtoková rychlost, t. j. rychlost růstu povrchu kapky. Jeho rychlost je vždy největší na počátku kapky a postupně se zmenšuje. Ustává při dosažení koncentrační polarisace, které je dosaženo při daném potenciálu vždy při téže rychlosti růstu povrchu kapky. Jakmile je dosaženo koncentrační polarisace, probíhá proud podle teoretické křivky. Z toho a z pozorování vlivu koncentrační polarisace plyne, že procesy probíhající na samém počátku kapky nemají vliv na průběh proudu v pozdějších stádiích růstu kapky.

Za přítomnosti želatiny jsou pozorované experimentální odchylky mnohem větší než v roztocích bez želatiny, korekce na konstantní průtokovou rychlost zmenší poněkud velikost odchylek. Tvorba filmu želatiny se projevuje diskontinuitou na křivce  $i - t$ . Od této diskontinuity probíhají křivky  $i - t$  naprosto stejně pro všechny průtokové rychlosti a doby kapek.

Ze studia křivek  $i - t$  s regulovanou dobou kapky plyne, že doba kapky nemá vliv na odchylky od Ilkovičovy rovnice a průběh proudu na jedné kapce

je určen pouze velikostí průtokové rychlosti. Vliv doby kapky se ovšem projeví v malé míře při středních proudech [4]: Jak bylo řečeno, většina odchylek se uplatňuje zvláště na začátku kapky. Proto při krátké době kapky se tyto odchylky více projevují než u dlouhých kapek. Vliv přenosu koncentrační polarisace a změna průtokové rychlosti vede ke snížení proudu na počátku kapky. Při krátkých dobách kapky je za těchto podmínek střední proud menší, než odpovídá Ilkovičově rovnici. Vliv víření vede ke zvýšení proudu na počátku kapky a s dobou se zmenšuje, proto střední proudy při velkých průtokových rychlostech se zmenšují s rostoucí dobou kapky. Za přítomnosti želatiny je křivka  $i - t$  méně strmá než za nepřítomnosti želatiny, avšak převyšuje normální křivku  $i - t$  při  $t > 1$  s. Střední proudy za přítomnosti želatiny proto vzrůstají při dlouhých dobách kapky nad teoretické hodnoty a rostou s rostoucí dobou kapky. Tímto způsobem lze vysvětlit veškeré pozorované závislosti  $I - y$  a  $I - z$ .

Souhrnem lze říci, že odchylky způsobené změnou průtokové rychlosti, přenosem koncentrační polarisace a vířením jsou mnohem větší než očekávané rozdíly mezi jednoduchou a korigovanou Ilkovičovou rovnicí. Za vhodně volených experimentálních podmínek (průtoková rychlost  $2 \cdot 10^{-3}$  g s<sup>-1</sup> a  $t^* = 2$  až 4 s) nejlépe vyhovuje jednoduchá Ilkovičova rovnice [4].

### Souhrn

Při dodržení experimentálních podmínek blížících se podmínkám, pro něž lze očekávat platnost jednoduché Ilkovičovy rovnice, jsou experimentálně nalezené odchylky při malých průtokových rychlostech způsobeny změnou průtokové rychlosti během doby kapky a přenosem koncentrační polarisace z kapky na kapku. Přenos koncentrační polarisace se uplatňuje pouze v samém počátku kapky. Při velkých průtokových rychlostech vzniká víření způsobující velké odchylky od Ilkovičovy rovnice. Průběh proudu během jednotlivých kapek není funkcí doby kapky. Za přítomnosti želatiny jsou odchylky od Ilkovičovy rovnice mnohem větší, pravděpodobně se zde uplatňuje v mnohem větší míře přenos koncentrační polarisace z kapky na kapku. Želatina v roztoku vadí natolik, že při verifikaci rovnic pro difusní proudy nelze pracovat za přítomnosti povrchově aktivních látek.

Všechny pozorované odchylky jsou mnohem větší než předpokládané odchylky způsobené zanedbáním sférické difuze. Po korekci na změnu průtokové rychlosti se experimentální křivky  $i - t$  pro  $t > 0,1$  s shodují s teoretickými křivkami podle Ilkovičovy rovnice.

# СПРАВЕДЛИВОСТЬ УРАВНЕНИЯ ИЛЬКОВИЧА ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ДИФFUЗИОННЫХ ТОКОВ

АНТОНИН А. ВЛЧЕК

*Поляррографический институт Чехословацкой академии наук, Прага*

## Выводы

При соблюдении экспериментальных условий, приближающихся к условиям, при которых можно ожидать применимости простого уравнения Ильковича, экспериментально найденные малые отклонения при малых скоростях вытекания вызываются изменением скорости вытекания в течение роста капли и переносом концентрационной поляризации с одной капли на другую. Влияние переноса концентрационной поляризации проявляется лишь в начале образования капли. При больших скоростях вытекания возникает вихревое движение, вызывающее значительные отклонения от уравнения Ильковича.

Ход изменения тока в течение отдельных капель не является функцией периода капания. В присутствии желатина отклонения от уравнения Ильковича много больше, вероятно здесь проявляется в значительно большей мере перенос концентрационной поляризации с одной капли на другую. Желатин в растворе настолько мешает, что при проверке уравнений диффузионных токов нельзя работать в присутствии поверхностно-активных веществ.

Все наблюдавшиеся отклонения значительно больше, чем предполагаемые отклонения, вызванные пренебрежением сферической диффузией. После коррекции на изменение скорости вытекания экспериментальные кривые  $i-t$  для  $t > 0,1$  сек. имеют ход, соответствующий уравнению Ильковича.

## DIE GÜLTIGKEIT DER ILKOVIČSCHEN GLEICHUNG FÜR DIE POLAROGRAPHISCHEN DIFFUSIONSSTRÖME

ANTONÍN A. VLČEK

*Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha*

## Zusammenfassung

Bei Einhaltung von Versuchsbedingungen, die sich den Bedingungen nähern, bei welchen die Gültigkeit der einfachen Ilkovičschen Gleichung erwartet werden kann, sind die bei kleinen Ausströmungsgeschwindigkeiten experimentell gefundenen Abweichungen durch die Veränderung der Ausströmungsgeschwindigkeit während der Tropfdauer und durch eine Übertragung der Konzentrationspolarisation von Tropfen zu Tropfen verursacht. Die Übertragung der Konzentrationspolarisation macht sich nur zu Beginn des Tropfens geltend. Bei grossen Ausströmungsgeschwindigkeiten entsteht ein Wirbeln, das grosse Abweichungen von der Ilkovičschen Gleichung verursacht. Der Stromverlauf während der einzelnen Tropfen ist keine Funktion der Tropfdauer. In Gegenwart von Gelatine sind die Abweichungen von der Ilkovičschen Gleichung viel grösser, wahrscheinlich macht sich hier die Übertragung der Konzentrationspolarisation von Tropfen zu Tropfen in weitaus grösserem Mass geltend. Die Gelatine stört in der Lösung so sehr, dass bei der Verifikation der Gleichungen für die Diffusionsströme nicht in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe gearbeitet werden kann.

Alle beobachteten Abweichungen sind viel grösser als die vorausgesetzten Abweichungen, die durch Vernachlässigung der sphärischen Diffusion verursacht sind. Nach einer die Veränderung der Ausströmungsgeschwindigkeit berücksichtigenden Korrektur stimmen die experimentellen  $i-t$ -Kurven für  $t > 0,1$  mit den theoretischen Kurven nach der Ilkovičschen Gleichung überein.

#### LITERATURA

1. Ilkovič D., Collection 6, 498 (1934).
2. Ilkovič D., J. Chim. Phys. 35, 129 (1938).
3. Vlček A. A., Chem. listy 47, 1428 (1953).
4. Vlček A. A., Chem. listy 47, 1440 (1953).
5. Heyrovský J., Chem. listy 40, 229 (1946).
6. Heyrovský J., Discuss. Faraday Soc. 1, 212 (1947).
7. Drátovský M., Ebert M., Chem. listy 48, 498 (1954).
8. Hans W., Jensch W., Z. Elektrochem. 56, 648 (1952).
9. Lingane J. J., Loveridge B. A., J. Amer. Chem. Soc. 72, 438 (1950).
10. Strehlow H., Stackelberg M. v., Z. Elektrochem. 54, 51 (1950).
11. Koutecký J., Čs. čas. fys. 2, 117 (1952).
12. Meites L., Meites T., J. Amer. Chem. Soc. 73, 1581 (1951).
13. Meites L., Meites T., J. Amer. Chem. Soc. 73, 3724 (1951).
14. Meites L., Meites T., J. Amer. Chem. Soc. 72, 4843 (1950).
15. Meites L., Meites T., J. Amer. Chem. Soc. 73, 2035 (1951).
16. Lingane J. J., J. Amer. Chem. Soc. 75, 788 (1953).
17. Müller O. H., National Bur. of Standards Circular, 524, 289 (1953).
18. Stackelberg M. v., Z. Elektrochem. 57, 338 (1953).
19. Hans W., Henne W., Naturwiss. 40, 524 (1953).