

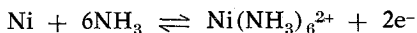
## La electroquímica del Níquel. IV. Determinación de los parámetros electroquímicos en el sistema Ni/[Ni (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] Cl<sub>2</sub>; KCl

H. BARTELT, C. NÚÑEZ Y G. VIDAL

*Universidad de Humboldt, Berlín, R.D.A. y Grupo de Electroquímica,  
Dpto. de Química-Física, Universidad de La Habana, Cuba*

*Recibido: 27 de febrero de 1978*

**ABSTRACT.** The electrochemical parameter for the exchange reaction:



were studied by means of the electrode system Ni/4N NH<sub>3</sub>, 1N KCl, 0.1M [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] Cl<sub>2</sub> with KCl as supporting electrolyte the pH of the system is about 12 and therefore the side reaction of hydrogen formation is separated from the nickel deposition. From the dependence of concentration of the Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> -ions in the cathodic region the reaction order was determined to 1. Because of the small exchange current of the system the separation of the of diffusion from exchange overvoltage is easy. In the Tafel region a gradient of 60 mV/dec. was determined for the deposition of Ni. This corresponds to a 2 electrons transference process. The anodic dissolution of Ni also indicate a gradient of 60 mV, but we suppose, that the mechanism dissolution occurs throughout the formation of the intermediate Ni(OH)<sub>2</sub>, that is rapidly dissolved by ammonia to the complex ion. Therefore the anodic and cathodic reactions do not coincide exactly. Finally we determined from both regions of the current-potential, curve the electrochemical-kinetic parameters. The exchange current *i*<sub>0</sub>, the charge transfer coefficients α and (1-α) and the equilibrium potential *E*<sub>0</sub>. The coincidence with dates from literature is good, because we determined our dates and solid nickel electrodes.

**RESUMEN.** En el sistema Ni/NH<sub>3</sub> 4N, KCl 1N, [Ni (NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] Cl<sub>2</sub> 0.1 M, determinamos los parámetros cinéticos-electroquímicos en la reacción de intercambio.

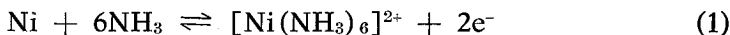


Por la utilización de KCl como electrólito soporte se disminuye la influencia del desprendimiento de hidrógeno en la reacción de intercambio del Ni. De la dependencia de la concentración de los iones Ni (II)

se determinó el orden de la reacción en el rango catódico; obteniéndose un orden de reacción igual a 1. Debido a que la corriente de intercambio de este sistema es muy pequeña es posible separar el sobrevoltaje de difusión del sobrevoltaje de transferencia. La recta de Tafel para el rango catódico tiene una pendiente de  $\Delta E = 60 \text{ mV/dec}$  lo cual está de acuerdo con una transferencia de  $2e^-$  para el proceso de deposición. La disolución anódica del Ni muestra también una pendiente de  $\Delta E = 60 \text{ mV/dec}$ , pero la reacción ocurre a través de la formación de  $\text{Ni(OH)}_2$  el cual se disuelve en una reacción rápida en forma de ion complejo de Ni, por tanto, la reacción anódica no coincide exactamente con la reacción catódica. De ambas regiones de la curva corriente-potencial se determinó la corriente de intercambio, los coeficientes de transferencia y el potencial de equilibrio de la reacción. La coincidencia con datos de la literatura la consideramos buena y queremos destacar que en nuestro caso se trata de reacciones en electrodos sólidos de Ni.

## INTRODUCCION

La disolución anódica y la deposición catódica del Ni en electrólitos amoniacales ocurren en lo esencial según la ecuación neta:

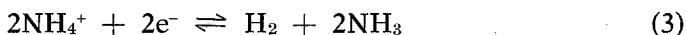


Debido a la pequeña corriente de intercambio de este sistema, reportada en la literatura<sup>1,2</sup> con valores de  $i_0 = 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  hasta  $i_0 = 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ , se superpone a esa reacción como reacción colateral el desprendimiento de hidrógeno según la ecuación siguiente:



Esta reacción es según Bockris y Watson<sup>3</sup>, independiente de la concentración de los iones hidrógenos para  $\text{pH} > 8$ . Estos resultados fueron confirmados por Kaptzan y Jofa.<sup>4</sup>

Hemos demostrado en una publicación anterior<sup>5</sup> que en un electrólito que contiene amoníaco e iones amonio el desprendimiento de hidrógeno es función de la concentración de amonio y amoníaco, ocurriendo según la reacción neta:



se ha demostrado que dicha reacción ocurre también en otros metales<sup>6</sup> (Sn, Zn, Pb). En un trabajo anterior hemos demostrado que esa reacción ocurre como reacción colateral en la deposición catódica del Ni, habiéndose determinado el orden de reacción para dicho proceso<sup>7</sup>.

Para evitar la superposición de la reacción principal (1) y la reacción colateral (3) trabajamos a un pH más alto (pH ~ 12) usando KCl 1M como electrólito soporte, podemos decir que determinamos los parámetros cinéticos-electroquímicos de la reacción (1) en este sistema:



Para la determinación de los parámetros cinéticos-electroquímicos partimos de la ecuación fundamental de la cinética electroquímica<sup>8</sup>.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)ZF \eta_0}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha ZF \eta_0}{RT} \right] \right\} \quad (4)$$

Dicha ecuación contiene los parámetros característicos de la reacción de transferencia electroquímica.

$i_0$  corriente de intercambio

$\alpha$  y  $(1 - \alpha)$  coeficientes de transferencia catódico y anódico

$\eta_0$  sobrevoltaje de transferencia.

La ecuación describe totalmente la curva corriente-potencial para sobrevoltajes de transferencia y es válida para electrodos de iones metálicos y electrodos redox.

Como la corriente de intercambio para el sistema Ni/Ni (II) es muy pequeña puede despreciarse el sobrevoltaje de difusión en el rango de pequeñas densidades de corriente de modo que los valores obtenidos corresponden al sobrevoltaje de transferencia.

En este trabajo se determinan los parámetros cinéticos-electroquímicos en la región de Tafel para el sistema Ni/Ni(II),  $\text{NH}_3$ , KCl, la determinación de los parámetros del rango de equilibrio en sistemas redox de cobalto han sido expuestos en otras publicaciones<sup>9</sup>.

El rango de Tafel está caracterizado por el hecho de que a sobrevoltajes mayores de 120 mV la corriente parcial opuesta  $i_+$  o  $i_-$  es despreciable.

En este rango de potencial de Tafel la densidad de corriente medida es igual a la densidad de corriente parcial para la reacción de transferencia en una sola dirección, es decir:

$$i = i_+ \quad \text{o} \quad i = i_-$$

De la ecuación fundamental de la cinética-electroquímica se obtienen para las densidades de corriente parciales:

$$\ln i_+ = \ln i_o + \frac{(1 - \alpha) ZF \eta_o}{RT} \quad (5a)$$

$$\ln i_- = \ln i_o - \frac{\alpha ZF \eta_o}{RT} \quad (5b)$$

Esa relación logarítmica entre densidad de corriente y sobrevoltaje fue descubierta empíricamente en el año 1905 por Tafel<sup>10</sup>. De la pendiente de la recta que se obtiene en un diagrama  $\log i$ -sobrevoltaje ( $\eta_o$ ) pueden determinarse los coeficientes de transferencia  $\alpha$  y  $(1 - \alpha)$ . Por extrapolación de las dos rectas hasta el potencial de equilibrio ( $\eta_o = 0$ ) puede determinarse  $\log i_o$ , y de ahí la corriente de intercambio del sistema.

El desarrollo teórico que permite hallar los órdenes de reacción ha sido tratado en una publicación anterior<sup>7</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

Este estudio se realizó en electrodos sólidos de Ni. En la reacción anódica trabajamos en ausencia de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  debido a que en el rango de Tafel es despreciable la reacción opuesta.

Como electrólito soporte se utilizó en todos los casos una solución 4M  $\text{NH}_3$ ; 1M KCl, obtenida a partir de reactivos pA y agua bidestilada.

El  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  se preparó de la forma usual<sup>11</sup>. El gran exceso de  $\text{NH}_3$  (4N) asegura también en solución la formación de complejos hexaminos de iones Ni(II).

$$\log K_{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2} = 8.74$$

Los experimentos se realizaron en ausencia de oxígeno, que interfiere sensiblemente en el sistema estudiado. El oxígeno se eliminó mediante una corriente de hidrógeno que se obtuvo electrolíticamente a partir de una solución de KOH al 15%. La corriente de hidrógeno se pasó por la solución de trabajo a través de una frita.

Se utilizó una celda de 5 bocas equipadas con una camiseta para termos-tatar.

El electrodo de medición fue un electrodo de disco rotatorio (EDR) de Ni de 0.5 cm<sup>2</sup> rodeado de Teflón rotando a 15 r.p.s., como contraelectrodo se empleó una lámina de Ni. Ambos electrodos fueron construidos con Ni de alto grado de pureza. Como electrodo de referencia se empleó uno de Calomel saturado, conectado con la solución mediante un capilar de Haber-Luggin. Todas las mediciones fueron realizadas con un equipo galvanostático. Se trabajó con corrientes de 0.1 a 10 mA que se obtuvo de una fuente transistorizada de elevada resistencia que aseguró una constancia de la corriente de  $\pm 1\%$ .

El potencial fue determinado con un milivoltímetro transistorizado (Radelkis OP 201/2 R. P. Hungría) con un error de:  $\Delta E = \pm 1$  mV.

El equipo fue calibrado antes de cada serie de mediciones con una celda normal de Weston (fabricación R.D.A.).

El electrodo de estudio se pretrató de la siguiente forma:

- a. Pulido con papel esmeril para eliminar los óxidos presentes.
- b. Para mediciones catódicas se sumergió el electrodo con corriente ( $i = 10$  mA/cm<sup>2</sup>) en la solución de estudio en ausencia de oxígeno, que se eliminó pasando previamente una corriente de hidrógeno durante 30 minutos.

En el EDR de Ni se produce también hidrógeno por lo que se reducen la mayor cantidad de óxidos; según Shumilova y Bagotski<sup>12</sup> se necesitan dos horas para este proceso, en nuestro caso se realizó durante 30 minutos. Según Frumkin<sup>13</sup> existen en la superficie del Ni óxidos que son inactivos electroquímicamente y por tanto no es posible reducirlos.

Durante este pretratamiento del electrodo el potencial varía con el tiempo desplazándose en sentido más negativo y se alcanzaron potenciales de  $-1500$  mV (v.s. ECS) en ausencia de Ni (II) en solución.

Con el electrodo así pretratado obtuvimos la curva catódica corriente-potencial para la formación de hidrógeno, después se añadió una cierta cantidad de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  y se electrodepositó Ni durante 15 minutos con una densidad de corriente de  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Posteriormente se obtuvo la curva corriente-potencial catódica realizándose siempre de corriente mayores a menores.

c. Para las mediciones anódicas se pretrató el electrodo previamente pulido con una densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , lo que fue posible aumentando la corriente paulatinamente hasta alcanzar dicho valor. Con esta densidad de corriente se disuelve el Ni anódicamente y después de 5 minutos se alcanza un potencial constante; pero como con el paso de la corriente aumenta la rugosidad de la superficie del electrodo este pretratamiento se realiza en un mínimo de tiempo.

Una vez pretratado el electrodo se obtuvo inmediatamente la curva corriente-potencial anódica y se observó una buena reproducibilidad ( $\Delta E = \pm 1 \text{ mV}$ ).

Todos los experimentos se realizaron a una temperatura de trabajo de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

### *Rango catódico*

*Desprendimiento de Hidrógeno.* El sistema estudiado Ni/4N  $\text{NH}_3$ , 1N KCl ( $\text{pH} = 11.9$ ) tiene la ventaja de que el desprendimiento de hidrógeno no influye en el proceso de deposición del Ni. Para confirmar esto realizamos primeramente la curva  $i - E$  con electrolitos soporte, sin adición de Ni(II) obteniendo la curva (1) de la Fig. 1 la que consta de dos regiones: En el rango superior posiblemente entra el hidrógeno en el Ni sólido variando la superficie del metal y con eso también la cinética de descarga, por lo que aumenta el sobrevoltaje del hidrógeno; la recta de Tafel que se encuentra en esa región tiene una pendiente de  $\Delta E = 130 \pm 5 \text{ mV}$ . En la región entre 1 y  $2 \text{ mA/cm}^2$  se observa una zona de transición y posiblemente comienza en esa zona la desorción de hidrógeno.

En la región entre  $0.1$  y  $1 \text{ mA/cm}^2$  continúa la desorción de hidrógeno como reacción colateral a la reacción de descarga de hidrógeno; para esta región de Tafel se obtiene una pendiente de  $\Delta E = 150 \text{ mV}$ .

La curva (2) de la Fig. 1 muestra la curva  $i - E$  después de la adición de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  hasta 0.1 M observándose un sobrevoltaje alrededor de 150 mV menor. Con esto podemos confirmar que ambos procesos, el desprendimiento de hidrógeno y la deposición del Ni, no interfieren, en un resultado obtenido anteriormente por mediciones coulométricas<sup>5</sup>.

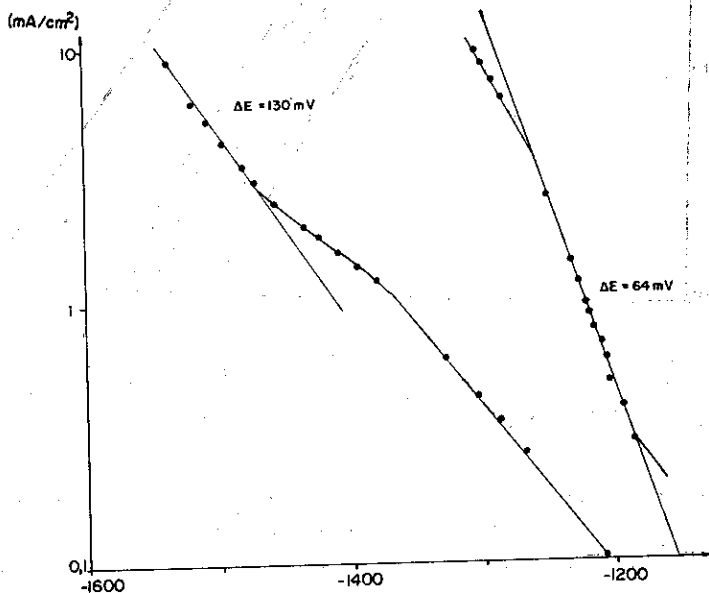


Fig. 1. Curvas  $i-E$  catódicas en el sistema Ni/4M  $\text{NH}_3$ , 1M KCl, X M  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ : 1.  $x = 0$ : Formación de  $\text{H}_2$ , 2.  $x = 0.1$ : Deposición de Ni.

### Deposición del Ni

Para la determinación del orden de reacción con respecto a los iones Ni(II), variamos la concentración de Ni por adiciones de  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  sólidos a la solución en un rango de concentraciones de 0.02 a 0.14 M, después de cada adición se depositó Ni durante 10 a 15 minutos a una densidad de corriente de 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y a continuación se determinó la curva  $i - E$ , los resultados se muestran en la Fig. 2.

En soluciones 0.02 M en  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$  se observa una desviación de la recta por encima de 2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  en mayor grado que en las restantes soluciones debido a la influencia considerable de la difusión.

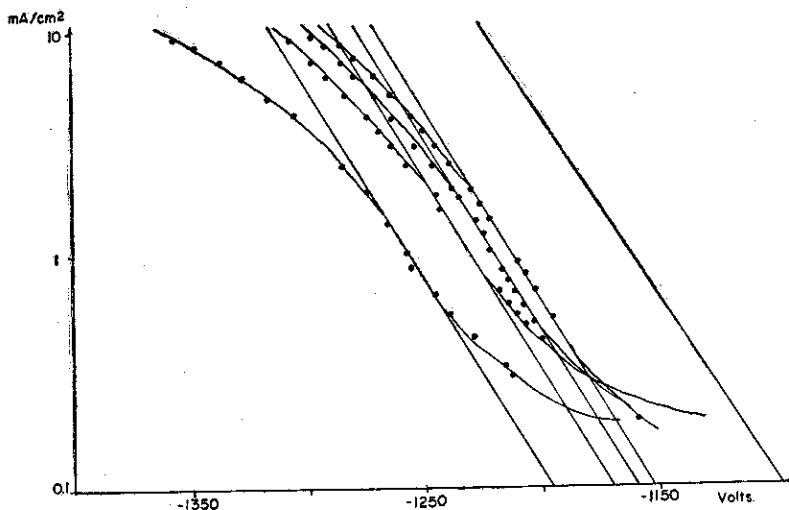


Fig. 2. Curvas  $i$ - $E$  para la deposición del Ni en dependencia de la concentración de iones Ni(II) en soluciones 4M  $\text{NH}_3$ ; 1M KCl y: 1. 0.02 M  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ ; 2. 0.06 M  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ ; 3. 0.10 M  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ ; 4. 0.14 M  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2$ .

En la región de densidades de corriente de 2 a 0.6  $\text{mA}/\text{cm}^2$  se observa una recta cuya pendiente es  $\Delta E = 60 \pm 2 \text{ mV}$ . A densidades de corriente menores se observan desviaciones de la recta cuya causa es la formación de hidróxido de Ni y el desprendimiento de hidrógeno en éste.

En concentraciones altas de Ni(II) disminuye la influencia de la difusión y aumenta la de la transferencia. La pendiente de todas las rectas es igual y de 60 mV.

Para la determinación del orden de reacción con respecto a los iones de Ni se tomaron los valores de corriente a un potencial constante ( $-1220 \text{ mV}$  v.s. ECS) y se ploteó  $\log i$  contra  $\log [\text{Ni}(\text{II})]$  obteniéndose una línea recta. (Fig. 3).

De la pendiente:

$$\left( \frac{\log i}{\log C_{\text{Ni}(\text{II})}} \right)_{C_{\text{NH}_3}, E} = Z_{\text{Ni}, C} = 0.9$$

se obtiene el orden de reacción con respecto al Ni :  $Z_{Ni,C} = 0.9$

Considerando que trabajamos con concentraciones en lugar de con actividades parece justificado el valor del orden de reacción obtenido para el Ni, el lugar de 1.

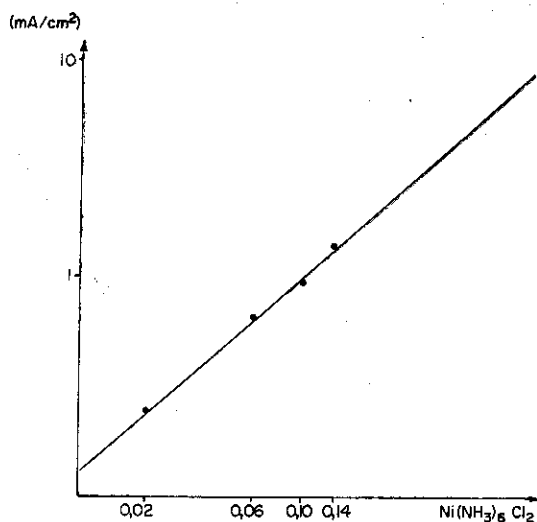


Fig. 3. Relación entre  $i$  y la concentración de Ni(II) para la determinación del orden de reacción a potencial constante  $E = -1220$  mV. Solución 4M NH<sub>3</sub>; 1M KCl; XM Ni(II).

### Región anódica

El rango anódico en que tiene lugar la disolución activa del Ni está limitado por la formación de óxidos y la siguiente pasivación del metal.

Según los datos de Gromoboy y Shreir<sup>14</sup> existen 4 óxidos de Ni. Según nuestros estudios se forman los óxidos Ni(OH)<sub>2</sub> y Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el rango activo del Ni mientras que el Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un potencial de:

$$E_{Ni/Ni_2O_3} = 0.67 - 0.059 \text{ pH} \quad (6)$$

puede considerarse como óxido de pasivación.

En este trabajo queremos sólo explicar brevemente y calcular el potencial para la formación del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Según Gromoboy y Shreir<sup>14</sup> es válida la siguiente relación entre el potencial y el pH.

$$E_{\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2} = 0.11 - 0.059 \text{ pH} \quad (7)$$

Con un pH de 11.9 se calcula un potencial de  $-837 \text{ mV}$  (v.s. ECS) para la formación del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

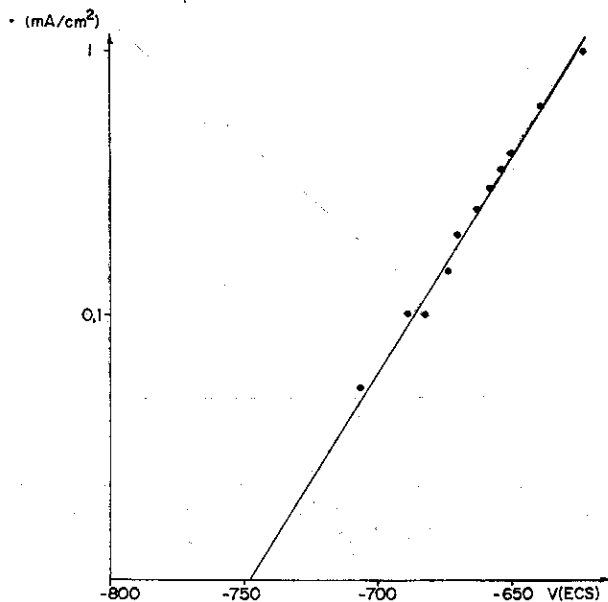
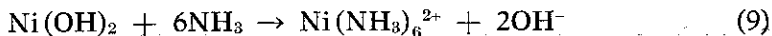


Fig. 4. Curva  $i$ - $E$  para la disolución anódica del Ni. Solución 4M  $\text{NH}_3$ ; 1M  $\text{KCl}$ ; M  $\text{Ni}(\text{II})$ .

En este trabajo las determinaciones se realizaron en la región que corresponde al rango de potencial en el cual existe el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . A un potencial de  $E = -637 \text{ mV}$  (v.s. ECS) empieza el rango de existencia del  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ . El resultado de nuestras mediciones (Fig. 4) da una pendiente de  $\Delta E = 61 \pm 1 \text{ mV}$ ; según nuestra opinión tiene lugar la formación del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en este rango de potenciales mediante la reacción siguiente:



este proceso determina el potencial, pero el amoniaco como acomplejante reacciona rápidamente según:



disolviendo el hidróxido en una reacción química posterior a su formación; siendo ésta la causa de la actividad del Ni en la región anódica.

Como se espera, la tendencia de disolución del Ni aumenta con la concentración de amoniaco; resultados más detallados y la bibliografía correspondiente serán reportados en una publicación próxima.

#### *Determinación de la Corriente de Intercambio, del Potencial de Equilibrio y de los Coeficientes de Transferencia*

Ploteando las regiones de transferencia anódicas (sin Ni) y catódica (0.1 y 1 M en Ni(II)) en un gráfico de  $\log i$  vs  $E$  pueden determinarse los parámetros cinéticos electroquímicos.

- a. Los coeficientes de transferencia se obtienen directamente del gráfico ya que para ambas regiones anódica y catódica se encontró una pendiente de  $\Delta E = 60 \pm 2$  mV; de ahí resulta:

$$\alpha = 1 - \alpha = 0.5$$

- b. La corriente de intercambio para una  $C_{\text{Ni}^{2+}}$  de 0.1 M se obtiene por extrapolación de ambas rectas, resultando de:

$$i_0 = 1.4 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$$

- c. Para el potencial de equilibrio en la solución  $\text{NH}_3$  4N se obtiene un valor de  $E = -916 \pm 3$  mV (vs ECS). El potencial de equilibrio<sup>15</sup> calculado según la ecuación de Nernst con un potencial normal  $E^\circ = -490$  mV fue:  $E = -892$  mV (vs ECS).

La diferencia de aproximadamente 20 mV entre los resultados teóricos y experimentales en estas condiciones, es decir, trabajando en electrodos sólidos nos parece satisfactoria.

Una cierta inseguridad en el valor del potencial de equilibrio, así como en el valor de la corriente de intercambio viene dada por la reacción anódica:

Como hemos expuesto en el epígrafe región anódica, a potenciales más positivos que  $E = -837$  mV la disolución anódica ocurre a través del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  según las ecuaciones 8 y 9.

Como se muestra en la Fig. 5 se encuentra un potencial más negativo que  $E = -837$  mV en el rango de densidades de corriente de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> por lo que es difícil realizar mediciones experimentales en este rango de corriente. Esto significa que la reacción (1) sólo ocurre en el rango de potenciales hasta  $E = -837$  mV; un cambio en el mecanismo de la reacción pudiera ser la explicación para la diferencia de potenciales de aproximadamente 20 mV.

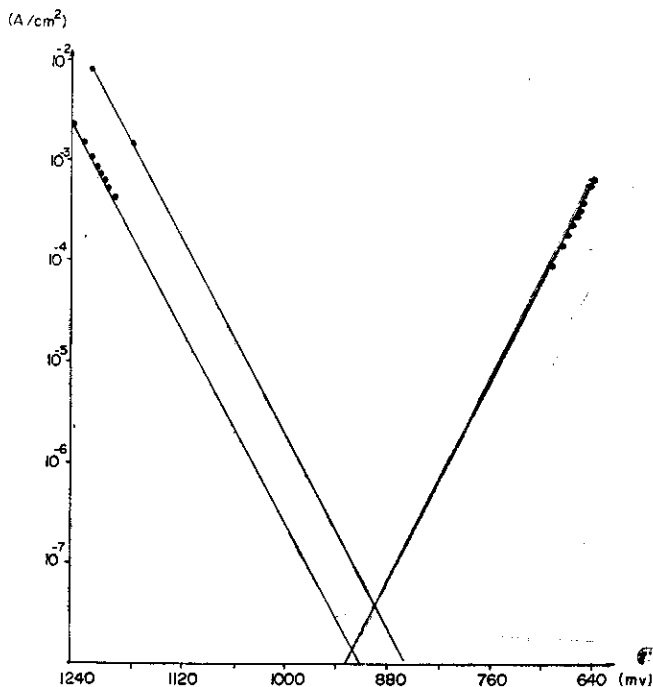


Fig. 5. Curvas  $i$ - $E$  anódica y catódica para la determinación de los parámetros cinéticos-electroquímicos, Solución 4M  $\text{NH}_3$ ; 1M KCl; M Ni(II).

Para el cálculo de la constante de velocidad electroquímica ( $k_s$ ) se utilizó la concentración de trabajo 0.1 M en  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .

$$i_0 = nF k_s C_{\text{ox}}^{1-\alpha} \cdot C_{\text{red}}^{\alpha} \quad (10)$$

$$k_s = 7.25 \times 10^{-12} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

y la constante de velocidad standard ( $k_s^0$ ) obtenida fue:

$$k_s^0 = 1.75 \times 10^{-11} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

El orden de la constante de velocidad standard hasta ahora sólo ha sido calculado para la parte anódica o catódica y en electrodos de amalgama de níquel<sup>2</sup>. En este trabajo se ha determinado en los dos rangos de la curva  $i-E$  : anódico y catódico, y además en electrodos sólidos de Ni.

#### REFERENCIAS

1. ANTROPOV L. A. Theoretical Electrochemistry, MIR Publishers, Moscow 481, 1972.
2. TAMAMUSHI R. Kinetic Parameters of electrodes reactions. *Suplements to Electrochim Acta* 9, 963, 1964.
3. BOCKRIN J. AND WATSON R. *J. Chim. Phys.*, 49, 70, 1952.
4. KAPTSAN O. AND JOFA S. *Zhur. Fiz. Chim.*, 26, 193, 1952.
5. BARTELT H., NÚÑEZ C. Y VIDAL G. *Revista CENIC, Ciencias Físicas*, 10, 1979.
6. MARSCHAKOW J. K., UGAI J. A. AND WIGDOROWICH M. J. *Electrochimia*, 1, 1374, 1965.
7. BARTELT H., NÚÑEZ C. Y VIDAL G. *Revista CENIC, Ciencias Físicas*, 9, 111, 1978.
8. LANDSBERG R. Y BARTELT H. Electrochemische Reaktionen und prozesse 64-70. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín, 1977.
9. BARTELT H. AND LANDÁZURY S. *J. Electroanal. Chem.* 22, 105, 1969.
10. TAFEL J. Z. *Phys. Chem.* 50, 641, 1905.
11. BRAUER, GEORG. Química Inorgánica Preparativa. 929. Editorial Reverté, 1958.
12. SHUMILOVA N. A. AND BAGOTSKI V. S. *Electrochim. Acta* 13, 285, 1968.

13. FRUMKIN A. N. *Disc. Faraday Soc.* 1947.
14. DE GROMOBOY T. S. AND SHREIR L. L. *Electrochim. Acta* 11, 896, 1966.
15. BJERRUM J. Metal ammine formation in aqueous solutions. P. Haase and Sons. Copenhagen 1941.