

Neuere Anwendungen der Dimensionsanalyse bei Problemen des Stoffübergangs*

Von PD Dr. N. IBL

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

1. Einleitung

Es gibt zahlreiche physikalische Vorgänge, bei denen wir wohl die sie beschreibenden Differentialgleichungen angeben können, die Lösung dieser Gleichungen aber sehr verwickelt und unübersichtlich ist oder mit einem noch erträglichen mathematischen Aufwand nicht mehr gefunden werden kann. Derartige Schwierigkeiten treten mit Vorliebe gerade bei technisch wichtigen Problemen auf. Zur Aufstellung der gewünschten Gesetzmäßigkeiten wird dann das Experiment herangezogen. In solchen Fällen gestattet häufig die Dimensionsanalyse die Problemstellung sehr zu vereinfachen und die Zahl der nötigen Experimente stark herabzusetzen¹. Man geht dabei von folgenden grundlegenden Gedanken aus: Die einzelnen Glieder einer Gleichung, welche ein Naturgesetz richtig wiederzugeben vermag, müssen die gleiche Dimension haben. Eine physikalische Gleichung muß homogen sein in bezug auf die Grundeinheiten. Die Wahl der letzteren ist dabei weitgehend willkürlich¹. Bei mechanischen Problemen werden bekanntlich häufig die Länge, die Masse und die Zeit als Grundgrößen gewählt. Die Grundeinheiten können dann nicht auf andere Einheiten zurückgeführt werden, im Gegensatz zu den abgeleiteten Einheiten, wie z. B. die der Geschwindigkeit, welche sich auf die Einheiten der Länge und der Zeit zurückführen läßt. Eine homogene Gleichung hat die Eigenschaft, gültig zu bleiben, unabhängig davon, mit welchen Maßstäben die Grundgrößen gemessen werden.

Betrachten wir als einfaches Beispiel die Periode der Schwingung eines Pendels. Wir wollen davon ausgehen, daß die Periode t abhängt oder abhängen könnte von der Masse m des Pendels, von seiner Länge l sowie von der Erdbeschleunigung g , und wir versuchen eine Beziehung aufzustellen, welche die Periode mit diesen Größen verknüpft:

$$t = f(l, g, m).$$

Stellen wir die Forderung, daß die gesuchte Gleichung homogen sein soll, so muß die rechte Seite die Dimension einer Zeit haben. Man sieht leicht ein, daß dann die Masse in der Beziehung gar nicht vorkommen kann und daß letztere folgende Gestalt aufweisen muß

$$t = \text{konst} \sqrt{\frac{l}{g}}.$$

In der erhaltenen Gleichung ist allerdings der Wert der Konstante noch unbestimmt. Dieser kann aber durch

* Nach der am 19. Februar 1955 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule gehaltenen Antrittsvorlesung.

¹ P. W. BRIDGMAN, *Theorie der physikalischen Dimensionen*, Leipzig 1932.

einen einzigen Versuch ermittelt werden. Ein Experimentator, der ohne Überlegung an das Problem herangetreten wäre, hätte dagegen unvergleichlich mehr Experimente durchführen müssen, um die gesuchte Abhängigkeit zu finden. Selbstverständlich hätte beim obigen Beispiel das Ergebnis aus den allgemeinen Gesetzen der Mechanik ohne weiteres abgeleitet werden können. Das Prinzip der Dimensionsanalyse aber, das uns gestattet, über die allgemeine Form einer physikalischen Gleichung eine weitgehende Aussage zu machen, ohne irgendwie auf das Detail einer Ableitung eingehen zu müssen, wird auch bei beliebig verwickelten Aufgaben angewendet werden können.

Seit REYNOLDS wird von der Dimensionsanalyse (sowie von dem mit ihr eng verknüpften Ähnlichkeitsprinzip) in der Strömungslehre sehr häufig Gebrauch gemacht. Diese Methode kann aber auch auf verschiedenen Gebieten der Chemie angewendet werden, so namentlich bei Problemen des Stoffübergangs².

Bei heterogenen Reaktionen muß der Stoff, welcher an der Phasengrenze erzeugt oder verbraucht wird, ins Innere der Phase wegtransportiert oder aus dem Inneren der Phase nachgeliefert werden. Diesen Vorgang bezeichnen wir als Stoffübergang oder Stofftransport. Im angelsächsischen Schrifttum hat sich hierfür der Ausdruck *mass transfer* eingebürgert. Um den Stofftransport zu ermöglichen, muß die Konzentration an der Phasengrenze verschieden sein von derjenigen im Inneren der Phase; diese Konzentrationsdifferenz (oder exakter der Unterschied der chemischen Potentiale) ruft einen Diffusionsvorgang hervor, bei dem der Stoff von den konzentrierteren zu den verdünnteren Teilen der Lösung übergeht. Wenn die Phase flüssig oder gasförmig ist, wird die Diffusion meistens durch eine hydrodynamische Strömung unterstützt, die auch als Konvektion bezeichnet wird. Die Transportvorgänge, welche den Stoffübergang besorgen, sind somit im allgemeinen die Diffusion und die Konvektion. Bei der Elektrolyse kommt noch die Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes hinzu. Es ist der Stofftransport, welcher vielfach die Geschwindigkeit heterogener Vorgänge bestimmt, weil er häufig den langsamsten Teilprozeß darstellt. Löst man z. B. Kochsalz in Wasser auf, so entsteht meistens an der Oberfläche der sich auflösenden Kristalle eine gesättigte Lösung, und die Geschwindigkeit, mit der die Auflösung vor sich geht, hängt davon ab, wie schnell das Kochsalz von der Phasengrenze

² Vgl. z. B. W. MATZ, *Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustauschs in der Verfahrenstechnik*, Frankfurt am Main 1949.

durch Diffusion und Konvektion ins Innere der Flüssigkeit übergeht.

Probleme des Stoffübergangs treten z. B. auf bei der Destillation, bei der Gegenstromextraktion, bei der Gasabsorption, beim heterogenen Isotopenaustausch, bei Auflösungsvorgängen, ganz allgemein bei chemischen heterogenen Reaktionen, zu denen auch die elektrochemischen Reaktionen zu zählen sind. Es ist vor allem der Stofftransport bei der Elektrolyse, der im folgenden behandelt werden soll.

2. Bedeutung der Transportvorgänge in der Elektrochemie

Die Transportvorgänge spielen eine wichtige Rolle bei Problemen der Elektrodenkinetik, bei technischen Elektrolysevorgängen sowie bei den elektrochemischen Meßmethoden, welche in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erfahren haben.

Bei der Elektrolyse bedingt in der Regel³ der Stofftransport bei einem gegebenen Strom die Konzentration der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektroden. Wird etwa bei der Cu-Raffination das Metall aus einer CuSO_4 -Lösung abgeschieden, so ist die Konzentration der Cu^{++} -Ionen an der Kathodenoberfläche kleiner als im Innern der Lösung, und bei einem festgelegten Elektrolysestrom entscheidet die Nachlieferung der Cu^{++} -Ionen darüber, wie groß die Konzentrationsverminderung an der Kathode ist. Steigert man den Strom, ohne gleichzeitig die Rührverhältnisse zu verändern, so sinkt die Konzentration im Kathodenfilm. Die Zusammensetzung der letzten Flüssigkeitsschichten in unmittelbarer Nähe der Elektrode ist dabei in verschiedener Hinsicht wichtig. Einerseits beeinflusst sie vielfach in maßgebender Weise den Ablauf des Elektrodenvorgangs; z. B. in der Galvanotechnik ist sie von großer Wichtigkeit für die Eigenschaften des erhaltenen Metallniederschlags⁴. Andererseits kann etwa beim obigen Beispiel der Cu-Abscheidung die Konzentration der Cu^{++} -Ionen an der Kathodenoberfläche nicht beliebig herabgesetzt werden. Wenn die Konzentration praktisch auf Null gesunken ist, kann man den Strom nicht weiter erhöhen, ohne daß ein neuer Vorgang (z. B. H_2 -Entwicklung) einsetzt. Der Stofftransport begrenzt die Geschwindigkeit, mit der die Cu-Abscheidung überhaupt vorgenommen werden kann. Der maximale Strom, mit dem ein elektrochemischer Prozeß durchgeführt werden kann, wird als Grenzstrom bezeichnet.

Die Berechnung des Stoffübergangs hängt wesentlich davon ab, ob Konvektion vorhanden ist oder nicht. Bei

Anwesenheit der letzteren wird die Berechnung sehr schwierig. Nun ist es zwar im Prinzip möglich, eine Elektrolyse ohne jegliche Konvektion durchzuführen. Die Geschwindigkeit des Transports wird dann aber kurze Zeit nach Elektrolysebeginn außerordentlich gering, und so wird auch die Geschwindigkeit, mit der etwa eine Metallabscheidung durchgeführt werden kann, sehr klein. Elektrolysen ohne Flüssigkeitsbewegung werden daher nur in Sonderfällen vorgenommen. Namentlich bei technischen Elektrolysevorgängen ist die Konvektion fast immer vorhanden. Der Einfluß der hydrodynamischen Strömung muß stets berücksichtigt werden, wenn ein elektrochemischer Prozeß vom Laboratorium in die Technik übertragen werden soll. Vermutlich kommt es dabei häufig in erster Linie darauf an, daß die Zusammensetzung der Lösung an der Elektrodenoberfläche dieselbe bleibt. Die Stromdichte muß nach Möglichkeit den veränderten Verhältnissen so angepaßt werden, daß diese Bedingung erfüllt ist. Die Frage, wie sich ein elektrochemischer Vorgang verändert, wenn man vom Laboratoriumsversuch zur Großausführung übergeht, ist bis jetzt fast nicht behandelt worden. Dies dürfte zu einem guten Teil damit zusammenhängen, daß bis in die jüngere Zeit hinein unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit des Stofftransports von der Rührung und den Elektrodendimensionen ziemlich gering und unübersichtlich waren. Obschon BRUNNER⁵ bereits vor fünfzig Jahren den Grenzstrom in gerührten Lösungen näher untersuchte, waren bis etwa 1945 nur wenige quantitative Zusammenhänge bekannt.

In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet wesentliche Fortschritte erzielt worden. In enger Anlehnung an die Methoden der Hydrodynamik wurde einerseits die PRANDTLsche Grenzschichttheorie herangezogen, andererseits von der Dimensionsanalyse Gebrauch gemacht^{6, 7, 8, 9, 10}. Im ersten Fall werden die Differentialgleichungen des konvektiven Stofftransports unter der vereinfachenden Annahme, daß die Strömung Grenzschichtcharakter hat, integriert. Die Grenzschichttheorie gibt in einfachen Fällen eine sehr vollständige Antwort auf die Frage der Abhängigkeit des Stoffübergangs von den Versuchsbedingungen. Ihre Anwendung wird aber bei komplizierten Strömungsverhältnissen sehr schwierig und führt vielfach zu keinem Ergebnis mehr. Die Dimensionsanalyse gibt zwar nur teilweise eine Auskunft, ist aber sehr allgemein und verhältnismäßig leicht anwendbar. Die Dimensionsanalyse wurde 1947 zum erstenmal von AGAR⁷ in der Elektrochemie benützt, während LEVICH¹⁰ und später WAGNER⁸ vor allem die Grenzschichttheorie angewendet haben.

³ Kompliziertere Verhältnisse liegen vor, wenn eine langsame chemische Reaktion dem eigentlichen Elektrodenvorgang vor- oder nachgelagert ist, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

⁴ Eine eingehende Besprechung des Einflusses der Zusammensetzung des Kathodenfilms auf die Elektrokristallisation der Metalle findet sich bei H. FISCHER, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Berlin 1954.

⁵ E. BRUNNER, *Z. physik. Chem.* 47 (1904) 56.

⁶ W. VIELSTICH, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 646.

⁷ J. N. AGAR, *Disc. Faraday Soc.* 1 (1947) 26.

⁸ C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* 95 (1949) 161.

⁹ G. H. KEULEGAN, *J. Res. Nat. Bur. Standards* 47 (1951) 156.

¹⁰ B. LEVICH, *Acta Physicochim. URSS* 17 (1942) 257, 19 (1944) 117, 133.

3. Anwendung der Dimensionsanalyse in der Elektrochemie

31. Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode sei an einem typischen Beispiel erläutert, bei dem eine ebene Elektrode der Länge nach von der elektrolysierten Lösung angeströmt wird. Die maßgeblichen physikalischen Größen des Problems sowie deren Dimensionen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Teilchenstromdichte ist die Anzahl Mole des betrachteten Stoffes, welche pro Zeiteinheit und Flächeneinheit aus dem Inneren der Lösung zur Elektrode nachgeliefert oder von dieser wegtransportiert werden (je nachdem, ob die betrachtete Lösungskomponente an der Elektrode verbraucht oder erzeugt wird). Im allgemeinen ist die Teilchenstromdichte nicht überall gleich längs der Elektrodenoberfläche und hängt von der Entfernung von der angeströmten Elektrodenkante ab. Die experimentell interessante Größe ist aber meistens nicht die örtliche, sondern die über die ganze Elektrodenfläche gemittelte Teilchenstromdichte j .

Wir betrachten nur den Stoffübergang durch Diffusion und Konvektion und sehen vom Transport durch Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes ab, auf den wir noch zurückkommen werden. Ferner soll nur der stationäre Zustand, der sich bei Vorhandensein von Konvektion im allgemeinen schnell einstellt, berücksichtigt werden.

j hängt offenbar ab von der treibenden Konzentrationsdifferenz Δc zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Lösung sowie vom Diffusionskoeffizienten D des diffundierenden Stoffes. j wird ferner bestimmt von den für den Strömungsverlauf maßgeblichen physikalischen Größen. Es sind dies: die kinematische Zähigkeit der Lösung ν , eine charakteristische Länge des Systems, die Länge l der Elektrode in der Strömungsrichtung, und eine charakteristische Geschwindigkeit, die Anströmungsgeschwindigkeit v .

Es wird die Abhängigkeit der Teilchenstromdichte von den Versuchsbedingungen gesucht:

$$j = f(\Delta c, D, \nu, l, v).$$

Ähnlich wie wir es in der Einleitung im Fall des Pendels gesehen haben, gestattet auch hier die Dimensionsanalyse eine bestimmte Aussage über die allgemeine Form der gesuchten Abhängigkeit. Es muß möglich

Tab. 1

Formelzeichen	Bezeichnung	Dimension*
j	Mittlere Teilchenstromdichte	$ML^{-2}T^{-1}$
Δc	Konzentrationsdifferenz	ML^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	$L^2 T^{-1}$
ν	Kinematische Zähigkeit	$L^2 T^{-1}$
l	Elektrodenlänge	L
v	Anströmungsgeschwindigkeit	LT^{-1}

* M = Masse, L = Länge, T = Zeit

sein, die einzelnen Variablen zu Gruppen zusammenzulegen, welche in den Grundeinheiten dimensionslos sind. Diese Gruppen stellen neue Variablen (oder Kenngrößen) dar, deren Zahlenwert unabhängig von der Größe der Grundeinheiten ist. Die Zahl dieser dimensionslosen Kenngrößen ist in der Regel kleiner als diejenige der ursprünglichen Variablen. Gemäß dem π -Theorem der Dimensionsanalyse kann im allgemeinen die Zahl der charakteristischen Größen eines Problems um die Zahl der Grundeinheiten vermindert werden¹¹. Im vorliegenden Fall gibt es sechs dimensionsbehaftete Variablen und drei Grundeinheiten, so daß die Zahl der dimensionslosen Kenngrößen des Problems 3 beträgt. Letztere können auf verschiedene Weise gebildet werden. Eine zweckmäßige Wahl ist folgende:

$$Nu = \frac{j l}{D \Delta c} \quad (\text{NUSSELTsche Zahl}), \quad (1)$$

$$Re = \frac{v l}{\nu} \quad (\text{REYNOLDSsche Zahl}), \quad (2)$$

$$Pr = \frac{\nu}{D} \quad (\text{PRANDTLsche Zahl}, \quad (3)$$

im angelsächsischen Schrifttum häufig auch SCHMIDT'sche Zahl genannt).

Die gesuchte Gesetzmäßigkeit kann jetzt geschrieben werden

$$Nu = F(Pr, Re).$$

Das wesentliche Ergebnis besteht darin, daß die Zahl der Variablen von 6 auf 3 zurückgegangen ist. Das Problem enthält zwar immer noch die unbekannte Funktion F . Diese kann aber in viel einfacherer Weise experimentell bestimmt werden als der Zusammenhang zwischen den ursprünglichen Veränderlichen. Die Verwendung dimensionsloser Kenngrößen gestattet auch eine viel übersichtlichere Darstellung der Versuchsergebnisse.

Die experimentell zu ermittelnde Funktion F gilt nur für die untersuchte Elektrodenform und Strömungsart (also beim obigen Beispiel für eine ebene, der Länge nach angeströmte Elektrode). Bei veränderter Strömungsanordnung wird der Zusammenhang zwischen den dimensionslosen Kenngrößen nicht mehr derselbe sein. Meistens werden dann letztere auch zum Teil anders gebildet werden müssen, weil die Variablen des Problems zum Teil nicht mehr die gleichen sind. Eventuell kann die Zahl der dimensionslosen Kenngrößen auch größer als 3 werden.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Schwierigkeit hingewiesen, auf die man bei der Anwendung der Dimensionsanalyse allgemein stößt. Um von der Methode Gebrauch machen zu können, muß man eine Vorstellung davon haben, von welchen charakteristischen Größen das Problem abhängt. Die Dimensionsanalyse ist die Analyse einer Analyse¹. Sie kann mit Erfolg nur dann angewendet werden, wenn man in der Lage ist, gewissermaßen eine Voranalyse der betrachteten Vorgänge durchzuführen. Im Falle des Stoffübergangs ist dies ohne wei-

¹¹ Bezüglich Ausnahmen von dieser Regel vgl. McADAMS, *Heat Transmission*, 2. Auflage, S. 90, 93, New York/London 1951.

teres möglich, da die grundlegenden Differentialgleichungen des Stofftransports bekannt sind. Die Diskussion dieser Gleichungen gestattet die charakteristischen Größen des Problems festzustellen und auch die Frage eines eventuellen Auftretens von Dimensionskonstanten (die bei der Anwendung des π -Theorems zu berücksichtigen wären) zu beantworten. Auf eine Lösung der Differentialgleichungen muß dabei in keiner Weise eingegangen werden. Ob in einem gegebenen Fall gewisse Variablen vernachlässigt werden können oder nicht (z. B. bei der angeströmten Elektrode die Entfernung von der Gegenwand), ist allerdings *a priori* nicht immer leicht zu entscheiden.

32. Experimentelle Ergebnisse

321. Untersuchungsmethodik

Der durch Diffusion und Konvektion bedingte Teilchenstrom kann bei geeigneten Versuchsbedingungen in einfacher Weise durch Messung des Elektrolysestroms ermittelt werden. Bei der Berechnung von j aus dem Strom muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei der Elektrolyse auch noch ein Transport durch Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes erfolgt. Die Berücksichtigung der Ionenwanderung ist sehr einfach, *a)* wenn nur zwei Ionensorten in der Lösung vorhanden sind (z. B. CuSO_4 -Lösung ohne Zusatz von anderen Salzen), *b)* wenn ein großer Überschuß eines Fremdelektrolyten vorliegt, der am Elektrodenprozeß nicht teilnimmt. Im Fall *a)* ist bei einer kathodischen Abscheidung die elektrische Stromdichte i mit der Teilchenstromdichte j durch die Gleichung verknüpft:

$$i(1 - n_K) = zFj, \quad (4)$$

worin n_K die Überföhrungszahl des Kations, z seine Wertigkeit und F die FARADAYSche Zahl bedeuten. Analoge Beziehungen gelten für anodische Auflösungen und Redoxvorgänge. Im Fall *b)* ist der Anteil der Wanderung am gesamten Transport der an der Elektrode reagierenden Ionen vernachlässigbar klein und muß nicht berücksichtigt werden. n_K in Gleichung (4) ist dann gleich Null zu setzen.

Um die NUSSELTsche Zahl berechnen zu können, muß die Konzentrationsdifferenz Δc zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren der Lösung bekannt sein. Δc kann optisch gemessen werden¹². Die einfachste Möglichkeit besteht aber darin, den Grenzstrom (der experimentell durch Aufnahme der Stromspannungskurve leicht erhalten wird) zu bestimmen. In diesem Fall ist die Konzentration an der Elektrodenoberfläche gleich Null und Δc ist durch die im allgemeinen bekannte Konzentration im Inneren der Lösung gegeben.

Experimentell ist in den letzten Jahren der Stofftransport bei der Elektrolyse sowohl bei natürlicher wie

bei erzwungener Konvektion ziemlich eingehend untersucht worden.

322. Versuche bei natürlicher Konvektion

Die mit senkrechten ebenen Elektroden erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Die hydrodynamische Strömung wird hier durch die Dichteunterschiede der elektrolysierten Lösung hervorgerufen. Wird z. B. an einer senkrechten Kathode ein Metall abgeschieden, so ist die Konzentration und folglich das spezifische Gewicht der Lösung im Kathodenfilm kleiner als im Inneren des Elektrolyten. Die dadurch bedingte Auftriebskraft verursacht eine Strömung von unten nach oben, der Elektrode entlang. Diese Strömung ist analog der Luftströmung, welche längs eines senkrechten Heizkörpers beobachtet werden kann.

Wegen der Verschiedenheit der Strömungsverhältnisse müssen die dimensionslosen Kenngrößen des Problems zum Teil anders gebildet werden als beim bereits besprochenen Beispiel der angeströmten Elektrode. Die für den Auftrieb charakteristische Größe ist $g \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot g$ bedeutet die Erdbeschleunigung, $\Delta \rho$ den Dichteunterschied zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Inneren des Elektrolyten, ρ ist die mittlere Dichte der Lösung. Wegen der Proportionalität zwischen Dichte und Konzentration kann $\Delta \rho$ in einfacher Weise mit Δc verknüpft werden. Eine charakteristische Länge des Systems ist die Elektrodenhöhe l . Die übrigen Variablen (ν , D , Δc , j) sind dieselben wie im Fall der angeströmten Elektrode. Im ganzen sind wiederum sechs Variablen vorhanden (Tab. 2), die zu drei dimensionslosen Kenngrößen zusammengelegt werden können. Zwei davon, die NUSSELTsche und die PRANDTLsche Zahl, können in derselben Weise wie im Fall der angeströmten Elektrode gebildet werden. An Stelle der REYNOLDSsche Zahl tritt die GRASHOFsche Zahl Gr

$$Gr = \frac{g \Delta \rho l^3}{\rho \nu^2}$$

Die Diskussion der grundlegenden Differentialgleichungen des Stofftransports bei natürlicher Konvektion zeigt übrigens, daß in einem weiten Bereich die PRANDTLsche und die GRASHOFsche Zahl nicht getrennt berücksichtigt werden müssen, sondern daß deren Produkt als eine einzige Variable betrachtet werden kann⁷. In Abb. 1 ist deshalb auf der Abszisse das Produkt $Pr \cdot Gr$ aufgetragen.

Bei den in Abb. 1 wiedergegebenen Elektrolyseversuchen wurde die NUSSELTsche Zahl durch Messung des Grenzstroms bestimmt. Die von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. Bei den Versuchen wurden sämtliche Variablen des Problems innerhalb weiter Grenzen verändert. Der untersuchte Bereich geht aus Tab. 2 hervor. Es wurden auch verschiedene Lösungen elektrolysiert, wobei Cu, Ag, Cd, Tl abgeschieden wurde.

¹² N. IBI, Y. BARRADA und G. TRÜMPLE, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 583.

Tab. 2

Untersuchter Bereich bei den Elektrolyseversuchen von Abb. 1

j	1,5 bis 1100	Mol/cm ² sec × 10 ⁿ
Δc	0,005 bis 1	Mol/Liter
D	1,1 bis 20	cm ² /sec × 10 ⁿ
ν	6,7 bis 88	cm ² /sec × 10 ³
l	0,1 bis 7,6	cm
$\frac{\Delta \rho}{\rho}$	0,9 bis 135	cm/sec ²
Gr	11 bis 2,3 · 10 ⁿ	
Pr	406 bis 83000	

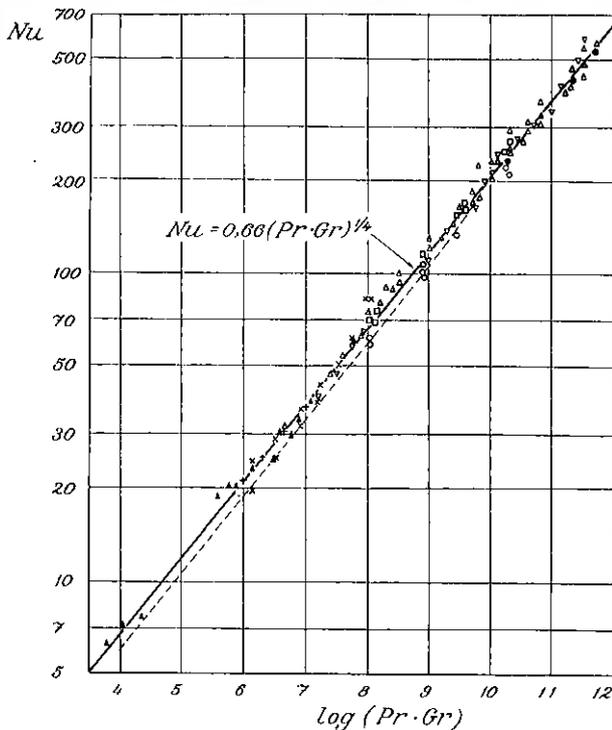


Abb. 1. Stoffübergang bei natürlicher Konvektion
 — Stoffübergang, - - - Wärmeübergang

Elektrolyseversuche: Δ $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (WILKE und Mitarbeiter¹³); ∇ $\text{AgClO}_4 + \text{HClO}_4$ (WILKE und Mitarbeiter¹⁴); \blacktriangle $\text{Ti}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ (IBL, BUON und TRÜMLER¹⁵); \dagger $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ (IBL, BUON und TRÜMLER¹⁶); \times CuSO_4 (IBL¹⁶). Auflösungsversuche: \square Benzoesäure (WILKE und Mitarbeiter¹⁴); \circ Salicylsäure (WILKE und Mitarbeiter¹⁴); \bullet NaCl (WAGNER¹⁷)

¹³ C. R. WILKE, M. EISENBERG und C. W. TOBIAS, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 513.

¹⁴ C. R. WILKE, C. W. TOBIAS und M. EISENBERG, *Chem. Eng. Progr.* 49 (1953) 663.

¹⁵ N. IBL, K. BUON und G. TRÜMLER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2251.

¹⁶ N. IBL, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1149. Der Grenzstrom wurde hier nicht durch Aufnahme der Stromspannungskurve gemessen, sondern aus dem Strom, bei dem Cu sich in Pulverform abzuscheiden beginnt, erhalten. Bei der Berechnung der dimensionslosen Kenngrößen wurden für D und ν die Werte eingesetzt, welche dem arithmetischen Mittel der Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche und im Inneren der Lösung entsprechen. In derselben Weise wurde bei der Auswertung der Meßwerte WAGNERS vorgegangen.

¹⁷ C. WAGNER, *J. Physic. Chem.* 53 (1949) 1030.

Man sieht, daß sich tatsächlich alle Versuchsergebnisse trotz dem Vorhandensein von sechs verschiedenen Variablen sehr gut auf eine einzige Linie einordnen lassen. Die Verwendung dimensionsloser Kenngrößen gestattet eine einfache Korrelation sämtlicher Größen, welche für den Stofftransport bei natürlicher Konvektion maßgebend sind. Die erreichte Vereinfachung ist analog derjenigen, welche in der Thermodynamik bei der Verwendung reduzierter Zustandsdiagramme erhalten wird.

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den dimensionslosen Kenngrößen

$$Nu = 0,66 (Pr \cdot Gr)^{1/4} \quad (5)$$

Der Exponent $1/4$ stimmt übrigens genau mit der von der Grenzschichttheorie vorausgesagten Potenz überein.

323. Versuche bei erzwungener Konvektion¹⁸

In Zusammenhang mit der Polarographie ist der Grenzstrom an rotierenden drahtförmigen Elektroden wiederholt untersucht worden¹⁹. EISENBERG, TOBIAS und WILKE²⁰ haben bei rotierenden Zylindern systematisch die Rotationsgeschwindigkeit, die Stromdichte, den Zylinderdurchmesser und den Abstand von der Gegenwand variiert. Aus ihren Versuchen ergibt sich die allgemeine Korrelation

$$Nu_d = 0,079 Re_d^{0,7} \cdot Pr^{0,356} \quad (6)$$

worin die NUSSELTsche Zahl Nu_d und die REYNOLDSsche Zahl Re_d mit dem Zylinderdurchmesser und der Tangentialgeschwindigkeit gebildet worden sind. Der Abstand von der Gegenwand spielt in einem weiten Bereich keine Rolle und kann vernachlässigt werden. Untersuchungen des Stofftransports bei der Elektrolyse sind unter anderem auch an rotierenden Scheiben²¹ sowie an angeströmten ebenen, ringförmigen^{22, 23} Elektroden durchgeführt worden. Im allgemeinen wurden dabei einfache Potenzgesetze ähnlich wie in Gleichung (6) gefunden.

33. Analogie mit dem Wärme- und Impulsübergang

Die Verwendung dimensionsloser Kenngrößen in der Elektrochemie ist auch von Vorteil, wenn man von der Analogie mit dem Wärmeübergang Gebrauch machen will. Die grundlegenden Differentialgleichungen des konvektiven Stoff- und Wärmetransports sind formal dieselben, und die dimensionslosen Kenngrößen können in

¹⁸ Eine eingehende Zusammenstellung der Literatur findet sich bei W. VIELSTICH⁹ sowie L. L. BIRCUMSHAW und A. C. RIDDFORD *Quart. Rev.* (London) 6 (1952) 157.

¹⁹ Vgl. z. B. W. STOLL und H. BERBALK, *Mh. Chem.* 84 (1953) 1179. H. A. LAITINEN und I. M. KOLTHOFF, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 1079.

²⁰ M. EISENBERG, C. W. TOBIAS und C. R. WILKE, *J. Electrochem. Soc.* 101 (1954) 306.

²¹ G. SIVER, B. N. KABANOV, *Журнал Физической Химии* (Z. physik. Chem.) 22 (1948) 53, 23 (1949) 428.

²² G. TRÜMLER und H. ZELLER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 952.

²³ C. S. LIN, E. B. DENTON, H. S. GASKILL und G. L. PUTNAM, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2136.

beiden Fällen in analoger Weise gebildet werden²⁴. Es besteht daher die Möglichkeit, die für den Stoffübergang gültigen Beziehungen zwischen den dimensionslosen Kenngrößen aus den entsprechenden Gleichungen des Wärmeübergangs vorauszusagen. Dies ist insofern von Interesse, als Messungen des Wärmeübergangs in verhältnismäßig großer Zahl, auch bei komplizierten Strömungsverhältnissen, durchgeführt worden sind, während vielfach keine entsprechenden Versuchsergebnisse für den Stoffübergang vorliegen. Die PRANDTL'schen Zahlen sind allerdings in beiden Fällen häufig stark verschieden. Die Übertragung einer für den Wärmeübergang gültigen Beziehung auf das entsprechende Stofftransportproblem ist daher oft mit einer Extrapolation verbunden. Welche Approximation dabei in einem konkreten Fall erreicht wird, ist aus Abb. 1 ersichtlich, wo für den Fall der natürlichen Konvektion neben dem Stoffübergang auch der experimentell bestimmte Wärmeübergang an geheizten senkrechten Platten in Luft²⁵ wiedergegeben ist. Die NUSSELT'schen Zahlen sind in beiden Fällen im Mittel nur um etwa 10 % verschieden.

Eine ähnliche Analogie wie zwischen Stoff- und Wärmetransport besteht auch zwischen Stoff- und Impulsübergang. Die Messungen des Stoffübergangs können im Prinzip angeschlossen werden an diejenigen des Reibungswiderstandes eines in einer Flüssigkeit bewegten Körpers. Der Vergleich mit dem Reibungswiderstand ist im Falle der rotierenden Elektroden von EISENBERG, TOBIAS und WILKE²⁰ nach dem Prinzip der CHILTON-COLBURN-Analogie² durchgeführt worden, wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde.

34. Anwendungen

Die Hauptanwendungen der allgemeinen Beziehungen für den Stoffübergang, wie sie z. B. durch Gleichung (5) oder (6) gegeben sind, sind in der Elektrochemie die folgenden. Einerseits kann man diesen Beziehungen leicht den Grenzstrom entnehmen, dessen Kenntnis unter anderem für die Dimensionierung von technischen Elektrolysezellen oder bei analytischen Anwendungen der Elektrochemie von Bedeutung ist. Ferner können sie auch dazu dienen, die Konzentration der am Elektrodenprozeß beteiligten Ionen an der Elektrodenoberfläche zu berechnen, wenn der Elektrolysestrom kleiner als der Grenzstrom ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentrationspolarisation vorauszusagen, die in verschiedener Hinsicht in der Elektrochemie eine wichtige Rolle spielt. Schließlich besteht die Hoffnung, aus den Beziehungen für den Stoffübergang Größen wie das pH im Kathodenfilm berechnen zu können. Elektrolysiert man z. B. ein Gemisch von CuSO₄ und H₂SO₄ unter solchen Bedingungen, daß nur Cu abgeschieden wird, so

²⁴ Vgl. z. B. E. ECKERT, *Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch*, Berlin 1949; J. M. COULSON und J. F. RICHARDSON, *Chemical Engineering*, Bd. I (London 1954).

²⁵ Nach McADAMS, *Heat Transmission*, 2. Auflage, S. 248, New York/London 1951.

entsteht infolge der Wanderung durch das elektrische Feld eine Aufstauung der H⁺-Ionen an der Kathodenoberfläche, wo dann das pH nicht dasselbe ist wie im Inneren der Lösung. Diese Verschiebung des pH-Wertes im Kathodenfilm ist bei der Elektrokristallisation von Metallen von wesentlicher Bedeutung.

Der Grenzstrom ergibt sich aus den Beziehungen für den Stoffübergang durch Auflösen nach j ; aus Gleichungen (1), (4) und (5) folgt z. B.

$$i = \frac{zFj}{1 - n_K} = \frac{zFD \Delta c}{(1 - n_K)l} (Pr \cdot Gr)^{1/4}.$$

Die Konzentration an der Elektrodenoberfläche erhält man in analoger Weise durch Auflösen nach Δc .

Am einfachsten ist die Berechnung des Grenzstroms. Bei der Berechnung der Zusammensetzung der Lösung in der Nähe der Elektrode müssen vor allem die folgenden Schwierigkeiten berücksichtigt werden:

a) Bei der Anwendung der Dimensionsanalyse wurde angenommen, daß Δc in allen Teilen der Elektrode denselben Wert hat, d. h. daß die Konzentration längs der Elektrodenoberfläche überall die gleiche ist. Diese Bedingung ist beim Grenzstrom erfüllt, nicht aber bei beliebigen Versuchsbedingungen²⁶. Bei gut leitenden Lösungen sind die Abweichungen wahrscheinlich gering. Es wäre indessen im Interesse der Weiterentwicklung der Theorie des Stofftransports bei der Elektrolyse, diese Frage experimentell näher zu untersuchen.

b) Voraussetzung für die Berechnung der Konzentration an der Elektrodenoberfläche ist die Kenntnis des Umsatzes der betrachteten Ionen (oder ungeladenen Teilchen) an der Elektrode. Wenn nur ein Elektrodenprozeß stattfindet, ergibt sich die Geschwindigkeit des Umsatzes unmittelbar aus dem Elektrolysestrom. Bei Vorliegen mehrerer Elektrodenreaktionen (z. B. bei gleichzeitiger Abscheidung von Cu und H₂) treten jedoch Komplikationen auf.

c) Die Berücksichtigung der Ionenwanderung infolge des elektrischen Feldes wird sehr schwierig, wenn z. B. bei einem Gemisch von CuSO₄ und H₂SO₄ die Aufstauung der H⁺-Ionen an der Kathodenoberfläche berechnet werden soll. Es sind hier zwar Näherungsverfahren entwickelt worden^{8, 13}, die aber bis jetzt experimentell nicht geprüft worden sind.

Die durch Elektrolyseversuche gewonnenen Beziehungen des Stoffübergangs können auch außerhalb der Elektrochemie zur Voraussage des Stofftransports benützt werden. In Abb. 1 sind für den Fall der natürlichen Konvektion die bei der Elektrolyse erhaltenen Ergebnisse verglichen mit Messungen des Stoffübergangs bei der nichtelektrochemischen Auflösung verschiedener Verbindungen. Es wurden Versuche mit Benzoesäure, Salicylsäure und NaCl in Wasser durchgeführt. Die Teilchen-

²⁶ Vgl. N. IBL, W. RÜEGG und G. TRÜMPLE, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1624.

stromdichte ergab sich dabei aus der Auflösungsgeschwindigkeit; die Konzentrationsdifferenz Δc wurde berechnet unter der Annahme, daß an der Phasengrenze eine gesättigte Lösung vorhanden ist. Bildet man wiederum die NUSSELTschen Zahlen, so zeigt sich, daß sich die Ergebnisse der Auflösungsversuche und diejenigen der Elektrolyseversuche sehr gut auf eine einzige Linie einordnen lassen (Abb. 1). Eine ebensogute Übereinstimmung wurde im Falle rotierender Elektroden von EISENBERG, TONIAS und WILKE²⁰ festgestellt. Es ergibt sich daher die Möglichkeit, das elektrochemische System als Modell bei Untersuchungen des Stoffübergangs im allgemeinen zu verwenden. Der wesentliche Vorteil der elektrochemischen Methode besteht darin, daß die Teilchenstromdichte bequem und genau durch Messung des Elektrolysestroms ermittelt werden kann.

Bei der Verwendung des elektrochemischen Systems als Modell muß man sich allerdings die Eigenart des Stoffübergangs bei der Elektrolyse vergegenwärtigen. Die Anwesenheit eines elektrischen Feldes ist hier immer eine Komplikation. Abgesehen von der üblichen Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des elektrischen

Feldes stellt sich z. B. die Frage einer eventuellen Beeinflussung des Stoffübergangs durch einen elektrokinetischen oder elektroosmotischen Effekt. In der Polarographie mit der Hg-Tropfelektrode wird unter bestimmten Bedingungen eine stärkere hydrodynamische Strömung beobachtet, die als eine elektrokinetische Erscheinung gedeutet wird²⁷. In einem solchen Fall kommen neue Variablen zu denjenigen hinzu, die wir bei der Bildung der dimensionslosen Kenngrößen berücksichtigt haben, und letztere werden eventuell durch keinen eindeutigen Zusammenhang mehr miteinander verknüpft sein. Stärkere Abweichungen dieser Art (die allerdings auch auf andere Weise als durch einen elektrokinetischen Effekt gedeutet werden können) sind bei natürlicher Konvektion unter extremen Bedingungen (sehr kleine Konzentrationen) tatsächlich festgestellt worden¹⁶. Wie das gegenwärtig vorliegende Versuchsmaterial zeigt, besteht indessen auch bei der Elektrolyse in einem weiten Bereich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den in üblicher Weise gebildeten dimensionslosen Kenngrößen.

²⁷ H. J. ANTWEILER, *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 831, 888.