

Die Bedeutung der Stofftransportkontrolle in der Verfahrenstechnik

Von N. IBL

Technisch-chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Herrn Prof. Dr. G. Trümpler zum 80. Geburtstag gewidmet

Summary

Mass transport plays a decisive role in numerous chemical engineering operations. When mass transport controls the rate of a heterogeneous process two cases can be distinguished: (a) the reaction at the interface is virtually at equilibrium, (b) the interfacial concentration of the transferred species is virtually zero. In the latter situation mass transport is controlling even if the reaction at the interface is not at equilibrium. All other conditions being the same the case of transport control corresponds to the highest overall rate of the process and thus to the minimum investment costs. Heterogeneous physical and chemical processes as well as electrochemical reactions can be treated in a completely analogous manner.

Der Stofftransport spielt in der chemischen Verfahrenstechnik eine wichtige Rolle. Er ist von entscheidender Bedeutung bei der Kinetik einer Reihe von physikalischen Trennoperationen wie die Destillation, die Flüssig-flüssig-Extraktion, die Absorption, das Auflösen und die Kristallisation. Eine systematische Übersicht dieser Stofftransportoperationen («Mass Transfer Operations») findet sich z. B. im Buch von TREYBAL¹. Der Stofftransport ist auch von großer Wichtigkeit bei vielen heterogenen chemischen Reaktionen sowie in der Elektrochemie, namentlich in der elektrochemischen Verfahrenstechnik.

1. Der Begriff der Stofftransportkontrolle

Ganz allgemein ist in der heterogenen Kinetik der Stofftransport zu oder von der Phasengrenze wegen seiner Langsamkeit häufig geschwindigkeitsbestimmend. Man begegnet oft der Aussage, daß der Vorgang durch den Stofftransport kontrolliert ist, wenn letzterer der langsamste Teilschritt ist. Diese Definition ist jedoch in einem gewissen Sinne paradoxal, weil in Wirklichkeit aufeinanderfolgende Schritte gleich schnell ablaufen müssen. Betrachten wir z. B. die Extraktion eines Stoffes aus einem Lösungsmittel A durch ein mit A unmischa-

res Lösungsmittel B. Abb. 1 zeigt schematisch den Konzentrationsverlauf in der Nähe der Phasengrenze A/B. Der Stoff muß aus dem Innern des Lösungsmittels A zur Phasengrenze diffundieren, durch letztere hindurchtreten und von der Phasengrenze ins Innere der Phase B wegtransportiert werden. Der Stofftransport durch Diffusion findet in der Diffusionsschicht statt, deren Dicke von der Größenordnung μm bis mm ist; der Durchtritt durch die Phasengrenze erfolgt über eine Strecke von einigen Å.

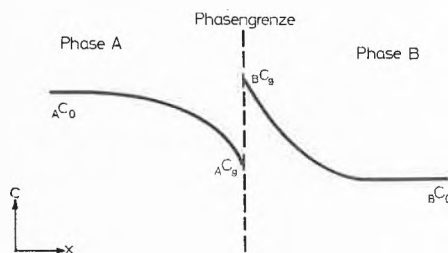


Abb. 1. Konzentrationsverlauf bei Flüssig-flüssig-Extraktion

Wenn wir sagen, daß der Stofftransport den Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen kontrolliert, wenn er der langsamste Teilvorgang ist, so heißt es offenbar nicht, daß die Geschwindigkeit des Stofftransports ($\text{Mole cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) tatsächlich kleiner wäre als diejenige für den Durchtritt durch die Phasengrenze, denn im stationären Zustand müssen pro Zeiteinheit gleich viel Mole zur Phasengrenze nachgeliefert werden und durch die Phasengrenze hindurchtreten². Die übliche Definition der

¹ R. E. TREYBAL, *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York 1955. P. GRASSMANN, *Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik*, Sauerländer, Aarau 1961.

² In Wirklichkeit gilt dies auch im nichtstationären Zustand, wenn man die Geschwindigkeit des Stofftransports durch den Stofffluß ($\text{Mole cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) an der Phasengrenze ($x = 0$) charakterisiert. Da die Phasengrenze ein verschwindend kleines Volumen hat, kann dort auch bei nichtstationärer Diffusionsschicht keine nennenswerte Änderung des Stoffinhaltes stattfinden.

Stofftransportkontrolle bedarf somit einer Präzisierung. Eine anschauliche Darstellung erhält man mittels des chemischen Potentials. Wenn die Phasen A und B bezüglich des Übergangs des betrachteten Stoffes miteinander im Gleichgewicht sind, ist das chemische Potential dieses Stoffes im Innern der beiden Phasen gleich, $A\mu_0 = B\mu_0$ (Abb. 2a).

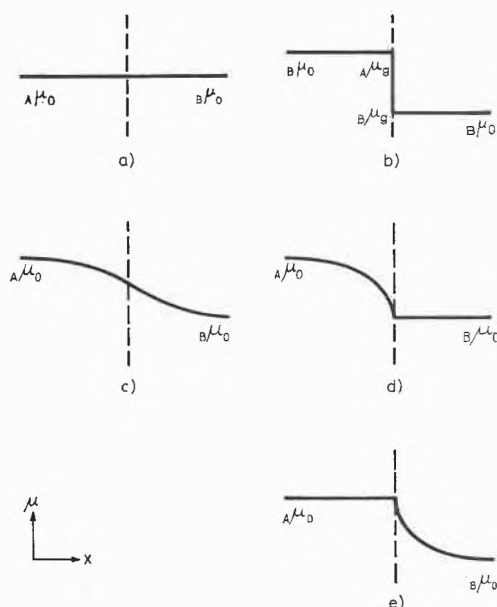


Abb. 2. Verlauf des chemischen Potentials bei Flüssig-flüssig-Extraktion. a) kein Stoffübergang (Phasen im Gleichgewicht), b) bis e) Stoffübergang kontrolliert durch: b) Durchtritt durch Phasengrenze, c) Stofftransport in Phasen A und B, d) Stofftransport in Phase A, e) Stofftransport in Phase B

Ist dagegen $A\mu_0 > B\mu_0$, so geht der Stoff von der Phase A in die Phase B über, und man kann $A\mu_0 - B\mu_0$ als die treibende «Kraft» für diesen Übergang ansehen. Je nach der Kinetik der einzelnen Schritte verteilt sich die insgesamt zur Verfügung stehende treibende «Kraft» $A\mu_0 - B\mu_0$ in anderer Weise auf die Teilvorgänge (Abb. 2b-e).

Wenn der Durchtritt sehr gehemmt ist im Verhältnis zum Zu- und Wegtransport, so daß die ganze Potentialdifferenz $A\mu_0 - B\mu_0$ praktisch an der Phasengrenze liegt ($A\mu_0 - B\mu_0 \cong A\mu_g - B\mu_g$), so kontrolliert der Durchtritt den Stoffübergang von der einen in die andere Phase (Abb. 2b). Befindet sich dagegen der Widerstand für den Übergang zur Hauptsache beim Stofftransport, so daß der Potentialabfall in den Diffusionsschichten liegt, so hat man die Situation von Abb. 2c, 2d oder 2e.

Bei Abb. 2c verteilt sich der Widerstand für den Stofftransport auf beide Diffusionsschichten, bei Abb. 2d bzw. 2e liegt er vorwiegend in Phase A bzw. Phase B (in der

Verfahrenstechnik sagt man, daß die Phase A bzw. die Phase B den Stoffübergang kontrolliert).

In allen drei Fällen (2c, 2d, 2e) ist der Durchtritt durch die Phasengrenze so rasch im Verhältnis zum Stofftransport, daß es nur eine vernachlässigbar kleine Triebkraft (d.h. nur eine vernachlässigbar kleine Abweichung von der Gleichgewichtslage) braucht, um die durch den langsamsten Vorgang (d.h. den Stofftransport) vorgeschriebene Geschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Die μ -Kurve verläuft kontinuierlich an der Phasengrenze ($A\mu_g \cong B\mu_g$), und das Gleichgewicht ist dort praktisch eingestellt.

Wir können auch eine andere Betrachtungsweise anstellen, bei der die Aussage, daß der Stofftransport der langsamste Teilvorgang ist, wie folgt präzisiert wird. Die meßbare Geschwindigkeit der hier interessierenden Vorgänge ergibt sich aus der Differenz zwischen den Geschwindigkeiten des Vorwärts- und Rückwärtsvorganges: $v = \bar{v} - \bar{v}'$, wobei v in unserem Fall auf die Flächeneinheit bezogen ist ($\text{Mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Im Gleichgewicht gilt $\bar{v} = \bar{v}'$. Ist nun für den Stofftransport in Phase A die Vorwärtsgeschwindigkeit $\bar{v}_i$ viel kleiner als diejenige für den Durchtritt ($\bar{v}_d$), so folgt aus $\bar{v}_i \ll \bar{v}_d$ und $v = \bar{v}_i - \bar{v}'_i = \bar{v}_d - \bar{v}'_d$, daß $\bar{v}_d \cong \bar{v}'_d$. Wir kommen somit wiederum zu dem Ergebnis, daß für den Durchtritt durch die Phasengrenze das Gleichgewicht eingestellt ist. Der schnelle Schritt ist reversibel, der langsame mehr oder weniger irreversibel.

Es ist jedoch zu beachten, daß es eine besondere Situation gibt, bei der der Stoffübergang durch den Stofftransport kontrolliert wird, ohne daß notwendigerweise das Gleichgewicht für den Vorgang an der Phasengrenze eingestellt ist. Wir werden darauf im Abschnitt 3 zurückkommen.

2. Konsequenzen der Stofftransportkontrolle bei verfahrenstechnischen Problemen

Die in der Praxis interessierende Größe ist in der Regel der Stofffluß an der Phasengrenze, $N_{x=0}$, der die Geschwindigkeit des Stoffübergangs zwischen den Phasen festlegt. Im Prinzip kann man $N_{x=0}$ durch Integration der fundamentalen Differentialgleichungen des Stofftransports berechnen. Hierzu ist jedoch die Kenntnis der Randbedingungen, d.h. der Konzentrationen im Innern der Lösung und an der Phasengrenze, c_0 und c_g , erforderlich. Obschon, namentlich durch den Einsatz von elektronischen Rechenmaschinen, die vollständige Berechnung in den letzten Jahren in einer zunehmenden Anzahl von Fällen möglich geworden ist, sind in der Verfahrenstechnik meistens die Bedingungen doch so kompliziert, daß man vielfach die sehr vereinfachte, globale Beziehung

$$(N)_{x=0} = k(c_0 - c_g) \quad [1]$$

anschreibt, wobei dann der Stoffübergangskoeffizient k einer weitgehend empirischen Korrelation entnommen wird³. Auch hier müssen c_0 und c_g bekannt sein, um $(N)_{x=0}$ aus k berechnen zu können. Die Konzentration c_0 im Innern der Lösung ist in der Regel gegeben. Bei Stufenapparaturen (Destillation usw.) kennt man allerdings nur die Konzentration bei der ersten bzw. letzten Stufe. Aber die Werte von c_0 für die einzelnen Stufen ergeben sich aus einer Massenbilanz (z. B. Rücklaufgerade bei der Destillation). Die Schwierigkeit liegt bei c_g . Die Stofftransportkontrolle hat jedoch für die Bestimmung von c_g eine weittragende Konsequenz: Wenn der Vorgang im Sinne von Abschnitt 1 durch den Stofftransport kontrolliert ist, so ergibt sich c_g aus der entsprechenden Gleichgewichtsbeziehung.

Beim Beispiel von Abb. 1 und 2 haben wir einen physikalischen heterogenen Vorgang betrachtet. In diesem Fall sowie allgemein bei den Stofftransportoperationen (Destillation, Extraktion usw.) ist die Gleichgewichtsbeziehung durch das Phasengleichgewichtsdiagramm (Dampfdruck- und Siedediagramm bzw. x - y -Diagramm, Löslichkeitsdiagramm) gegeben. Ganz ähnlich liegen jedoch auch die Verhältnisse bei heterogenen chemischen Reaktionen und elektrochemischen Prozessen. Bei einer heterogenen chemischen Reaktion ergibt sich die Gleichgewichtsbeziehung aus dem Massenwirkungsgesetz. Ein bekanntes Beispiel ist die Verbrennung von Kohle in Luft. Die einzelnen Schritte sind hier: der Zutransport des O_2 zur Kohlenoberfläche, der eigentliche Umsatz an der Phasengrenze [$C + O_2 \rightarrow CO$ (bzw. CO_2)], der Wegtransport des Produktes (CO_2 bzw. CO) ins Innere der Gasphase. Bei mäßiger Temperatur ist der Verbrennungsprozeß durch den chemischen Umsatz an der Phasengrenze kontrolliert. Bei steigender Temperatur nimmt jedoch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion rascher zu als diejenige der Diffusion, und oberhalb 1100°C wird die Verbrennung durch den Stofftransport kontrolliert⁶.

Bei elektrochemischen Prozessen ist die Gleichgewichtsbeziehung die Gleichung von NERNST, welche z. B. für die Abscheidung von Kupfer aus einer $CuSO_4$ -Lösung lautet:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \gamma c_{Cu^{2+}}. \quad [2]$$

(E = Elektrodenpotential, E^0 = Normpotential, R = ideale Gaskonstante, T = abs. Temperatur, F = Fara-

days Konstante, γ = Aktivitätskoeffizient, $c_{Cu^{2+}}$ = Konzentration der Cu^{2+} -Ionen). Der Stofftransport der Cu^{2+} -Ionen zu der Elektrode sei langsam gegenüber der elektrochemischen Reaktion an der Phasengrenze, bei der der Ladungsaustausch stattfindet,



so daß der Stofftransport im Sinne von Abschnitt 1 die Metallabscheidung kontrolliert; die Reaktion [3] ist dann im Gleichgewicht, und man kann die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen an der Phasengrenze aus dem Elektrodenpotential gemäß Gl. [2] ermitteln. Andererseits ist der durch die Elektrode fließende Strom proportional dem Stofffluß der Cu^{2+} -Ionen an der Phasengrenze [$I = 2F(N_{x=0})[1]$], wobei I die elektrische Stromdichte ist, Amp./cm². Im obigen Fall läßt sich also der Elektrolysestrom aus den Transportgesetzen und dem angelegten Potential allein berechnen. Diese Situation kommt bei der Polarographie mit der Quecksilbertropfenelektrode häufig vor. Man spricht dann von einer reversiblen polarographischen Welle. Das heißt jedoch lediglich, daß die elektrochemische Reaktion an der Phasengrenze reversibel ist: Der Vorgang insgesamt ist irreversibel, aber die Irreversibilität liegt nicht an der Phasengrenze, sondern in der Diffusionsschicht. Eine reversible Stromspannungskurve (d. h. Strom-Potential-Funktion) läßt sich aus den Gesetzen des Stofftransports allein berechnen.

Dies charakterisiert ganz allgemein die Situation, wenn Stofftransportkontrolle im Sinne von Abschnitt 1 vorliegt: Man kann die Geschwindigkeit des heterogenen Vorgangs aus den Gesetzen des Stofftransports und der Gleichgewichtsbeziehung allein berechnen, ohne sich um die Kinetik der Phasengrenzreaktion kümmern zu müssen. Wenn dagegen sowohl der Stofftransport wie die Phasengrenzreaktion kontrollieren, so sind die Verhältnisse viel komplizierter. Um den Wert von c_g zu ermitteln, muß man die Kopplung der Kinetik des Stofftransports mit derjenigen der Grenzflächenreaktion berücksichtigen.

Vom Standpunkt der Verfahrenstechnik ist übrigens der Fall, daß das Gleichgewicht an der Phasengrenze eingestellt ist, auch noch in anderer Hinsicht günstig: Bei sonst gleichen Bedingungen ist dann nämlich die Geschwindigkeit des Prozesses am größten, d. h. die Größe der erforderlichen technischen Apparatur, und damit auch die Investitionskosten am kleinsten. Wenn das Gleichgewicht an der Phasengrenze nicht eingestellt ist, muß nämlich ein mehr oder weniger großer Teil der insgesamt vorhandenen treibenden Kraft auf die Überwindung des Widerstandes an der Phasengrenze aufgewendet werden (Abb. 2b), und es steht nur ein entsprechend kleinerer Teil für den Stofftransport zur Verfügung. Die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_g$ ist dann stets kleiner, als wenn das Gleichgewicht eingestellt ist, und gemäß

³ Eine ausführliche Besprechung der Berechnung der Geschwindigkeit des Stofftransports bei Problemen der Verfahrenstechnik findet sich in der einschlägigen Literatur z. B. ^{4,5}.

⁴ R. B. BIRD, W. E. STEWART und E. N. LIGHTFOOT, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York 1960.

⁵ C. O. BENNETT und J. E. MYERS, *Momentum, Heat, and Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York 1962.

⁶ D. A. FRANK-KAMENETSKII, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton 1955, S. 54 ff.

Gl. [1] ist die Geschwindigkeit des Prozesses geringer. Bei einer Destillationskolonne z. B. hängt, bei sonst gleichen Bedingungen, die Zahl der nötigen Böden von der Kinetik des Austausches auf den Böden ab; sie ist um so größer, je langsamer diese Kinetik ist. Bei der Elektrolyse ist der Teil der gesamten treibenden «Kraft», die zur Überwindung der Trägheit der Phasengrenzreaktion aufgewendet werden muß, als elektrische Potentialdifferenz direkt meßbar. Man nennt sie in der Elektrochemie Aktivierungsüberspannung, weil sie zur Überwindung des Berges der Aktivierungsenergie für die elektrochemische Reaktion (z. B. [3]) dient. Diese Überspannung kommt zu der Verschiebung des Elektrodenpotentials hinzu, die bei Reversibilität der elektrochemischen Reaktion gemäß Gl. [2] notwendig ist, um z. B. bei einer Metallabscheidung die Konzentration an der Phasengrenze c_g herabzusetzen, so daß die für den Zutransport zur Kathode notwendige Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_g$ zustande kommt. Wenn Aktivierungsüberspannung vorhanden ist, sinkt also bei gegebenem angelegtem Elektrodenpotential c_g weniger ab, als wenn die elektrochemische Reaktion [3] im Gleichgewicht ist. Die treibende Konzentrationsdifferenz für den Stofftransport $c_0 - c_g$ ist somit geringer, d. h. die Elektrolysestromdichte (A/cm^2) ist gemäß Gl. [1] und [1'] kleiner, und man muß die Elektrolyseanlage größer bauen, um die gleiche Menge Metall pro Zeiteinheit abzuscheiden. Vom Standpunkt der Investitionskosten ist stets der Fall der Stofftransportkontrolle die günstigste Situation.

3. Möglichkeit der Stofftransportkontrolle ohne eingestelltes Gleichgewicht an der Phasengrenze

Bei der Elektrolyse besteht die Besonderheit, daß die treibende Kraft in einfacher Weise in weiten Grenzen variiert werden kann, indem die an die Zelle angelegte Spannung verändert wird. Machen wir bei einer Metallabscheidung das Kathodenpotential sukzessive negativer, so nimmt wegen Gl. [2] c_g immer mehr ab und sinkt schließlich auf Null. Die treibende Konzentrationsdifferenz für den Stofftransport $c_0 - c_g$ hat dann ihren maximalen Wert c_0 erreicht; folglich hat nun der Stofffluß und damit auch der Elektrolysestrom seinen maximalen Wert erreicht. Man kann jetzt den Strom durch Steigerung der Zellenspannung nicht mehr weiter erhöhen (Grenzstrom, Abb. 3). Der Grenzstrom entspricht der maximalen Geschwindigkeit, mit der man bei gegebenen Rührverhältnissen einen elektrochemischen Prozeß überhaupt ausführen kann. Die minimalen Investitionskosten sind durch den Grenzstrom gegeben.

Bei einer heterogenen chemischen Reaktion, wie z. B. die Verbrennungsreaktion von Abschnitt 2, sind die Verhältnisse ganz ähnlich. Wenn das Gleichgewicht genügend auf der Seite der Produkte liegt und die treibende Kraft groß ist, wird die Konzentration des Sauerstoffs

an der Oberfläche der Kohle Null. Man kann jetzt die Geschwindigkeit der Reaktion durch Vergrößerung der treibenden «Kraft», d. h. des Konzentrationsverhältnisses Edukte : Produkte, nicht mehr steigern («Grenzstrom»). Eine analoge Situation kann auch beim physikalischen Vorgang von Abb. 2 vorkommen.

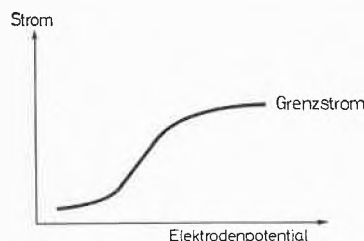


Abb. 3. Stromspannungskurve mit Grenzstromplateau

Wenn $c_g = 0$ ist, ist der Prozeß auf alle Fälle durch den Stofftransport kontrolliert. Man kann die Geschwindigkeit des Prozesses aus den Gesetzen des Stofftransports allein berechnen. Man braucht jetzt nicht einmal die Gleichgewichtslage zu kennen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der im Abschnitt 1 besprochenen Stofftransportkontrolle ist ferner der, daß bei $c_g = 0$ die Phasengrenzreaktion nicht im Gleichgewicht zu sein braucht. Wenn die treibende Kraft groß genug ist, kann die Konzentration Null an der Phasengrenze auch dann erreicht werden, wenn ein wesentlicher Teil der gesamten treibenden Kraft zur Überwindung der Trägheit der Phasengrenzreaktion aufgewendet werden muß. Der Stofftransport bestimmt immer noch allein die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses.

Stofftransportkontrolle mit $c_g = 0$ entspricht gewissermaßen einem absoluten Maximum der Geschwindigkeit des Prozesses als die im Abschnitt 1 besprochene Transportkontrolle. Im letzteren Fall ist zwar die Geschwindigkeit des Vorgangs stets größer, als wenn die Reaktion an der Phasengrenze nicht im Gleichgewicht ist, aber man kann die Geschwindigkeit des Prozesses immer noch steigern, indem man die treibende Kraft vergrößert. Bei Transportkontrolle mit $c_g = 0$ ist dies nicht mehr möglich. Eine Beschleunigung des Prozesses kann jetzt nur noch durch eine Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen (Turbulenz usw.) oder durch eine Vergrößerung der Austauschfläche erreicht werden.

Anhang: Einige kinetische Aspekte des Zustandekommens der Transportkontrolle

Zum Schluß sollen noch anhand eines einfachen Modells die Bedingungen für das Zustandekommen beider Arten von Transportkontrolle (mit und ohne eingestell-

tem Gleichgewicht an der Phasengrenze) mittels der maßgeblichen kinetischen Parameter formuliert werden. Betrachten wir das Beispiel der Flüssig-flüssig-Extraktion, wobei wir einfachheitshalber annehmen, daß in der Phase B der Stofftransport sehr rasch ist ($_{B}c_0 \cong _{B}c_g$). Die Geschwindigkeit des Stofftransports drücken wir mittels des Molenflusses $N_{x=0}$ gemäß Gl. [1] aus. Falls wir den Durchtritt durch die Phasengrenze als eine Reaktion 1. Ordnung betrachten dürfen, so ist ihre Geschwindigkeit gleich $\vec{k}_{Ac_g} - \overleftarrow{k}_{Bc_g}$. Im stationären Zustand haben wir also

$$v = k(Ac_0 - Ac_g) = \vec{k}_{Ac_g} - \overleftarrow{k}_{Bc_g}. \quad [4]$$

Im Abschnitt 1 haben wir den Begriff des langsamsten Teilvorganges, der die Kinetik des Gesamtvorganges kontrolliert, dahin präzisiert, daß $\vec{v}_t$ für den Stofftransport viel kleiner sein muß als $\vec{v}_d$ für den Durchtritt durch die Phasengrenze. Im Sinne von Gl. [4] ist dies gleichbedeutend mit der Aussage, daß v viel kleiner sein muß als $\vec{v}_d$, d.h. daß gelten muß: $v \ll \vec{k}_{Ac_g}$ oder unter Berücksichtigung von Gl. [4]:

$$\frac{Ac_0}{Ac_g} \ll \frac{\vec{k}}{k} + 1. \quad [5]$$

Wenn diese Ungleichheit erfüllt ist, so ist der Durchtrittsvorgang praktisch im Gleichgewicht, und man kann Ac_g mittels der Gleichgewichtsbeziehung durch $_{B}c_g$ ausdrücken, wobei wir einfachheitshalber angenommen haben, daß $_{B}c_g \cong _{B}c_0$. Bei Gültigkeit des Nernstschen Verteilungsgesetzes ($K = _{B}c/_{A}c$) erhält man aus [5] die einfache Bedingung

$$\frac{\vec{k}}{k} \gg \frac{Ac_0}{_{B}c_0} K - 1. \quad [6]$$

Bei gegebener Kinetik des Durchtrittsvorgangs, d.h. bei gegebenem $\vec{k}$, ist somit die Transportkontrolle um so eher erfüllt, a) je kleiner der Koeffizient k ist, der vor allem von den hydrodynamischen Bedingungen und vom Wert des Diffusionskoeffizienten abhängt, b) je weniger $Ac_0/_{B}c_0$ vom Wert $1/K$ abweicht, d.h. je kleiner

die treibende Konzentrationsdifferenz für den Stoffübergang ist⁷.

Je größer $Ac_0/_{B}c_0$ ist, um so wahrscheinlicher wird es, daß das Gleichgewicht an der Phasengrenze nicht mehr eingestellt ist. Wie im Abschnitt 3 erwähnt wurde, besteht jedoch die Möglichkeit der Stofftransportkontrolle, auch wenn der Vorgang an der Phasengrenze gänzlich irreversibel abläuft. Im letzteren Fall ist in Gl. [4] $\overleftarrow{k}_{Bc_g} \ll \vec{k}_{Ac_g}$, und man kann Gl. [4] umformen zu

$$\frac{\vec{k}}{k} = \frac{Ac_0}{Ac_g} - 1$$

oder

$$\frac{Ac_g}{Ac_0} = \frac{1}{1 + \frac{\vec{k}}{k}}. \quad [7]$$

Wenn $\vec{k} \gg k$, d.h. der Stofftransport langsam gegenüber dem Durchtritt ist, so ist $Ac_g \cong 0$ («Grenzstrom»)⁸, und der heterogene Prozeß ist durch den Stofftransport kontrolliert. Gl. [7] wurde schon in einer früheren Veröffentlichung abgeleitet und diskutiert⁹, in Zusammenhang mit der Adsorption der in der Galvanotechnik häufig verwendeten einblendenden Zusätze und deren Einbau in den galvanischen Niederschlag während der elektrolytischen Metallabscheidung.

Wenn man Gl. [7] auf einen Stoff anwendet, der an einer Elektrode elektrochemisch reagiert, so besteht die Besonderheit, daß $\vec{k}$, das von der Größe der Aktivierungsenergie abhängt, durch das angelegte Elektrodepotential verändert werden kann, weil die Höhe der Barriere der Aktivierungsenergie vom elektrischen Feld an der Phasengrenze abhängt. Durch genügendes Verschieben des Elektrodenpotentials kann man im Prinzip stets erreichen, daß $\vec{k} \gg k$ und somit c_g gleich Null wird, d.h. der Grenzstrom erreicht wird.

⁷ Diese Schlußfolgerung bleibt im wesentlichen auch dann erhalten, wenn man die Vereinfachung $_{B}c_0 \cong _{B}c_g$ fallen läßt. In diesem Fall muß man den Wegtransport des Stoffes in die Phase B berücksichtigen und setzen: $k_A(Ac_0 - Ac_g) = k_B(_{B}c_g - _{B}c_0)$. Mit $K = _{B}c_g/_{A}c_g$ erhält man dann an Stelle von [6]:

$$\frac{\vec{k}}{k_A} \gg \frac{K Ac_0/_{B}c_0 - 1}{Ac_0 k_A/_{B}c_0 k_B + 1}. \quad [6']$$

Die Ungleichheit ist wiederum um so besser erfüllt, je mehr sich $Ac_0/_{B}c_0$ dem Wert $1/K$ nähert; im Gegensatz zu [6] strebt jedoch die rechte Seite von [6'] einem Grenzwert zu für $Ac_0/_{B}c_0 \rightarrow \infty$.

⁸ Es ist zu beachten, daß Ac_g nur dann sehr klein werden kann, wenn dies mit der Gleichgewichtslage vereinbar ist. Es muß stets gelten: $Ac_g > _{B}c_g/K$. Wenn K zu klein bzw. $_{B}c_0$ zu groß ist, so verhindert der Wegtransport des Stoffes in die Phase B, daß der Durchtritt durch die Phasengrenze irreversibel ist, und die Voraussetzung, welche bei der Aufstellung von Gl. [7] gemacht wurde, ist nicht mehr erfüllt.

⁹ N. IBL, *Proceedings of International Conference «Surface 66»*, S. 58-59, Verlag Forster, Zürich 1967.