

149. Über zwei Elektrolyseprobleme mit linearer Diffusion bei Abwesenheit von Konvektionen

von N. Ibl und G. Trümpler.

(10. V. 51.)

Bei der kathodischen Abscheidung eines Stoffes treten bekanntlich in der Gegend der Elektrode Konzentrationsänderungen auf, welche die Ausbildung eines Diffusionsgebietes zur Folge haben. Sind natürliche oder erzwungene Flüssigkeitsbewegungen vorhanden, so bleibt die Ausdehnung dieses Diffusionsgebietes begrenzt und es kommt rasch zu einem stationären Zustand, bei dem dann die Dicke der sog. „Diffusionsschicht“ (*Nernst*¹⁾, *Brunner*²⁾) im Mittel konstant bleibt.

Eine andere Art von Problem tritt dann auf, wenn keine Konvektionen vorhanden sind, so dass sich das Diffusionsgebiet im Laufe der Elektrolyse dauernd ins Innere des Elektrolyten ausdehnt. Die Lösung dieses Diffusionsproblems ist in zwei Fällen verhältnismässig leicht: 1. wenn bei konstanter Stromstärke elektrolysiert wird und die Zeit berechnet wird, nach der die Konzentration des abscheidbaren Kations an der Elektrode auf einen bestimmten Wert abgesunken ist; 2. wenn bei konstantem Elektrodenpotential gearbeitet wird und nach der Änderung der Stromstärke mit der Zeit gefragt wird. Die dabei erhaltenen Beziehungen haben eine besonders einfache Form, wenn die Diffusion linear ist³⁾ und der Einfluss des elektrischen Feldes auf das abzuschcheidende Ion vernachlässigbar ist, was experimentell realisiert werden kann durch Zugabe eines grossen Überschusses eines nicht abscheidbaren Salzes (sog. Leitelektrolyt).

Unter diesen Bedingungen gilt für den ersten Fall, entsprechend einer ursprünglich von *Sand*⁴⁾ abgeleiteten Beziehung:

$$i\sqrt{t} = \text{konst.} = A Fz (c_0 - c_e) \frac{\sqrt{\pi D}}{2} \quad (1)^5$$

¹⁾ *W. Nernst*, Z. physikal. Ch. **47**, 52 (1904).

²⁾ *E. Brunner*, Z. physikal. Ch. **47**, 56 (1904).

³⁾ Das heisst, dass die Kathode flach ist und das Elektrolysiergefäss überall den gleichen Querschnitt wie die Kathodenfläche hat.

⁴⁾ *H. J. S. Sand*, Phil. Mag. [6] **1**, 45 (1901).

⁵⁾ Gl. (1) hat kurz nach *Sand* (loc. cit.) in ganz analoger Weise auch *Milner* [Phil. Mag. [6] **9**, 645 (1905)] abgeleitet, ohne offenbar von der Arbeit von *Sand* Kenntnis zu haben. Darüber hinaus hat er auch das Problem gelöst für den allgemeinen Fall, dass die Stromstärke nicht konstant gehalten wird, sondern eine beliebige bekannte Funktion der Zeit darstellt [vgl. hierzu auch *T. R. Rosebrugh & W. L. Miller*, J. Phys. Chem. **14**, 816 (1910)].

Diese Gleichung gibt die Zeit t an, nach der bei der konstanten Stromstärke i die Konzentration des abscheidbaren Ions in unmittelbarer Nähe der Kathode von einem ursprünglichen Wert c_0 auf c_e abgesunken ist, was experimentell festgestellt werden kann am Erreichen eines Potentials, das der Konzentration c_e entspricht oder auch, wenn c_e klein genug gewählt wird, am Einsetzen der Wasserstoffentwicklung (eventuell am Beginn einer pulverförmigen Abscheidung).

Für das zweite Elektrolyseproblem hat kurz nach *Sand Cottrell*¹⁾ die Beziehung abgeleitet:

$$i \sqrt{t} = \text{konst.} = A F z (c_0 - c_e) \sqrt{\frac{D}{\pi}}. \quad (2)$$

Diese gibt die Abhängigkeit des Stromes von der Zeit t an, wenn das Kathodenpotential konstant gehalten wird auf einem Wert, der der Konzentration c_e entspricht. In beiden Gleichungen bedeuten F die *Faraday*'sche Zahl, A die Fläche der Kathode, z die Wertigkeit des Elektrodenvorgangs, D den Diffusionskoeffizienten des abscheidbaren Kations, c_0 seine Konzentration vor Elektrolysebeginn, wobei die Entfernung Kathode—Anode genügend gross sein muss, damit diese Konzentration während der ganzen Elektrolyse im Inneren des Elektrolyten aufrecht erhalten bleibt.

Die beiden obigen Elektrolyseprobleme, die nach den Arbeiten von *Sand*²⁾ und *Cottrell*¹⁾ lange ziemlich vernachlässigt geblieben waren, sind in neuerer Zeit, wahrscheinlich nicht zuletzt unter dem Einfluss der Entwicklung der Polarographie, experimentell und theoretisch verschiedentlich wieder aufgegriffen worden³⁾⁴⁾. Experimentell wurde dabei die Gültigkeit von Gleichung (2) unter verschiedenen Verhältnissen gut bestätigt. Die Bedeutung von Gleichung (1) für die analytische Elektrochemie (vom Standpunkt des Einsetzens einer unerwünschten Wasserstoffentwicklung, resp. Schwammbildung⁵⁾ hat bereits *Treadwell*⁶⁾ besprochen, während in neuerer Zeit *Rius, Llopis & Polo*⁴⁾ die direkten Anwendungsmöglichkeiten der Beziehung $i\sqrt{t} = \text{Konst.}$ zu analytischen Zwecken diskutiert haben (unter Ausnützung der Tatsache, daß die Konstante der Konzentration proportional ist). *E. Müller & Schwabe*⁷⁾ haben Gleichung (1) angewendet bei Untersuchungen über die anodische Polarisation von Metallen (in

¹⁾ *F. G. Cottrell*, Z. physikal. Ch. **42**, 385 (1903).

²⁾ *H. J. S. Sand*, loc. cit.

³⁾ *H. A. Laitinen & I. M. Kolthoff*, Am. Soc. **61**, 3344 (1939); *H. A. Laitinen*, Trans. Am. electrochem. Soc. **82**, 289 (1942); *N. Ibl & G. Trümpler*, Helv. **33**, 2162 (1950); *N. Ibl*, Diss. ETH., Zürich.

⁴⁾ *A. Rius, J. Llopis & S. Polo*, Anales real Soc. espan. fis. y quim. **45 B**, 469 (1949); Chem. Abs. **44**, 3772i (1950).

⁵⁾ Ein Metall beginnt sich in der Regel stets in Pulverform abzuscheiden, wenn seine Konzentration an der Elektrode einen bestimmten, sehr geringen Wert erreicht hat.

⁶⁾ *W. D. Treadwell*, Elektroanalytische Methoden (1915), S. 30.

⁷⁾ *E. Müller & K. Schwabe*, Z. El. Ch. **39**, 414 (1933).

Zusammenhang mit einer Diskussion der Passivitätstheorie von *W. J. Müller*) und *Kaneko*¹⁾ hat die Beziehung $i/\sqrt{t} = \text{Konst.}$ gültig gefunden bei der Bestimmung der Zeit, nach der ein Metall sich pulverförmig abzuschcheiden beginnt. Daneben findet man in der Literatur eine Anzahl Arbeiten, deren Ergebnisse an Hand der Gleichungen (1) und (2) gedeutet werden können, ohne dass dies beachtet worden wäre. So kann zum Beispiel gezeigt werden, dass der Reststrom, den *Damon*²⁾ bei der Elektrolyse von Schwefelsäure gemessen hat, eine Zeitabhängigkeit aufweist, die angenähert der Gleichung (2) gehorcht, was ein Hinweis dafür ist, dass es sich um einen zur Hauptsache durch Diffusion bedingten Strom handelte. Dass ein grosser Teil der von *Butler* und Mitarbeitern³⁾ bei verschiedenen elektrolytischen Oxydationen und Reduktionen gemessenen Ströme weitgehend der Gleichung (1) zugrunde liegenden Diffusionstheorie entspricht, ist bereits von *Rius, Llopis & Polo*⁴⁾ näher besprochen worden. Vor allem aber auch bei der Abscheidung von Metallpulvern sind Gesetzmässigkeiten gefunden worden, auf die sich die *Sand*'sche Theorie quantitativ sehr gut anwenden lässt. Dies gilt vornehmlich für die Arbeiten von *Ullmann*⁵⁾ und *Kudra*⁶⁾ (letzterer hat übrigens seine Ergebnisse auch zur schnellen quantitativen Bestimmung von Metallionen verwendet, indem bei konstanter Stromstärke die Zeit bis zum Erscheinen von Pulver an der Kathode gemessen wurde). Die Nachrechnung der Absolutgrösse der von *Kudra* und *Ullmann* beobachteten Werte des Produktes i/\sqrt{t} , die mit den theoretischen gut übereinstimmen, bildet ein interessantes Anwendungsbeispiel der Gleichung (1). Es soll hierauf bei einer späteren Mitteilung noch näher eingegangen werden⁷⁾.

Gleichungen (1) und (2) sind rein formal beinahe identisch, was eher erstaunlich scheinen mag, da die Bedingungen, die der Elektrolyse in beiden Fällen auferlegt werden, ganz verschieden sind und auch die Ausgestaltung des Diffusionsgebietes in beiden Fällen eine andere

¹⁾ *S. Kaneko & K. Kawamura*, Bl. Electrochem. Lab. **4**, 182 (1940); Chem. Abs. **36**, 4031₅ (1942); *S. Kaneko*, Bl. Electrotech. Lab. **4**, 676 (1940); Rev. Phys. Chem. Japan **15**, 66 (1941); Chem. Abs. **36**, 4033₄ (1942).

²⁾ *G. H. Damon*, J. phys. Chem. **36**, 2497 (1932).

³⁾ *J. A. V. Butler & G. Armstrong*, Proc. Roy. Soc. **139 A**, 406 (1933); *G. Armstrong, F. R. Himsworth & J. A. V. Butler*, Proc. Roy. Soc. **143 A**, 89 (1933); *W. M. Leslie & J. A. V. Butler*, Trans. Faraday Soc. **32**, 989 (1936); *J. A. V. Butler & W. M. Leslie*, Trans. Faraday Soc. **32**, 435 (1936).

⁴⁾ *A. Rius, J. Llopis & S. Polo*, loc. cit.

⁵⁾ *C. Ullmann*, Z. El. Ch. **3**, 516 (1897).

⁶⁾ *O. K. Kudra*, Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R. **1**, 81 (1934); **2**, 285 (1935); **4**, 49, 385 (1938); Zhur. Fiz. Khim. **9**, 286 (1937); **11**, 420 (1938); Zhur. Obschei Khim. **5**, 121 (1935); Z. physikal. Ch. A **175**, 377 (1936); Chem. Abs. **32**, 2435₅, 8277₅ (1938); **33**, 3701₃ (1939); **29**, 4677₄ (1935); C **36 I**, 3466, II, 595; **39 I**, 353.

⁷⁾ In diesem Überblick über die Anwendungen der Gl. (1) und (2) auf experimentelle Daten der Literatur sind zum Teil Arbeiten erwähnt, bei denen ohne Zusatz von Leitelektrolyt gearbeitet wurde. Dieses Diffusionsproblem ist jedoch ganz analog demjenigen bei Anwesenheit eines indifferenten Elektrolyten im Überschuss.

ist. *Sand* hat Gleichung (1) abgeleitet unter Heranziehung einer von *Weber*¹⁾ in Form einer Reihenentwicklung gegebenen Lösung des Diffusionsgesetzes, was zu einer längeren Rechnung führt, aus der auch die Zusammenhänge zwischen den Gleichungen (1) und (2) kaum hervorgehen. Nun lässt sich aber zeigen, dass sich das *Sand*'sche Problem rein formal sehr leicht auf das *Cottrell*'sche zurückführen lässt, was den Vorteil hat, dass so eine einheitliche und recht einfache Ableitung der Gleichungen (1) und (2) entsteht. Gleichzeitig sind aus dieser Darstellungsweise auch die Ursachen der oben erwähnten, eher merkwürdigen Analogie ohne weiteres ersichtlich. Im Hinblick auf die in letzter Zeit grössere Bearbeitung sowie auch auf die verschiedentlich nicht beachteten Anwendungsmöglichkeiten der beiden obigen Elektrolyseprobleme soll diese Ableitung im folgenden wiedergegeben werden.

a) Elektrolyse bei konstantem Potential²⁾

Wir bezeichnen mit c die Konzentration des abscheidbaren Kations, mit c_0 seine Konzentration vor Elektrolysebeginn und mit c_e die dem Kathodenpotential entsprechende konstante Konzentration in unmittelbarer Nähe der Kathode, wobei wir setzen: $c' = c - c_e$ und $c'_0 = c_0 - c_e$. Werden keine elektrischen Kräfte auf das abzuschcheidende Kation ausgeübt, so ist (unter Berücksichtigung des 1. *Fick*'schen Gesetzes) die Stromstärke i ³⁾ gegeben durch das Konzentrationsgefälle dieses Kations im Punkt $x = 0$ (x = Entfernung von der Kathode):

$$i = A F z D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = A F z D \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0}$$

(A , z , F , D haben die gleiche Bedeutung wie vorher).

$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$ erhält man aus der Integration des 2. *Fick*'schen Diffusionsgesetzes, das im Fall der linearen Diffusion lautet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial c'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Für die Randbedingungen

$$\begin{array}{llll} c = c_0 & \text{oder } c' = c'_0 & \text{für } t = 0 & x \geq 0 \\ c = c_0 & \text{oder } c' = c'_0 & \text{für } t > 0 & x \rightarrow \infty \\ c = c_e & \text{oder } c' = 0 & \text{für } t > 0 & x = 0 \end{array}$$

ist die Lösung der Differentialgleichung (3)⁴⁾

$$c' = c'_0 \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\zeta^2} d\zeta}_H \quad \text{mit } \xi = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}, \quad (4)$$

¹⁾ *H. F. Weber*, Ann. Physik **7**, 536 (1879).

²⁾ Vgl. *F. G. Cottrell*, loc. cit.; *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, Polarography, S. 16 (1946).

³⁾ i wird im folgenden stets als positive Grösse betrachtet. Ferner wird nur der Fall behandelt, dass die Abscheidungs geschwindigkeit sehr gross ist gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit, und dass das abscheidbare Salz vollständig in Ionen zerfallen ist.

⁴⁾ Vgl. z. B. *J. Stefan*, Wiener Sitzungsber. **78** II, 957 (1878); **79** II, 161 (1879).

wobei vorausgesetzt wird, dass D von der Konzentration unabhängig ist. Der Ausdruck H stellt das übliche Fehlerintegral dar, dessen Werte bekannt und tabelliert sind. Gleichung (4) gestattet somit ohne weiteres c' und folglich die Konzentration c in jedem Augenblick t für jeden Punkt der Diffusionsschicht zu berechnen.

Durch Differentiation erhalten wir

$$\frac{\partial c'}{\partial x} = \frac{c_0'}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (5)$$

und

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0'}{\sqrt{\pi Dt}}, \quad (6)$$

woraus folgt

$$i\sqrt{t} = AFz c_0' \sqrt{\frac{D}{\pi}} = AFz (c_0 - c_e) \sqrt{\frac{D}{\pi}}. \quad (2)$$

Wird das Kathodenpotential dauernd so negativ gehalten, dass c_e vernachlässigbar ist gegenüber der Konzentration im Inneren des Elektrolyten (das heisst, dass der fliessende Strom der sog. Grenzstrom ist), so geht (2) über in

$$i\sqrt{t} = AFz c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}}.$$

b) Elektrolyse bei konstanter Stromstärke.

Auch hier muss zunächst die *Fick'sche* Beziehung (3) integriert werden, jedoch jetzt mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c &= c_0 & \text{für } t &= 0 & x &\geq 0 \\ c &= c_0 & \text{für } t &> 0 & x &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \text{konst.} = \frac{i}{AFzD} \quad \text{für } t > 0 \quad x = 0.$$

Führen wir nun die Variable u ein

$$u = \frac{\partial c}{\partial x} + u_0$$

mit

$$u_0 = -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{i}{AFzD} = \text{konst.}, \quad (7)$$

so erhalten wir unter Berücksichtigung von (3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{\partial u}{\partial x}$$

und

$$D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Wir haben somit jetzt die folgende Beziehung zu integrieren (welche eine andere Form des *Fick'schen* Gesetzes darstellt)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} u &= u_0 & \text{für } t &= 0 & x &\geq 0 \\ u &= u_0 & \text{für } t &> 0 & x &\rightarrow \infty \\ u &= 0 & \text{für } t &> 0 & x &= 0 \end{aligned}$$

Formal ist das zu lösende Problem jetzt identisch mit demjenigen bei konstantem Kathodenpotential. Der einzige Unterschied ist, dass u selbstverständlich nicht die gleiche physikalische Bedeutung wie c' hat. Wir erhalten sofort

$$u = u_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-\zeta^2} d\zeta \quad \text{mit } \zeta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$$

und

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (8)$$

sowie

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{u_0}{\sqrt{\pi Dt}},$$

welche Beziehungen den Gleichungen (4), (5) und (6) entsprechen. Man sieht, dass beim *Sand'schen* Problem die Grösse u (das heisst der Unterschied zwischen dem Konzentrationsgefälle in einem beliebigen Punkt der Diffusionsschicht und dem konstanten Wert des Konzentrationsgefälles an der Elektrode) die gleiche Rolle spielt wie beim *Cottrell'schen* Problem die Grösse c' (welche den Unterschied darstellt zwischen der Konzentration in einem beliebigen Punkt der Diffusionsschicht und dem konstanten Wert der Konzentration an der Elektrode): u ist im ersten Fall in der gleichen Weise von x und t abhängig, wie es im zweiten Falle c' ist.

Nun müssen wir noch die Zeit t berechnen, nach der die Konzentration auf den Wert c_e abgesunken ist. Wir haben

$$\int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{x=0} dt = c_e - c_0,$$

wobei wir bereits wissen, dass

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{x=0} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x=0} = D \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} = u_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

und somit

$$\int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{x=0} dt = u_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2 u_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = c_e - c_0$$

oder, unter Berücksichtigung von (7)

$$i \sqrt{t} = A F z (c_0 - c_e) \sqrt{\frac{\pi D}{2}}, \quad (1)$$

was die abzuleitende Gleichung (1) darstellt.

Will man die Zeit bis zum Erreichen des Grenzstroms (sog. „Transitions-Zeit“) berechnen, so wird aus Gleichung (1)

$$i\sqrt{t} = A F z c_0 \frac{\sqrt{\pi D}}{2}.$$

Aus Gleichung (8) können wir übrigens auch sehr leicht die Funktion $c = f(x, t)$ ausrechnen, welche die Abhängigkeit der Konzentration von der Elektrodenentfernung und der Zeit angibt. Wir haben

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{\partial u}{\partial x} = D \frac{u_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} = - \frac{i}{A F z \sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}}$$

und

$$c = c_0 - \frac{i}{A F z \sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}}, \quad (9)$$

welche Beziehung mit der von *Sand* gegebenen Gleichung identisch ist. Durch Einführung der Hilfsvariable $\zeta = x/\sqrt{4 D t}$, partielles Integrieren und teilweise Rücktransformation auf die ursprünglichen Variablen kann Gleichung (9) auch umgeformt werden in

$$c = c_0 + \frac{i x}{A F z D} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{4 D t}}{x} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} e^{-\zeta^2} d\zeta \right) \text{ mit } \zeta = \frac{x}{\sqrt{4 D t}}, \quad (10)$$

womit man auf das übliche Fehlerintegral zurückgeführt ist. Vergleicht man Gleichungen (10) und (4), so sieht man, dass die Funktion $c = f(x, t)$, das heisst die Ausgestaltung des Diffusionsgebietes, beim Elektrolyseproblem mit konstanter Stromstärke von derjenigen beim Problem mit kontrolliertem Kathodenpotential grundsätzlich verschieden ist, wie es auch auf Grund der ganz anderen Elektrolysebedingungen, die dem System in den beiden Fällen auferlegt werden, zu erwarten ist. Die äusserliche Analogie der Gleichungen (1) und (2) ist vornehmlich auf die Eigenschaft der Funktion $\frac{1}{\sqrt{t}}$ zurückzuführen, dass ihr Integral dem Inversen der Funktion selbst proportional ist.

Zusammenfassung.

Zwei Elektrolyseprobleme mit linearer Diffusion bei Abwesenheit von Flüssigkeitsbewegungen werden diskutiert. Die für den Fall konstanter Stromstärke einerseits und konstanten Kathodenpotentials andererseits gültigen Beziehungen werden auf einheitliche Art abgeleitet, indem das erste Problem formal in einfacher Weise auf das zweite zurückgeführt wird.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.