

Prom. Nr. 3673

# Über den Mechanismus der anodischen Chloratbildung

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von  
DIETER LANDOLT

dipl. Ing.-Chem. ETH  
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. N. Ibl  
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Juris-Verlag Zürich  
1965

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern  
und  
meiner lieben Frau gewidmet

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. N. Ibl,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für die vielen wertvollen Diskussionen und seine stete persönliche Anteilnahme wärmstens danken.

An dieser Stelle sei auch

Herrn Prof. Dr. A. Guyer

für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Wohlwollen bestens gedankt.

Für seinen uneigennützig und stets bereitwillig gewährten Rat in experimentellen Fragen möchte ich meinem Freunde Albert Frei herzlich danken.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Unterstützung aus dem Robert-Gnehm-Fonds der ETH ermöglicht, wofür den verantwortlichen Instanzen der Dank ausgesprochen sei.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Theoretischer Teil	11
2.1. Die Theorie der Chloratelektrolyse	11
2.1.1. Die ideale Chloratelektrolyse mit 100 % Stromausbeute	11
2.1.2. Verlustreaktionen	12
2.1.3. Die anodische Chloratbildung	13
2.2. Physikalisch chemische Grundlagen	15
2.2.1. Die Chlorhydrolyse	15
2.2.2. Die Löslichkeit von Chlor in Kochsalzlösungen	19
2.2.3. Diffusionskoeffizienten	19
2.2.4. Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure	20
2.2.5. Die chemische Chloratbildung	20
2.3. Stofftransportvorgänge bei der Elektrolyse	21
2.3.1. Allgemeine Bemerkungen, Nernst'sche Diffusionsschicht	21
2.3.2. Die Gasrührung	22
2.3.3. Die angeströmte Platte	23
2.4. Neuere Anschauungen über die Chloratelektrolyse	24
2.4.1. Quantitative Ansätze zur Berechnung des Oxydationsverlustes	24
2.4.2. Der Diffusionsmechanismus	24
2.4.3. Der Transport des Chlors in die Lösung	25
2.4.4. Die Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen	27
2.4.5. Der Aufbau des Hypochlorits in der Lösung	28
2.5. Abschätzung der Konzentrationsverhältnisse in der Diffusionsschicht	30
2.5.1. Das pH in Elektrodennähe	30
2.5.2. Die Hypochloritkonzentration in der Diffusionsschicht	34
3. Experimentelles	42
3.1. Zur Analyse von Chlorverbindungen	42
3.1.1. Allgemeines	42
3.1.2. Die Titration der einzelnen Komponenten	42
3.1.3. Die Analyse von Gemischen von Hypochlorit, Chlorit und Chlorat	44
3.1.4. Die Durchführung der Titration	44
3.2. Apparatives	49
3.2.1. Die Zelle	49
3.2.2. Der Strömungskreislauf	50
3.2.3. Schaltung, pH-Regulierung, Kühlung	53
3.3. Eichung der Apparatur mit Ferricyanid	54
3.3.1. Versuchsausführung	54
3.3.2. Messergebnisse	54

4.	Elektrolyse von Kochsalzlösungen bei konstantem Strom	58
4.1.	Versuchsausführung	58
4.2.	Zusammenstellung der Resultate	59
4.3.	Allgemeine Bemerkungen	59
4.3.1.	Der Angriff des Graphits	62
4.3.2.	Potentiale	62
4.3.3.	Chloratausbeuten	62
4.3.4.	Mögliche Nebenreaktionen	63
4.4.	Versuche mit ruhendem Elektrolyten	64
4.4.1.	Versuchsausführung	64
4.4.2.	Zusammenstellung der Resultate	65
4.4.3.	Betrachtung der Bilanzen	66
4.4.4.	Versuche mit alkalischen Chloridlösungen	68
4.5.	Der Einfluss der variierten Grössen	69
4.5.1.	Stromdichte	69
4.5.2.	Chloridkonzentration	69
4.5.3.	pH	69
4.5.4.	Strömungsgeschwindigkeit	70
4.6.	Vergleich von gemessenen und berechneten Chloratbildungs- geschwindigkeiten	71
4.6.1.	Art des Vergleichs	71
4.6.2.	Der Diffusionsmechanismus	72
4.6.3.	Die Hydrolyse des Chlors in der Diffusionsschicht	75
5.	Stromspannungskurven	76
5.1.	Versuchsausführung	76
5.2.	Einfluss der Hypochloritkonzentration	76
5.3.	Einfluss des pH-Wertes	78
5.4.	Einfluss der Chloridkonzentration	80
5.5.	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	81
6.	Diskussion der Versuchsergebnisse	83
6.1.	Die Abhängigkeit des Oxydationsverlustes von der Hypochlorit- konzentration	83
6.2.	Vergleich der stationären Versuche mit den Stromspannungs- kurven	84
6.3.	Schlussfolgerungen und Hypothesen	86
6.3.1.	Allgemeines	86
6.3.2.	Zur Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen	86
6.3.3.	Zur Elektrolyse von konzentrierten Chloridlösungen	86
7.	Zusammenfassung	89
	Verzeichnis der verwendeten Symbole	90
	Häufig verwendete Rechengrössen	92
	Literaturverzeichnis	93

## 1. Einleitung

Die elektrochemische Bildung von Chlorat wurde schon 1808 von Berzelius festgestellt (1). 1886 wurde in Frankreich die technische Herstellung des Produktes mit Diaphragmazellen aufgenommen. Bei im Prinzip unverändertem Verfahren stieg die Produktion an Chlorat in neuester Zeit wieder stark an. So verdoppelte sich in den USA die Produktionskapazität in den Jahren 1954 bis 1962 (2). Die Jahresproduktion der USA betrug 1963 120000 t (2).

Mit der Aufnahme der technischen Produktion begann man sich auch mit der Theorie der Chloratelektrolyse zu beschäftigen. Dabei entwickelten Foerster und Müller in Dresden um die Jahrhundertwende die bis heute allgemein gültigen Vorstellungen (3,4.). Sie wiesen nach, dass sich an der Anode zuerst Chlor bildet, das sich in der Lösung zu Hypochlorit umsetzt. Daraus kann entweder rein chemisch Chlorat gebildet werden, oder das Hypochlorit kann an der Anode oxydiert werden, wobei unter Sauerstoffentwicklung ebenfalls Chlorat entsteht. Diese zweite Art der Chloratbildung, von den Autoren als anodische Chloratbildung bezeichnet, stellt wegen der Sauerstoffentwicklung einen Stromverlust dar und ist in der Technik unerwünscht.

Es lag eigentlich die Frage nahe, wodurch die Geschwindigkeit der anodischen Chloratbildung bestimmt werde. Untersuchungen darüber wurden erst in neuester Zeit angestellt (5, 6, 7, 8), wobei angenommen wurde, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion des Hypochlorits zur Anode sei.

Diese Betrachtungsweisen haben aber alle den Nachteil, dass sie den Einfluss von sich nahe der Anode abspielenden chemischen Reaktionen und die erreichbaren Gleichgewichtswerte nicht berücksichtigen. Es ist deshalb aus dieser Art der Betrachtung nicht ersichtlich, warum sich in der Lösung überhaupt Hypochlorit aufbaut, und wieviel sich aufbaut. In der Tat sind Versuche bekannt (9), die mit der Theorie der Diffusionskontrolle nicht erklärt werden können. Gerade die Verkopplung von Transportvorgängen mit homogenen Reaktionen schien aber auch von allgemeinem Interesse, stellt sie doch einen häufig vorkommenden Fall in der chemischen Verfahrenstechnik dar. Man denke etwa an die Elektrochemie organischer Stoffe oder die Absorption von Gasen, die mit der Absorptionsflüssigkeit reagieren (z. B. Auflösen von Chlor oder Kohlendioxyd in Wasser).

In der vorliegenden Arbeit sollten nun die sich bei der anodischen Chloratbildung in der Diffusionsschicht abspielenden Vorgänge näher untersucht werden. Als Methoden kamen in erster Linie in Betracht: Einfrieren der Diffusionsschicht und Analysieren einzelner Schichten, Kurzzeitmessungen mittels Stromimpulsen, oder

Ausführen der Elektrolyse bei definierten hydrodynamischen Bedingungen. Man wählte die dritte Methode, da es schien, bei der Komplexität der Verhältnisse liefere sie die umfassendsten Aussagen. Es wurden Modellvorstellungen entwickelt und mit den experimentellen Resultaten verglichen.

## 2. Theoretischer Teil

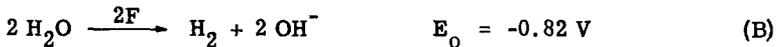
### 2.1. Die Theorie der Chloratelektrolyse

#### 2.1.1. Die ideale Chloratelektrolyse mit 100 % Stromausbeute

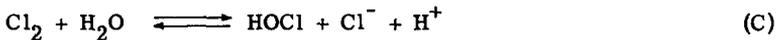
Bei der Elektrolyse von Chloridlösungen wird an der Anode Chlor gebildet nach der Gleichung



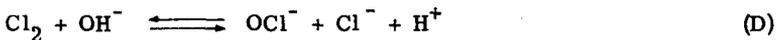
während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird:



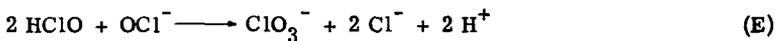
In der Chloralkalielektrolyse lässt man das Chlor gasförmig entweichen, indem man den Elektrolyt sauer hält und den Kathodenraum vom Anodenraum trennt. In der Chloratelektrolyse dagegen sind die beiden Räume nicht separiert, das an der Anode gebildete Chlor und die an der Kathode entstehenden Hydroxylionen haben Gelegenheit, miteinander zu reagieren. Es sind zwei Reaktionen des Chlors möglich, im neutralen Bereich die Reaktion



oder im alkalischen Bereich die Reaktion



Ein Gemisch von Hypochlorit und unterchloriger Säure kann chemisch zu Chlorat und Chlorid disproportionieren (3):



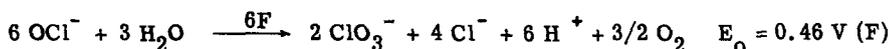
Aus den Reaktionsgleichungen (A) und (E) ist ersichtlich, dass pro Mol gebildetes Chlorat eine Elektrizitätsmenge von 6 Faraday gebraucht wird, was einer anodischen Stromausbeute von 100 % bezüglich der Reaktion  $\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}^{5+}$  entspricht.

In der Praxis ist eine solche Ausbeute kaum erreichbar, denn es treten verschiedene Verluste auf, auf die im folgenden eingegangen wird.

## 2.1.2. Verlustreaktionen

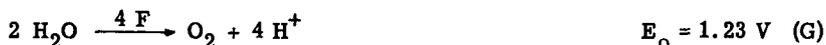
### a. Verluste an der Anode

An der Anode kann man sich ausser der Chloridoxydation verschiedene mögliche Reaktionen vorstellen. Die Wichtigste davon ist die von Foerster formulierte anodische Chloratbildung:

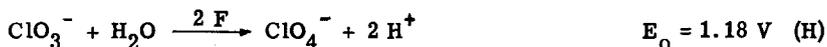


Statt dass sich das Hypochlorit in der Lösung chemisch umsetzt, diffundiert es zurück zur Anode und wird dort oxydiert.

Weitere mögliche Reaktionen sind die Wasserzersetzung



und die Bildung von Perchlorat aus Chlorat



Diese Reaktion verläuft jedoch nur bei sehr hohen Potentialen und spielt in der Praxis keine Rolle. Aehnliches gilt von der Wasserzersetzung, doch kann diese im Falle alkalischer oder sehr verdünnter Chloridlösungen eine zusätzliche Sauerstoffentwicklung bewirken. In stark alkalischen Chloridlösungen hören Reaktionen (A) und (F) auf, und man hat nur noch Sauerstoffentwicklung. Nach Foerster (4) kann in mässig alkalischen Lösungen noch eine dritte Reaktion die sog. primäre Chloratbildung ablaufen:



Diese würde eine direkte Oxydation des Hypochlorits durch naszierenden Sauerstoff bedeuten.

### b. Verluste an der Kathode

Verluste an der Kathode können durch Reduktion von Hypochlorit oder Chlorat entstehen. Neuere Untersuchungen finden sich in (7), (10), (11). In der Praxis können Reduktionsverluste weitgehend ausgeschaltet werden, indem man nach E. Müller (12) etwas Biochromat zum Elektrolyten gibt.

### c. Verluste im Elektrolyten

Im Elektrolyten können zwei Arten von Verlustreaktionen auftreten, das Entweichen von gasförmigem Chlor aus der Elektrolysezelle (13) oder Zersetzungsreaktionen der unterchlorigen Säure nach der Gleichung:



Die Reaktion verläuft i. a. viel langsamer als die chemische Chloratbildung (3), sie kann jedoch durch Sonnenlicht und vor allem durch Schwermetallverbindungen stark beschleunigt werden. Uebersichten und Untersuchungen finden sich in (3), (9), (14), (15), so dass hier auf weitere Erörterungen verzichtet werden kann.

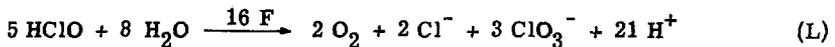
#### 2.1.3. Die Anodische Chloratbildung

##### a. Allgemeines

Aus dem oben gesagten geht hervor, dass sowohl die Verluste an der Kathode wie auch diejenigen im Elektrolyten klein gehalten werden können. Auch die anodischen Reaktionen (G) und (H) spielen nur eine untergeordnete Rolle. Es ist in der Technik jedoch praktisch unmöglich die anodische Oxydation des Hypochlorits zum Chlorat ganz zu unterdrücken. Für den Fall, dass alles Chlorat anodisch gebildet würde, kann die Stromausbeute maximal 67 % betragen, was aus den Gleichungen (A) und (F) hervorgeht. In der Technik rechnet man i. a. je nach Zelltyp mit Stromausbeuten von etwa 75 bis 92 % (1).

##### b. Die Bruttogleichung

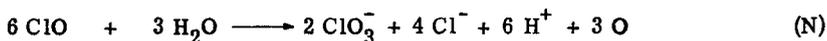
Neben der von Foerster und Müller formulierten Gleichung (F) wurden auch andere Gleichungen zur Beschreibung der anodischen Oxydation von Hypochlorit zu Chlorat angegeben und geprüft (7), (16). Zu erwähnen sind vor allem die Versuche von Rius und Llopis (16) die zu der Gleichung führten:



Der Stromverlust durch die Sauerstoffentwicklung wäre hier 30,8 % und experimentell schwer von den Foerster'schen 33 % unterscheidbar. Allgemein wird jedoch die Gleichung (F) von Foerster (4) für richtig angenommen, die sich auch in den Versuchen von (7) bestätigte.

c. Der Oxydationsmechanismus an der Elektrodenoberfläche

Für den Oxydationsmechanismus des Hypochlorits gibt Foerster (4) folgende Hypothese:



Es würde an der Elektrode Chlormonoxyd entstehen, das sofort mit Wasser zu Chlorat und Sauerstoff reagieren würde. Das Molekül ClO ist jedoch unbekannt.

Glasstone und Hickling (17) verfolgten die zeitliche Aenderung des Anodenpotentials bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösungen. Bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Katalysatoren stieg das Potential relativ schneller an, was zur Annahme führte, dass neben der Chloridoxydation stets noch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde, das entweder mit dem Chlorid zu Chlor reagieren oder sich zu Sauerstoff und Wasser zersetzen könne. Der Sauerstoff würde an der Elektrode absorbiert und so den Potentialanstieg bewirken.

Flis und Vorob'ev (18) machten Messungen von Elektrodenpotentialen an ruhenden Platinelektroden. Sie geben an, dass die Kinetik des Anodenprozesses bei pH > 8,5 von der Oxydation des Hydroxylions, bei pH 3 bis 8,5 von der Oxydation des Hypochloritons und bei pH < 3 von derjenigen des Chloridions bestimmt werde.

Mit dem Elektrodenmechanismus befassten sich (19), (20), (21). Die Oxydation der Chlorverbindungen verläuft an Platin und an Graphit analog, und zwar über adsorbierten Sauerstoff (19), (21). In konzentrierten Salzsäurelösungen verläuft sie an Platin über das Platinchlorid (20). Filippov und Yakovleva (22) nahmen an einer rotierenden und einer ruhenden Platindrahtelektrode Stromspannungskurven von Hypochlorit und Chlorit auf. Die Oxydation des Hypochlorits erfolgte wie schon Foerster (3) angab vor derjenigen des Chlorids. Die gemessenen Grenzströme waren proportional der Hypochloritkonzentration. Aus der Steilheit des Potentialanstieges schlossen die Autoren, dass die Oxydation des Hypochlorits zum Chlorat schrittweise über das Chlorit als Zwischenstufe gehe. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses soll dabei durch die Geschwindigkeit der Oxydation des Chlorits an der Elektrode durch adsorbierten Sauerstoff bestimmt sein. Diese Auffassung wurde in einem Diskussionsbeitrag von Tedoradze (23) angezweifelt, da damit seine eigenen Messungen bei der Oxydation von Chloridlösungen nicht erklärt werden könnten (24). Nach Tedoradze sind die gemessenen Ströme bei der Oxydation von Chlorid komplex, weil die Oxydation einerseits durch adsorbierten Sauerstoff, andererseits durch vor der Elektrode sich aufstauendes Chlor gehindert sei.

#### d. Die Rolle der anodischen Chloratbildung in der technischen Chloratelektrolyse

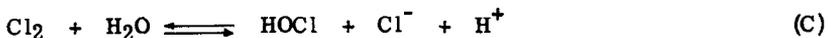
Damit die anodische Chloratbildung in der Technik möglichst klein gehalten werden kann, ist es notwendig die Hypochloritkonzentration in unmittelbarer Elektrodennähe klein zu halten, das heisst, die Bedingungen sind so zu wählen, dass möglichst wenig Hypochlorit zur Elektrode zurückdiffundieren kann. Zur Beeinflussung hat man folgende Grössen: pH, Temperatur, Stromdichte, Grösse des Elektrolyseraumes in dem die chemische Chloratbildung verläuft, sowie die Stofftransportverhältnisse in der Zelle. Die Oxydationsverluste wurden in neuester Zeit von Hammar und Wranglen (7) untersucht. Die Verluste, gemessen an der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung, waren proportional zur Hypochloritkonzentration, umgekehrt proportional zur Stromdichte und unabhängig vom pH im gemessenen Bereich zwischen pH 6,5 und 10,5. Pro Grad Temperaturerhöhung nahmen sie um etwa 2% zu. Aehnliche Abhängigkeiten wurden schon von Foerster gefunden (3). Die oben gegebenen Resultate dürfen nicht unmittelbar auf die Technik übertragen werden, da in den Versuchen die chemische Chloratbildung unterdrückt wurde. Weil diese am schnellsten bei pH 6 bis 7 verläuft, wird in der Technik in diesem Bereich gearbeitet. Da die Geschwindigkeit der chemischen Chloratbildung mit steigender Temperatur schneller zunimmt als die der anodischen Chloratbildung, wird bei erhöhten Temperaturen elektrolysiert (i. a. ca. 40 bis 70°). Die obere Temperaturgrenze wird dabei durch den Angriff der Elektroden gegeben. Die lineare Abhängigkeit des Oxydationsverlustes von der Hypochloritkonzentration gilt nur bei konstanten hydrodynamischen Bedingungen, worauf später zurückzukommen sein wird. Eine Möglichkeit, Oxydationsverluste zu vermindern, besteht darin, dass man Elektrolyse und chemische Chloratbildung in zwei getrennten Räumen ablaufen lässt, wobei der Elektrolyt relativ rasch zwischen den Elektroden durchströmt. Auf einzelne Zelltypen kann hier nicht eingegangen werden.

### 2.2. Physikalisch chemische Grundlagen

#### 2.2.1. Die Chlorhydrolyse

##### a. Gleichgewichtswerte

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



wurde zuerst von Jakowin (25) durch Löslichkeitsbestimmungen, Messung der

Verteilungsgleichgewichte im System Wasser-Tetrachlorkohlenstoff und Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Seine experimentellen Werte wurden später von verschiedenen Autoren neu ausgewertet. Eine Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen Werte für die Gleichgewichtskonstante zeigt Tabelle 1, die zur Hauptsache aus (26) übernommen ist.

Tabelle 1: Gleichgewichtskonstante der Chlorhydrolyse

Ref.	0°C	15°C	25°C	35°C	45°C	Methode
(25)	1,45	3,28	4,84	6,43	7,84	Leitfähigkeit
(26)	1,46	2,81	3,94	5,10	6,05	Leitfähigkeit
(27)	1,5-1,6	-	-	-	-	Gefrierpunktserniedrigung
(28)	-	-	4,06	-	-	W
(28)	-	-	2,09	-	-	pH Messung
(29)	1,56	3,16	4,48	-	-	W
(30)	1,45	2,88	4,47	5,68	-	W
(30)	1,23	-	3,4	-	-	Kinetische Untersuchung
(31)	-	-	3,9	-	-	W
(31)	-	-	3,35	-	-	Spektrophotometrie

Die aufgeführten Zahlenwerte bedeuten  $K \cdot 10^4$ , wobei

$$K = \frac{(\text{HClO})(\text{H}^+)(\text{Cl}^-)}{(\text{Cl}_2)} \left( \frac{\text{Mol}^2}{\text{Lt}^2} \right) \quad (2.2.1.)$$

W bedeutet, dass die Resultate aus Messungen von Jakowkin (25) neu berechnet wurden.

Von Shilov und Soloduschenkov (32) mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmte K-Werte sind nebst der Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Gleichgewichtskonstante und Geschwindigkeitskonstante der Chlorhydrolyse nach (32)

Temperatur °C	0,2°C	0,8°C	1,2°C	17,4°C	17,8°C
$K \cdot 10^4 \left( \frac{\text{Mol}^2}{\text{Lt}^2} \right)$	1,61	1,67	1,64	3,60	3,47
$k (\text{sec}^{-1})$	1,8	2,02	2,08	9,13	8,80

b. Kinetik und Mechanismus

Die Kinetik der Chlorhydrolyse wurde von Shilov und Solodushenkov (32) untersucht. Sie wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{dCl_2}{dt} = k (Cl_2) - k' (H^+) (Cl^-) (HOCl) \quad (2.2.2.)$$

die Werte für k sind in Tabelle 2 angegeben. Als Mittelwerte geben die Autoren an

$$k = 2,05 \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } 1^\circ\text{C}$$

$$k = 8,97 \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } 17,6^\circ\text{C}$$

Durch Messung des Temperaturanstieges in der Lösung während der Reaktion erhielten Lifshitz und Perlmutter-Haymann (33) für k bei  $9,5^\circ$  den Wert  $k = 5,6 \text{ sec}^{-1}$ . Spalding (34) berechnete aus der Messung der Absorption von Chlor in laminar strömenden wässrigen Lösungen für  $25^\circ\text{C}$  ein k von  $20,9 \pm 1,2 \text{ sec}^{-1}$ . Er verglich die von verschiedenen Autoren gemessenen k-Werte mittels der Arrheniusgleichung. Log k gegen  $1/T$  aufgetragen ergibt eine Gerade, die in Fig. 1 dargestellt ist.

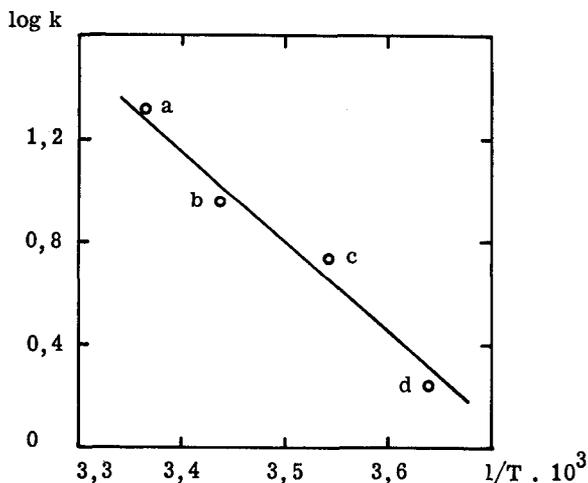


Fig. 1: Geschwindigkeitskonstante als Fkt. der Temperatur (nach (34) )

Punkt	Lit.	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	k ( $\text{sec}^{-1}$ )
a	(34)	25	20,9
b	(32)	17	9,0
c	(33)	9,5	5,6
d	(32)	0	1,7

Die Geschwindigkeit der Rückwärtsreaktion wurde von Shilov und Solodushenkov (32) aus der Gleichgewichtskonstante berechnet:

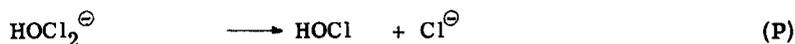
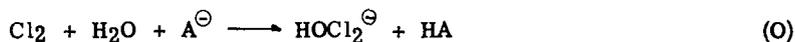
$$k' = \frac{k}{K} \quad [ \text{Lt}^2/\text{Mol}^2 \text{ sec} ] \quad (2.2.3.)$$

Für  $0^0$  ergab sich so ein Wert von  $k' = 1,12 \cdot 10^4$ . Die Autoren geben an, dass dieser Wert gut mit denjenigen Geschwindigkeiten übereinstimmt, die bei der Chlorierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen gefunden wurden. Für diese Reaktionen, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Entstehung des Chlors nach Gleichung (C) - von rechts nach links - ist, fand man  $k'$  Werte von  $1,0 \cdot 10^4$  bis  $1,2 \cdot 10^4$ .

Nach V and or (35) verläuft die Rückwärtsreaktion viel langsamer als die Hydrolyse. Der von ihm nach Gleichung (2.2.3.) berechnete numerische Wert scheint jedoch fragwürdig, da von einem falschen  $K$ -Wert ausgegangen wurde. Nach (9) sollen auch Kolthakar und Sant (36) gefunden haben, dass sich das Gleichgewicht (C) von links nach rechts bedeutend rascher einstellt als von rechts nach links. Leider war es nicht möglich die Originalarbeit zu erhalten, so dass kein Urteil über die Zuverlässigkeit der Messungen möglich ist.

In alkalischer Lösung geht die Chlorhydrolyse nach (32) unmessbar rasch vor sich. Spalding (34) schätzt den Wert der Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion des Chlors mit dem Hydroxylion auf ca.  $10^6 \text{ Lt/Mol sec}$ , wobei er eine Reaktion zweiter Ordnung annimmt.

Mit dem Mechanismus der Chlorhydrolyse befassten sich Lifshitz und Perlmutter-Haymann (37), indem sie die Reaktion in Gegenwart verschiedener Anionen untersuchten. Sie fanden, dass die Hydrolyse umso schneller verlief, je schwächer die korrespondierende Säure des Anions war. Aus der Abhängigkeit von  $k$  schlossen sie auf eine allgemeine Basenkatalyse, mit einem Protonenübergang als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt und postulierten folgenden Mechanismus:



Das Teilchen  $\text{HOCl}_2^-$  wird auch beim Isotopenaustausch zwischen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  und  $\text{Cl}^-$  angenommen (38).

### 2.2.2. Die Löslichkeit von Chlor in Chloridlösungen

Diese wurde von Sherrill und Izard (39) untersucht, die Chlor in die zu untersuchende Lösung einleiteten und bei mit Chlordampf gesättigter Atmosphäre die Gesamtkonzentration an aktivem Chlor in der Lösung massen. Die Gleichgewichtskonzentrationen an molekular gelöstem Chlor, unterchloriger Säure und Trichloridion wurden berechnet. Hier interessierende Grössen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Angaben gelten für 25° C und 1 atm Chlorpartialdruck.

**Tabelle 3:** Löslichkeit von Chlor (nach Sherrill und Izard (39) )

Konzentration der NaCl-Lösung (Mol/Lt)	Konzentration der Salzsäure (Mol/Lt)	Gesamtkonzentration an gelöstem Chlor (Mol/Lt)	Konzentration an molekular gel. Chlor (Mol/Lt)
3,989		0,03601	0,01925
2,991		0,04161	0,02554
0,998		0,05795	0,04488
0,501		0,06575	0,05144
0,000	0,000	0,0923	0,0592
	3,987	0,0914	0,05017
	2,990	0,0824	0,05200
	1,019	0,0665	0,05630
	0,200	0,0619	-
	0,010	0,0826	-

Weitere Angaben finden sich in (40). Es ist bei den in der Literatur angegebenen Daten jedoch oft nicht klar ersichtlich, auf welche Konzentrationen und Bedingungen sie sich beziehen. Die Löslichkeit von Chlor in Wasser ist bei 0° C etwa 2 bis 2,5 mal grösser als bei 25° C (41). Dieser Faktor auf obige Tabelle angewandt, dürfte für eine 4,35-n Kochsalzlösung bei 0° C (vergl. später) eine Sättigungskonzentration an molekularem Chlor von etwa 0,05 Mol/Lt ergeben.

### 2.2.3. Diffusionskoeffizienten

Für den Diffusionskoeffizienten von Hypochlorit wurde in der Literatur keine Angabe gefunden.

Die Werte für den Diffusionskoeffizienten von Chlor in Wasser sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Diffusionskoeffizient von Chlor in Wasser

$D_{Cl} \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /sec)	Temp. (°C)	Ref.	Bemerkungen
1,22	20	(42)	Aus graph. Darst. interpol.
1,48	25	(34)	
1,14	15	(43)	
1,52	21	(43)	
1,9	26	(43)	
1,34	25	(35)	

#### 2.2.4. Die Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure

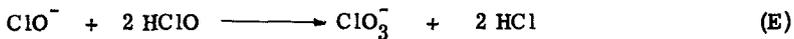
Zusammenstellungen der Konstante  $K = \frac{(H^+)(OCl^-)}{(HOCl)}$ , die von vielen Autoren gemessen wurde, finden sich in (9), (44), (45). Hier interessierende Mittelwerte dürften etwa sein:

$$K = 2 \cdot 10^{-8} \left( \frac{\text{Mol}}{\text{Lt}} \right) \text{ bei } 0^{\circ} \text{ C}$$

$$K = 4 \cdot 10^{-8} \left( \frac{\text{Mol}}{\text{Lt}} \right) \text{ bei } 25^{\circ} \text{ C}$$

#### 2.2.5. Die chemische Chloratbildung

Für die chemische Chloratbildung aus Hypochlorit wurde von Foerster (3) die Gleichung angegeben:



Da Salzsäure eine stärkere Säure als unterchlorige Säure ist, wird letztere durch Reaktion von  $H^+$ -Ionen mit Hypochlorit zurückgebildet, so dass bei der Reaktion nur Hypochlorit verbraucht wird. Das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion lautet nach Foerster:

$$\frac{d(OCl^-)}{dt} = \beta k_0 \cdot (HOCl)^2 (OCl^-) \quad [2.2.4.]$$

$\beta$  ist der sog. kinetische Aktivitätskoeffizient, der von der Grössenordnung 1 ist. Nach de Valera (5) und Imagawa (46) ist  $\beta = f^2$  wobei  $f$  der Aktivitätskoeffizient der unterchlorigen Säure ist. Tabelle 5 zeigt  $k_0$ -Werte von Foerster bei verschiedenen Temperaturen. Weitere Untersuchungen finden sich bei Knibbs und Palfreeman (47).

Tabelle 5: Geschwindigkeitskonstante der chemischen Chloratbildung nach Foerster (3)

Temp. (° C)	$k_o \cdot 10^2$ (umgerechnet auf $\text{Lt}^2/\text{Mol}^2 \text{ sec}$ )
19,5	1,62
35	6,20
49	23,0

Da  $k_o$  mit Fortschreiten der Reaktion zunimmt, und von der Chloridkonzentration abhängt, wurde von Skrabal (48) ein allgemeines Zeitgesetz entwickelt, das für grosse Chloridkonzentrationen in dasjenige von Foerster übergeht:

$$\frac{d(\text{OCl}^-)}{dt} = \frac{(\text{Cl}^-) (\text{HOCl})^3 (\text{ClO}^-)}{\text{const.} (\text{Cl}^-) (\text{HOCl}) + \text{const.} (\text{ClO}^-)^2} \quad [2.2.5.]$$

Nach Imagawa (46) nimmt  $k_o$  mit zunehmender Chloridkonzentration zu, bis ein Grenzwert erreicht wird, der von den Versuchsbedingungen abhängt. Er schlägt einen Mechanismus vor, der zum Teil demjenigen von d'Ans und Freund (49) entspricht, die einen Komplex von 2 Molekülen HOCl und einem Molekül  $\text{OCl}^-$  postulieren, der dann in monomolekularer Reaktion zerfällt. Nach Abel (50) geht die Reaktion über das Teilchen  $\text{Cl}_2\text{O}$ , das dann in geschwindigkeitsbestimmender Reaktion mit dem Hypochlorit ion reagiert.

Flis und Bynyaeva (51) untersuchten die pH-Abhängigkeit der chemischen Chloratbildung. Die Geschwindigkeit der Reaktion zeigt ein scharfes Maximum etwas oberhalb pH 7 und fällt besonders gegen höhere pH - Werte steil ab. Selvig (9) fand, dass die Chloratbildung in sauren Lösungen ( $\text{pH} < 2,6$ ) äusserst langsam verläuft.

### 2.3. Stofftransportvorgänge bei der Elektrolyse

#### 2.3.1. Allgemeine Bemerkungen, Nernst'sche Diffusionsschicht

Bei der Elektrolyse kommt es häufig vor, dass der langsamste Teilschritt einer Reaktion der Stofftransport zu oder von der Elektrode ist. Dieser Transport kann auf drei Arten geschehen, durch Konvektion, das heisst, Transport der Ionen durch die hydrodynamische Strömung, durch Diffusion, d.h. Transport der Ionen durch ein Konzentrationsgefälle, und durch Migration, d.h. Transport durch das elektrische Feld. Diese ist zu vernachlässigen, sofern in der Lösung neben dem

reagierenden Ion noch ein anderes im Ueberschuss vorhanden ist (Leitelektrolyt). Da auf Grund der Haftbedingung der Hydrodynamik die Geschwindigkeit der strömenden Flüssigkeit an der Wand gleich null sein muss, kann man nach Nernst nahe der Elektrode eine ruhende Schicht mit einem linearen Konzentrationsgefälle annehmen, in der der Transport nur durch Diffusion erfolgen kann. Für diese gilt das 1. Fick'sche Gesetz, das für den eindimensionalen Fall lautet:

$$j = - D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad [2.3.1.]$$

$j$  ist dabei die Teilchenstromdichte an der Elektrodenoberfläche ( $\text{Mol}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ ),  $D$  der Diffusionskoeffizient ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ). Mit der Nernst'schen Vereinfachung geht das Gesetz über in

$$j = - D \frac{c_o - c_e}{\delta} \quad [2.3.2.]$$

wobei mit  $\delta$  die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht bezeichnet wird.  $c_o$  ist die Konzentration im Innern der Lösung,  $c_e$  die Konzentration an der Elektrodenoberfläche. Im Falle des Grenzstromes ist diese gleich null und [2.3.2.] geht über in

$$j = - D \frac{c_o}{\delta} \quad [2.3.3.]$$

oder ausgedrückt mit der Stromdichte

$$i_g = zFj = - zF D \frac{c_o}{\delta} = - zF k_L c_o \quad [2.3.4.]$$

$i_g$  ist dabei die Grenzstromdichte ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ),  $k_L$  der Stoffübergangskoeffizient ( $\text{cm}/\text{sec}$ ),  $z$  die Anzahl transferierter Ladungen,  $F$  die Faradaykonstante.

Die Berechnung des Stofftransportes mit der Nernst'schen Diffusionsschicht stellt eine ziemlich grobe Näherung dar. Die wirkliche Diffusionsschicht ist bedeutend komplizierter und z. B. in vielen Fällen auch von der Länge der betrachteten Elektroden abhängig. Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht, die von den im System herrschenden hydrodynamischen Bedingungen abhängt, stellt jedoch ein anschauliches Mass für die Grösse des Stofftransportes dar.

Es sollen im folgenden noch zwei spezielle Fälle des konvektiven Stofftransportes erwähnt werden (für weitere Ausführungen vergl. (52) ).

### 2.3.2. Die Gasrührung

Die Entwicklung von Gas an der Elektrode stellt eine sehr wirksame Rührart dar, da die Rührung direkt in der Diffusionsschicht erfolgt. Der Einfluss der Gasentwicklung auf den Stofftransport wurde von Venzel (53) für verschiedene Systeme,

hauptsächlich jedoch für die kathodische Reduktion von Ferricyanid unter Wasserstoffentwicklung untersucht. Für die Abhängigkeit der mittleren Nernst'schen Diffusionsschichtdicke von der Gasentwicklungsgeschwindigkeit gibt er die Beziehung an

$$\delta = 1.501 \cdot 10^{-3} V^{-0.525} \quad (\text{cm}) \quad [2.3.5.]$$

wobei  $V$  die Gasentwicklungsgeschwindigkeit in  $\text{ml}/\text{cm}^2 \text{ min}$  ist.

### 2.3.3. Die angeströmte Platte

Die Beziehungen des Stofftransportes in verschiedenen hydrodynamischen Systemen werden im allgemeinen in dimensionslosen Kenngrößen angegeben. Im Falle von laminarer Strömung gilt für den Stoffübergang an einer angeströmten Platte mit unendlichem Abstand der Gegenwand nach (52)

$$\text{Nu} = 0,66 \text{ Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad [2.3.6.]$$

wobei:  $\text{Nu} = \frac{jL}{c_0 D} = \frac{iL}{zF c_0 D}$

$$\text{Pr} = \text{Sc} = \frac{\nu}{D}$$

$$\text{Re} = \frac{u \cdot L}{\nu}$$

Als charakteristische Länge  $L$  wird die Länge der Platte in der Strömungsrichtung genommen.  $\nu$  ist die Viskosität in  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ,  $u$  die Strömungsgeschwindigkeit in  $\text{cm}/\text{sec}$ .

Bei turbulenter Strömung gibt Schlichting (54) für den Wärmeübergang die Beziehung an

$$\text{Nu} = 0,0356 \cdot \text{Re}^{0,8} \text{ Pr}^{1/3} \quad [2.3.7.]$$

Nach der Analogie zwischen Wärmetransport und Stofftransport sollte diese Beziehung auch für letzteren gültig sein. Nach Vielstich (55), der eine Zusammenstellung der Beziehungen für den Stofftransport an Platten in turbulenter Strömung gibt, ist  $\text{Nu}$  proportional  $\text{Re}^{0,9} \cdot \text{Pr}^{1/3}$ . Nach Levich (56) gilt  $\text{Nu} \sim \text{Re}^{0,9} \cdot \text{Pr}^{1/4}$ , nach Wranglén und Nilsson (57) ist  $\text{Nu} \sim \text{Re}^{0,6} \cdot \text{Pr}^{1/3}$ .

## 2.4. Neuere Anschauungen über die Chloratelektrolyse

### 2.4.1. Quantitative Ansätze zur Berechnung des Oxydationsverlustes

Eine erste Formel zur Berechnung des Oxydationsverlustes bei der Chloratelektrolyse stammt von Knibbs und Palfreeman (47). Die Autoren berücksichtigten jedoch beim Aufstellen der Bilanz den Verbrauch von Hypochlorit an der Anode nicht. De Valera (5) postulierte als erster die Diffusionsbedingtheit der Geschwindigkeit der Hypochloritoxydation. Aus der Anwendung des Fick'schen Gesetzes und unter Berücksichtigung des Potentialgefälles Richtung Anode gab er für den Oxydationsverlust die Beziehung an

$$(1 - \phi) \cdot C \cdot I = B \cdot A \cdot (OCl) \quad [2.4.1.]$$

Dabei ist  $(1 - \phi)I$  der der Oxydation des Hypochlorits entsprechende Stromanteil,  $C$  eine Umrechnungskonstante von der Grösse  $60/F$ ,  $A$  die Elektrodenfläche,  $(OCl^-)$  die Hypochloritkonzentration.  $B$  ist eine Funktion der Konzentration an der Elektrodenoberfläche, des Konzentrationsgefälles an dieser, der ionalen Stärke und der Diffusionsschichtdicke. Sie vereinfacht sich im Falle des Grenzstromes zu  $B = \frac{D}{10^3 \delta}$ . Gleichung (2.4.1.) geht dabei einfach in das 1. Fick'sche Gesetz über. De Valera (5) verglich dann seine berechneten  $B$  Werte mit Versuchen von Foerster, nahm dabei jedoch keine Grenzstrombedingungen an. Er gab an, dass die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges proportional zur Hypochloritkonzentration an der Elektrodenoberfläche sei. Der Wert für  $\delta$  wurde willkürlich zu  $5 \cdot 10^{-2}$  cm angenommen, ohne den hydrodynamischen Bedingungen und namentlich der Gasentwicklung Rechnung zu tragen.

In einer zweiten Veröffentlichung (6) (vergl. auch (58)) kombinierte De Valera die Bruttogleichungen von Foerster mit den Entladungsvorgängen nach Glassstone und Hickling (17). Es würde dabei an der Elektrode das Hydroxylion oxidiert und gleichzeitig in der Diffusionsschicht chemisch Chlorat gebildet. Diesen Mechanismus schloss aber wegen der Langsamkeit der chemischen Chloratbildung schon Foerster (4) aus. Das oben gesagte über die Diffusionsschichtdicke gilt auch hier.

### 2.4.2. Der Diffusionsmechanismus

Beck (8) berechnete aus experimentellen Daten von Foerster (4) die Stoffübergangszahlen für die Hypochloritentladung als Funktion der Gasentwicklungsge-

schwindigkeit. Die Stoffübergangszahl ergibt sich nach der Beziehung

$$k_L = \frac{I/A \cdot t_2}{c_o \cdot F} \quad [2.4.2.]$$

und die Gasentwicklungsgeschwindigkeit nach

$$V = \frac{I/A \cdot RT \cdot t_2}{4 \cdot p \cdot F} \quad [2.4.3.]$$

- $k_L$  = Stoffübergangszahl (cm/sec)     $k_L = D/\delta$   
 $I/A$  = Stromdichte (amp/cm<sup>2</sup>)  
 $c_o$  = Hypochloritkonz. (Mol / cm<sup>3</sup>)  
 $F$  = Faradaykonstante  
 $t_2$  = Anteil der elektrochemischen Chloratbildung am Gesamtstrom (max. 33,3%)  
 $P$  = Druck (atm.)  
 $R$  = Gaskonstante  
 $T$  = Abs. Temperatur  
 $V$  = cm<sup>3</sup> Sauerstoff pro cm<sup>2</sup> . sec

$k_L$  gegen  $V$  aufgetragen ergab folgende Funktion:

$$k_L = \text{const.} \cdot V^{0,5} \quad [2.4.4.]$$

Die Beziehung entspricht der von *Venczel* (53) gefundenen Gleichung (2.3.5.), die die Abhängigkeit der Nernst'schen Diffusionsschichtdicke von der Gasentwicklungsgeschwindigkeit gibt. Die Absolutwerte der Stoffübergangszahlen bei *Venczel* lagen zwar um einen Faktor 2 tiefer als bei *Beck*, doch scheint diese Berechnung zu bestätigen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxydation von Hypochlorit die Diffusion desselben zur Anode ist. Es spielt dabei keine Rolle, ob das Hypochlorit selbst diffundiert oder die unterchlorige Säure, wenn man annimmt, dass deren Dissoziation sehr rasch verläuft.

Zum selben Ergebnis, dass die elektrochemische Chloratbildung durch die Hypochloritdiffusion bedingt sei, kamen auch *Hammars* und *Wranglén* (7), die die Sauerstoffentwicklung als Funktion der Hypochloritkonzentration massen.

### 2.4.3. Der Transport des Chlors in die Lösung

*Ibl* und *Beck* (59) berechneten den stationären Wert der Chlorkonzentration an der Anode unter der Annahme, dass bei der Elektrolyse mindestens die selbe Menge Chlor in die Lösung wie Hypochlorit zurück zur Anode diffundieren muss. Unter der Annahme, dass die Diffusionskoeffizienten von Chlor und Hypochlorit unge-

fähr gleich  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  seien, kamen sie auf Chlorkonzentrationen an der Anodenoberfläche, die bis zu 7 mal grösser als die Sättigungskonzentration (0,07 Mol/Lt) waren.

Es schien deshalb wahrscheinlich, dass das Chlor nicht durch gewöhnliche Diffusion ins Innere der Lösung gelangen kann, da das Konzentrationsgefälle dazu nicht ausreicht. Eine Möglichkeit wäre, dass das Chlor bereits in der Diffusionsschicht hydrolysiert. Für diese Annahme berechnete Beck (59) das Konzentrationsprofil des Chlors in der Diffusionsschicht. Die Differentialgleichung für den stationären Zustand lautet:

$$D_{\text{Cl}} \frac{d^2(\text{Cl}_2)}{dx^2} - k (\text{Cl}_2) = 0 \quad [2.4.5.]$$

Daraus erhält man für die Chlorkonzentration

$$(\text{Cl}_2)(x) \approx \frac{I/A \cdot t_1}{D_{\text{Cl}} \cdot 2 F \sqrt{\frac{k}{D_{\text{Cl}}}}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{k}{D_{\text{Cl}}}} \cdot x} \quad [2.4.6.]$$

wobei man für die Randbedingungen einsetzte  $x = t$ ,  $(\text{Cl}_2) = 0$  und  $x = 0$ ,  $\frac{d(\text{Cl}_2)}{dx} = \frac{I/A \cdot t_1}{D_{\text{Cl}} \cdot 2 F \sqrt{\frac{k}{D_{\text{Cl}}}}}$

Es bedeuten:

- $(\text{Cl}_2)$  = Konz. von Chlor ( $\text{Mol}/\text{cm}^3$ )
- $D_{\text{Cl}}$  = Diffusionskoeffizient von Chlor ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
- $k$  = Geschwindigkeitskonst. der Chlorhydrolyse ( $\text{sec}^{-1}$ )
- $x$  = Koordinate senkrecht zur Elektrode

$t_1$  ist der Anteil der Reaktion (A), der Oxydation von Chlorid zu Chlor, am Gesamtstrom, der bei rein elektrochemischer Chloratbildung maximal 66,7 % betragen kann.

Die Berechnungen von Beck zeigen, dass, unter der Annahme  $k = 1,7 \text{ sec}^{-1}$  und  $D_{\text{Cl}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , bei den Foerster'schen Versuchen das Chlor vollständig in der Diffusionsschicht hydrolysieren könnte, und dass die Sättigungskonzentration an der Elektrodenoberfläche so nie überschritten werden müsste. Dagegen wäre es in diesem Fall unverständlich, warum sich zuerst im Innern Hypochlorit aufbaut, statt dass es sofort nach seiner Bildung in der Diffusionsschicht an der Anode oxydiert würde.

Ibl (59) machte darauf aufmerksam, dass man ausser der Geschwindigkeit der Chlorhydrolyse auch die Gleichgewichte in der Diffusionsschicht zu berücksichtigen habe. Es wäre dabei nämlich möglich, dass das Chlor innerhalb der vermutlich sauren Diffusionsschicht gar nicht hydrolysieren könnte, weil die Reaktion (C) durch

das Erreichen des Gleichgewichtes gestoppt würde.

Beck (59) schlug darauf in einer privaten Mitteilung eine andere Möglichkeit für den Transport des Chlors in das Lösungsinere vor. Es wäre demzufolge möglich, dass das Chlor nicht durch die Lösung, sondern durch die an der Anode haftenden Sauerstoffblasen diffundieren würde. Auf Grund von Messungen von Venczel (53) nahm er dabei an, dass der Durchmesser der Gasblasen grösser als die Dicke der Diffusionsschicht sei. Das Chlor würde ausserhalb der Diffusionsschicht in die Lösung diffundieren und gleichzeitig hydrolysieren, da hier die Lösung ja nicht sauer wäre. Für diese Art des Chlortransportes schätzte Beck die zwei der Diffusion entgegenstehenden Widerstände, nämlich denjenigen in der Gasphase und denjenigen beim Eintritt in die Flüssigkeit ab. Da der Diffusionskoeffizient von Chlor in Sauerstoff ca.  $0,1 \text{ cm}^2 / \text{sec}$  ist, d.h. etwa  $10^4$  mal grösser als in der Flüssigkeit, würde schon ein sehr kleines Konzentrationsgefälle in der Blase genügen, um das an der Anode entstehende Chlor wegzutransportieren. Die Eintrittsgeschwindigkeit des Chlors in die Flüssigkeit verbunden mit einer Reaktion erster Ordnung wurde auf Grund der Berechnung des allgemeinen Problems in (60) abgeschätzt. Die so erhaltene Teilchenstromdichte stimmte grössenordnungsmässig mit der experimentellen der Foerster'schen Versuche überein.

#### 2.4.4. Die Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen

Selvig (9) fand bei Versuchen mit verdünnten Chloridlösungen (0,05 molar) experimentelle Chloratbildungsgeschwindigkeiten, die ca. 15 mal grösser waren, als diejenigen die durch Diffusion des Hypochlorits zur Anode zu erwarten gewesen wären. Mit anderen Worten heisst das, es baute sich im Innern der Lösung viel zu wenig Hypochlorit auf, im Vergleich zu den Foerster'schen Versuchen mit konzentrierten Chloridlösungen. Dies obwohl in den Versuchen keine chemische Chloratbildung stattfand. Selvig (9) trug die sich im stationären Zustand einstellende Konzentration an aktivem Chlor gegen die Chloridkonzentration in der elektrolysierten Lösung auf und erhielt eine Kurve von der Form einer Titrationskurve mit einem steilen Anstieg der Konzentration an aktivem Chlor bei ca. 120 mMol Chlorid pro Liter. Leider fehlen in den meisten Versuchen Angaben über entwickelte Sauerstoffmengen, Chloratbildungsgeschwindigkeiten und Anodenpotentiale. Es kann deshalb daraus nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob der steile Anstieg eventuell einen Umschlag im Mechanismus der Elektrodenreaktion bedeutet.

### 2.4.5. Der Aufbau des Hypochlorits in der Lösung

Zur Abklärung der Frage, warum sich im Innern Hypochlorit aufbaut, kann man entweder die Potentialverhältnisse an der Anode oder das Konzentrationsgefälle an dieser in Verbindung mit den herrschenden chemischen Gleichgewichten und der Kinetik der in der Diffusionsschicht ablaufenden Reaktionen betrachten.

Potentialverhältnisse an der Anode:

Foerster (61) erklärte den Aufbau im Innern mit den an der Anode herrschenden Potentialverhältnissen. Die Gleichung für das reversible Potential der Reaktion

(A) lautet:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \log \frac{P_{Cl_2}}{(Cl^-)^2} \quad [2.4.7.]$$

und diejenige für das Potential der Reaktion (F)

$$E = E_0 + \frac{RT}{6F} \log \frac{(ClO_3^-)^2 (Cl^-)^4 (H^+)^6 P_{O_2}^{3/2}}{(OCl^-)^6} \quad [2.4.8.]$$

Durch Reaktion (A), die Chloridentladung, wird ein bestimmtes Potential vorgegeben. Solange nun nicht eine genügende Menge Hypochlorit vorhanden ist, ist das Potential (2.4.8.) zu hoch als dass Reaktion (F) ablaufen könnte. Erst wenn vom Innern der Lösung Hypochlorit zurückdiffundiert, wird es genügend klein, und Reaktion (F) kann einsetzen. Bei kleinen Chloridkonzentrationen ist das Potential (2.4.7.) positiver und schon eine kleinere Menge Hypochlorit genügt, um Reaktion (F), die elektrochemische Chloratbildung, in Gang zu setzen.

Für diese Theorie spricht vor allem, dass Foerster (3) bei sonst gleichen Bedingungen an platinieren Anoden ein wenig höhere stationäre Hypochloritkonzentrationen erhielt als an Platinanoden. An Graphitanoden erhielt er kleinere stationäre Konzentrationen als an Platin. Es ist jedoch fraglich, wieweit nicht allgemeine Unreproduzierbarkeiten im ersten Fall und eine vergrößerte Oberfläche an einem etwas porösen Graphit im zweiten Fall für die beobachteten Unterschiede massgebend waren.

Man kann diese Theorie erweitern (9), indem man annimmt, dass sich in der Diffusionsschicht durch Chlorhydrolyse nur eine kleine Menge Hypochlorit bilden kann, da das pH hier zu tief ist. Es entstehen nämlich bei der Hydrolyse und bei der Hypochloritentladung fortwährend Wasserstoffionen. Da die Menge Hypochlorit so nicht zur Entladung nach Gleichung (F) ausreicht, baut es sich im Innern auf. Erst wenn es zurückdiffundiert, wobei dann die Konzentration an der Anode über der Gleichgewichtskonzentration liegt, wird das Potential (2.4.8.) genügend klein, so dass Reaktion (F), die elektrochemische Chloratbildung, einsetzen kann. Voraussetzung ist, dass die Rückwärtsreaktion der Hydrolyse langsamer verläuft als diese selbst.

**Die Verhältnisse in der Diffusionsschicht:**

Der Konzentrationsverlauf in der anodischen Diffusionsschicht ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. An der Anode werden Chlorid und Hypochlorit verbraucht, diese werden zur Elektrode hin transportiert. Chlor und Wasserstoffionen entstehen an der Anode und müssen von da ins Lösungsinere transportiert werden.

Ibl (52) äusserte die Vermutung, dass zur Beschreibung der Vorgänge an der Anode die Betrachtung der Potentiale nicht nötig sei, da sie sich auch durch Kopplung von Diffusionsvorgängen und chemischen Reaktionen erklären lassen. Es ist nämlich möglich, dass nicht das zu wenig positive Potential die Oxydation von Hypochlorit zu Anfang der Elektrolyse verhindert, sondern dass sich bei der in der sauren Diffusionsschicht kleinen Hypochlorit-Gleichgewichtskonzentration einfach kein genügendes Konzentrationsgefälle an der Anode ausbilden kann, um nach Gleichung (2.3.1.) einen nennenswerten Strom zu liefern. Erst nachdem sich im Innern Hypochlorit aufgebaut hat, erhält man ein genügendes Konzentrationsgefälle, um an der Anode gleichviel Hypochlorit zu verbrauchen, wie durch die Hydrolyse des gebildeten Chlors entsteht. Die Konzentration des zurückdiffundierten Hypochlorits würde dann in der Diffusionsschicht wie schon oben beschrieben über der Gleichgewichtskonzentration liegen. Da das Hydrolysegleichgewicht (C) bei kleinen Chloridkonzentrationen nach rechts, auf die Seite des Hypochlorits, verschoben ist, wäre es möglich, dass das Konzentrationsgefälle in diesem Fall von Anfang an genügt um die elektrochemische Chloratbildung im nötigen Ausmass zu ermöglichen. Im Lösungsinern würde dann kein, oder nur wenig Hypochlorit aufgebaut. Damit liessen sich die zu hohen Chloratbildungsgeschwindigkeiten bei Selvig (9) erklären.

Im folgenden Kapitel sollen zur Prüfung dieser Theorie einige Berechnungen und Abschätzungen durchgeführt werden, wobei einfachheitshalber mit dem Nernst'schen Diffusionsmodell gerechnet wird.

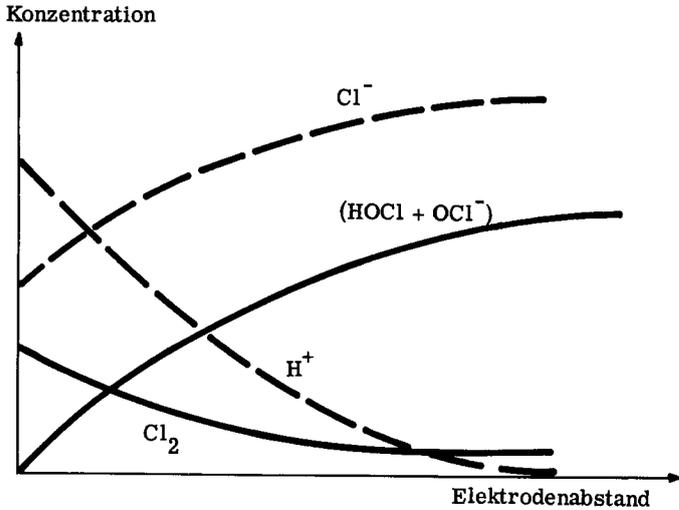
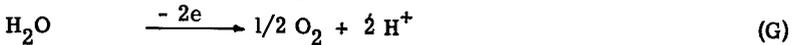
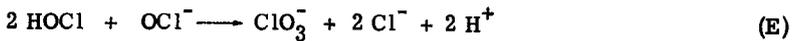


Fig. 2: Konzentrationsverlauf in der anodischen Diffusionsschicht bei der Chlorat-Elektrolyse (schematisch).

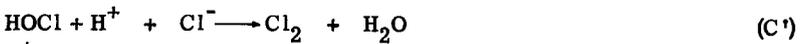
2.5. Abschätzung der Konzentrationsverhältnisse in der Diffusionsschicht

2.5.1. Das pH in Elektrodennähe

In der Nähe der Anode können Wasserstoffionen durch folgende Reaktionen entstehen:



Verbrauchsreaktionen sind:



Für alle nachfolgenden Rechnungen wird angenommen, dass die Reaktionen (E) und (G) zu vernachlässigen sind. Die Gleichgewichte (QQ') und (RR') stellen sich momentan ein, d. h. bei kinetischen Betrachtungen spielen die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen keine Rolle. Da Dissoziationsreaktionen allgemein sehr rasch verlaufen, ist diese Annahme gerechtfertigt. Es wird stets ein stationärer Zustand angenommen, d. h. es treten keine Änderungen mit der Zeit ein. Ein solcher Zustand stellt sich bei der Elektrolyse bekanntlich nach dem Aufbau einer bestimmten Hypochloritkonzentration ein. Im stationären Zustand verhindert die Konvektion ein weiteres Anwachsen der Diffusionsschichtdicke (diese wäre sonst proportional zur Wurzel der Zeit).

Zur Abschätzung des pH in der Nähe der Anode sollen zwei Fälle betrachtet werden, erstens, dass das anodisch gebildete Chlor durch Diffusion ins Innere der Lösung gelangt, und zweitens, dass zur Diffusion noch die Hydrolyse tritt.

#### 1. Fall: Diffusion

Unter den oben gemachten Voraussetzungen und bei Abwesenheit der Reaktion (C) können Wasserstoffionen an der Anode nur durch die Hypochloritentladung (F) entstehen. Da alle gebildeten Wasserstoffionen ins Innere diffundieren, erhält man für die Teilchenstromdichte  $j$  (Mol/cm<sup>2</sup>.sec) die Beziehung

$$j = -D_H \frac{d(H)}{dx} = \frac{i t_2}{F} \quad [2.5.1.]$$

$i = I/A$	=	Stromdichte (amp./cm <sup>2</sup> )
(H)	=	Wasserstoffionenkonzentration (Mol/cm <sup>3</sup> )
$D_H$	=	Diffusionskoeffizient der H-Ionen (cm <sup>2</sup> /sec)
$t_2$	=	Stromanteil der Reaktion (F), maximal 33 %
F	=	Faradaykonstante, 96000 amp.sec/Mol

Nehmen wir an, dass das Innere der Lösung neutral sei, so entspricht das einer Wasserstoffionenkonzentration von  $10^{-10}$  Mol/cm<sup>3</sup> (bei pH 7) und man kann die Randbedingung setzen:  $x = \delta$ ,  $(H) \approx 0$ , wobei  $\delta$  die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht ist. Man erhält für (H) als Funktion von  $x$

$$(H)_{(x)} = \frac{i t_2}{F D_H} (\delta - x) \quad [2.5.2.]$$

und für die Wasserstoffionenkonzentration an der Anodenoberfläche

$$(H)_{(0)} = \frac{i t_2}{F D_H} \delta \quad [2.5.3.]$$

In Gleichung (2.5.3.) werden nun folgende Werte von Foerster-Beck (8) eingesetzt:

$i = 0,013 \text{ amp./cm}^2$ ,  $\delta = 0,01 \text{ cm}^1$ ) (aus  $k_L$  berechnet, entspricht der von Venczel (53) für gasentwickelnde Elektroden gefundenen Diffusionsschichtdicke),  $t_2 = 0,33$ ,  $D_H = \text{ca. } 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

Für die Wasserstoffionen Konzentration an der Elektrodenoberfläche erhält man dann  $(H)_O = 4,45 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3 = 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Lt}$ . Dies entspricht einem pH an der Elektrodenoberfläche von  $\text{pH} = 2,31$ .

2. Fall: Diffusion plus Hydrolyse

Man nimmt an, dass das an der Anode entstehende Chlor in der Diffusionsschicht hydrolysiere. Für das Konzentrationsprofil des Chlors gilt dann die von Beck aufgestellte Gleichung (2.4.6.). Zur Vereinfachung sei

$$\frac{i t_1}{D_{Cl} \cdot 2 \cdot F \sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}}} = Q \quad [2.5.4.]$$

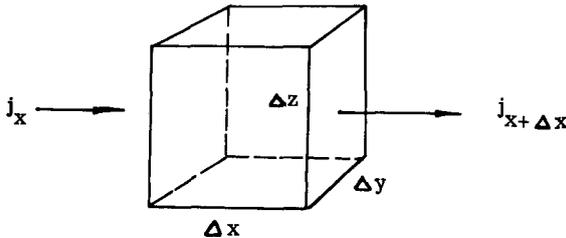
$$\sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} = a \quad [2.5.5.]$$

so dass sich Gleichung (2.4.6.) schreiben lässt

$$(Cl_2)_{(x)} = Q \cdot e^{-ax} \quad [2.6.6.]$$

Im übrigen sollen die selben Voraussetzungen gelten wie oben.

Die Differentialgleichung für die Wasserstoffionenkonzentration in der Diffusionsschicht erhält man aus der Massenbilanz über ein kleines Volumenelement  $\Delta V$ :



In unserem Falle wird nur die Teilchenstromdichte in der x-Richtung betrachtet. Es gilt dann, dass die zeitliche Konzentrationsänderung im Innern des Volumenelementes  $\Delta x \Delta y \Delta z$  gleich der Differenz zwischen ausströmender und einströmender Stoffmenge minus der durch die chemische Reaktion gebildeten Stoffmenge ist. Da

1)  $\delta$  ist für die Wasserstoffionen zwar grösser als für das Hypochlorit, doch kann dies für die hier durchgeführte Abschätzung vernachlässigt werden.

im stationären Zustand keine zeitliche Aenderung der Konzentration eintritt, kann man schreiben

$$(j_{x+\Delta x} - j_x) \Delta y \Delta z - r \Delta V = (j_{x+\Delta x} - j_x) \Delta y \Delta z - k(Cl_2) \Delta x \Delta y \Delta z = 0, \quad (2.5.7.)$$

da die Chlorhydrolyse eine Reaktion erster Ordnung ist. Nach Division von (2.5.7.) durch  $\Delta x \Delta y \Delta z$  und Bildung des Grenzwertes  $\Delta x \rightarrow 0$  erhält man

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{j_{x+\Delta x} - j_x}{\Delta x} = \frac{dj}{dx} = k(Cl_2) \quad (2.5.8.)$$

Unter Verwendung der Beziehung (2.5.9.)  $j = -D \frac{d(H)}{dx}$ , ergibt sich die Differentialgleichung für die Wasserstoffionenkonzentration in der Diffusionsschicht:

$$D_H \frac{d^2(H)}{dx^2} + k(Cl_2) = 0 \quad (2.5.10.)$$

Dabei ist die Chlorkonzentration ( $Cl_2$ ) eine Funktion der Ortskoordinate  $x$ , so dass man durch Kombination von (2.5.6.) und (2.5.10.) erhält:

$$D_H \frac{d^2(H)}{dx^2} + k \cdot Q \cdot e^{-ax} = 0 \quad (2.5.11.)$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist

$$(H) = -\frac{b}{a^2} e^{-ax} + C_1 x + C_2 \quad (2.5.12.)$$

wobei

$$b = \frac{k \cdot Q}{D_H} \quad (2.5.13.)$$

Die Randbedingungen lauten:

$$\underline{a.} \quad x = 0, \quad j_H = -D \left. \frac{d(H)}{dx} \right|_{x=0} = \frac{it_2}{F}$$

Die Teilchenstromdichte an der Elektrodenoberfläche entspricht der Menge pro sec und  $cm^2$  Elektrodenoberfläche durch Reaktion (H) erzeugten Wasserstoffionen.

b.  $x = \delta, (H) = 0$  Diese Bedingung entspricht derjenigen in Fall 1.

Mit diesen Randbedingungen erhält man aus (2.5.12) für die Konzentrationsverteilung der Wasserstoffionen

$$(H)_{(x)} = \frac{b}{a^2} (e^{-a\delta} - e^{-ax}) + \left( \frac{b}{a} + \frac{it_2}{D_H F} \right) (\delta - x) \quad (2.5.14.)$$

und für die Konzentration an der Elektrodenoberfläche ( $x=0$ )

$$(H)_{(0)} = \frac{b}{a^2} (e^{-a\delta} - 1) + \left( \frac{b}{a} + \frac{it_2}{D_H F} \right) \cdot \delta \quad (2.5.15.)$$

Für den stationären Zustand der Versuche von Foerster - Beck (8) ist  $i = 0,013 \text{ amp/cm}^2$ ,  $t_1 = 0,67$ ,  $t_2 = 0,33$ ,  $\delta = 0,01 \text{ cm}$ , und  $k = 1,7 \text{ sec}^{-1}$  (Für  $0^\circ C$  nach (34)). Es sei ferner  $D_H = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . und  $D_{Cl} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

Die Wasserstoffionenkonzentration an der Anode berechnet sich für diese Bedingungen zu  $(H)_{(O)} = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Lt}$ , was einem pH von 2,11 entspricht.

## 2.5.2. Die Hypochloritkonzentration in der Diffusionsschicht

### a. Berechnung der Konzentrationsverteilung

Da die in Abschnitt 2.5. gemachten Voraussetzungen auch hier gelten sollen, wird stets die Gesamtkonzentration von Hypochlorit plus unterchlorige Säure betrachtet. Es sei

$$c = [(\text{HOCl}) + (\text{OCl}^-)]$$

Da sich Hypochlorit nur durch Chlorhydrolyse nach Reaktion (F) bilden kann, gilt für die Bildungsgeschwindigkeit, wenn sich das Dissoziationsgleichgewicht der unterchlorigen Säure momentan einstellt

$$\frac{d c}{d t} = k (C_{1_2}) \quad (2.5.16.)$$

Wenn sich chemisch kein Chlorat bildet, wird Hypochlorit nur an der Elektrode verbraucht. Die Geschwindigkeit des diffusionsbedingten Oxydationsvorganges ist durch die Teilchenstromdichte gegeben:

$$j = - D_c \frac{d c}{d x} \quad (2.5.17.)$$

Im stationären Zustand ist  $d c / d t = 0$ , und man erhält aus der Massenbilanz in der x-Richtung über ein kleines Volumenelement  $\Delta V$  analog wie oben die Differentialgleichung für das Hypochlorit:

$$D_c \frac{d^2 c}{d x^2} = - k (C_{1_2}) \quad (2.5.18.)$$

In der Diffusionsschicht ist die Chlorkonzentration eine Funktion von x, so dass man durch Einsetzen von (2.5.6.) in (2.5.18.) erhält:

$$D_c \frac{d^2 c}{d x^2} = - k Q e^{-ax} \quad (2.5.19.)$$

(2.5.19.) ist analog zu (2.5.11.) und die allgemeine Lösung lautet:

$$c = - \frac{b'}{a^2} e^{-ax} + C_1 x + C_2 \quad (2.5.20.)$$

wobei für  $b'$  in Analogie zu  $b$  gilt:

$$b' = \frac{k \cdot Q}{D_c} \quad (2.5.21.)$$

Die Randbedingungen sind hier jedoch von denen im vorigen Abschnitt verschieden, sie lauten:

a.  $x = 0$ ,  $c = 0$ . Die Hypochloritkonzentration ist an der Anodenoberfläche gleich null (Grenzstrom).

b.  $x = \delta$ ,  $c = c_0$ . In einem bestimmten Abstand von der Elektrodenoberfläche sei die Hypochloritkonzentration gleich derjenigen im Innern der Lösung,  $c_0$ . Dieser Abstand entspreche der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht.

Man erhält so für die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht

$$c(x) = -\frac{b'}{a^2} e^{-ax} + \frac{x}{\delta} \left[ c_0 - \frac{b'}{a^2} (1 - e^{-a\delta}) \right] + \frac{b'}{a^2} \quad (2.5.22.)$$

oder in den experimentell zugänglichen Grössen ausgedrückt:

$$c(x) = -\frac{i t_1}{2 F D_c} \sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} \cdot x} + \frac{x}{\delta} \left[ c_0 - \frac{i t_1}{2 F D_c} \sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} (1 - e^{-\sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} \cdot \delta}) \right] + \frac{i t_1}{2 F D_c} \sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} \quad (2.5.22a.)$$

#### b. Das Konzentrationsgefälle an der Anode

Für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Chloratbildung ist das Konzentrationsgefälle von  $c$  an der Anodenoberfläche massgebend. Man erhält es durch Differenzieren von (2.5.22.) an der Stelle  $x = 0$ .

$$\left| \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = \frac{b'}{a} + \frac{1}{\delta} \left[ c_0 - \frac{b'}{a^2} (1 - e^{-a\delta}) \right] \quad (2.5.23.)$$

Für die Teilchenströmdichte an der Elektrodenoberfläche erhält man nach Umformung von (2.5.23.) und unter Verwendung von (2.3.1.) die Beziehung

$$j_h = -D_c \left| \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = -D_c \frac{c_0}{\delta} + \frac{i t_1}{2 F} \left( \frac{1}{a\delta} - 1 \right) - \frac{i t_1}{2 F a \delta} e^{-a\delta} \quad (2.5.24.)$$

Diese Gleichung soll nun mit experimentellen Daten von Foerster (4) und Selvig (9) verglichen werden. Bei den von Beck (8) angeführten Foerster'schen Versuchen soll von jeder Serie der Letzte, der dem stationären Zustand entspricht, betrachtet werden. Diese Versuche sind in der Folge hier mit a, b, c, bezeichnet. Von den Versuchen von Selvig (9) sollen die Nummern 1 bis 4 auf Seite 43 betrachtet werden. Tabelle 6 gibt eine Zusammenfassung der hier interessierenden experimentellen Grössen.

Zum Vergleich sind in Tabelle 7 die nach verschiedenen Gleichungen berechneten Teilchenströmdichten des Hypochlorits an der Anode zusammengestellt. Die einzelnen  $j$  (Mol/cm<sup>2</sup>.sec) wurden wie folgt erhalten:

$$j_i = \frac{i t_2}{F} \quad (2.5.25.)$$

Tabelle 6: Experimentelle Daten von Foerster (4) und Selvig (9)

Versuch	NaCl-Konz. Mol/Lt	$c_o$ Mol/cm <sup>2</sup>	Temp. °C	$\delta$ cm	$i$ A/cm <sup>2</sup>	Bemerkungen
a	4,35	$\frac{0,130 \cdot 10^{-2}}{16}$	12	0,01	0,013	mit Rührung
b	4,35	$\frac{0,056 \cdot 10^{-2}}{16}$	12	0,01	0,013	
c	4,35	$\frac{0,202 \cdot 10^{-2}}{16}$	0	0,01	0,013	
1	0,05	$1,27 \cdot 10^{-6}$	20	0,02	0,005	
2	0,05	$0,81 \cdot 10^{-6}$	20	0,02	0,005	
3	0,05	$0,64 \cdot 10^{-6}$	20	0,01	0,010	
4	0,05	$0,55 \cdot 10^{-6}$	20	0,01	0,010	

Die Teilchenstromdichte  $j_i$  entspricht der Menge der pro cm<sup>2</sup> und sec an der Anode reagierenden Hypochloritionen, berechnet aus der theoretischen Sauerstoffentwicklung ( $t_2 = 0,33$ ).

$$j_d = - D_c \frac{c_o}{\delta} \quad (2.5.26.)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Diffusion kontrolliert, die Teilchenstromdichte ist proportional dem Konzentrationsgefälle.

$$j_h = j_d + \frac{it_1}{2F} \left( \frac{1}{\sqrt{\frac{k}{D_{Cl}} \delta}} - 1 \right) - \frac{it_1}{\delta 2F \sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}}} e^{-\sqrt{\frac{k}{D_{Cl}}} \cdot \delta} \quad (2.5.27.)$$

In der Diffusionsschicht entsteht durch Chlorhydrolyse laufend Hypochlorit, wodurch das Konzentrationsgefälle gegenüber dem bei reiner Diffusion verschoben ist.

$$j_e = 3 \cdot v_{ClO_3} = 3 \frac{d(ClO_3^-)}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad (2.5.28.)$$

Die Teilchenstromdichte des Hypochlorits entspricht dreimal der experimentellen Chloratbildungsgeschwindigkeit pro Elektrodenfläche (nach (F)), sofern alles Chlorat anodisch gebildet wird.

Tabelle 7 zeigt, dass für die Versuche mit konzentrierten Chloridlösungen sowohl die Beschreibung mittels  $j_d$  wie auch mittels  $j_h$  grössenordnungsmässig richtige Werte liefert. Für die Selvig'schen Versuche liefert  $j_h$  eindeutig bessere Uebereinstimmung mit den experimentellen Werten als  $j_d$ . Da in diesen Versuchen bezüglich der Diffusionsverhältnisse keine definierten Bedingungen vorlagen muss man sich mit dieser Feststellung begnügen. Weitere Ausführungen werden im experimentellen Teil dieser Arbeit folgen.

**Tabelle 7:** Experimentelle und berechnete Teilchenstromdichten der Versuche aus Tabelle 6

Versuch	$j_i$	$j_d$	$j_h$ 1)	$j_e$
a	$4,44 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$12,0 \cdot 10^{-8}$	-
b	$4,44 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	-
c	$4,44 \cdot 10^{-8}$	$12,6 \cdot 10^{-8}$	$17,0 \cdot 10^{-8}$	-
1	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-8}$
2	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$	$0,83 \cdot 10^{-8}$
3	$3,44 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$3,28 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-8}$
4	$3,44 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$3,28 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$

c. Das Konzentrationsprofil in der Diffusionsschicht

Falls (2.5.22.) ein angemessenes Bild der Verhältnisse in der Diffusionsschicht liefert, so muss in gewissen Fällen die Konzentration des Hypochlorits in dieser grösser als im Innern der Lösung sein. Die Funktion müsste ein Maximum aufweisen. Die Bedingung für ein solches lautet  $dc/dx = 0$ ,  $d^2c/dx^2 < 0$ .

Aus (2.5.22.) folgt dann durch Differenzieren:

$$\frac{b'}{a} e^{-ax} + \frac{1}{\delta} \left[ c_0 - \frac{b'}{a^2} (1 - e^{-a\delta}) \right] = 0 \quad (2.5.29.)$$

oder nach x aufgelöst:

$$x_M = -\frac{1}{a} \ln Z \quad (2.5.30.)$$

$$\text{wobei } Z = \frac{1}{a\delta} (1 - e^{-a\delta}) - \frac{c_0 a}{\delta b'} \quad (2.5.30a.)$$

Die Verhältnisse in der Diffusionsschicht sind in Fig. 4 anschaulich dargestellt. Hier wurde das Konzentrationsprofil für zwei verschiedene Diffusionsschichtdicken, wie sie später im experimentellen Teil gemessen wurden, berechnet, wobei verschiedene Hypochloritkonzentrationen im Lösungsinnern angenommen wurden.

Die Hypochloritkonzentrationen sind als Funktion des mit  $\delta$  dimensionslos gemachten Abstandes von der Elektrode aufgetragen. Die gestrichelten Linien stellen die Nernst'schen Konzentrationsprofile für die Diffusion aus dem Lösungsinnern dar.

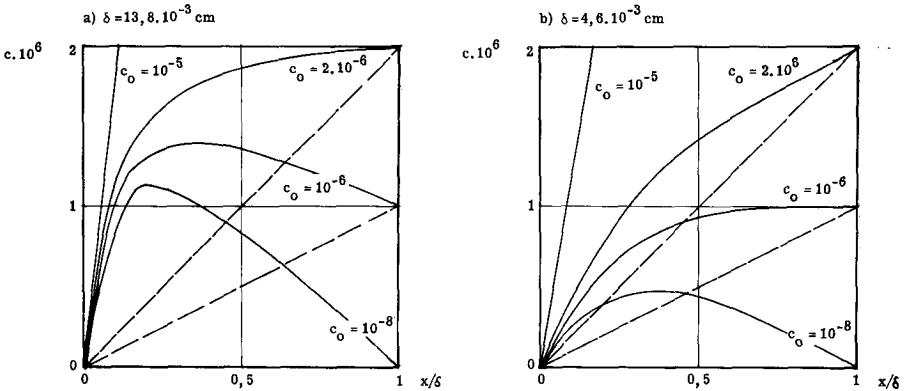
1) Zur Berechnung wurden folgende k-Werte genommen:

$$k = 1,7 \text{ sec}^{-1} \text{ für } 0^\circ\text{C}, \quad k = 5,6 \text{ sec}^{-1} \text{ für } 12^\circ\text{C}, \quad k = 20,6 \text{ sec}^{-1} \text{ für } 20^\circ\text{C}$$

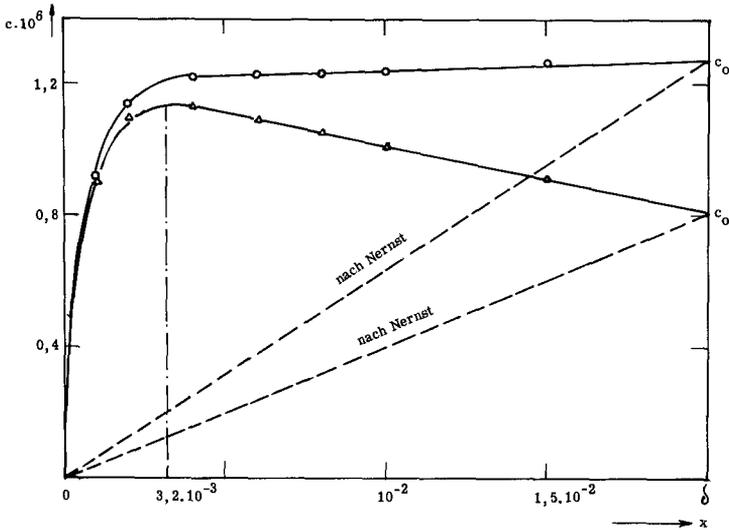
Die ausgezogenen Linien wurden nach (2.5.22.) berechnet, wobei man einsetzte (Vergl. Tab. 10)  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $k = 3,6 \text{ sec}^{-1}$ ,  $D_C = D_{Cl} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ,  $t_1 = 0,4$ ,  $\delta = 13,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  resp.  $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ . Fig. 4 zeigt zweierlei, erstens, dass das Maximum mit zunehmender Konzentration im Lösungsinnern verschwindet, weil der Diffusionsanteil stets mehr überwiegt, und zweitens, dass mit zunehmender Rührintensität das Maximum sich aus demselben Grund verflacht. Es liegt relativ zur Dicke der Diffusionsschicht im zweiten Fall auch weiter aussen, was zu erwarten ist, da die Hydrolyse des Chlors ja immer gleich schnell verläuft.

In Fig. 5 sind die zwei Versuche 1 und 2 von Selvig (9) auf die selbe Weise dargestellt. Man sieht sehr schön, dass die beiden Konzentrationsprofile viel steiler als die Nernst'schen verlaufen. Das schwache Maximum in Versuch 2, das trotz stationärer Hypochloritkonzentration auftritt, könnte so gedeutet werden, dass aus der sauren Lösung etwas Chlor entwich, das ins Innere nachgeliefert werden musste. Das Maximum liegt in Versuch 2 bei einem Abstand von  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ , berechnet nach der Gleichung

$$x_M = -\frac{1}{a} \ln \left[ \frac{1}{\delta} \left( \frac{1}{a} - c_0 \frac{a}{b} \right) \right] \quad (2.5.31.)$$



**Fig. 4:** Konzentrationsprofil von Hypochlorit in der Diffusionsschicht



**Fig. 5:** Konzentrationsprofil von unterchloriger Säure in der Diffusionsschicht (Versuche 1 und 2 von Selvig)

#### d. Gleichgewichtswerte

Die Beschreibung der Anodenvorgänge mittels der oben angeführten Gleichungen sagt noch nichts darüber aus, warum sich im einen Fall im Lösungsinnern Hypochlorit aufbaut und im andern Fall nicht. Es ist deshalb von Interesse die Gleichgewichtsbedingungen in der Diffusionsschicht zu betrachten. Von diesen hängt es nämlich ab, ob die Hydrolyse hier wie angenommen überhaupt ablaufen kann.

Es sei zuerst Versuch 2 (Tab. 6) von Selvig (9) betrachtet. Nach (2.5.22.) berechnet sich die Hypochloritkonzentration im Punkte  $x_{\max} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  cm zu  $c_{\max} = 1,14 \cdot 10^{-6}$  Mol/cm<sup>3</sup>.

Um die in diesem Punkte mögliche Gleichgewichtskonzentration abzuschätzen, muss man zuerst die Wasserstoffionenkonzentration kennen. Diese berechnet sich nach (2.5.14). Für  $k = 20,6 \text{ sec}^{-1}$ ,  $t_1 = 0,67$  und  $D_{\text{H}^+} = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$  erhält man für die Wasserstoffionenkonzentration am Punkte  $x_{\max}$  ( $\text{H}^+$ ) =  $5,9 \cdot 10^{-6}$  Mol/cm<sup>3</sup>.

Die Gleichgewichtskonzentration der unterchlorigen Säure erhält man nach der Gleichung (2. 2. 13), wobei  $c = (\text{HOCl} + \text{OCl})$  angenommen werden darf.

Man hat folgende Zahlenwerte einzusetzen:  $K = 4.10^{-4} \text{ Mol}^2/\text{Lt}^2$ ,  $(\text{Cl}_2) = 0,06 \text{ Mol/Lt}$ , was ungefähr der Sättigungskonzentration entspricht,  $(\text{Cl}^-) = 0,041 \text{ Mol/Lt}$  was den Mittelwert zwischen Anfangs- und Endkonzentration in Versuch 2 von Selvig darstellt. Man erhält dann für die Gleichgewichtskonzentration im Maximum:  $c_{\text{Gl}} = 0,991.10^{-4} \text{ Mol/cm}^3$ .

Die nach Gleichung (2. 5. 22.) berechnete Konzentration  $c_{\text{Max}}$  liegt also in diesem Fall etwa um einen Faktor 100 unter der Gleichgewichtskonzentration im Punkte  $x_{\text{Max}}$ .

Bei den Versuchen von Foerster mit konzentrierten Chloridlösungen liegt der Fall etwas anders. Zum Vergleich diene Versuch c in Tabelle 6. Für ein  $k$  (bei  $0^\circ$ ) von  $1,7 \text{ sec}^{-1}$  berechnet sich die Hypochloritkonzentration im Punkte  $x_{\text{max}} = 3,2.10^{-3} \text{ cm}$  nach (2. 5. 22.) zu  $c = 4,2.10^{-5} \text{ Mol/cm}^3$ , oder im Extremfall, wenn die Konzentration im Lösungsinnern gleich null wäre zu  $c = 4.10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$ .

Die Wasserstoffionenkonzentration beträgt nach (2. 5. 14.) am Punkte  $x_{\text{max}} = 6,62.10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$ . Unter der Annahme, dass  $K$  bei  $0^\circ$  gleich  $1,5.10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{Lt}^2}$  sei, erhält man für die Hypochloritgleichgewichtskonzentration  $c_{\text{Gl}} = 3,68.10^{-7} \text{ Mol/cm}^3$ .

Die Gleichgewichtskonzentration ist also um etwa einen Faktor 10 kleiner als die für die Konzentration null im Lösungsinnern berechnete Hypochloritkonzentration. Im Falle, dass im Lösungsinnern schon die Konzentration  $c_0$  herrschte, wird der Unterschied noch grösser.

Im Falle konzentrierter Chloridlösungen scheint also (2. 5. 22.) nicht anwendbar, d. h. das Chlor kann hier nicht in der Diffusionsschicht hydrolysieren, da die durch die Hydrolyse entstehende Konzentration an unterchloriger Säure über der Gleichgewichtskonzentration liegen würde.

Man kann sich nun noch fragen, ob die Gleichgewichtskonzentration nicht auch genügen würde, um an der Anode ein Konzentrationsgefälle zu bewirken, das der gemessenen Chloratbildungsgeschwindigkeit entsprechen würde. Berechnet man in obigem Versuch aus dem Gleichgewichtswert am Punkte  $x_{\text{max}} = 3,2.10^{-3} \text{ cm}$  die Teilchenstromdichte nach der Formel  $j_{\text{d, Gl.}} = -D \frac{c_{\text{Gl.}}}{x_{\text{Max}}}$ , so ergibt sich ein Wert für  $j_{\text{d, Gl.}}$  von  $j_{\text{d, Gl.}} = 1,2.10^{-9} \text{ Mol/cm}^2 \text{ sec}$ . Dieser Wert ist aber rund 40 mal kleiner als der Wert für  $j_i$  in Tabelle 7, der aus der Stromausbeute berechnet wurde.

e. Diskussion

Die oben gemachten Vergleiche legen die Vermutung nahe, dass das an der Anode entstehende Chlor im Falle von verdünnten Chloridlösungen in der Diffusionsschicht hydrolysiert und sich deshalb ein genügendes Konzentrationsgefälle zur Anode ergibt, ohne dass sich im Innern der Lösung sehr viel Hypochlorit aufbauen muss. Im Falle von konzentrierten Chloridlösungen wäre die Chlorhydrolyse durch Erreichen des Gleichgewichtes gehindert, das Chlor würde erst im Lösungsinnern hydrolysieren und dann zur Anode zurückdiffundieren. Die Gleichgewichtskonzentration der unterchlorigen Säure in der Diffusionsschicht müsste dabei überschritten werden. Es wird in einem späteren Abschnitt nochmals darauf einzutreten sein.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Zur Analyse von Chlorverbindungen

##### 3.1.1. Allgemeines

Bei den auszuführenden Untersuchungen über die Chloratelektrolyse mit ihrer Verflechtung von elektrochemischen Messgrössen mit Konzentrationswerten der reagierenden Stoffe war eine zweckmässige Analysenmethode von entscheidender Bedeutung. Da im Laufe eines Versuches ständig die Konzentrationen verfolgt werden mussten, war ausser auf eine genügende Genauigkeit der Bestimmung vor allem darauf zu achten, dass diese mit einer kleinen Probemenge möglichst einfach und schnell auszuführen war. Ferner sollte die Methode in einem grossen Konzentrationsbereich anwendbar sein. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die in der Literatur beschriebenen Methoden studiert. Durch Kombination und Weiterentwicklung bestehender Verfahren wurde es möglich, Hypochlorit und Chlorat, sowie ev. Chlorit in einem Analysengang potentiometrisch zu bestimmen.

##### 3.1.2. Die Titration der einzelnen Komponenten

###### a. Die Titration von Chlorid:

Diese bereitet keine Schwierigkeiten. Am besten schien die Methode nach Mohr (62) geeignet, das heisst die Titration mit Silbernitrat mit Chromat als Indikator.

###### b. Die Titration von Hypochlorit:

Es wurde in den durchgeführten Versuchen stets die Gesamtmenge an Hypochlorit, unterchloriger Säure und freiem Chlor bestimmt. In der Literatur sind dafür zahlreiche Verfahren beschrieben, auf die hier nicht im einzelnen eingetreten wird. Die für die Praxis wichtigen Verfahren beruhen hauptsächlich entweder auf der Titration mit Arsenrioxyd oder auf der Bestimmung von aus Jodidlösungen freigesetztem Jod. Aus später ersichtlichen Gründen schien für unsern Fall die potentiometrische Titration mit Arsenrioxyd nach E. Müller (63) die geeignetste Methode.

###### c. Die Titration von Chlorat:

Die Bestimmung von Chlorat stösst insofern auf Schwierigkeiten, als sich dieses nur schwer reduzieren lässt. Um die Reaktion mit dem Reduktionsmittel zu beschleunigen resp. zu ermöglichen hat man prinzipiell drei Möglichkeiten:

Erhitzen des Reaktionsgemisches, Zugabe von starker Säure, oder Verwendung von geeigneten Katalysatoren.

Ein Erhitzen der Lösung bringt vermehrten experimentellen Aufwand mit sich und vergrößert die Fehlermöglichkeiten der analytischen Bestimmung. Zugabe von starken Säuren macht die Verwendung von Indikatoren (z. B. Methylorange) kritisch. Auch kann eine dadurch bewirkte Verschiebung der Oxydationspotentiale von im System vorhandenen Stoffen zu Fehlern führen, wofür das bekannteste Beispiel die Luftoxydation von Jodid in saurer Lösung ist. Als Katalysatoren für die Reduktion von Chlorat werden in der Literatur je nach Reduktionsmittel empfohlen: Eisen II (64), Molybdat (65), (66), Mangan -II (67), Osmiumtetroxyd (68), (69), (70), selenige Säure (73) oder Bromid (63).

Die wichtigsten Methoden der Chloratbestimmung sind in (72) zusammengestellt. Sie beruhen auf der Reduktion von Chlorat mit Eisen-II, Arsenitrioxyd oder Jodid resp. Bromid und anschließender Titration des überschüssigen Reduktionsmittels mit Permanganat oder Bromat, resp. des ausgeschiedenen Jods mit Thio-sulfat. Neben diesen Standardmethoden sind in der Literatur eine Reihe weiterer Methoden beschrieben, wie die direkte Titration von Chlorat mit Ascorbinsäure bei 60° in 4-n Schwefelsäure (73), die potentiometrische Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat mit Kupfer-II-chlorid bei 80° unter Wasserstoffatmosphäre (74), eine stannometrische Bestimmung (75) oder die potentiometrische Titration mit Titan-III (63). Kolorimetrische Bestimmungen auf dem Prinzip der Jodometrie beruhend finden sich in (76), (77). Kleine Mengen Chlorat können nach (78) neben andern Oxyhalogeniden durch Messung der Chloratabsorptionsbande bei 20,4  $\mu$  im Infrarot bestimmt werden.

Nach E. Müller (63) ist die direkte Bestimmung von Chlorat mit arseniger Säure möglich, sofern man zur Chlorat enthaltenden Lösung einen Ueberschuss von 20-proz. Kaliumbromidlösung und die Hauptmenge der für die Reduktion nötigen Menge arseniger Säure vorgibt, dann stark ansäuert und potentiometrisch zum Sprung titriert. Die Prüfung der Methode ergab jedoch in unsern Versuchen, sofern man nicht ziemlich genau die stöchiometrisch notwendige Menge vorgab, zu tiefe Werte. Für Lösungen von unbekanntem Gehalt ist diese Art der Bestimmung deshalb ungeeignet. Auch Versuche, durch Zugabe von Alkohol Tetrachlorkohlenstoff (Unterschichtung) oder Ligroin (Ueberschichtung) die Löslichkeit des Broms zu vergrößern zeigten keine Verbesserung.

Peters und Deutschländer (73) reduzierten Chlorat in schwach salzsaurer Lösung mit einem Ueberschuss an Arsenitrioxyd, indem sie die Lösung nach Zusatz von Osmiumtetroxyd als Katalysator während einiger Minuten auf 90° erhitzten.

Durch Kombination der zwei oben beschriebenen Methoden gelang nun eine potentiometrische Bestimmung von Chlorat, die sich speziell für die Analyse von Gemischen von Chlorat und Hypochlorit eignet. Die in Vorversuchen erhaltenen Genauigkeiten betragen 1 % für 0,1-m, 2 % für 0,01- m und 5% für 0,001 molare Chlorat-Lösungen, wobei jeweils mit 5 ml Probelösung gearbeitet wurde. Die genaue Beschreibung der Durchführung der Analyse folgt weiter unten.

### 3.1.3. Die Analyse von Gemischen von Hypochlorit, Chlorit und Chlorat

Will man in der selben Lösung Hypochlorit und Chlorat, sowie ev. noch Chlorit bestimmen, kann man den Unterschied in den Oxydationspotentialen ausnützen (80)<sup>1)</sup>. So reagiert Hypochlorit in alkalischer und neutraler Lösung glatt mit arseniger Säure. Chlorit lässt sich in neutraler Lösung durch Zusatz von Osmiumtetroxyd reduzieren, während Chlorat nur in stark saurer Lösung reduziert werden kann (siehe oben). Norkus und Propopcikas (80) arbeiteten auf dieser Basis eine Methode zur Bestimmung der drei Stoffe in Gemischen aus, wobei sie Hypochlorit und Chlorit potentiometrisch mit Arsentrioxyd, Chlorat nach der Methode von Peters und Deutschländer (79) bestimmten. Die Methode von Norkus und Propopcikas (80) wurde in den folgenden Versuchen im Grossen Ganzen übernommen mit dem Unterschied, dass das Chlorat in konzentrierter Salzsäure reduziert und potentiometrisch titriert wurde<sup>2)</sup>.

### 3.1.4. Die Durchführung der Titrationen

#### a. Messanordnung

Titriert wurde in einem 100 ml Becherglas, in welches eine Platinringelektrode und eine Kalomelektrode mit doppeltem Diaphragma eingetaucht wurden. Man verwendete zwei Büretten, von je nach Versuch 1 bis 5 ml Inhalt. Gerührt wurde mit einem Magnetrührer. Damit sich die Potentiale schnell und zuverlässig einstellten, war es nötig, die Platinelektrode vor jedem Versuch kurz in konzentrierte Chrom-

- 
- 1) In neuester Zeit wurde auch die Analyse von Gemischen von Oxychlorverbindungen mittels der Papierchromatographie (81) sowie mittels Photometrie beschrieben (82).
  - 2) Eine ähnliche potentiometrische Bestimmung von Chlorat wurde schon in den Laboratorien von E. Müller untersucht (71). Die Untersuchung verlief jedoch negativ, da die langsame zeitliche Aenderung der Potentiale keine Titration innert nützlicher Frist erlaubte.

schwefelsäure einzutauchen. Zur Potentialmessung diente ein hochohmiges Millivoltmeter ( $10^{13} \Omega$ ) mit den drei Messbereichen 0-1400 mV, 0-700 mV und 0-140 mV. Das Vorgehen war so, dass Anfangs- und Endpotentiale auf der grossen Skala abgelesen wurden, während die Titration differentiell verfolgt wurde, indem man das Anfangspotential mit einer Gegenspannung kompensierte und die Potentialänderung pro Titrationschritt auf der empfindlichen Skala ablas.

#### b. Versuche zur Analyse von Hypochlorit, Chlorit und Chlorat

Es wurde eine Testlösung hergestellt aus 5 ml Natriumhypochlorit, von der jodometrisch bestimmten Konzentration  $2,20 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lt, 5 ml Natriumchloritlösung von der jodometrisch bestimmten Konz.  $1,32 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lt (diese Lösung enthielt ausserdem noch  $0,057 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lt Chlorat) sowie 5 ml  $1,00 \cdot 10^{-3}$ -m Chloratlösung, bestimmt durch Einwaage.

Zu dieser Lösung gab man 2 ml 1-m Sodalösung und 10 ml Wasser. Man titrierte darauf aus einer 1-ml Micro-Kolbenbürette mit 0,01-m Arsentrioxidlösung das Hypochlorit.

Darauf gab man 4 ml 1-m Bicarbonatlösung zu, sowie 5 Tropfen 0,1-proz. Osmiumtetroxidlösung und titrierte weiter mit 0,01-m Arsentrioxyd.

Nach dem zweiten Potentialsprung gab man zur titrierten Lösung aus der Bürette noch 1 ml 0,01-m Arsenoxyd, ferner fügte man 30 mg Kaliumbromid und 30 ml konz. Salzsäure zu. Nach 5 Minuten Stehen wurde das überschüssige Arsentrioxyd mit 0,001-m Kaliumbromat zurücktitriert.

Während des ganzen Vorganges blieben die Elektroden im Gefäss eingetaucht und der Messkreis geschlossen.

Auswertung:	Konzentration gefunden	Jodom. Wert	Einwaage	Abweichung
Hypochlorit	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$		-4,6 %
Chlorit	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$		-2,4 %
Chlorat	$1,062 \cdot 10^{-3}$		$1,057 \cdot 10^{-3}$	+0,5 %

Statt Bicarbonat zuzugeben, wurde im nächsten Versuch Kohlendioxyd bei der Chloritbestimmung eingeleitet, da die Einstellung des Potentials im alkalischen Gebiet sehr langsam erfolgt war.

Die Versuche zeigen, dass sich Hypochlorit, Chlorit und Chlorat in derselben Lösung in einem Analysengang bestimmen lassen. Die Genauigkeit ist aber nur mittelmässig und die Potentialeinstellung im alkalischen Gebiet erfolgt langsam.

**Tabelle 8: Auswertung**

	Konz. gef. · 10 <sup>3</sup> (Mol/Lt)	Konz. jodom. · 10 <sup>3</sup> (Mol/Lt)	Einwaage · 10 <sup>3</sup> (Mol/Lt)	Abweichung % von Einw. resp. jodom. Wert
Hypochlorit	2,064	2,20		-6,2
Chlorit	1,248	1,32		-5,4
Chlorat	1,038		1,057	-1,9
Hypochlorit	2,060	2,20		-6,35
Chlorit	1,254	1,30		-3,55
Chlorat	0,985		1,057	-7,2
Hypochlorit	1,98	2,20		-10,0
Chlorit	1,202	1,30		-7,5
Chlorat	1,12		1,057	+6,3

**c. Versuche zur Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat**

1. Testlösung: 5 ml Natriumhypochloritlösung von der jodometrisch bestimmten Konzentration  $2,20 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lt plus 5 ml 0,001-m Natriumchloratlösung.

Da die Potentialeinstellung im nur schwach alkalischen Gebiet viel schneller verläuft als im stark alkalischen, gab man hier von Anfang an Bicarbonat zu. (Versuche, bei denen zur Pufferung Kohlendioxyd eingeleitet wurde, ergaben zu tiefe Werte, da wohl Chlor ausgetrieben wurde).

Zur Testlösung gab man 2 ml 1-m Bicarbonatlösung und 10 ml Wasser. Darauf titrierte man mit 0,010-m Arsenrioxydlösung. Zu der zu Ende titrierten Lösung wurden dann 1 ml 0,010-m Arsenrioxydlösung, 30 mg Kaliumbromid und 30 ml konz. Salzsäure gegeben. Nach 5 Min. titrierte man mit 0,001-m Bromat. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9. Ein Beispiel einer Titrationskurve ist in Fig. 6 dargestellt.

Um später zu erwartende Bedingungen zu simulieren wurden noch Versuche mit konzentrierteren Lösungen, sowie mit Kochsalzzusatz gemacht.

2. Testlösung: 2 ml Natriumhypochloritlösung von der jodometrisch bestimmten Konzentration  $2,15 \cdot 10^{-2}$  Mol/Lt, plus 10 ml 0,010-m Natriumchlorat.

Ausführung: Zur Testlösung gab man 4 ml 1-m Bicarbonat und 10 ml Wasser. Man titrierte mit 0,100-m Arsenrioxydlösung aus einer 1 ml Kolbenbürette. Zur titrierten Lösung gab man 5 ml 0,100-m Arsenrioxyd, 100 mg Kaliumbromid und

30 ml konz. Salzsäure. Man titrierte dann mit 0,100-m Kaliumbromat. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 10.

Tabelle 9:

Versuch	Konz. $\text{OCl}^-$ gemessen . $10^3$	Konz. $\text{OCl}^-$ jodom. . $10^3$	Abw. in % vom jodom.W.	Konz. $\text{ClO}_3^-$ gemessen . $10^3$	Konz. $\text{ClO}_3^-$ Einw. . $10^3$	Abw. % d. Einw.
VII	2,060	2,20	-6,35	0,995	1,00	-0,5
VIII	2,096	2,20	-4,7	0,987	1,00	-1,3
IX	2,064	2,20	-6,3	0,933	1,00	-6,7 <sup>1)</sup>
X	2,060	2,20	-6,35	1,005	1,00	+0,5
XI	2,096	2,20	-4,7	0,987	1,00	-1,3

1) Dieser Versuch hat nur beschränkte Gültigkeit, da in zu grossen Intervallen titriert wurde.

Tabelle 10:

Versuch	Konz. $\text{OCl}^-$ gemessen . $10^2$	Konz. $\text{OCl}^-$ jodom. . $10^2$	Abw. in % vom jodom.W.	Konz. $\text{ClO}_3^-$ gemessen . $10^2$	Konz. $\text{ClO}_3^-$ Einwaage . $10^2$	Abw. in %
XII	2,15	2,15	0	0,982	1,00	-1,8
	2,11	2,15	-1,8	0,934	1,00	-6,6
	2,13	2,15	-0,93	0,933	1,00	-6,7
XIII	2,115	2,15	-1,6	0,984	1,00	-1,6
	2,09	2,15	-2,8	0,986	1,00	-1,4
XIV	2,11	2,15	-1,8	0,984	1,00	-1,6
	2,13	2,15	-0,93	0,983	1,00	-1,7
	2,05 <sup>1)</sup>	2,15	-4,65	0,988	1,00	-1,2

1) Hier wurde beim Äquivalenzpunkt in zu grossen Schritten titriert.

Legende zu Tabelle 10:

Versuch XII : Bedingungen wie oben beschrieben.

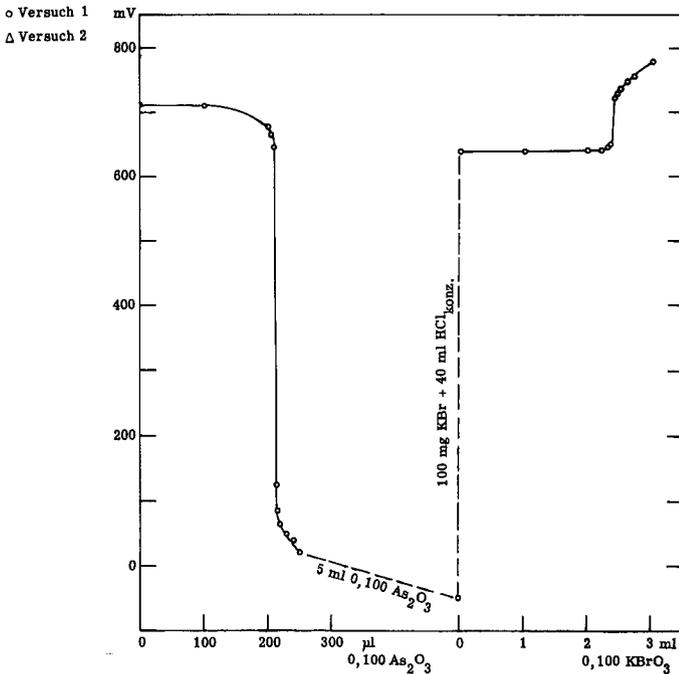
Versuch XIII : Statt 30 ml wurden zur Reduktion von Chlorat 40 ml konz. Salzsäure zugegeben.

Versuch XIV : Wie Versuch XIII mit 40 ml konz. Salzsäure. Statt 10 ml Wasser gab man am Anfang 10 ml gesättigte Kochsalzlösung zu.

Beschränkt man sich auf die Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat, nimmt sowohl die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung beim Hypochlorit bedeutend zu, wie auch die Genauigkeit der Analyse.

Die potentiometrisch bestimmten Werte für Hypochlorit liegen bei 0,001-m Lösungen ca. 5 - 6 % unter den jodometrisch ermittelten. Diese dürften jedoch zu hoch sein, was daraus hervorgeht, dass eine  $2,15 \cdot 10^{-2}$ -m Lösung, die 10 mal verdünnt wurde, den Wert  $2,20 \cdot 10^{-3}$  Mol/Lt lieferte. Bei  $10^{-2}$  molaren Hypochloritlösungen liegt die Uebereinstimmung innerhalb höchstens 3 %.

Die Genauigkeit der Chloratbestimmung hängt davon ab, ob man genügend konz. Salzsäure zugibt. Dies zeigen die Versuche XII im Vergleich zu den Versuchen XIII und XIV. Betrug die Salzsäurekonzentration während der Reduktion 20 %, so lagen die Werte für den Chloratgehalt bis zu verdünnten Lösungen von 0,001 Mol/Lt innerhalb 2 %.

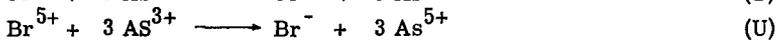
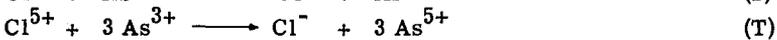
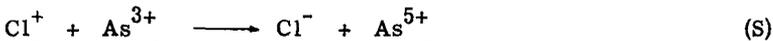


**Fig. 6:** Potentiometrische Titration von Hypochlorit und Chlorat (Versuch XIIIa, Tab. 10)

#### d. Arbeitsvorschrift und Berechnung

In den nachfolgenden Elektrolyseversuchen wurde mit der unter (a) beschriebenen Anordnung folgendermassen analysiert: 2 ml Probelösung wurden mit Wasser verdünnt und mit Bikarbonatlösung versetzt. Dann wurde in einem 100 ml Becherglas mit Arsenitoxidlösung titriert. Man gab am Ende entweder aus der Bürette oder mittels einer Pippette einen Ueberschuss an dieser zu, ferner eine Spatelspitze Kaliumbromid und ca. 50 ml konz. Salzsäure. Nach 3 bis 5 Minuten Stehen wurde mit Kaliumbromat titriert.

Zur Berechnung werden folgende Gleichungen verwendet:



Falls die zu titrierende Lösung Bichromat enthält, wird dieses mit dem Chlorat reduziert, nach der Gleichung



Die Menge des zur Reduktion des Chlorats gebrauchten Arsenoxyds ist dann gleich der total zugegebenen Menge weniger der durch die Gleichungen (S) (U) und (V) verbrauchten Anteile.

### 3.2. Apparatives

#### 3.2.1. Die Zelle

Für die Elektrolyse bei kontrollierten hydrodynamischen Bedingungen wurde eine Durchströmungszelle von rechteckigem Querschnitt verwendet, wie sie schematisch in Fig. 7 dargestellt ist.

Die Zelle bestand aus Plexiglasplatten, die sandwichartig zu verschiedenen Kombinationen zusammengeschraubt werden konnten. Durch Auswechslung des Mittelstückes konnte so der Strömungsquerschnitt zwischen 50 x 9, 50 x 4,5 und 50 x 2,25 mm variiert werden. Die Dichtung zwischen den einzelnen Platten erfolgte mittels PVC-Schnüren, die in Nuten eingelassen waren. Durch geeignete Anordnung der Schrauben war es möglich, einzelne Teile der Zelle auszuwechseln, ohne die ganze Zelle zu demontieren.

Um eine möglichst gleichmässige Strömung zu erreichen, wurde am untern Anfang des Rechteckkanals ein Strömungsberuhiger eingebaut. Dieser bestand aus

einem Plexiglasblock mit je nach Strömungsquerschnitt 20 bis 80 2-Millimeterbohrungen, die in einer bis vier Reihen angeordnet waren. Die sog. Einlaufstrecke zwischen Strömungsberuhiger und Elektrode betrug 15 cm. Oberhalb der Elektroden war eine Auslaufstrecke von 7 cm, bevor die Strömung umbog und der Querschnitt sich verengte.

Als Elektrodenmaterial wurde ein mit Harnstoff-Formaldehydharzen imprägniertes Graphit ("Ringsdorf EK 200") verwendet. Dieser war sehr kompakt, so dass sich eine glatte Oberfläche realisieren liess. Die Elektroden bestanden aus 3 Segmenten, die voneinander durch eine 0,05 mm dicke Teflonfolie isoliert waren. Die Graphitblöcke wurden mit Araldit in eine ca. 2 cm dicke Plexiglasdeckplatte eingegossen. Die Stromzuführung erfolgte durch eingeschraubte Stahlbuchsen von hinten. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Elektrodenfläche zwischen 5 x 20, 5 x 10 und 5 x 5 cm zu variieren, indem die einzelnen Segmente parallel geschaltet wurden. Die dünnen Isolationen zwischen den Segmenten sollten die Diffusionsschicht nur wenig beeinflussen.

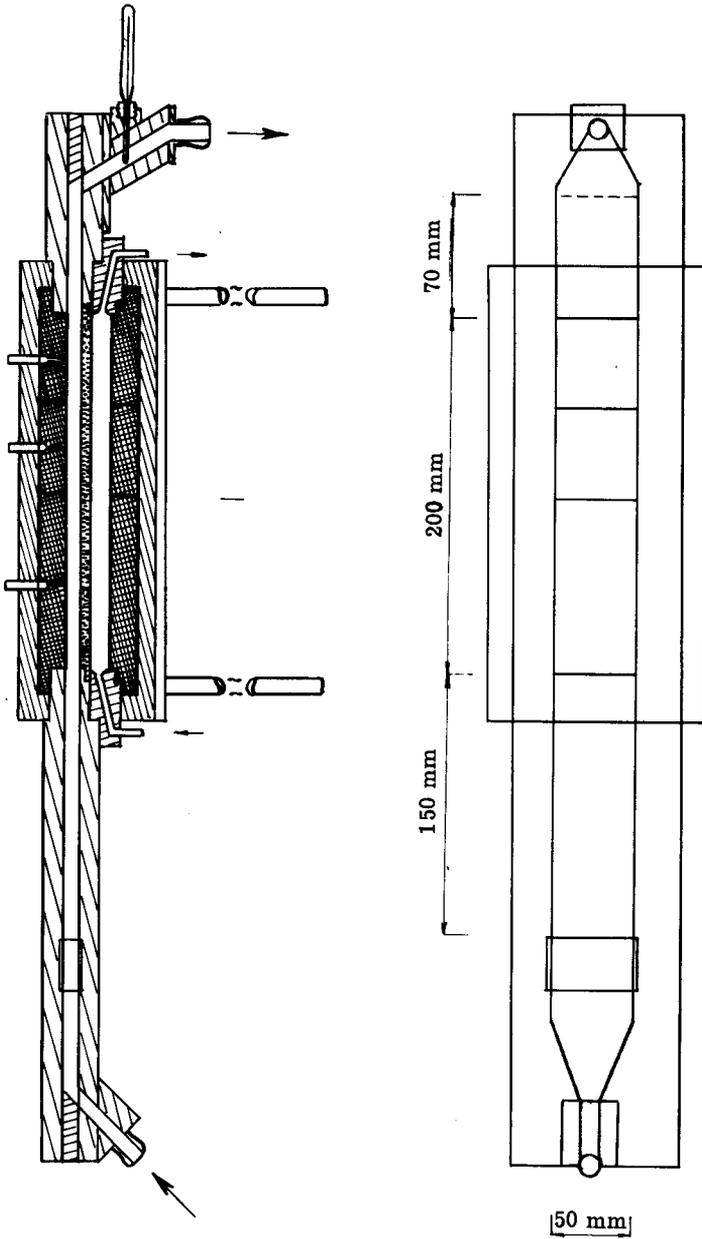
Zur Potentialmessung waren in den Graphit Kapillaren aus Araldit eingegossen, die einen innern Durchmesser von 0,3 mm und eine Wandstärke von 0,2 mm hatten.

Die Kathode konnte entweder in einen separaten Kreislauf, vom Strömungskanal durch ein Diaphragma getrennt, oder direkt als Gegenwand zur Anode in den Strömungskanal eingesetzt werden. Das Diaphragma bestand aus porösem Polyäthylen (SUPRALEN RCH 1000, Typ P) dessen freies Porenvolumen vom Hersteller mit  $40 \pm 6\%$ , dessen mittlerer Porenradius mit  $20 \pm 4 \mu$  angegeben wurde. Die Dicke des Diaphragmas betrug 10 mm, der Abstand Diaphragma-Kathode 13 mm.

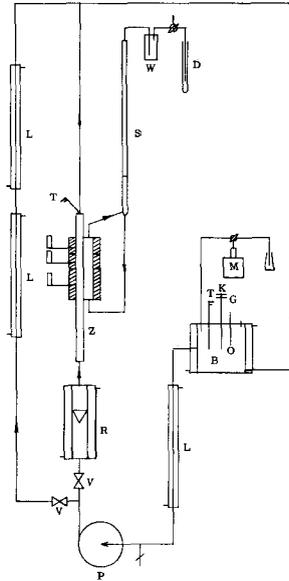
Zur Messung der Zelltemperatur war oben am Auslauf ein Thermometer mit 1/10 Grad Einteilung eingebaut. Die ganze Zelle wurde an zwei Stangen aufgehängt, die in eine an der Zelle befestigte Aluminiumplatte eingeschraubt waren.

### 3.2.2. Der Strömungskreislauf

Es stellte sich das Problem, mit einem möglichst kleinen Volumen im Verhältnis zur Elektrodenoberfläche eine möglichst hohe Durchflussgeschwindigkeit zu erzielen. Ausserdem wollte man den Kreislauf metallfrei konstruieren, um eventuelle Nebenreaktionen zum vornherein auszuschliessen. Ferner sollte die Temperatur möglichst tief gehalten werden, um die chemische Chloratbildung zu verlangsamen.



**Fig. 7:** Strömungszelle mit Diaphragma



**Fig. 8:** Flüssigkeitskreislauf

**Legende zu Fig. 8:**

- |          |   |                     |          |   |                           |
|----------|---|---------------------|----------|---|---------------------------|
| <b>P</b> | = | <b>Pumpe</b>        | <b>K</b> | = | <b>Kontaktthermometer</b> |
| <b>V</b> | = | <b>PVC Ventil</b>   | <b>G</b> | = | <b>Glaselektrode</b>      |
| <b>R</b> | = | <b>Rotameter</b>    | <b>M</b> | = | <b>Motorkolbenbürette</b> |
| <b>Z</b> | = | <b>Zelle</b>        | <b>S</b> | = | <b>Steigrohr</b>          |
| <b>T</b> | = | <b>Thermometer</b>  | <b>W</b> | = | <b>Waschflasche</b>       |
| <b>B</b> | = | <b>Vorratsgefäß</b> | <b>D</b> | = | <b>Quecksilberventil</b>  |
| <b>L</b> | = | <b>Liebigkühler</b> |          |   |                           |

Hauptbestandteile des Kreislaufes (Fig.8) waren die Zelle, die Pumpe und ein Gefäß, in dem alle im Verlaufe der Versuche notwendigen Operationen, wie pH-Regulierung, Probeentnahme, Temperaturmessung und- Regulierung durchgeführt werden konnten. Es handelte sich dabei um ein doppelwandiges Glasgefäß mit einem fixierbaren Deckel aus Hart-PVC, in den 6 NS<sup>-</sup>14 Glasschliffstücke eingeklebt waren. Ferner enthielt er eine Stopfbüchse für das Kontaktthermometer. Das Gefäß fasste ca. 1,1 Liter. Der Zufluss erfolgte unten, der Abfluss auf halber Höhe, beide waren mit einem Kugelschliff versehen. Die Ein- und Ausführung waren radial aber gegenseitig angeordnet, um die Wirbelbildung möglichst zu unterdrücken.

Als Pumpe verwendete man eine mit Keramik ausgekleidete Zentrifugalpumpe (Typ FRG 10-3/4"-14, Chemiepumpenbau AG Zofingen). Die Pumpe war selbstansaugend und hatte in unserem System eine maximale Förderleistung von etwa 12 Liter pro Minute.

Die Strömungsgeschwindigkeit durch die Zelle wurde mit einem Rotameter mit Keramikschwimmer gemessen, das von einem Kühlmantel umgeben war. Man verwendete drei Rotameter von den Bereichen 0,1 bis 1 Lt/Min, 0,5 bis 4,5 Lt/min und 2 bis 12,5 Lt/Min. Die Regulierung der Geschwindigkeit erfolgte durch zwei PVC-Ventile und einen Bypass.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen bestanden aus PVC-Schlauch, der von Schaumstoffisolation mit PVC-Mantel umgeben war. Als zusätzliche Kühlung wurden drei Liebigkühler in den Kreislauf geschaltet.

Der Kathodenraum war oben und unten mit einem Steigrohr aus Glas verbunden. Durch die aufsteigenden Gasblasen ergab sich so eine schwache Zirkulation nach dem Prinzip der Mammutpumpe. Oben am Steigrohr befand sich ein Quecksilberüberdruckventil, durch das der entwickelte Wasserstoff entweichen konnte. Es war so möglich im Rohr eine beliebige Höhe der Flüssigkeitssäule einzustellen. Die Füllung des Kathodenraumes erfolgte bei Einschalten der Pumpe durch das Diaphragma.

Das ganze System enthielt ein Flüssigkeitsvolumen zwischen 1,6 und 2 Liter.

### 3.2.3. Schaltung, pH-Regulierung, Kühlung

Eine Uebersicht zeigt Fig. 9. Der konstante Strom für die Elektrolyse wurde einem Netzgleichrichter (Q Nobatron QRB 20 - 4) entnommen. Die je drei Elektroden konnten parallel oder einzeln angeschlossen werden. Die Potentialmessung an der Anode erfolgte gegen gesättigte Kalomelektroden, die durch Backside-Kapillaren mit dem Zellelektrolyten verbunden waren. Als Anzeigegerät diente ein pH-

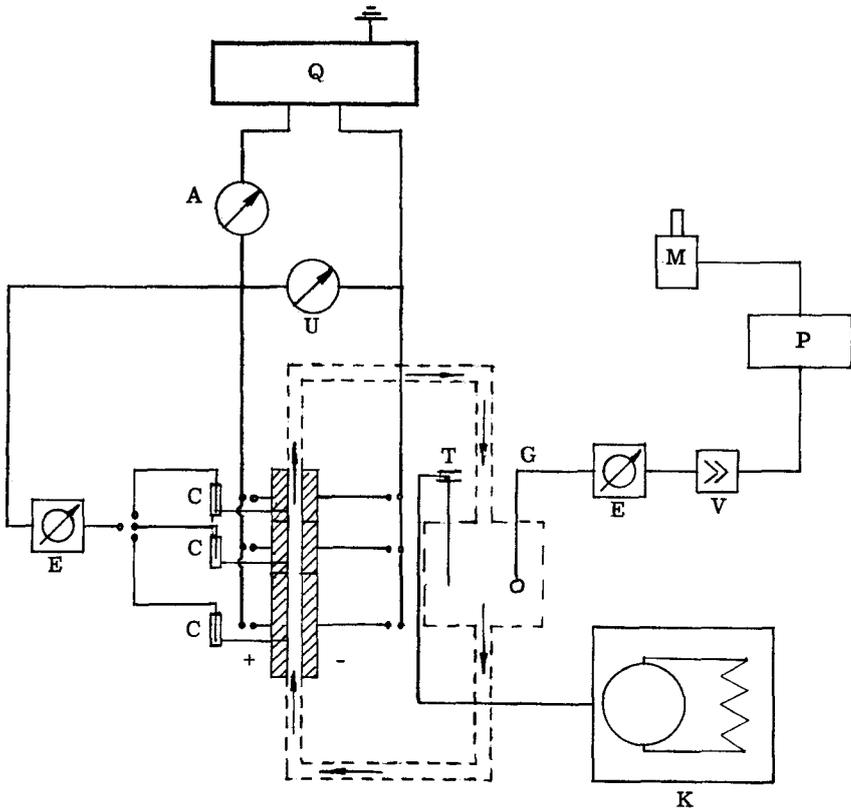


Fig. 9: Schaltung

Legende zu Fig. 9:

- |   |   |                |   |   |                    |
|---|---|----------------|---|---|--------------------|
| Q | = | Stromquelle    | G | = | Glaselektrode      |
| A | = | Ampèremeter    | V | = | Messverstärker     |
| U | = | Voltmeter      | P | = | Impulsomat         |
| C | = | Kalomelektrode | M | = | Motorkolbenbürette |
| E | = | pH-Meter       | T | = | Kontaktthermometer |
| K | = | Kryomat        |   |   |                    |

Meter ("Knick") mit einem Eingangswiderstand von  $10^{13}$  Ohm.

Der pH wurde im Vorratsgefäß mit einer Glaselektrode gemessen. Vom pH-Meter führte der Ausgang über einen Spannungsverstärker auf den sog. Impulsomat (Metrohm E 373), der durch Vergleich der Messspannung mit einer vorgegebenen Sollspannung Differenzsignale zur Bedienung einer Motorkolbenbürette hergab. Auf diese Weise wurde das pH durch Zugabe von konz. Natronlauge oder Salzsäure konstant gehalten.

Kühlung: Die einzelnen Kühler wurden oben aufgeführt. Sie waren teils in Serie- teils in Parallelschaltung an einen Kryomaten (Lauda TK 30 d) angeschlossen. Als Kühlflüssigkeit verwendete man Methanol.

### 3.3. Eichung der Apparatur mit Ferricyanid

#### 3.3.1. Versuchsausführung

Um sich ein Bild über die Stofftransportverhältnisse an den Elektroden zu machen, wurden Stromspannungskurven mit Ferricyanid aufgenommen und die kathodischen Grenzströme bei verschiedenen Bedingungen gemessen. Man verwendete folgende Lösung:

0,05 Mol Kaliumferricyanid	}	pro Liter Wasser
0,10 Mol Kaliumferrocyanid		
1 Mol Kaliumchlorid		

Die Elektroden wurden vor den Versuchen mit Igeponlösung entfettet, die Apparatur mit Testlösung gut durchgespült. Man arbeitete ohne Diaphragma. Durch Variation der Klemmenspannung mittels des Netzgerätes stellte man ein bestimmtes Anodenpotential ein, das direkt an einem Millivoltmeter abgelesen wurde, und mass den sich einstellenden Strom. Nachdem man in ersten Versuchen ein paar vollständige Stromspannungskurven aufgenommen hatte, wurde nachher nur noch im Gebiet des Grenzstromplateaus, d.h. bei etwa 400 bis 800 mV gegen ges. Kalomelektrode gemessen. Man variierte Strömungsgeschwindigkeit, Spaltquerschnitt und Elektrodenhöhen.

#### 3.3.2. Messergebnisse

Diese sind in dimensionsloser Schreibweise in Fig. 10 zusammengestellt. Die Grenzströme sind mittels der Nusselt Zahl  $Nu = \frac{ig L}{F \cdot c_{fe} \cdot D}$  ausgedrückt, die Geschwindigkeiten mittels der Reynolds Zahl  $Re = \frac{u \cdot L}{\nu}$ .

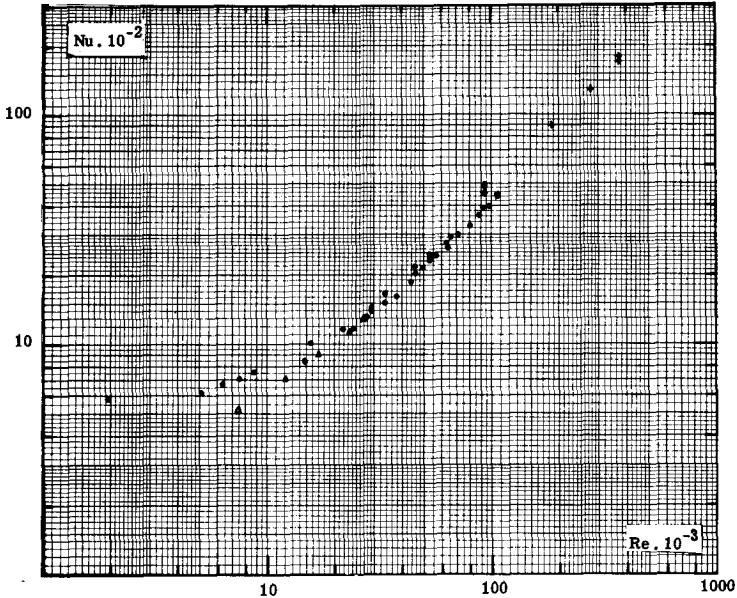


Fig. 10: Grenzströme von Ferricyanid als Funktion der Reynoldszahl

- $A = 100 \text{ cm}^2$ ,  $d = 9 \text{ mm}$
- $A = 50 \text{ cm}^2$ ,  $d = 9 \text{ mm}$
- Δ  $A = 25 \text{ cm}^2$ ,  $d = 9 \text{ mm}$
- +  $A = 25, 50, 100 \text{ cm}^2$ ,  $d = 2, 25 \text{ mm}$

Es bedeuten:  $i_g$  = Grenzstromdichte ( $A/\text{cm}^2$ ),  $c_{\text{fe}}$  = Konz. von Ferricyanid ( $\text{Mol}/\text{cm}^3$ )  $L$  = charakteristische Länge (cm)  $F$  = Faradaykonstante ( $A \cdot \text{sec}/G. \text{Aeq}$ ),  $D$  = Diffusionskoeffizient ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ),  $u$  = Strömungsgeschwindigkeit ( $\text{cm}/\text{sec}$ ),  $\nu$  = kinematische Viskosität ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ).

Als charakteristische Länge wurde die Länge der angeströmten Elektrode genommen. Die kinematische Viskosität wurde zu  $0,851 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . eingesetzt. Sie berechnete sich nach  $\nu = \eta/\rho$ , wobei für die spezifische Viskosität einer 1-molaren Kaliumchloridlösung im Verhältnis zu Wasser bei  $25^\circ$  nach (84)  $0,994$ , für die absolute Viskosität von Wasser bei  $25^\circ$  nach (85)  $\eta = 0,893 \text{ cp}$ , für die Dichte  $\rho = 1,044 \text{ g}/\text{cm}^3$  (interpol. aus (85)) eingesetzt wurde. Der Diffusionskoeffizient von Ferricyanid wurde nach (86) zu  $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . angenommen.

Fig. 10 zeigt, dass die Darstellung der verschiedenen Messergebnisse in dimensionsloser Schreibweise eine vernünftige Korrelation ergibt. Es fällt auf, dass auch die Messungen, die bei einer Spaltbreite von nur 2,25 mm ausgeführt wurden, ins allgemeine Bild passen, d. h. dass selbst in diesem extremen Fall in guter Näherung im turbulenten Gebiet mit der angeströmten Platte gerechnet werden kann. Der Versuch, als charakteristische Länge die von Perry (42) für die Kanalströmung angegebene Beziehung  $4 \times \text{Fläche}/\text{Umfang}$  einzusetzen ergab eine schlechtere Korrelation der bei verschiedenen Bedingungen gemessenen Werte. <sup>1)</sup>

In Fig. 10 sind die Punkte, die mit gleicher Elektrodenfläche, jedoch mit verschiedener Einlaufstrecke (z. B. 25 cm statt 15 cm) gemessen wurden gleich dargestellt, da der Unterschied der Messwerte innerhalb der Fehlergrenze lag.

Der Verlauf der Messpunkte in Fig. 10 zeigt zwei Gebiete an, bei ca.  $Re = 25\,000$  erfolgt der Uebergang laminar turbulent. Im turbulenten Gebiet ist die Steigung  $a$  der Geraden  $\log Nu = a \log Re + b$   $a = 0,9$ , was in gutem Einklang mit Angaben in der Literatur (55), (56), ist. Die mit der kleinen Spaltweite gemessenen Werte liegen ca. 15 % höher und haben eher eine etwas grössere Steigung ( $\approx 0,95$ ). Möglicherweise war hier das Strömungsprofil voll ausgebildet und die Dicke der Diffusionsschicht über die Länge konstant. (Die relativ wenigen Punkte in diesem Gebiet wurden alle mit derselben Strömungsgeschwindigkeit aber verschiedenen Elektrodenlängen aufgenommen.) Da wir jedoch nur an Vergleichswerten interessiert waren, wurde nicht näher auf die Theorie eingetreten. Die Punkte im laminaren Gebiet zeigen bei einer Elektrodenfläche von  $100\text{ cm}^2$  annähernd die theoretische Steigung von 0,5. Bei kleinen Reynolds-Zahlen verflacht sich die Kurve, was auf einen zunehmenden Einfluss der natürlichen Konvektion schliessen lässt. Für diese wurde bei einer Elektrodenhöhe von 20 cm eine Nusseltzahl von  $Nu = 3,2 \cdot 10^2$  gemessen. Für kleinere Elektrodenflächen liegen die Grenzströme im laminaren Gebiet merkwürdigerweise tiefer und die Steigung der Geraden beträgt etwa 0,56. Es könnte sich eventuell um einen Einfluss der Gegenwand handeln, da das Verhältnis Elektrodenlänge zu Spaltweite hier anders liegt.

Für die Auswertung späterer Versuche wurden aus den Grenzströmen nach (2.3.3.) Nernst'sche Diffusionsschichtdicken berechnet. Die bei einer Elektrodenfläche von  $100\text{ cm}^2$  in der Apparatur realisierbaren Extremwerte waren  $0,05\text{ cm}$  und  $1,1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}$ .

---

1) Zur exakteren Beschreibung des Problems müsste man hier noch eine weitere dimensionslose Kenngrösse einführen, die das Verhältnis der Elektrodenlänge zum Spaltquerschnitt enthält.

## 4. Elektrolyse von Kochsalzlösungen bei konstantem Strom

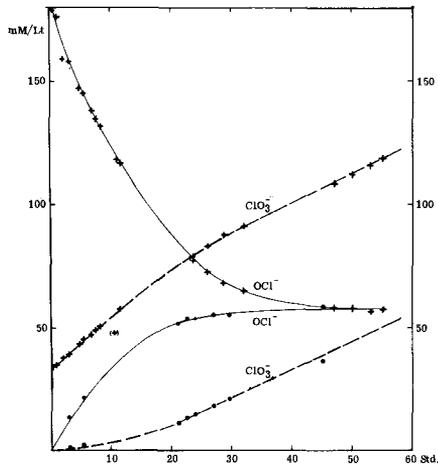
### 4.1. Versuchsausführung

Es wurde der Einfluss der Chloridkonzentration, des pH, der Stromdichte und der Strömungsgeschwindigkeit auf die sich im Elektrolyt aufbauende Hypochloritkonzentration untersucht. Dazu wurden in der oben beschriebenen Apparatur Natriumchloridlösungen der Elektrolyse unterworfen und man verfolgte den Verlauf der Konzentration des Hypochlorits und des Chlorats in der Lösung über die Zeit. Man arbeitete amperostatisch, dh. mit konstantem Strom, und hielt während eines Versuches Temperatur, pH und Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten konstant. Bei Versuchen mit verdünnten Chloridlösungen wurde die Konzentration dieses Ions ebenfalls verfolgt und entsprechend dem Verbrauch von Zeit zu Zeit etwas konz. Salzsäure zugegeben. Die Elektrodenfläche betrug in allen diesen Versuchen  $100 \text{ cm}^2$ . Vor jedem Versuch wurde der Graphit mit Igepon-Lösung gereinigt. Zur Analyse wurden jeweils 2 ml der Lösung entnommen, bzw. zusätzliche 2 ml im Falle, dass auch Chlorid bestimmt wurde. Diese Probeentnahmen konnten, bezogen auf das ganze Volumen, das je nach Versuch 1,8 bis 2 Liter betrug, vernachlässigt werden.

Der zeitliche Verlauf der Versuche kann aus Fig. 11 ersehen werden. Beim Hypochlorit stellt sich nach einiger Zeit ein stationärer Wert ein, bei dem gleichviel gebildet wie verbraucht wird. Diese Beobachtung wurde schon von Foerster gemacht und ist allgemein bekannt. Aus der Zunahme der Chloratkonzentration bei konstanter Hypochloritkonzentration wurde nun die experimentelle Chloratbildungsgeschwindigkeit in Mol pro  $\text{cm}^2$  Elektrodenfläche und sec. berechnet:

$$v_{\text{ClO}_3} = \frac{d(\text{ClO}_3^-)}{dt} \frac{V}{A} \quad (2.5.28.)$$

Aus Fig. 11, die die Versuche 5 und 6 aus Tab.11 darstellt, ist ersichtlich, dass innerhalb der allgemeinen Reproduzierbarkeit solcher Langzeitversuche der stationäre Zustand sowohl von "oben", das heisst, ausgehend von zu grossen Hypochloritkonzentrationen, wie auch von "unten", ausgehend von reinen Kochsalzlösungen, erreicht werden kann. Die stationäre Hypochloritkonzentration mit der zugehörigen Chloratbildungsgeschwindigkeit stellt also für eine bestimmte Versuchsführung eine charakteristische Grösse dar.



**Fig. 11:** Erreichen des stationären Zustandes von "unten" und von "oben".

Versuche 5 und 6:  $\text{Cl}^- = 4 \text{ Mol/Lt}$ ,  $\text{pH} = 9,0$

. Versuch 5

+ Versuch 6

#### 4.2. Zusammenstellung der Resultate

Die auf die oben beschriebene Art durchgeführten Versuche mit konzentrierten Natriumchloridlösungen sind in Tab. 11, die mit verdünnten Natriumchloridlösungen in Tab. 12 dargestellt.

#### 4.3. Allgemeine Bemerkungen

Bevor auf die Interpretation der obigen Messungen eingetreten wird, scheint es bei der Kompliziertheit der Verhältnisse nützlich, einige allgemeine Bemerkungen über die Genauigkeit der Resultate und die möglichen Fehlerquellen zu machen.

**Tabelle 11:** Langzeitversuche mit konz. Natriumchloridlösungen

Nr.	Cl <sup>-</sup> M/Lt	T <sub>z</sub> °C	pH	u cm/sec	i mA/cm <sup>2</sup>	E <sub>A</sub> mV	Vers. - Bed.	c <sub>st</sub> mM/Lt	<sup>v</sup> ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> M/cm <sup>2</sup> sec ·10 <sup>-9</sup>	t <sub>1</sub> %
1	0,47	7,5	3,0	13	5	1520	9,D	26	2,94	34,0
2	4,0	1,4	8,9	13	5	1520	9,D	64	4,98	57,8
3	4,0	1,7	5,9	13	5	1575	9,D	88	3,93	45,5
4	4,0	0,3	9,0	13	5	1580	9,D	56	4,97	57,5
5	4,0	1,0	9,0	13	5	1545	9,B	58	5,78	67,0
6	4,0	1,5	9,1	13	5	1520	9,BV	57	5,78	67,0
7	4,0	7,0	10,2	13	5	1600	9,DV	44	5,70	66,0
8	4,0	7,0	10,0	29	5	1450	9,D	42	4,62	53,4
9	4,0	7,0	10,0	29	5	1520	9,D	~42	3,97	45,9
10	4,0	7,0	10,0	29	5	1450	9,DV	40	4,74	54,8
11	4,0	7,0	10,0	29	20	1530	9,DV	115	19,8	57,0
12	2,0	7,0	10,0	29	10	1530	9,DV	59	10,5	60,7
13	4,0	7,0	10,0	29	2,5	1440	9,DV	18	2,16	50,0
14	4,0	7,0	9,1	29	10	1550	9,D	~75	8,41	48,6
15	4,0	7,0	9,1	29	10	1620	9,D	~75	7,93	45,8
16	4,0	5,4	8,8	46	5	1410	9,D	34(30)	5,20	60,2
17	4,0	7,0	10,2	46	5	1490	9,D	32	4,05	46,8
18	4,0	7,0	10,0	46	5	1540	9,D	30	3,84	44,4
19	4,0	8,5	10,6	46	10	1490	9,D	55	8,56	49,5
20	4,0	7,0	10,2	46	10	1530	9,D	56	9,56	55,3
21	4,0	7,0	9,1	46	20	1740	9,DV	86	14,2	41,0
22	4,0	5,0	8,8	158	5	1480	2,25D	16	4,78	55,5
23	4,0	7,0	9,4	158	5	1520	2,25DV	12	4,30	49,7
24	4,0	7,0	9,3	158	5	1540	2,25D	13	4,14	47,9
25	4,0	7,0	9,1	158	5,4	1470	2,25BV	15,5	6,20	66,2

(Cl<sup>-</sup>) Die mittlere Chloridkonzentration im stationären Zustand (Mol/Lt)

T<sub>z</sub> Die mittlere Zelltemperatur im stationären Zustand. Die angegebenen Werte haben eine Genauigkeit von ± 0,5<sup>0</sup> oder besser, Die Temperatur im Vorratsgefäß war durchschnittlich 0,8 ± 0,1<sup>0</sup> höher.

pH Die Werte haben eine Genauigkeit von ca. ± 0,3, bedingt durch die automatische Regelung.

u Geschwindigkeit in der Zelle in cm/sec.

i Stromdichte in mA/cm<sup>2</sup>

E<sub>a</sub> Anodenpotential im stationären Zustand in mV gegen ges. Kalomelelektrode (Bem.vergl.später)

Vers.-Bed.: Die Zahlen in dieser Kolonne bedeuten die Spaltbreite in mm zwischen Anode und Diaphragma, resp. Gegenelektrode. D bedeutet, dass mit Diaphragma, B dass mit Bichromatzusatz gearbeitet wurde. In den mit V bezeichneten Versuchen wurde durch Chloreinleiten Hypochlorit vorgelegt.

**Tabelle 12:** Langzeitversuche mit verdünnten Natriumchloridlösungen

Nr.	Cl <sup>-</sup> M/Lt	Tz °C	pH	u cm/sec	i mA/cm <sup>2</sup>	E <sub>A</sub> mV g. g. K	Vers. - Bed.	c <sub>st</sub> mM/Lt	v <sub>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> M/cm <sup>2</sup> sec .10 <sup>-9</sup>	t <sub>1</sub> %
26	0,046	0,0	4,0	13	1	1580	9,D	1,95	0,93	53,7
27	0,055	0,0	1,9	13	1	1560	9,D	1,50	0,72	41,6
28	0,037	3,2	3,1	13	5	1620	9,D	5,4	3,56	41,2
29	0,047	0,3	9,0	13	5	1600	9,D	6,4	4,30	49,8
30	0,130	2,2	9,0	13	5	1580	9,DV	14	5,41	62,7
31	0,047	7,8	2,0	13	5	1580	9,D	1,4	3,32	38,4
32	0,052	7,0	2,0	13	5	1610	9,D	0,5	1,72	19,8
33	0,05	7,0	9,0	13	5	1680	9,D	1,0	2,07	23,9
34	0,05	7,0	9,0	13	5	1670	9,D	1,6	2,94	34,0
35	0,05	7,0	9,0	13	5	1660	9,D	1,2	2,87	33,2
36	0,1	7,0	9,0	13	10	1720	9,D	~3	7,11	41,0
37	0,073	7,0	9,0	44	5	1530	9,D	1,3	3,39	39,2
38	0,053	7,0	9,0	44	5	1550	9,D	0,3	1,71	19,7
39	0,083	7,0	9,0	44	5	1580	9,D	1,0	2,84	32,8
40	0,052	7,0	2,0	44	5	1610	9,D	0,8	2,70	31,2
41	0,052	7,0	2,3	154	5	1700	2,25,D	0,4-0,3	2,01	23,3
42	0,055	7,0	2,1	154	5	steigt v. 1740-1900	2,25,D	(0,2)	1,77	20,4
43	0,053	7,0	9,2	153	5	1700	2,25,D	0,3-0,25	2,35	27,2
44	0,1	7,0	9,0	145	10	1810	2,25,D	0,7	6,06	35

C<sub>st</sub> Gesamtkonzentration an Hypochlorit, unterchloriger Säure und freiem Chlor im stationären Zustand.

v<sub>ClO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> Chloratbildungsgeschwindigkeit in Mol/cm<sup>2</sup> sec.

t<sub>1</sub> Ausbeute bezogen auf die Reaktion Cl<sup>-</sup> → Cl<sup>5+</sup> (6 F pro Mol ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 100 %).

#### 4.3.1. Der Angriff des Graphits

Die Korrosion des Graphits stellte eine der grössten Schwierigkeiten in der Durchführung präziser Messungen dar. Sie war am stärksten in den Versuchen mit wenig konzentrierten Chloridlösungen, besonders im sauren Gebiet und bei Bichromatzusatz. Der Angriff wurde in der Versuchsführung sofort dadurch sichtbar, dass die Chloratbildungsgeschwindigkeit absank. Liess man den Versuch weiterlaufen, hörte im Extremfall die Chloratbildung ganz auf, während der Graphit ein blättriges Aussehen bekam. Die prozentual grössern Unreproduzierbarkeiten bei den Versuchen in Tabelle 12 (verdünnte Chloridlösungen) sind wohl mit der Unbeständigkeit des Graphits zu erklären. In den Versuchen mit konzentrierten Chloridlösungen war der Graphit i. a. gut beständig. Besonders bei hohen Stromdichten ( $> 5 \text{ mA/cm}^2$ ) wurde aber auch hier ein teilweiser Angriff festgestellt, der sich in einem steten leichten Ansteigen der Hypochloritkonzentration im stationären Zustand manifestierte. Es war deshalb von besonderer Wichtigkeit den Graphit nach jedem Versuch herauszunehmen und gründlich von schwarzem Staub zu reinigen.

#### 4.3.2. Potentiale

Diese waren im Laufe eines Versuches nicht konstant, sofern man von reinen Chloridlösungen ausging, stiegen sie mit der Zeit meist schwach an. Die in den Tabellen 11 und 12 angegebenen Werte sind gerundete Mittelwerte für den stationären Zustand. Die Werte streuen stark. Sie liegen für die Versuche mit konzentrierten Chloridlösungen um 1500 mV g. ges. K., bei den Versuchen mit verdünnten Chloridlösungen um 1600 mV herum. Bei Potentialen über 1700 mV wurde der Graphit extrem stark angegriffen.

#### 4.3.3. Chloratausbeuten

Die Ausbeuten an Chlorat sollten nach der Theorie von Foerster 66,7 % betragen. Sie sind in den obigen Versuchen fast stets tiefer. Sofern keine Nebenreaktionen auftreten (vergl. unten) könnten diese Verluste höchstens daher rühren, dass ein Teil des gebildeten Hypochlorits an der Kathode wieder reduziert würde. Während der Anteil des durch das Diaphragma diffundierenden Hypochlorits bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten praktisch null war, konnte bei den extrem hohen Geschwindigkeiten im Kathodenraum eine beachtliche Menge nachgewiesen werden. Da hier jedoch das Zusammenspiel der Verhältnisse an der Anode interessierte,

war der Absolutwert der Ausbeute von untergeordneter Bedeutung. Ein Fehler in der Berechnung der Chloratbildungsgeschwindigkeit wäre denkbar, wenn das Volumen der Apparatur falsch eingesetzt würde, wenn diese zum Beispiel einen Hold-up hätte, in der Art, dass sie nicht völlig entleert werden könnte. Es wurden diesbezügliche Versuche gemacht, durch Untersuchung der Konzentrationsänderung einer Chloridlösung bei Einfüllen in die Apparatur. Da so ermittelte Restvolumen wurde in den Versuchen der Chloratelektrolyse berücksichtigt.

#### 4.3.4. Mögliche Nebenreaktionen

Nebenreaktionen, die die Interpretation der vorstehenden Versuchsergebnisse verfälschen könnten, wären sowohl an der Anode wie auch im Elektrolyten denkbar. An der Anode können derartige Reaktionen auf Grund der im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuche vernachlässigt werden. Als Reaktion im Elektrolyten kommt vor allem die chemische Chloratbildung in Frage (vergl. theoret. Teil). Diese verläuft am schnellsten im neutralen und im schwach sauren Gebiet, sowie bei erhöhter Temperatur. Zur Abklärung der Frage, ob sie in unserem Fall eine Rolle spielte, wurden einige Blindversuche gemacht, bei denen man in eine 4-molare Natriumchloridlösung Chlor einleitete, und die Lösung bei den in Tabelle 13 angegebenen Bedingungen in der Apparatur zirkulieren liess.

Tabelle 13: Chemische Chloratbildung

Volumen Lt	Temp. °C	pH	Anfangskonz. an akt. Chlor [mM/Lt]	Endkonz. an akt. Cl [mM/Lt]	Konz. an geb. Chlorat [mM/Lt]	Vers. dauer (Std.)
1,8	0,8	4,0	12,6	9,7	0,0	22
1,8	1,7	5,9	69,3	54,2	0,9	39
1,7	7,0	9,0	108,5	105,5	0,55	43,5

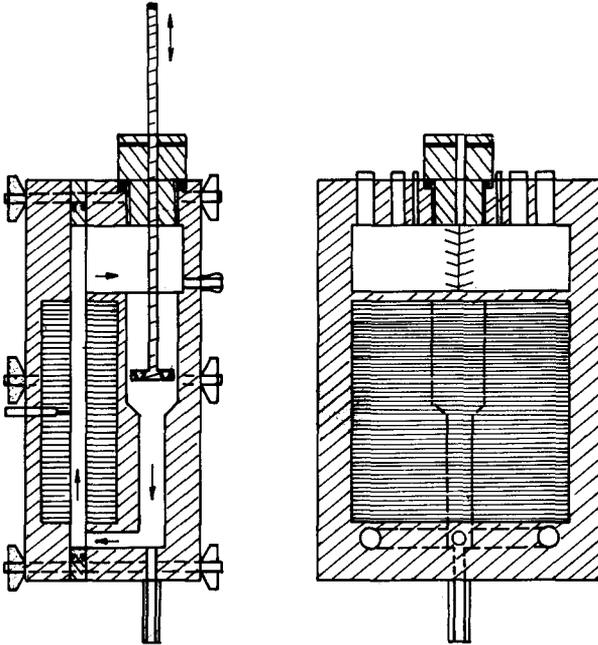
Man sieht, dass in den Versuchen von Tabelle 11 und 12 die chemische Chloratbildung keine Rolle spielte.

#### 4.4. Versuche mit ruhendem Elektrolyten

##### 4.4.1. Versuchsausführung

Diese war prinzipiell gleich wie bei den in der Strömungsapparatur durchgeführten Versuchen. Zusätzlich wurden jedoch die Zellgase analysiert. Man liess diese durch eine mit Kaliumjodidlösung gefüllte Waschflasche strömen, um eventuell vorhandenes Chlor zu absorbieren. Das totale Gasvolumen wurde in einer Gasbürette gemessen. Der Sauerstoff wurde dann mittels einer Orsat-Pipette in alkalischer Natriumhydrosulfidlösung (45 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 20 g KOH auf 250 ml Wasser) (83) absorbiert und man bestimmte das Restvolumen, das gleich der an der Kathode entwickelten Menge Wasserstoff war. Die verwendete Zelle ist in Figur 12 dargestellt. Sie war ganz aus Araldit (Giessharz B, Härter 901) gefertigt und bestand aus drei Teilen, die sandwichartig zusammengeschaubt werden konnten. Um eine gute Durchmischung des Elektrolyten und trotzdem eine homogene Stromdichteverteilung zu erhalten, war hinter der Kathode eine zylindrische Bohrung angebracht, die eine Zirkulation des Elektrolyten ermöglichte. Diese wurde nicht nur durch die an den Elektroden aufsteigenden Gasblasen bewirkt, sondern durch einen in der zylindrischen Bohrung befindlichen Vibromischer verstärkt. Die zur Analyse benötigten Proben wurden unten abgelassen, wobei der erste Milliliter jeweils weggeworfen wurde. Da das Elektrolytvolumen nur 170 ml betrug, wurde die entnommene Menge Probe jeweils aus einer Bürette durch neue Chloridlösung ersetzt. Die so zugegebenen Mengen wurden bei der Berechnung der Chloratbildungsgeschwindigkeiten berücksichtigt. Die Elektroden bestanden aus einem mit Leinöl imprägnierten Graphit (AGLX-58, Union Carbide), die Elektrodenflächen betrug  $100 \text{ cm}^2$ . Der Abstand Anode Kathode war 7 mm. Oben an der Zelle waren verschiedene Öffnungen, teils als Schlauchnippel, teils als Glasschliffe ausgebildet. Sie dienten der Temperatur- und der pH-Messung, der pH-Regulierung und als Gasauslass. Die Zuführung von neuem Elektrolyten erfolgte etwas über halber Höhe der Zelle. Die Potentialmessung erfolgte mittels einer Backside-Kapillare an der Anode. Die Stromzuführung war so ausgebildet, dass die Zelle in eine Eis-Wasser-Kältemischung gestellt werden konnte. Man verwendete ein mit Styropor isoliertes Plexiglasgefäss mit einer Durchföhrung im Boden für den Zellauslauf.

Da die Zelle kein Diaphragma hatte, wurde allen Lösungen 0,1 % Kaliumbichromat zugesetzt.



**Fig. 13:** Elektrolysezelle mit interner Zirkulation des Elektrolyten

#### 4.4.2. Zusammenstellung der Resultate

Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die Bezeichnungen entsprechen denjenigen in Tabellen 11 und 12. Die aufgeführten Gasausbeuten  $\tau_{O_2}$  und  $\tau_{H_2}$  stellen Mittelwerte von i. a. drei bis fünf Messungen im stationären Zustand dar.  $\tau_{ClO_3}$  entspricht  $t_1$  in Tabellen 11 und 12.  $\tau_A$  die gesamte anodische Stromausbeute, ist die Summe von  $\tau_{ClO_3}$  und  $\tau_{O_2}$ .

Die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorates wurde wie in den vorhergehenden Versuchen berechnet. Der pH wurde durch NaOH-Zugabe, die Chloridkonzentration durch Zugabe von Chloridlösung periodisch auf den gewünschten Wert gebracht. Die Schwankungen der pH-Werte sind deshalb grösser als die in den vorhergehenden Versuchen. Ebenso liess sich die Temperatur in weniger engen Grenzen konstant halten.

#### 4.4.3. Betrachtung der Bilanzen

In Tabelle 14 sind die Stromausbeuten in Bezug auf das Chlorat,  $\tau_{\text{ClO}_3}$ , den Sauerstoff,  $\tau_{\text{O}_2}$ , die Summe der Anodenreaktionen,  $\tau_{\text{A}}$ , und des kathodisch entwickelten Wasserstoffes,  $\tau_{\text{H}_2}$ , aufgeführt. Falls in den Versuchen mit verdünnten Chloridlösungen andere Vorgänge an der Anode als in den übrigen Versuchen ablaufen würden, sollte das durch Vergleich dieser Werte ersichtlich sein. Die Mittelwerte für eine Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  betragen für die Versuche mit konzentrierten Chloridlösungen (Versuche 45 bis 53)  $\tau_{\text{ClO}_3} = 61,4$ ,  $\tau_{\text{O}_2} = 33,7$ ,  $\tau_{\text{A}} = 95,1$ ,  $\tau_{\text{H}_2} = 99,0$ , für die Versuche mit verdünnten Lösungen (Versuche 54 bis 62)  $\tau_{\text{ClO}_3} = 53,3$ ,  $\tau_{\text{O}_2} = 38,0$ ,  $\tau_{\text{A}} = 91,3$  und  $\tau_{\text{H}_2} = 102,0$ . Die anodischen Bilanzen zeigen im ersten Fall eine Stromausbeute von  $95,1 \%$ , im zweiten Fall von  $91,3 \%$ , in beiden Fällen ist diese also etwas zu tief. Das Manko geht vor allem auf das Konto der Chloratbildungsgeschwindigkeit, während die Gasentwicklung im ersten Fall der Theorie entspricht ( $33 \%$ ), im zweiten Fall etwas zu hoch ist. Dies erstaunt bei den hier höhern Anodenpotentialen jedoch nicht besonders. Die Gesamtausbeuten nehmen mit fallender Stromdichte erheblich ab, sie betragen bei den Versuchen mit  $5 \text{ mA/cm}^2$  bei konzentrierten Lösungen  $84,5 \%$ , (Versuche 63 bis 67) bei verdünnten Lösungen  $82,7 \%$ , (Versuche 68 bis 72). Man sieht, dass die Abnahme der anodischen Ausbeute hervorgerufen durch Aenderung der Stromdichte bedeutend grösser ist als der Unterschied bewirkt durch Verminderung der Chloridkonzentration. Dies lässt den Schluss zu, dass in beiden Fällen, d. h. sowohl bei der Elektrolyse von konzentrierten wie von verdünnten Chloridlösungen die selben Bruttoreaktionen ablaufen, die der Foerster'schen Theorie entsprechen.

Damit ist natürlich die Frage, warum überhaupt Verluste auftraten noch nicht beantwortet. Es lassen sich prinzipiell zwei Möglichkeiten denken, der Verlust beruhte auf kathodischer Reduktion von Hypochlorit durch ungenügende Wirkung des Bichromats oder es handelte sich um irgend einen Porositätseffekt der Elektroden (die Anode roch nach Beendigung der Versuche stark nach Chlor). Auf Verluste an der Kathode würde hindeuten, dass in einem neueren Patent (87) u. a. behauptet wird, das Bichromat wirke nur bei hohen Stromdichten. Dagegen spricht, dass die gemessenen Wasserstoffwerte mit der Theorie stimmten. Eine Oxydationsreaktion des Graphits kommt kaum in Frage, da diese bei höherer Stromdichte stärker in Erscheinung treten sollte.

Tabelle 14: Elektrolyse von Natriumchloridlösungen mit Gasmessung

Nr.	i mA/cm <sup>2</sup>	Cl <sup>-</sup> Mol/Lt	T <sub>m</sub> °C	pH	E <sub>A</sub> mV	C <sub>o</sub> Mol/Lt ·10 <sup>-3</sup>	vClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> M/cm <sup>2</sup> ·sec ·10 <sup>-9</sup>	τ <sub>ClO<sub>3</sub></sub> %	τ <sub>O<sub>2</sub></sub> %	τ <sub>A</sub> %	τ <sub>H<sub>2</sub></sub> %
45	20	4,3	13	8,6	1370	185	20,0	57,8	36,9	94,7	101,6
46	20	4,0	10	10,5	1500	145	23,1	66,8	31,9	98,7	98,7
47	20	4,0	20	9,3	1360	134	20,0	57,8	29,6	87,4	96,0
48	20	4,0	13	8,7	1400	167	22,4	64,7	33,4	98,1	103,0
49	20	2,0	14	8,2	1350	181	21,2	61,2	29,3	90,5	95,2
50	20	2,0	14	9,0	1340	250	22,2	64,2	32,3	96,5	98,0
51	20	2,0	14	8,9	1340	159	23,3	67,4	31,9	99,3	100,2
52	20	0,5	15	9,1	1220	135	20,5	59,2	39,2	98,4	99,1
53	20	0,5	12	9,4	1200	134	18,4	53,2	39,2	92,4	98,8
54	20	0,264	13	8,5	1450	59	18,6	53,8	35,4	89,2	100,7
55	20	0,263	12	8,7	1460	56	18,6	53,8	35,3	89,1	100,5
56	20	0,198	12	8,5	1480	42	18,9	54,6	35,9	90,5	100,6
57	20	0,198	14	8,5	1410	36	19,1	55,1	34,2	89,3	99,0
58	20	0,100	13	8,1	1560	15	19,1	55,1	42,9	96,0	107,8
59	20	0,096	13	8,1	1600	14	19,1	55,1	39,0	94,1	105,2
60	20	0,061	14	9,2	1460	11	17,4	50,3	38,7	89,0	98,5
61	20	0,089	14	8,5	1420	14	17,6	50,8	37,8	88,6	104,5
62	20	0,056	13	9,0	1460	10	17,6	50,8	43,0	93,8	101,6
63	5	4,0	10	11,0	1200	65	5,02	58,0	33,1	91,1	106,5
64	5	4,0	16	11,0	1200	4	4,54	52,5	28,4	80,9	101,1
65	5	4,0	12	10,5	1240	68	4,95	57,2	26,9	84,1	98,2
66	5	4,0	15	10,0	1220	64	4,72	54,6	27,5	82,1	108,9
67	5	0,50	11	8,8	1160	46	4,50	52,0	32,3	84,3	96,5
68	5	0,244	11	8,6	1380	26	4,78	55,2	35,0	90,2	99,0
69	5	0,293	10	8,7	1290	30	5,00	57,8	29,6	87,4	98,3
70	5	0,185	10	8,8	1380	18	4,37	50,5	24,7	75,2	95,4
71	5	0,109	10	8,3	1460	7	4,43	51,2	28,4	79,6	96,8
72	5	0,078	11	8,7	1320	5	4,15	48,0	33,3	81,3	97,3
73	20	4,0	15	0,1-n NaOH	1280	48	22,9	66,3	29,1	95,4	95,3
74	20	4,0	15	0,2-n "	1330	7	19,0	55,0	39,3	94,3	99,8
75	20	4,0	11	0,2-n "	1260	2	9,97	28,8	67,0	95,8	99,8
76	20	4,0	13	0,5-n "	1160	0	2,67	7,7	70,9	78,6	95,9
77	5	4,0	14	0,05-n "	1270	44	5,31	61,4	31,0	92,4	100,6
78	5	4,0	13	0,1-n "	1080	0	0,83	9,6	80,6	90,1	100,8
79	5	4,0	13	0,2-n "	760	0	0	0	101,0	101,0	106,5

#### 4.4.4. Versuche mit alkalischen Chloridlösungen

Foerster (4) gibt an, dass bei der Elektrolyse von Natronlauge enthaltenden Chloridlösungen, sich im Lösungsinnern weniger Hypochlorit aufbaut als in neutralen Lösungen. Er erklärte dies damit, dass potentialmässig hier schon eine kleinere Menge Hypochlorit zur Reaktion an der Anode genüge. Die Oxydation selbst würde nach einem andern Mechanismus, der sog. primären Chloratbildung (vergl. Abschnitt 2.1.2., Reaktion (3)) verlaufen. Diese Theorie beruht auf der Aufstellung von Sauerstoffbilanzen bei der Elektrolyse von chloridfreien alkalischen Hypochloritlösungen. Es zeigte sich nämlich (4), dass mehr Chloratsauerstoff entstand als Hypochloritsauerstoff verbraucht wurde. Gleichzeitig konnte am Ende des Versuches kein Chlorid gefunden werden, das nach der Reaktion (F) bei der Oxydation von Hypochlorit hätte entstehen müssen. Foerster kam so zur Schlussfolgerung, dass das Hypochlorit direkt durch naszierenden Sauerstoff an der Anode oxydiert worden war.

Eine andere Erklärung der Foerster'schen Bilanzen wäre aber die, dass sich wohl nach der gewöhnlichen Gl.(F) der Chloratbildung auch Chlorid bildete, dass dieses jedoch sofort wieder an der Anode zu Hypochlorit oxydiert wurde. Bilanzmässig wären diese beiden Fälle nämlich nicht unterscheidbar, und die Hypothese eines andern Mechanismus würde sich erübrigen. In der Tat zeigen die Versuche 73 bis 79 in Tabelle 14 auch, dass das Chlorid bei Natronlaugezusatz bei niedrigeren Potentialen reagierte. Dass sich mit zunehmender Alkalität im Lösungsinnern weniger Hypochlorit aufbaut, wäre dann nach den im theoretischen Teil gemachten Ausführungen so zu erklären, dass sich hier nicht mehr eine genügend saure Diffusionsschicht ausbilden kann. Das Chlor würde dann statt mit dem Wasser mit dem Hydroxylion reagieren. Diese Reaktion verläuft aber ca.  $10^6$  mal schneller. Damit würde das Hypochlorit unmittelbar an der Anode entstehen und dort weiter reagieren, ohne sich im Innern der Lösung aufzubauen. Für diese Annahme spricht auch, dass man bei höherer Stromdichte mehr Natronlauge zusetzen musste um denselben Effekt zu erhalten (vergl. Tabelle 14, Versuche 73-79). Das Chlor setzt nämlich bei der Hydrolyse  $H^+$  - Ionen frei und die an der Elektrode gebildete Menge Chlor ist proportional zur Stromdichte.

Setzt man noch mehr Natronlauge zu, sinkt das Potential auf Werte, wo die Chloridoxydation aufhört und nur noch Sauerstoff entwickelt wird, eine Erscheinung, die auch von Foerster (4) beschrieben wurde. Die Uebergänge sind hier so kontinuierlich, dass nichts auf eine Aenderung des Oxydationsvorganges hindeutet. Die Erklärung mit der gesteigerten Geschwindigkeit der Chlorhydrolyse würde sich jedoch gut in das Gesamtbild einfügen.

#### 4.5. Der Einfluss der variierten Grössen

##### 4.5.1. Stromdichte

Die Chloratbildungsgeschwindigkeit ist durch die Stromdichte gegeben, was aus der Art der Versuchsdurchführung folgt. Die sich in der Lösung aufbauende Hypochloritkonzentration war in den Versuchen mit konzentrierten Chloridlösungen bei sonst gleichen Bedingungen meistens ungefähr proportional zur Stromdichte (Versuche 13, (7, 8, 9), (14, 15) und (16, 17, 18), (19, 20). Die Versuche 2, 11 und 12 passen nicht ganz in dieses Bild, die Zunahme ist hier kleiner. Bei den Versuchen mit ruhendem Elektrolyten (Tab. 14) kann man keine lineare Beziehung erwarten, da hier die steigende Gasentwicklung die Diffusionsverhältnisse an der Anode verändert.

##### 4.5.2. Chloridkonzentration

Der Einfluss der Chloridkonzentration auf die sich aufbauende Hypochloritkonzentration und die Chloratbildungsgeschwindigkeit ist in Figur 13 zu sehen, wo die Versuche aus Tabelle 14, die bei pH 9 mit der kleinen Zelle gemacht wurden, dargestellt sind. Man sieht, dass die Hypochloritkonzentration bei kleinen Chloridkonzentrationen stark abnimmt, während sich die Chloratbildungsgeschwindigkeit nur schwach vermindert. Das Profil der Hypochloritkurve entspricht ungefähr demjenigen, das Selvig (9) für das saure Gebiet fand. Bei den Versuchen mit dem strömenden Elektrolyten wurden nur die Extremfälle untersucht, die sich in das Bild von Figur 13 einfügen.

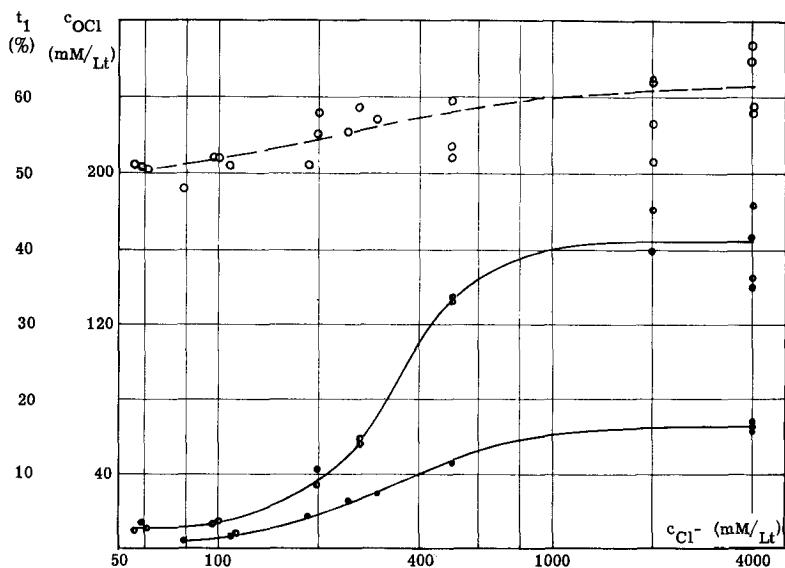
##### 4.5.3. pH

Der pH-Wert hat einen erstaunlich kleinen Einfluss auf die sich einstellenden stationären Zustände im Gebiete zwischen pH 2 und 10,5. Bei der Elektrolyse von konzentrierten Chloridlösungen kann man allerdings nicht sauer arbeiten, da sonst gasförmiges Chlor entweicht. Bei den Versuchen 4, 2 und 3 aus Tabelle 11 (4-m NaCl) betragen die stationären Konzentrationen 56, 64 resp. 88 mM/Lt, d.h. sie stiegen nach dem sauren Gebiet zu an. Auffällig war, dass zur Erreichung des stationären Zustandes bei pH 6 eine ca. doppelt so lange Zeit gebraucht wurde, so dass man sich fragen kann, ob die Erhöhung etwa nur auf einem Effekt des Graphits beruhte. Daher und vor allem auch wegen der Unterdrückung der chemischen Chloratbildung wurden alle Versuche bei pH 9 durchgeführt. Bei den Versuchen mit verdünnten

Chloridlösungen waren Unterschiede in der Hypochloritkonzentration bei verschiedenem pH noch weniger ausgeprägt.

#### 4.5.3. Strömungsgeschwindigkeit

Je schneller geströmt wurde, umso weniger Hypochlorit baute sich auf. Weitere Angaben darüber sollen im nächsten Abschnitt gemacht werden.



**Fig. 13:** Hypochloritkonzentration und Chloratbildungsgeschwindigkeit im stationären Zustand als Fkt. der Chloridkonzentration

- $t_1$
- ◐  $c_{OCl}$  ( $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ )
- $c_{OCl}$  ( $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ )

#### 4.6. Vergleich von berechneten und gemessenen Chloratbildungsgeschwindigkeiten

##### 4.6.1. Art des Vergleichs

In Tabellen 15 und 16 werden berechnete und experimentelle Chloratbildungsgeschwindigkeiten verglichen. Im einen Fall wurde angenommen, die Geschwindigkeit der Chloratbildung sei durch die Diffusion des Hypochlorits zur Anode bestimmt, im andern Fall durch die Geschwindigkeit der Chlorhydrolyse in der Diffusionsschicht. Die Chloratbildungsgeschwindigkeiten in den Tabellen 15 und 16 sind in Teilchenstromdichten des Hypochlorits ausgedrückt. Man nahm in erster Näherung an, dass über die Länge der Elektrode eine konstante Diffusionsschichtdicke bestehe, die durch die Strömungsgeschwindigkeit gegeben sei. Die Diffusionsschichtdicken waren in allen durchgeführten Versuchen kleiner als die nach der Gleichung (2.3.5.) aus der Gasentwicklung berechneten. Es wurde mit Nernst'schen Diffusionsschichten gerechnet. Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht wurde aus den Ferricyanidgrenzstrommessungen bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit nach (2.3.4.) berechnet. Da es sich bei den so durchgeführten Berechnungen der Chloratbildungsgeschwindigkeit nur um Abschätzungen handelt, wurden die verschiedenen Viskositäten der Lösungen nicht berücksichtigt. Der Diffusionskoeffizient von Hypochlorit oder unterchloriger Säure wurde, da keine Angaben bekannt sind, zu  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  angenommen, was grössenordnungsmässig richtig ist. Für die Geschwindigkeitskonstante der Chlorhydrolyse wurde für Versuche bei  $0^\circ \leq T < 4,5^\circ$  der Wert  $1,7 \text{ sec}^{-1}$ , für Versuche bei  $5^\circ < T \leq 7^\circ$  der Wert  $3,6 \text{ sec}^{-1}$  eingesetzt, der aus Fig. 1 für  $7^\circ \text{ C}$  interpoliert wurde.

Man ging von der Annahme aus, dass nur unterchlorige Säure oder Hypochloritionen zur Anode diffundieren, weshalb im sauren Gebiet aus der Konzentration des Gesamtchlors die Konzentration der unterchlorigen Säure berechnet wurde. Für die Hydrolysegleichgewichtskonstante wurde dabei der Wert  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}^2/\text{Lt}^2$  eingesetzt. Die mathematischen Beziehungen der in Tabellen 15 und 16 vorkommenden Grössen sind unten angegeben.

$$j_e = 3 \cdot v_{\text{ClO}_3} = 3 \frac{d(\text{ClO}_3^-)}{dt} \cdot \frac{V}{A} \left( \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right) \quad (2.5.28.)$$

$$c_o = \frac{K \cdot c_{\text{st}}}{(\text{Cl}^-)(\text{H}^+) + K} \left( \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \right) \quad (4.6.1.)$$

$$j_d = -D_c \cdot \frac{c_o}{\delta} \left( \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right) \quad (2.5.26.)$$

$$j_h = j_d + \frac{i t_1}{2 F} \left( \frac{1}{a \delta} - 1 \right) - \frac{i t_1}{2 F a \delta} \cdot e^{-a \delta} \left( \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right) \quad (2.5.27.)$$

**Tabelle 15:** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Chloratbildungsgeschwindigkeiten (konz. Chloridlösungen).

Nr.	$j_e$ ·10 <sup>9</sup>	$c_o$ ·10 <sup>6</sup>	$\delta$ ·10 <sup>3</sup>	$j_d$ ·10 <sup>9</sup>	$j_h$ ·10 <sup>9</sup>	$j_e/j_d$	$j_e/j_h$
1	8,82	7,8	13,8	5,7	13,0	1,6	0,7
2	14,94	64	13,8	46,4	57,8	0,32	0,26
3	11,79	88	13,8	63,8	73,4	0,18	0,16
4	14,91	56	13,8	40,6	53,3	0,37	0,28
5	17,34	58	13,8	42,0	56,3	0,41	0,31
6	17,34	57	13,8	41,3	55,6	0,42	0,31
7	17,10	44	13,8	53,0	68,1	0,32	0,25
8	13,86	42	8,3	50,6	61,7	0,27	0,22
9	11,91	42	8,3	50,6	60,0	0,23	0,20
10	14,22	40	8,3	48,2	59,6	0,29	0,24
11	58,80	115	8,3	139	186	0,42	0,32
12	31,5	59	8,3	71,1	96,3	0,44	0,33
13	6,48	18	8,3	21,7	26,9	0,30	0,24
14	25,23	~75	8,3	90,4	110,2	0,28	0,23
15	23,79	~75	8,3	90,4	109,4	0,26	0,22
16	15,60	34(30)	4,3	79,0	89,1	0,20	0,18
17	12,15	32	4,3	74,4	82,3	0,16	0,15
18	11,52	30	4,3	69,8	77,3	0,17	0,15
19	25,68	55	4,3	128	145	0,20	0,18
20	28,68	56	4,3	130	149	0,22	0,19
21	42,60	86	4,3	200	228	0,21	0,19
22	14,34	16	1,1	145	149	0,10	0,10
23	12,90	12	1,1	109	113	0,12	0,12
24	12,47	13	1,1	118	121	0,10	0,10
25	18,60	15,5	1,1	141	143	0,13	0,13

**Tabelle 16:** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Chloratbildungsgeschwindigkeiten (verdünnte Chloridlösungen).

Nr.	$j_e$ . $10^9$	$c_o$ . $10^6$	$\delta$ . $10^3$	$j_d$ . $10^9$	$j_h$ . $10^9$	$j_e/j_d$	$j_e/j_h$
26	2,79	1,95	13,8	1,41	3,70	2,0	0,8
27	2,16	0,47	13,8	0,34	2,12	6,4	1,0
28	10,68	4,5	13,8	3,26	12,08	3,3	0,9
29	12,90	6,4	13,8	4,64	15,24	2,8	0,8
30	16,23	14	13,8	10,1	23,5	1,6	0,7
31	9,96	0,42	13,8	0,36	9,05	3,3	1,1
32	5,16	0,14	13,8	1,01	4,29	5,1	1,2
33	6,21	1,0	13,8	0,72	6,00	8,6	1,0
34	8,82	1,6	13,8	1,16	8,41	7,6	1,0
35	8,61	1,2	13,8	0,87	7,87	9,9	1,1
36	21,33	3,0	13,8	2,17	20,09	9,8	1,0
37	10,17	1,3	4,6	2,82	9,68	3,6	1,1
38	5,13	0,3	4,6	0,65	4,02	7,9	1,3
39	8,52	1,0	4,6	2,17	7,24	3,9	1,1
40	8,10	0,22	4,6	0,48	5,82	16,9	1,4
41	6,03	0,08	1,1	0,73	1,62	8,3	3,7
42	5,31	0,05	1,1	0,45	1,23	11,8	4,3
43	7,05	0,25	1,1	2,25	3,25	3,1	2,2
44	18,18	0,70	1,2	5,84	10,60	3,1	1,7

#### 4.6.2. Der Diffusionsmechanismus

Bei Betrachtung von Tab. 15 und Tab. 16 fällt auf, dass das Verhältnis zwischen den experimentellen und den diffusionsbedingten Chloratbildungsgeschwindigkeiten zwischen den Extremwerten 16,9 und 0,10 variiert. Dieser Faktor 100 schliesst aus, dass in allen Fällen die Geschwindigkeit der Chloratbildung durch die Diffusion des Hypochlorits bedingt ist.

Betrachten wir zuerst die verdünnten Chloridlösungen (Tab. 16). Die Schwankungen im Verhältnis von  $j_e$  zu  $j_d$  sind hier gross und zufällig. Die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorates ist überall zu gross, i. a. um einen Faktor 3 bis 10. Ein Diffusionsmechanismus ist hier sehr unwahrscheinlich.

Bei den konzentrierten Chloridlösungen sind die Schwankungen im Verhältnis von  $j_e$  zu  $j_d$  kleiner (mit Ausnahme von Vers. 1). Das Verhältnis  $j_e/j_d$  sinkt mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit von ca. 0,3 bis 0,4 auf etwa 0,1. In Anbetracht der Unsicherheit im Diffusionskoeffizienten wäre ein Verhältnis von 0,4 noch zu erklären. Es fällt jedoch auf, dass dieses systematisch sinkt, wenn schneller geströmt wird. Es stellte sich deshalb die Frage, ob es sich dabei eventuell um einen rein hydrodynamischen Effekt handeln könnte, oder ob der Diffusionsmechanismus, wie er von (7) und (8) angenommen wurde auch hier nicht zutreffe. Zur Beantwortung dieser Frage wurden von den bei pH 9 durchgeführten Versuchen in Tab. 15 aus den  $j_e$  Werten die Nusselt Zahlen berechnet, nach der Beziehung

$$\text{Nu} = \frac{j_e L}{c_0 D} \quad (4.6.2.)$$

Aus den so erhaltenen Nusseltzahlen der Einzelversuche wurde für jede Strömungsgeschwindigkeit eine mittlere Nusseltzahl berechnet, und diese mit Angabe des Streubereichs der Einzelmessungen in Fig. 14 gegen die Reynoldszahl aufgetragen. Zur Bildung der Reynoldszahl wurden verwendet:  $u$ , die Strömungsgeschwindigkeit (cm/sec),  $L$  die Länge der Elektrode (cm), und  $\nu$  die kinematische Viskosität einer 4-molaren Natriumchloridlösung bei 7° C. Aus Angaben in (88) und (85) wurde dafür der Wert  $\nu = \frac{2,36}{1,15} = 2,06 \text{ cm}^2/\text{sec}$ . interpoliert.

In Fig. 14 sind durch die gestrichelte Linie die aus den Ferricyanidgrenzströmen berechneten Nusseltzahlen (Fig. 10) für dieselbe Elektrodenfläche angegeben, ferner die Zahl der zur Berechnung der Mittelwerte der Hypochloritnusseltzahlen gemachten Versuche. Man sieht aus Fig. 15, dass die aus den Chloratversuchen berechneten Nusseltzahlen im Vergleich zu den Ferricyanidversuchen zu flach verlaufen. Dies kommt noch deutlicher in nachstehender Tabelle zum Ausdruck, die die

Verhältnisse der beiden Nusseltzahlen bei verschiedener Reynoldszahl zeigt.

Tabelle 17:

Re. $10^{-3}$	12,6	28,1	44,6	153
$\frac{Nu_{Fe^{3+}}}{Nu_{ClO_3^-}}$	1,55	1,78	2,24	3,67

Auf Grund der aufgeführten Versuchsergebnisse muss deshalb die Theorie, dass die Geschwindigkeit der anodischen Chloratbildung nur durch die Diffusion des Hypochlorits zur Anode bestimmt werde (7, 8) auch im Falle der Elektrolyse von konzentrierten Chloridlösungen in Frage gestellt werden.

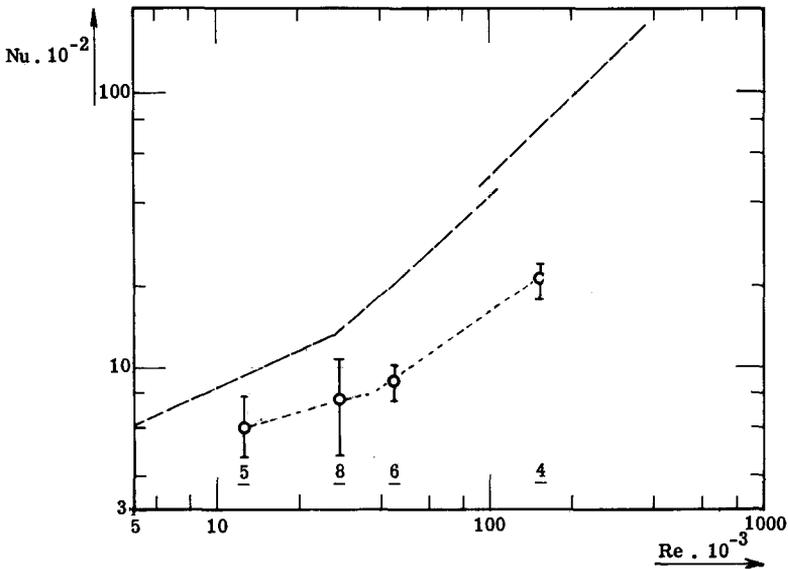


Fig. 14:

Mittlere Nusselt-Zahlen als Fkt. der Reynolds-Zahl  
Langzeitversuche,  $c_{NaCl} = 4 \text{ M/Lt}$ ,  $\text{pH} = 8 - 10$

- 5 Zahl der Versuche
- Messungen mit Ferricyanid (bei gleicher Elektrodenfläche)

#### 4.6.3. Die Hydrolyse des Chlors in der Diffusionsschicht

Für die verdünnten Chloridlösungen gibt die Beschreibung der Chloratbildungsgeschwindigkeit mittels  $j_h$  eine vernünftige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, solange die Strömungsgeschwindigkeit nicht so gross ist, dass die Hydrolyse des Chlors in der Diffusionsschicht nicht mehr vollständig ablaufen kann. Bei einem  $k$  von  $3,6 \text{ sec}^{-1}$  würde die Distanz von der Anode, wo 99 % des Chlors hydrolysiert sind nach der von Beck (8) angegebenen Lösung von Gleichung [2.4.5.]  $X = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  betragen. Dies bedeutet, dass bei den Versuchen 41 - 44 ( $\delta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ ) die Hydrolyse sich nicht in einem Gebiet abspielt, in dem die Konvektion im wesentlichen zu vernachlässigen ist. Eine der Annahmen bei der Ableitung von Gleichung [2.5.27] ist somit nicht mehr erfüllt. Man müsste hier das Problem eventuell allgemeiner, unter Berücksichtigung der Konvektion zu berechnen suchen.

Bei den konzentrierten Chloridlösungen liegt der Fall anders als bei den verdünnten, da infolge der Gleichgewichtsbedingungen das Chlor nicht in der Diffusionsschicht hydrolysiert (vergl. theor. Teil). Die  $j_h$ -Werte liegen denn auch nahe den  $j_d$ -Werten und gehen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in diese über. Es gilt hier deshalb das im vorhergehenden Abschnitt über den Diffusionsmechanismus gesagte.

## 5. Stromspannungskurven

### 5. 1. Versuchsausführung

In der Strömungsapparatur wurden unter verschiedenen Bedingungen Stromspannungskurven der Oxydation von Hypochlorit und unterchloriger Säure aufgenommen. Die Elektrodenfläche betrug  $25 \text{ cm}^2$  (mittlere Elektrode), in wenigen Fällen  $100 \text{ cm}^2$  (ganze Elektrode). Die Temperatur betrug bei allen Versuchen  $7 \pm 0,5^\circ \text{ C}$ . Durch Variation der Klemmenspannung mit Hilfe eines Präzisionspotentiometers an der Stromquelle gab man ein Anodenpotential vor, das mit einem hochohmigen Millivoltmeter gemessen wurde. Der dazugehörige Strom wurde, sobald er konstant war, am Ampèremeter abgelesen. In einzelnen wenigen Fällen wurde mit einem Potentiostaten gearbeitet.

Hypochloritlösungen verschiedener Konzentration wurden durch Einleiten von Chlor hergestellt. Bei den 4-molaren Chloridlösungen ging man von kleinen Chloridkonzentrationen aus, wonach sukzessive mehr eingeleitet wurde. Bei kleinen Chloridkonzentrationen ging man so vor, dass man Chlor in Wasser einleitete, wobei sich eine äquivalente Menge Chlorid bildete. Dann wurde die Lösung mit einer Chloridlösung gleicher Konzentration schrittweise verdünnt. Jeweils vor und nach der Aufnahme einer Stromspannungskurve wurde die Lösung titriert.

### 5. 2. Einfluss der Hypochloritkonzentration

Fig. 15 und Fig. 16 zeigen anodische Stromspannungskurven bei verschiedener Hypochloritkonzentration, aufgenommen in 4-molarer resp. 0,133-molarer Natriumchloridlösung mit Zusatz von 0,1 % Kaliumbichromat ( $A = 25 \text{ cm}^2$ ). In beiden Fällen ist ein, wenn auch nicht sehr flaches, Grenzstromplateau vorhanden. Das Plateau ist ausgeprägter in Fig. 16 als in Fig. 15, da das Chloridion in konzentrierter Lösung früher oxydiert wird. Es fällt auf, dass mit zunehmender Hypochloritkonzentration das Plateau vor allem in Fig. 15 sich verkürzt und steiler ansteigt. Dieser Effekt verstärkte sich noch bei Versuchen mit einer Elektrodenfläche von  $100 \text{ cm}^2$ , wo im extremen Fall das Plateau fast ganz verschwinden konnte.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzströme vom Hypochlorit ist in Fig. 17 dargestellt. Als Grenzstrom wurde der jeweilige Wert des Stromes bei einem Potential von 1250 mV g. ges. Kalomel genommen. Man erkennt die lineare Abhängigkeit dieser Ströme von der Hypochloritkonzentration. Der Unterschied in der Steigung zwischen den Punkten, die in konzentrierter Chloridlösung und denjenigen, die in verdünnter Chloridlösung gemessen wurden, ist wahrscheinlich auf die verschiedenen Viskositäten der beiden Lösungen zurückzuführen.

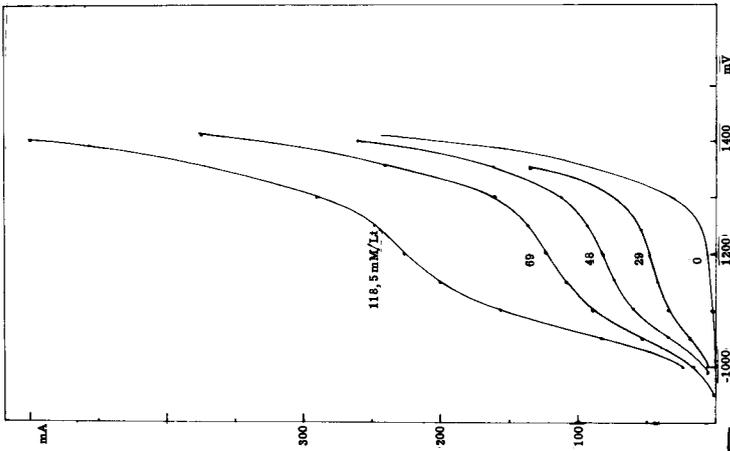


Fig. 15: Anodische Stromspannungskurven bei verschiedener Hypochloritkonzentration

$C_{\text{NaCl}} = 4 \text{ M/Lt}$ ,  $\text{pH} = 8,4$ ,  $\text{Re} = 7040$

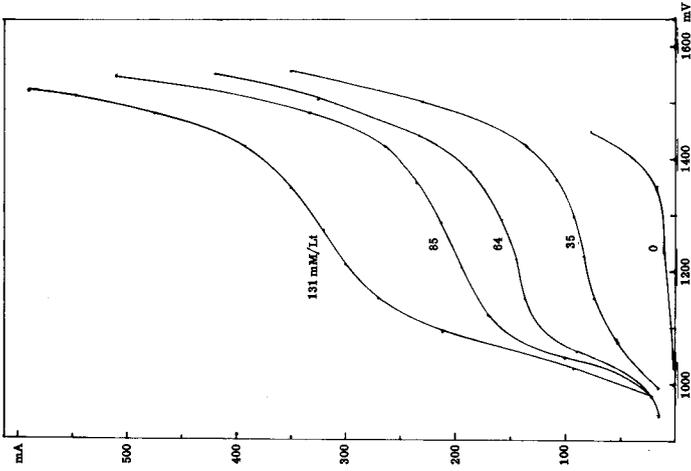
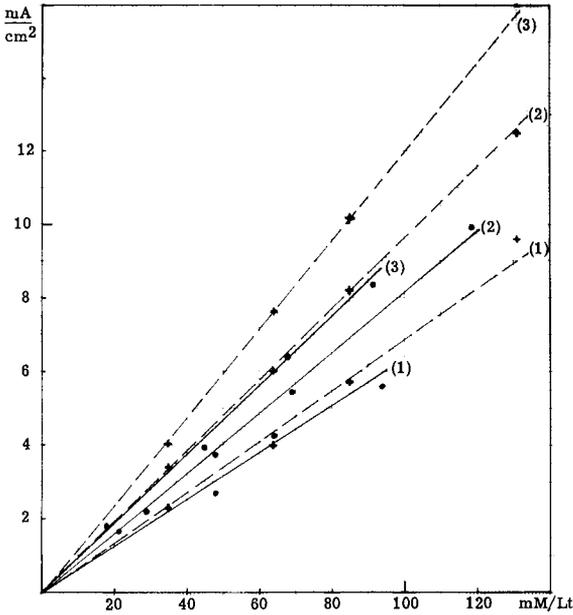


Fig. 16: Anodische Stromspannungskurven bei verschiedener Hypochloritkonzentration

$C_{\text{NaCl}} = 0,133 \text{ M/Lt}$ ,  $\text{pH} = 8,4$ ,  $\text{Re} = 7040$



**Fig. 17:** Grenzstromdichte als Fkt. der Hypochloritkonz. bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

pH = 8,4      d = 9 mm

(1) Re = 3160

(2) Re = 7040

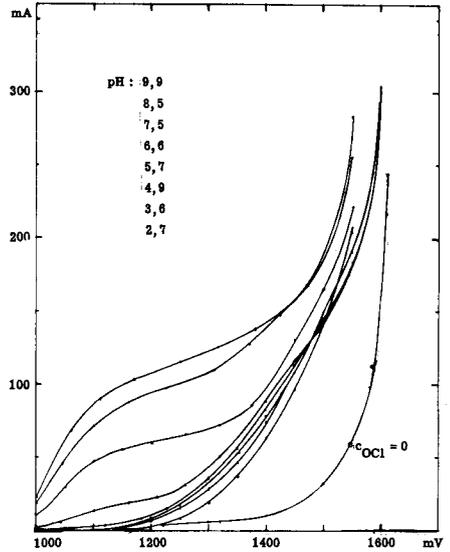
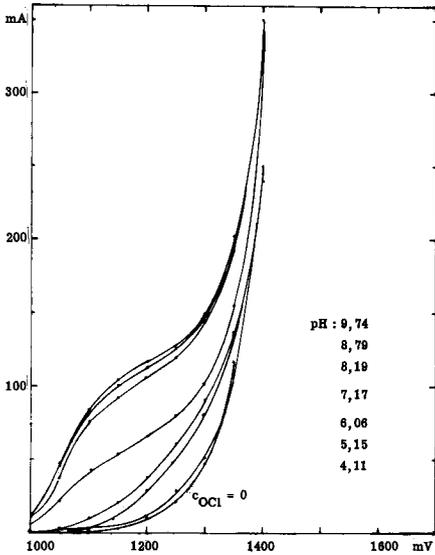
(3) Re = 11200,    (3) Re = 10500

. NaCl = 4 M/Lt

+ NaCl = 0,13 M/Lt

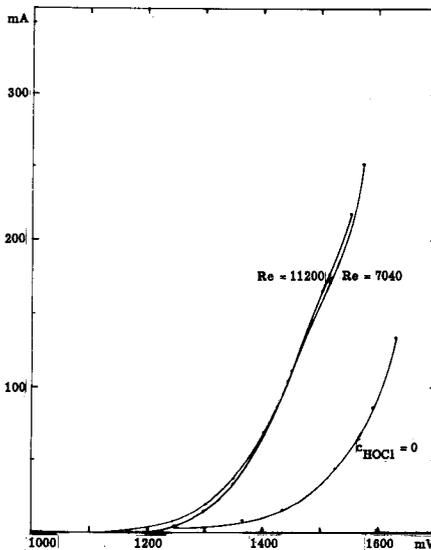
### 5.3. Einfluss des pH-Wertes

Durch Einleiten von Chlor in Lösungen von 4-molarem Natriumchlorid (plus 0,1 % Kaliumbichromat), resp. von 0,1 % Kaliumbichromat, wurden diese sauer. Im zweiten Fall wurde noch zusätzlich Salzsäure zugegeben. Bei dem so eingestellten pH-Wert nahm man eine Stromspannungskurve auf. Darauf fügte man Natronlauge zu, bis ein gewünschtes höheres pH erreicht wurde, nahm hier die Kurve auf, usw. Während einer solchen Versuchsreihe blieb die Konzentration an aktivem Chlor innerhalb  $\pm 1$  mMol konstant. Die erhaltenen Kurven sind in Fig. 18 und 19 dargestellt.



**Fig. 18:** Stromspannungskurven von Hypochlorit bei versch. pH  
 $\text{NaCl} = 4 \text{ M/Lt}$ ,  $c_{\text{OCl}} = 55 \text{ mM/Lt}$ ,  
 $\text{Re} = 7040$

**Fig. 19:** Stromspannungskurven von Hypochlorit bei versch. pH  
 $\text{NaCl} = 122 \pm 3 \text{ mM/Lt}$ ,  
 $c_{\text{OCl}} = 44 \pm 1 \text{ mM/Lt}$ ,  $\text{Re} = 7040$



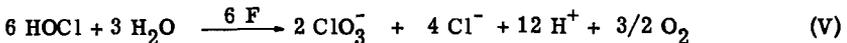
**Fig. 20:** Stromspannungskurve von reiner unterchloriger Säure in 1-m  $\text{NaClO}_4$   
 $c_{\text{HOCl}} = 44 \text{ mM/Lt}$ .  $\text{pH} = 4,2 - 4,5$

Während man im alkalischen Gebiet eine Grenzstromstufe erhält, wird diese im neutralen Gebiet kleiner und verschwindet für  $\text{pH} < 6$ . Dieses merkwürdige Verhalten könnte eventuell damit erklärt werden, dass im einen Fall das Hypochlorit- ion, im andern Fall die unterchlorige Säure an der Elektrode reagiert. Der  $\text{pK}$ - Wert der letzteren beträgt bei  $7^{\circ}\text{C}$  ca. 7,6. Diese Annahme würde allerdings bedeuten, dass in der Diffusionsschicht dasselbe  $\text{pH}$  wie in der Lösung herrsche. Um einen zusätzlichen Anhaltspunkt zu haben, wurde eine Stromspannungskurve von chloridfreier unterchloriger Säure ( $C_{\text{HOCl}} = 44 \text{ mM/Lt}$ ) in 1-molarer Natriumperchloratlösung aufgenommen. Zur Herstellung der unterchlorigen Säure leitete man Chlor in eine Suspension von Quecksilberoxyd ein und destillierte die gebildete unterchlorige Säure nach Abfiltration des entstandenen Quecksilberchlorids unter Vakuum. Fig. 20 deckt sich ziemlich gut mit Fig. 19, den Stromspannungskurven in sauren verdünnten Chloridlösungen.

#### 5.4. Einfluss der Chloridkonzentration

Während bei einer Chloridkonzentration von 4 Mol/Lt die Chloridoxydation bei einem Potential von ca. 1300 mV beginnt, erfolgt sie bei einer Chloridkonzentration von 0,13 Mol/Lt erst bei ca. 1400 bis 1450 mV. Genaue Werte können nicht angegeben werden, da die Chloridrestströme ziemlich schlecht reproduzierbar waren. Die Nernst'sche Gleichung würde eine Differenz von 82 mV verlangen.

Im allgemeinen haben die Stromspannungskurven jedoch in konzentrierten und in verdünnten Chloridlösungen dasselbe Aussehen. Einzig das Potential für die Reaktion im sauren Gebiet (wahrscheinlich unterchlorige Säure) scheint in der verdünnten Chloridlösung höher als in der konzentrierten zu liegen (vergl. Fig. 18 und Fig. 19). Dies ist umso erstaunlicher, als nach der Gleichung



und

$$E = E_0 + \frac{RT}{6F} \log. \frac{(\text{ClO}_3^-)^2 (\text{Cl}^-)^4 (\text{H}^+)^{12} \text{PO}_2^{3/2}}{(\text{HOCl})^6} \quad (5.4.1.)$$

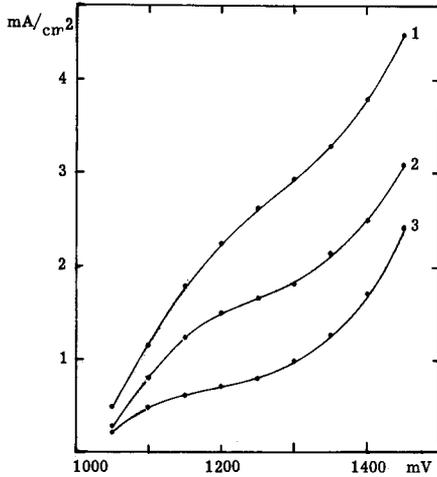
ein umgekehrter Effekt erwartet werden müsste. Es scheint deshalb, dass der eigentliche Elektrodenvorgang nicht mit der Bruttogleichung übereinstimmt.

Aus Fig. 18 und 19 sieht man aber auch, dass das Hypochlorit unabhängig von seiner Konzentration vor dem Chlorid an der Elektrode reagiert.

### 5.5. Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

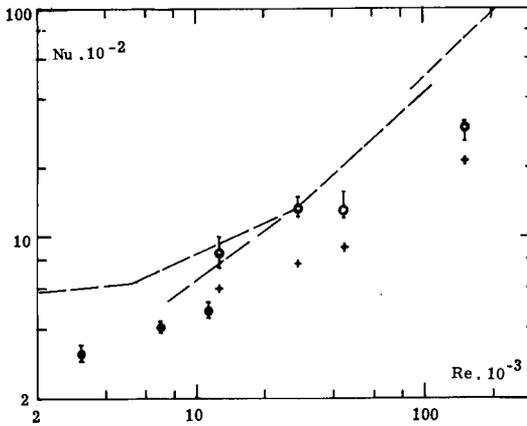
Fig. 21 zeigt, wie mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit das Grenzstromplateau zunehmend schmaler und steiler wird, ein gleicher Effekt, wie er auch mit zunehmender Hypochloritkonzentration eintritt. Der relativ flache Anstieg im Anfang der Kurven deutet auf eine hohe Aktivierungsüberspannung. Bei der Interpretation der Stromspannungskurven wird es fraglich, welcher Wert des Stromes dem Grenzstrom entspricht. In unsern Auswertungen wurde überall der Wert bei 1250 mV genommen.

Die Abhängigkeit des Hypochlorit-Grenzstromes von der Reynoldszahl zeigt Fig. 22. Die eingezeichneten Werte stellen Mittelwerte aus Messungen bei verschiedenen Konzentrationen dar (pH 8,4 - 9,2). Als charakteristische Länge der Nusselt-Zahl ( $Nu = \frac{i_g \cdot L}{F \cdot c_0 \cdot D_c}$ ) wurde die Elektrodenlänge, für  $D_c$  der Wert  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$  genommen. Zum Vergleich sind in Fig. 22 noch die Ferrigrenzströme und die mittleren Nusseltzahlen der Langzeitversuche angegeben. Zwei Tatsachen fallen auf: Zwischen den Versuchen die mit einer Elektrodenfläche von  $25 \text{cm}^2$  und denjenigen die mit einer Elektrodenfläche von  $100 \text{cm}^2$  gemacht wurden erfolgt ein Sprung. Die Streuung der Versuche mit der grösseren Elektrodenfläche ist grösser. Der Verlauf der Nusseltzahlen lässt vermuten, dass es sich bei den gemessenen Grenzströmen nicht um einfache Diffusionsgrenzströme handelt, sondern dass sie komplexer Natur sind.



**Fig. 21:** Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Form der Stromspannungskurven.

- 1  $c_{O} = 19,5 \text{ mM/Lt}$   $Re = 153 \cdot 10^3$
- 2  $c_{O} = 25 \text{ mM/Lt}$   $Re = 44,6 \cdot 10^3$
- 3  $c_{O} = 19,5 \text{ mM/Lt}$   $Re = 12,6 \cdot 10^3$



**Fig. 22:** Abhängigkeit der Hypochloritgrenzströme von der Reynoldszahl

- $Cl^- = 4 \text{ Mol/Lt}$ ,  $pH = 9 \pm 0,6$
- $A = 100 \text{ cm}^2$
- $A = 25 \text{ cm}^2$
- + = Langzeitversuche (vergl. Fig. 15)
- = Ferricyanid (vergl. Fig. 11)

## 6. Diskussion der Versuchsergebnisse

### 6.1. Die Abhängigkeit des Oxydationsverlustes von der Hypochloritkonzentration

Hammar und Wranglén (7) massen die Sauerstoffentwicklung an der Anode in Abhängigkeit von der Hypochloritkonzentration. Die Oxydationsverluste durch Sauerstoffentwicklung waren proportional zur Hypochloritkonzentration im Innern der Lösung. In Fig. 23 sind amperostatische Versuche aus Tab. 11 in differentieller Form dargestellt, in denen der stationäre Zustand von "oben" oder von "unten" erreicht wurde. Jeweils zwischen zwei Analysenproben wurde die Zunahme des Chlorates bestimmt und diese gegen den Mittelwert der Hypochloritkonzentration zwischen den zwei Proben aufgetragen. Da es sich um kleine Differenzen handelte, ist die Streuung der Punkte recht gross. Die Berechnung der Stromausbeute  $t_2$  bezieht sich auf die Reaktion (F), d. h. die Oxydation des Hypochlorits zum Chlorat:

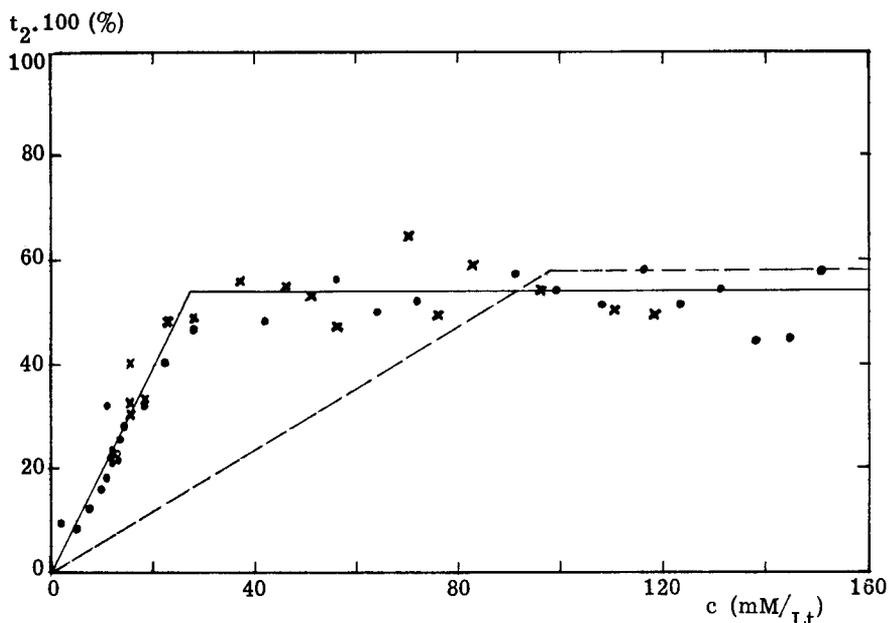
$$i \cdot t_2 = v_{\text{ClO}_3} \cdot 3 \cdot F \quad (6.1.1)$$

Man erkennt in Fig. 23 ein Gebiet, in dem die Chloratbildungsgeschwindigkeit linear mit der Hypochloritkonzentration ansteigt, wobei die Steigung der Geraden von der Dicke der Diffusionsschicht abhängt. Daneben existiert aber ein Gebiet, in dem die nach (6.1.1) berechnete Stromausbeute unabhängig von der Hypochloritkonzentration zwischen 54 und 58 % liegt.

Während man im ersten Fall am Hypochloritgrenzstrom ist, wobei es sich aber kaum um einen einfachen Diffusionsgrenzstrom handeln dürfte, so erreicht man bei hohen Stofftransportgeschwindigkeiten, d. h. hohen Hypochloritkonzentrationen und hohen Strömungsgeschwindigkeiten, das Gebiet des Grenzstromes nicht mehr, da vermutlich die Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend wird<sup>1)</sup>. Da Hammar und Wranglén (7) nicht mit externer Rührung arbeiteten, erreichten sie dieses zweite Gebiet nicht.

---

1) Man könnte das Verschwinden der Konzentrationsabhängigkeit der Chloratbildungsgeschwindigkeit auch mit der Pufferwirkung des Hypochlorits erklären: Bei hoher Pufferkonzentration ist die Diffusionsschicht nicht mehr sauer, und es wird vermehrt Sauerstoff entwickelt. Dadurch steigt die Chloratbildungsgeschwindigkeit nicht über einen bestimmten Grenzwert.



**Fig. 23:** Abhängigkeit des Oxydationsverlustes von der Hypochloritkonzentration.

$\text{Cl}^- = 4\text{-m}$ ,  $\text{pH} = 9$

• Versuche 23 und 24 (Tab. 11)

x Versuch 25

--- Versuche 5 und 6

}  $u = 158$  cm/sec  
 $u = 13$  cm/sec

### 6.2. Vergleich der stationären Versuche mit den Stromspannungskurven

Vergleichen wir die in Fig. 22 dargestellten Nusseltzahlen der in 4-molaren Natriumchloridlösungen bei pH 9 durchgeführten stationären Versuche mit den Stromspannungskurven, zeigt sich, dass die Punkte etwa denselben Gang haben. Dabei liegen die aus den Stromspannungskurven berechneten Nusseltzahlen bei gleicher Elektrodenfläche jedoch höher und zwar um 44 bis 69 % der stationären Werte. Man kann sich fragen, ob es sich dabei um eine systematische Differenz oder angesichts der Streubreite um eine Summation von Fehlerquellen handelt. Bei den stationären Versuchen würde sich ein Angriff des Graphits oder ein Verlust an Hypochlorit oder Chlorat negativ auswirken, während bei den Stromspannungskurven ev. mitgemessene Chloridrestströme zu grosse Werte liefern müssten. Angesichts der Zahl der Versuche und der Grösse der Unterschiede scheint jedoch

eine systematische Differenz wahrscheinlicher. Es erhebt sich hier noch eine weitere Frage. Im theoretischen Teil (Abschnitt 2.5.) wurde ausgeführt, dass die Diffusionsschicht, da an der Elektrode  $H^+$ -Ionen erzeugt werden, sauer sei. Dies würde nun aber der in Abschnitt 5.3. gegebenen Interpretation der Stromspannungskurven widersprechen, wo gesagt wurde, dass eventuell im einen Fall das Hypochlorit, im andern Fall die unterchlorige Säure an der Elektrode reagiere. Denn auch hier müssten ja nach der Bruttogleichung (F) oder (V) an der Elektrode  $H^+$ -Ionen entstehen. Zur Erklärung des Widerspruchs wären zwei Möglichkeiten denkbar, entweder die Elektrodenreaktion verläuft nicht nach Gl. (F) und (V), oder die an der Elektrode entstehenden  $H^+$ -Ionen werden irgendwie sofort verbraucht. Die erste Annahme würde gestützt durch das in Abschnitt 5.4. gesagte über die Verschiebung des Oxydationspotentials der unterchlorigen Säure mit der Chloridkonzentration. Da aber bei der Oxydation von Hypochlorit, wie in Abschnitt (6.1) dargestellt, Chlorat und Sauerstoff entstehen, müssen aus Bilanzgründen an oder in der Nähe der Anode auch Wasserstoffionen freigesetzt werden. Für den zweiten Fall könnte man sich vorstellen, dass die zur Elektrode diffundierenden Hypochloritionen teils an dieser oxydiert werden, teils mit den hier entstehenden Wasserstoffionen reagieren. Eine solche Rückreaktion der Dissoziation der unterchlorigen Säure wäre sehr schnell. Im Endeffekt würden dann die Wasserstoffionen in Form von unterchloriger Säure wegdiffundieren. Man hätte in der Diffusionsschicht eine Art Puffergebiet von Hypochlorit und unterchloriger Säure, wobei an der Elektrode das erstere reagieren würde. Auf die diesbezüglichen Verhältnisse bei den stationären Versuchen wird weiter unten eingegangen.

Betrachten wir die Verhältnisse bei den verdünnten Chloridlösungen, so ergibt sich, dass trotz dem offenkundigen Unterschied, der in Bezug auf die stationäre Hypochloritkonzentration in den Langzeitversuchen zwischen verdünnten und konzentrierten Chloridlösungen bestand, die Stromspannungskurven dasselbe Aussehen haben. Die sich an der Elektrode abspielenden Vorgänge bleiben also vermutlich dieselben und das Hypochlorit reagiert in jedem Fall vor dem Chlorid. Die festgestellten Unterschiede der Langzeitversuche müssten deshalb nicht, wie es Foerster (4) tat, unmittelbar an der Elektrode, sondern vor der Elektrode gesucht werden. Dadurch wird die im theoretischen Teil dargestellte Theorie der Chlorhydrolyse indirekt unterstützt.

### 6.3. Schlussfolgerungen und Hypothesen

#### 6.3.1. Allgemeines

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen lässt sich über den Mechanismus der anodischen Chloratbildung folgendes aussagen. Es scheint sinnvoll, die Verhältnisse an der Anode aus dem Zusammenspiel von Stofftransportvorgängen, chemischer Kinetik und Gleichgewichtswerten in der Diffusionsschicht zu deuten, wie das zuerst von Ibl (52) vorgeschlagen wurde. Es ist auf diese Art möglich, die Verhältnisse bei der Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen näherungsweise quantitativ zu beschreiben. Bei der Elektrolyse von konzentrierten Chloridlösungen sind die Verhältnisse komplex und der in neuerer Zeit postulierte Diffusionsmechanismus (7), (8) muss in Frage gestellt werden.

#### 6.3.2. Zur Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen

Bei der Elektrolyse von Chloridlösungen entsteht, wie Foerster und Müller (89) nachwiesen, an der Anode zuerst Chlor. In verdünnten Chloridlösungen hydrolysiert nun dieses in der Diffusionsschicht, wobei unterchlorige Säure entsteht. Die durch die Hydrolyse entstehende Konzentration genügt zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles zur Elektrode, das eine nennenswerte Chloratbildungsgeschwindigkeit ermöglicht, ohne dass sich im Lösungsinnern zuerst Hypochlorit aufbauen muss. Es baut sich da nur soviel auf, bis das Maximum des Konzentrationsprofils in der Diffusionsschicht verschwindet, wobei ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Chloratbildungsgeschwindigkeit an der Elektrode ist dabei viel grösser als sie bei reiner Diffusion des Hypochlorits aus dem Lösungsinnern zu erwarten wäre. Die quantitative Abschätzung der Verhältnisse zeigt gute Uebereinstimmung mit dem Experiment, sofern die Diffusionsschicht nicht so klein ist, dass das Chlor in ihr nicht mehr vollständig hydrolysieren kann.

#### 6.3.3. Zur Elektrolyse von konzentrierten Chloridlösungen

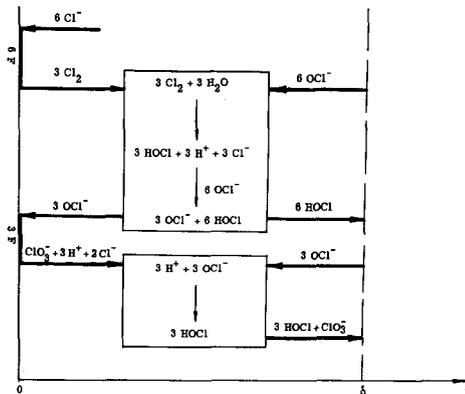
Das an der Anode entstehende Chlor kann auf Grund der gemachten Abschätzungen wegen der im Vergleich zu den verdünnten Chloridlösungen veränderten Gleichgewichtsbedingungen nicht in nennenswertem Ausmass in der Diffusionsschicht hydrolysieren. Es diffundiert also ins Innere der Lösung, eventuell in Form von Gasblasen. Hier findet die Hydrolyse statt. Das gebildete Hypochlorit diffundiert dann

zur Anode zurück. Es lässt sich so erklären, warum sich im einen Fall in der Lösung Hypochlorit aufbaut und im andern Fall nicht.

Ueber die Art der Rückdiffusion und der Reaktion an der Anode kann aber keine Aussage gemacht werden. Es sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Eine davon wäre, dass bei der Rückdiffusion des Hypochlorits oder der unterchlorigen Säure deren Konzentration über der Gleichgewichtskonzentration liegen würde. Da die Rückreaktion der Chlorhydrolyse aber wahrscheinlich schnell verläuft, kann man sich schlecht vorstellen, warum sich das Gleichgewicht nicht einstellen sollte. Man müsste für diese Art des Mechanismus eine lineare Abhängigkeit der Hypochloritteilchenstromdichte von der Diffusionsschichtdicke erhalten, mit dem Diffusionskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor. Diese Abhängigkeit ist aber nach den vorstehenden Experimenten zum Mindesten zweifelhaft. Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, dass bei gegebenen Stofftransportverhältnissen die Chloratbildungsgeschwindigkeit und damit die Hypochloritteilchenstromdichte proportional zur Hypochloritkonzentration im Lösungsinern ist. Eine solche Abhängigkeit allein bedeutet aber, wie aus der Polarographie bekannt ist, noch keinen reinen Diffusionsmechanismus, sondern man erhält sie auch, falls dem Elektrodevorgang noch eine chemische Reaktion vorgelagert ist.

In unserem Fall käme als Konkurrenzreaktion die Rückreaktion der Chlorhydrolyse in Frage. Dadurch würden, sobald aus dem Lösungsinern genügend Hypochloritionen zur Elektrode zurückdiffundieren, Wasserstoffionen verbraucht und es würde sich ein neues Gleichgewicht einstellen. Dieses wäre von demjenigen, das zu Anfang der Elektrolyse herrschte, und das den Aufbau des Hypochlorits im Lösungsinern bewirkte verschieden.

Man könnte sich die ablaufenden Reaktionen vielleicht nach folgendem Schema vorstellen:



Im Endeffekt würde das bedeuten, dass das Chlor und die Wasserstoffionen in Form von unterchloriger Säure von der Elektrode wegdiffundieren, wobei aus der Lösung Hypochloritionen zurückdiffundieren. Wenden wir das obige Schema auf die Stromspannungskurven an, so heisst das, dass der obere Teil wegzulassen wäre, da nur Hypochlorit an der Elektrode reagiert. Strommengenmässig würde man in den Langzeitversuchen pro 9 aus der Lösung diffundierenden Hypochloritionen drei Elektronen umsetzen, im Falle der Stromspannungskurve pro 6 aus der Lösung diffundierenden Hypochloritionen 3 Elektronen. Die Nusseltzahl ( $Nu = \frac{i \cdot L}{z \cdot F \cdot c_0 \cdot D}$ ) wäre im Falle der Stromspannungskurven also  $z_2/z_1 = \frac{3/6}{3/9} = 1,5$  mal so gross wie in den Langzeitversuchen. Experimentell wurde ein Faktor 1,44 bis 1,69 gefunden.

Zur besseren Abklärung der Verhältnisse bei der Elektrolyse von konzentrierten Chloridlösungen werden aber weitere Untersuchungen nötig sein.

## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die anodische Chloratbildung experimentell untersucht und deren Mechanismus anhand neuer Vorstellungen diskutiert.

Durch Kombination von bestehenden Analysemethoden wurde zunächst eine Vorschrift zur schnellen potentiometrischen Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat in derselben Lösung ausgearbeitet. Es wurde eine Strömungsapparatur mit angeströmter Plattenelektrode (Graphit) gebaut, die es gestattete, reproduzierbare hydrodynamische Verhältnisse bei konstanter Temperatur und automatisch reguliertem pH zu realisieren. Die Apparatur wurde durch Messung des Grenzstromes bei der Reduktion von Ferricyanid geeicht. Bei der Elektrolyse von Natriumchlorid bestimmte man das Verhältnis zwischen der sich aufbauenden Hypochloritkonzentration und der Chloratbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit, des pH und der Chloridkonzentration. Daneben wurden Stromspannungskurven der Oxydation von Hypochlorit und unterchloriger Säure unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen und die Resultate mit den Messungen der Chloratbildungsgeschwindigkeit verglichen. Zur Ergänzung führte man in einer Zelle mit ruhendem Elektrolyten Bilanzversuche durch, bei denen neben der Chloratbildungsgeschwindigkeit auch die Sauerstoffentwicklung gemessen wurde.

In den bisherigen Veröffentlichungen wurde der Stofftransport als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der anodischen Chloratbildung angesehen. Bei der Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen wurden jedoch Chloratbildungsgeschwindigkeiten gefunden, die um einen Faktor 10 grösser waren, als die für einen diffusionskontrollierten Vorgang berechneten. In der vorliegenden Arbeit wurde von der Hypothese ausgegangen, dass der Stofftransport mit dem Ablauf einer chemischen Reaktion (Chlorhydrolyse) in der Diffusionsschicht gekoppelt sei, wobei jedoch die Chlorhydrolyse unter bestimmten Bedingungen wegen der Einstellung des Gleichgewichtes zum Stillstand kommen kann. Unter Berücksichtigung dieser komplexen Situation wurden Berechnungen zur Abschätzung der Verhältnisse in der Diffusionsschicht bezüglich Wasserstoffionen- und Hypochloritkonzentration durchgeführt. Im Bereich der verdünnten Chloridlösungen macht es die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten der Chloratbildungsgeschwindigkeit sehr wahrscheinlich, dass in diesem Fall die Chlorhydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Versuche mit konzentrierten Kochsalzlösungen deuten darauf hin, dass hier eine Änderung im Mechanismus eintritt, wobei jedoch die Ergebnisse mit der Vorstellung einer Kontrolle

allein durch den Stofftransport kaum vereinbar sind.

Die erhaltenen Resultate stützen die Ibl'sche Hypothese (52) wonach zur Erklärung des Mechanismus der anodischen Chloratbildung das Zusammenspiel von Stofftransport, chemischer Kinetik und Gleichgewichtswerten betrachtet werden muss.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

A	Elektrodenfläche (cm <sup>2</sup> )
C	Gesamtkonzentration an Hypochlorit und unterchloriger Säure
C <sub>0</sub>	Konzentration an Hypochlorit und unterchloriger Säure im Elektrolyt (Mol/cm <sup>3</sup> )
C <sub>st</sub>	Gemessene Gesamtkonzentration an Chlor, Hypochlorit und unterchloriger Säure im stationären Zustand (mMol/Lt)
(Cl <sub>2</sub> )	Konzentration an freiem Chlor
D	Diffusionskoeffizient (cm <sup>2</sup> /sec)
D <sub>c</sub>	D von Hypochlorit und unterchloriger Säure (cm <sup>2</sup> /sec)
D <sub>cl</sub>	D von Chlor (cm <sup>2</sup> /sec)
D <sub>H</sub>	D von Wasserstoffionen (cm <sup>2</sup> /sec)
d	Abstand zwischen Anode und Gegenwand (mm)
E	Elektrodenpotential (mV gegen ges. Kalomelel.)
F	Faradaykonstante 1 F = 96500 Cb
(H)	Wasserstoffionenkonzentration
I	Stromstärke (A)
i	Stromdichte (A/cm <sup>2</sup> )
i <sub>g</sub>	Grenzstromdichte (A/cm <sup>2</sup> )
j	Teilchenstromdichte (Mol/cm <sup>2</sup> .sec)
K	Gleichgewichtskonstante der Chlorhydrolyse (Mol <sup>2</sup> /Lt <sup>2</sup> )
k	Geschwindigkeitskonstante der Chlorhydrolyse (sec <sup>-1</sup> )
k'	Geschwindigkeitskonst. der Rückreaktion der Chlorhydrolyse (Lt <sup>2</sup> /Mol <sup>2</sup> sec)
k <sub>L</sub>	Stoffübergangskoeffizient (Mol/cm)
L	Charakteristische Länge (cm)
Nu	Nusseltzahl $Nu = \frac{j \cdot L}{c_0 D} = \frac{i_g \cdot L}{z F c_0 D}$
P	Druck (atm)
Pr	Prandtlzahl Pr = Sc = $\nu/D$
R	Universelle Gaskonstante (cm <sup>3</sup> atm/Mol <sup>0</sup> )
Re	Reynoldszahl $Re = \frac{u \cdot L}{\nu}$
Sc	Schmidt'sche Zahl Sc = Pr = $\nu/D$
T	abs. Temperatur (°K)
t	Zeit (sec)
u	Strömungsgeschwindigkeit in der Zelle (cm/sec)
V	Elektrolytvolumen (cm <sup>3</sup> )

$V_g$	Gasentwicklungsgeschwindigkeit ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec}$ )
$v_{\text{ClO}_3}$	Chloratbildungsgeschwindigkeit ( $\text{Mol}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ )
$x$	Koordinate senkrecht zur Elektrode
$z$	Anzahl Faraday pro Grammäquivalent
$\delta$	Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht (cm)
$\nu$	Kinematische Viskosität ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
$t_1$	Stromanteil der Reaktion $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ am Gesamtstrom, entspricht im stationären Zustand der Stromausbeute an Chlorat bezügl. der Reaktion $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^{5+}$ wobei $6F = 100\%$
	$t_1 = 1 - t_2$ stat. Zustand : $100 \cdot t_1 = \tau_{\text{ClO}_3}$
$t_2$	Stromanteil der Verlustreaktion berechnet aus der Sauerstoffentwicklung, entspricht der Stromausbeute der elektrochemischen Oxydation von Hypochlorit zu Chlorat, sofern nicht zusätzlich Sauerstoff entwickelt wird.
	$t_2 = 1 - t_1 = \frac{4F}{i} \frac{p V_g}{RT} = \frac{v_{\text{ClO}_3} \cdot 3F}{i}$
$\tau_A$	Gesamte anodische Stromausbeute im stat. Zustand $\tau_A = \tau_{\text{ClO}_3} + \tau_{\text{O}_2} (\%)$
$\tau_{\text{ClO}_3}$	Stromausbeute an Chlorat $\tau_{\text{ClO}_3} = \frac{v_{\text{ClO}_3} \cdot 6F}{i} \cdot 100 (\%)$
$\tau_{\text{O}_2}$	Stromausbeute an Sauerstoff $\tau_{\text{O}_2} = \frac{4F}{i} \frac{p V_g}{RT} \cdot 100 (\%)$
$\tau_{\text{H}_2}$	Kathodische Stromausbeute an Wasserstoff $\tau_{\text{H}_2} = \frac{2F}{i} \frac{p V_{\text{H}_2}}{RT} \cdot 100 (\%)$

Häufig verwendete Rechengrößen

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{k/D_{Cl}} && (\text{cm}^{-1}) \\ b &= \frac{k \cdot Q}{D_H} && (\text{Mol/cm}^5) \\ b' &= \frac{k \cdot Q}{D_c} && (\text{Mol/cm}^5) \\ Q &= \frac{i t_1}{D_{cl} \cdot 2 F \sqrt{k/D_{cl}}} && (\text{Mol/cm}^3) \\ \frac{b}{a} &= \frac{i t_1}{D_H \cdot 2 F} && (\text{Mol/cm}^4) \\ \frac{b'}{a} &= \frac{i t_1}{D_c \cdot 2 F} && (\text{Mol/cm}^4) \\ \frac{b}{a^2} &= \frac{i t_1}{D_H \cdot 2 F \sqrt{k/D_{cl}}} && (\text{Mol/cm}^3) \\ \frac{b'}{a^2} &= \frac{i t_1}{D_c \cdot 2 F \sqrt{k/D_{cl}}} && (\text{Mol/cm}^3) \end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- ( 1) R. Bauer, Chem. Ing. Techn. 34, Nr. 5, 376 (1962)
- ( 2) Electrochem. Technol. 1, 59 (1963) : 2, 170 (1964)
- ( 3) F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen 3. Aufl. (1923)
- ( 4) F. Foerster, Trans. Am. Electrochem. Soc. 46, 23 (1924)
- ( 5) V. de Valera, Trans. Farad. Soc. 49, 1338 (1953)
- ( 6) V. de Valera, Trans. Farad. Soc. 52, 250 (1956)
- ( 7) L. Hammar, G. Wranglén, Electrochim. acta. 9, 1 (1964)
- ( 8) T. Beck, unveröffentlichtes Manuskript (1961)
- ( 9) A. Selvig, Dissertation ETH, Nr. 3268 (1962)
- (10) I.E. Veselovskaya, E.M. Kuchinskii, L.V. Morochko, Zhur. Prikl. Khim. 37 (1), 76 - 83 (1964)
- (11) T. Nagai, T. Takai, J. Electrochem. Soc. Japan 25, 273 (1957)
- (12) E. Müller, Z. Elektrochem. 5, 469 (1899)
- (13) H. Imagawa, Denki Kagaku 25, 607 (1957)
- (14) A.Y. Prokopchik, Lietuwos TSR Mosklu Akad. Darbai Ser. B No. 2 41 - 48 (1956): C.A. 53, 9878 (1957)
- (15) A. Rius, G. Barreda, An. fis. y quim. 37, 124 (1941)
- (16) A. Rius, J. Llopis, Anal. fis. y quim. 41, 1030, 1282 (1945)
- (17) S. Glasstone, J. Hickling, J. Chem. Soc. , 10 (1934)
- (18) I.E. Flis, J.M. Vorob'ev, Russian J. of Phys. Chem. 37, No. 8, 973 (1963)
- (19) E.J. Yakovleva, K.J. Rozenthal, T.S. Filippov, Zhur. Fiz. Khim. 30, 937 (1956)
- (20) J.S. Maxwell, S.H. Lange, Electrochim. acta 9, 1411 (1964)
- (21) J. Atanasiu, L. Stancu, Bul. inst. politek. Bucuresti 20 No. 4, 61 (1958)
- (22) T.S. Filippov, E.J. Yakovleva, Soviet Electrochemistry Vol. II, 194 (1961)
- (23) G.A. Tedoradze, Soviet Electrochemistry Vol. II, 201 (1961)
- (24) G.A. Tedoradze, Zh. Fiz. Khim. 13, 129 (1963)
- (25) A. Jakovkin, Z. Phys. Chem. 29, 613 (1899)
- (26) R.E. Connick, Y.T. Chia, J. Am. Chem. Soc. 81, 1280 (1959)
- (27) W.A. Roth, Z. phys. Chem. 145 A, 298 (1929)
- (28) H. Hagiwara, Bull. inst. and chem. research (Tokio) 20, 999 (1942)
- (29) J.C. Morris, J. Am. Chem. Soc. 68, 1692 (1946)
- (30) R.E. Connick, J. Am. Chem. Soc. 69, 1509 (1947)
- (31) G. Zimmermann, F.C. Strong, J. Am. Chem. Soc. 79, 2063 (1957)

- (32) E. A. Shilov, S. N. Solodushenkov, *J. Phys. Chem. UdSSR* 19, 405 (1945),  
i. b. 21, 1159 (1947)
- (33) A. Lifshitz, B. Perlmutter-Haymann, *J. Phys. Chem.* 64, 1663 (1960)
- (34) C. W. Spalding, *A. J. C. E.* 8, 685 (1962)
- (35) J. Vándor, *Magyar Khemi Lapja* 4, 153 (1949)
- (36) G. B. Kolthakar, U. A. Sant. *J. Univ. Bombay* 12A, 57 (1943)
- (37) A. Lifshitz, B. Perlmutter-Haymann, *J. Phys. Chem.* 65, 753 (1961);  
ib. 66, 701 (1962)
- (38) M. Anbar, S. Guttmann, R. Rein, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1816 (1959)
- (39) M. S. Sherill, E. F. Izard, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1667 (1931)
- (40) A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metall Organic Compounds I*,  
S. 396 (1940)
- (41) I. C. T. III, 271 (1928)
- (42) J. H. Perry, *Chem. Engrs. Handbook* 3. Aufl. (1950)
- (43) J. F. Davidson, E. J. Cullen, *Trans. Inst. Chem. Engrs.* 35, 51 (1957)
- (44) I. M. Flis, *J. Appl. Chem. UdSSR* 31, 1181 (1958)
- (45) J. W. Ingham, J. Morrison, *J. Chem. Soc.* 1200 (1933)
- (46) H. Imagawa, *J. Electrochem. Soc. Japan* 20, 25 (1952); ib. 20, 571 (1952);  
ib. 21, 520 (1953)
- (47) N. V. S. Knibbs, H. Palfreeman, *Trans. Farad. Soc.* 16, 402 (1920)
- (48) A. Skrabal, *Monatsh.* 84, 102 (1953); ib. 70, 168 (1937); ib. 71, 251 (1938)
- (49) J. d'Ans, H. E. Freund, *Z. Elektrochem.* 61, 10 (1957)
- (50) E. Abel, *Z. Elektrochem.* 61, 852 (1957) : *Monatsh.* 82, 751, 1028 (1951)
- (51) I. E. Flis, M. K. Bynyaeva, *Zhur. Priklad. Khim.* 30, 337 (1957)
- (52) N. Ibl, *Chem. Ing. Techn.* 35, 353 (1963)
- (53) J. Venczel, *Dissertation ETH*, Nr. 3019 (1961)
- (54) H. Schlichting, *Grenzschichttheorie* 3. Aufl. (1951)
- (55) W. Vielstich, *Z. Elektrochem.* 57, 646 (1953)
- (56) V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall Inc. (1962)
- (57) G. Wranglén, O. Nilsson, *Electrochim. acta* 7, 121 (1962)
- (58) V. de Valera, *Trans. Farad. Soc.* 60, 1450 (1964)
- (59) N. Ibl, T. Beck, unveröffentl. Briefwechsel
- (60) J. Crank, *Mathematics of Diffusion* 6. Aufl. (1957)
- (61) F. Foerster, *Z. Elektrochem.* 9, 171 (1903)
- (62) F. Mohr, *Liebigs Ann. Chem.* 97, 335 (1856)
- (63) E. Müller, *Die Elektrometrische Titration* (1944)
- (64) W. C. Bray, *J. Phys. Chem.* 7, 102 (1902)

- (65) A.J. Boyle, V.V. Hughey, G. Casto, *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.* 17, 533 (1945)
- (66) I.M. Kolthoff, J. Hodara, *J.Electroanal.Chem.* 5, 2 (1963)
- (67) M.L. Debourdeaux, *Compt. rend.* 123, 147 (1904)
- (68) J.H. van der Meulen, *Chem. Werkblad* 28, 258 (1931)
- (69) K. Gleu, *Z.anal.Chem.* 95, 385 (1933)
- (70) L.J. Csanyi, M. Szabo, *Z.anal.Chem.* 169, 439 (1959)
- (71) P. Landolt, *Diss. TH Dresden* (1926)
- (72) I.M. Kolthoff, R. Belcher, *Volumetric Analysis Bd. III*, (1957)
- (73) L. Erdey, A. Bodor, *Z.anal.Chem.* 133, 265 (1951)
- (74) B. Troberg, *Z.anal.Chem.* 91, 161 (1933)
- (75) R.S. Kuluwarkaja, *Anal.Chem.* 89, 199 (1932)
- (76) N.P. Wilburn, W.L. Nicholson, *US.At.Energy Commun. HW-SA-2693* 46 (1962), *C.A.* 59, 10743 (1963)
- (77) U. Glabisz, L. Offert, *Zeszyty Nauk. Politek.Szczecin Chem.* 2, 103 (1960), *C.A.* 59, 9323 (1963)
- (78) M.W. Miller, R.H. Philipp, A.L. Underwood, *Talanta* 10, 763 (1963)
- (79) K. Peters, E. Deutschländer, *Apoth. Ztg.* 594 (1926)
- (80) P. Norkus, A. Propocikas, *Zhur. Anal. Khim.* 16, 363 (1961); 19, 518 (1964)
- (81) B.L. Harrison, D.H. Rosenblatt, *J.Chromatogr.* 13, 271 (1964)
- (82) L.A. Princs, *Anal. Chem.* 36, 613 (1964)
- (83) H. Schütze, *Techn.Chem.Arbeitsmethoden*, Zürich (1958)
- (84) M. v.Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome, *Z.Elektrochem.* 57, 342 (1953)
- (85) *Handbook of Chemistry and Physics* 43. Aufl. (1961)
- (86) D. Jahn, W. Vielstich, *J.Electrochem.Soc.* 109, 849 (1962)
- (87) Krebs & Co. A.G., *Brit.* 948287 (1964)
- (88) Landolt-Börnstein, *Phys.-chem. Tab. I.*, 138 (1923)
- (89) F. Foerster, E. Müller, F. Jorre, *Z.Elektrochem.* 6, 11 (1899)

## Lebenslauf

Am 22. Januar 1938 wurde ich in Untersiggenthal (Kanton Aargau) geboren. Ich besuchte hier die Primarschule, dann die Bezirksschule in Turgi (AG) und die Kantonsschule in Aarau, die ich im Frühjahr 1958 mit der Maturität, Typ B, abschloss. Im Oktober 1958 begann ich mit dem Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo ich im Herbst 1962 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb. Vom Januar 1963 an führte ich im Laboratorium für anorganische Technologie, unter der Leitung von Herrn Professor Ibl, die vorliegende Promotionsarbeit aus.

Dieter Landolt