

ÜBER DIE ERSCHEINUNG DER VERMINDERUNG DES POTENTIALS DER PULVERELEKTRODE IM SYSTEM $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ UND DIE MÖGLICHKEIT EINER AUSWERTUNG DESSELBEN*

H. JANKOWSKA, W. TOMASSI und D. KOCOT-BONCZAKOWA

Lehrstuhl der Physikalischen Chemie, Technische
Hochschule Warschau, Warschau, Polen

Zusammenfassung—Es wurden verschiedene Präparate von Adsorptionskohlen, Platinschwarz und Kieselgel im System $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ mittels Pulverelektroden untersucht. Es wurde eine ständig auftretende Verminderung der Spannung der Kohle- und Platinpulverelektroden im Verhältnis zur Spannung eines in diesem System sich befindenden Platindrahtes festgestellt. Es wurde gefunden, dass Kieselgelpulver diese Erscheinung nicht zeigt. Diese Beobachtungen wurden beim Bau eines Adsorptionselementes, das in demselben System $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ die Pulverkohlenelektrode und die Elektrode aus Platindraht enthält sowie bei der Elektrolyse mit Pulverelektroden bei sehr verminderter Spannung ausgenutzt. Es wurde eine Deutung der beobachteten Erscheinungen gegeben.

Das Ersetzen von Produkten eines gewöhnlicher Elektrolyseprozesses—freier Gase—durch adsorbierte Gase gestattete in unseren Elektrolyseprozessen für diese Prozesse eine ganz neue thermodynamische und energetische Charakteristik zu erhalten.

Abstract—Various powder electrodes made of adsorption carbon, platinum black and silica gel have been studied in the system $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$. It was found that the carbon and the platinum powder electrodes had a smaller potential than a platinum wire dipping into the same system. This was not observed in the case of silica gel. These results allowed to develop an adsorption element consisting of a carbon powder electrode and a platinum wire electrode both in contact with the same system $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$. They were also made use of in the electrolysis with powder electrodes at very low voltages. An interpretation of the phenomena observed is presented.

Using adsorbed gases instead of the 'free' gases lead to a completely new thermodynamic and energetic characteristic of our electrolysis process.

Resume—Le comportement d'un certain nombre de préparations de charbon actif, de noir de platine et de gels de silice a été étudié dans le système $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ en utilisant ces préparations sous forme d'électrodes à poudre.

Par rapport au potentiel d'un fil de platine placé dans le système précédent, on mesure toujours une valeur plus faible pour les électrodes à poudre de charbon ou de platine, mais non pour celles à poudre de gel de silice.

Ces observations dont l'interprétation est tentée, ont été mises à profit d'une part dans la construction d'un élément d'adsorption contenant l'électrode en fil de platine et l'électrode à poudre de charbon et fonctionnant pour le système $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ d'autre part pour les électrolyses sous très faible tension à l'aide d'électrodes à poudre.

Bei der Untersuchung des Potentials einer Kohlen- und Platin-Pulverelektrode in wässriger, 0.5 N und 1.0 N mit Chlor gesättigter Kalichloridlösung konnten wir feststellen, dass die Potentiale von Pulverelektroden immer niedriger sind, als die von in derselben Anordnung angebrachten Elektroden aus Platindraht^{1,2}. Die letztgenannte Elektrode hatte das für eine gegebene Chlor- und Chlorionenkonzentration spezifische

*Vorgetragen auf der 12. CITCE-Tagung, Brüssel, April 1961.

Elektroden-Potential aufzuweisen. In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse angegeben, die wir, bei Verwendung aktivierter Kohle der Symbole CH und CD sowie von CS-Kohle in der Pulverelektrode erzielen konnten.

In der nachfolgenden Tabelle 1 ist die Charakteristik der zur Verwendung gelangenden Kohlen angegeben.

TABELLE 1

Symbol der Kohle	Art der Kohle	Korngrosse (mm)			Spezifische Oberfläche* (m ² /g)	Potential in der Pulverelektrode†
CH	aktivierte Kohle	0.06	φ	0.25	336	0.310
CD	aktivierte Kohle		φ	0.06	500	0.275
CS	nur spektroskopisch für Zwecke gebräuchlicher Graphit	0.06	φ	0.25	70	0.360

* bezeichnet nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller

† im Verhältnis zur Wasserstoffelektrode als Bezugslektrode nach einer Stunde vom Eintauchen der Kohle in einer 0.5 N KCl₀-Lösung

TABELLE 2

Nr	Art der Kohle	KCl Konzentration (N)	Cl ₂ Gasdruck im Gleichgewicht m d Lösung (P _{Cl₂} , Atm)	Potential der Platindraht-elektrode (V)	Potential der Pulverelektrode (V)	Berechnetes Potential der Platindraht-elektrode (V)
1	CH	0.5	0.00075	0.65 (0.646)	0.50 (0.499)	1.29 (1.294)
2	CH	0.5	0.0030	0.62 (0.616)	0.54 (0.537)	1.31 (1.312)
3	CH	0.5	0.026	1.36 (1.359)	0.56 (0.558)	1.34 (1.340)
4	CH	0.5	0.20	1.39 (1.387)	0.78 (0.784)	1.37 (1.367)
5	CH	0.5	0.24	1.39 (1.390)	0.79 (0.785)	1.37 (1.369)
6	CH	0.5	0.32	1.39 (1.394)	0.79 (0.788)	1.37 (1.373)
7	CS	0.5	—	1.38 (1.380)	1.37 (1.370)	—
8	CS	0.5	—	1.37 (1.374)	1.34 (1.338)	—
9	CH	1.0	0.18	1.35 (1.355)	0.75 (0.749)	1.35 (1.350)
10	CH	1.0	0.44	1.36 (1.362)	0.78 (0.776)	1.36 (1.361)

TABELLE 3

Nr	Art der Kohle	KCl Konzentration (N)	Cl ₂ Gasdruck im Gleichgewicht m d Lösung (P _{Cl₂} , Atm)	Potential der Platindraht-elektrode (V)	Potential der Pulverelektrode (V)	Berechnetes Potential der Platindraht-elektrode (V)
1	CD	0.5	0.256	1.36	0.85	1.37
2	CD	0.5	0.354	1.37	0.86	1.37
3	CD	0.5	0.403	1.36	0.87	1.38
4	CD	0.5	0.483	1.38	0.87	1.38

Alle Potentialwerte sind im Verhältnis zur Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode angegeben

In der Pulverelektrode wurden ebenfalls andere aktivierte Kohlen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4*

Art der Kohle	Korngroße (mm)	Gasdruck des Chlor (Atm)	Konzentr. des KCl (N)	Potential der Pulverelektrode (V)
CP	0,08-0,25	1	0,5	0,926
CD	0,063	1	0,5	1,018
CRA	0,063-0,25	1	0,5	1,045
CRA	0,315-0,500	1	0,5	1,086
CH	0,063-0,25	1	0,5	0,947

* Die Messungen wurden von dem Stud. W. Mroz ausgeführt.

Das für die Chlorelektrode in den gegebenen Verhältnissen berechnete Potential beträgt 1,388 V.

Wie aus den angeführten Angaben zu entnehmen ist, ist die Senkung der aktivierten Kohle enthaltenden Pulverelektrode sehr bedeutend und beträgt von 0,8 bis 0,3 V. Eine analoge Erscheinung konnten wir bei Verwendung von Platinschwarz in der Pulverelektrode beobachten. Die Senkung des Potentials der Platinpulverelektrode war geringer und schwankte in den Grenzen von 0,16 bis 0,09 V.

In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse für Platinpulverelektrode angegeben.

TABELLE 5

Nr.	Chlordruck (Atm)	Potential der Pulverelektrode (V)	Potential der Platinelektrode (Draht V)	Potential der Platinelektrode (berechnet V)
1	0,195	1,254	1,363	1,367
2	0,759	1,370	1,381	1,380
3	0,284	1,290	1,377	1,372
4	1,000	1,382	1,389	1,388
5	0,142	1,200	1,363	1,363

Die erlangten Potentialsenkungen verblieben nach 70 Stunden auf einem beinahe unveränderten Stand.

Die Kohlenpulverelektrode unterschied sich durch ihr Potential bereits in der kein Chlor enthaltenden Kaliumchloridlösung von der Platindrahtelektrode. In einer derartigen Lösung hatte die Platinpulverelektrode dasselbe Potential wie die Elektrode aus Platindraht. Erst nach Einführung des Chlors wurden die Potentiale verschieden.

Der beobachtete Unterschied zwischen den Potentialen von, in derselben Anordnung angebrachten Pulver- und Platindrahtelektroden weist darauf hin, dass sich eine derartige Anordnung nicht im Zustand des Gleichgewichts befindet³. Wir beschlossen daher nachzuprüfen, ob eine derartige Anordnung die Eigenschaften einer

galvanischen Zelle aufzuweisen hat und ob diese Zelle elektrische Arbeit liefern kann. Zu diesem Zwecke wurde die auf Abb. 1 schematisch dargestellte Vorrichtung gebaut.

Wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, hat eine so gebaute Anordnung die Eigenschaften einer galvanischen Zelle aufzuweisen. Diese galvanische Zelle verfügte—je nach der Art der zur Verwendung gelangenden Kohle bzw. der Weise ihrer

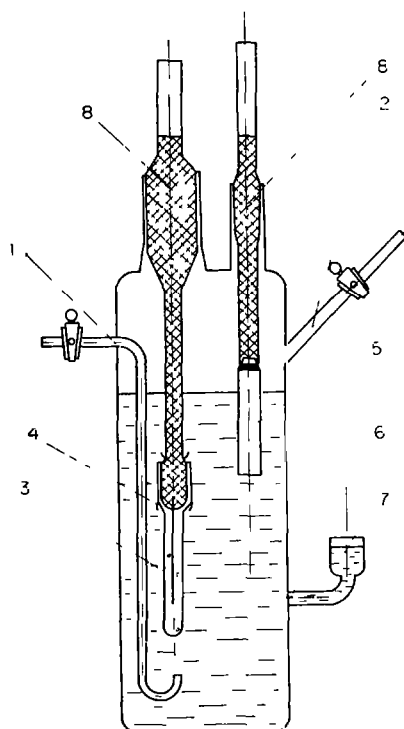


ABB. 1 1 Einlauf für das Chlorgas
 2 Auslauf für das Chlorgas
 3 Pulver aus aktivierter Kohle in durchlocherter Hülle
 4 Nach aussen führende Platinelektrode
 5 Platindrahtelektrode
 6 Asbestfaser
 7 Elektrolytische Brücke zur Einführung der Kalomelektrode
 8 Quecksilber

Berührung mit der Lösung—über eine elektromotorische Kraft von 0,7 bis 0,4 V. Die elektromotorische Kraft dieser galvanischen Zelle war sehr beständig. Die genannte Zelle liess sich mittels Strom von 0,01 A während vieler Stunden entladen und hatte eine Leistung von rd. 0,005 W. Die Spannung fiel langsam und regenerierte sich—nach Unterbrechung der Stromzufuhr—bis zu einem gewissen Grade, durch Aufladen konnte man ihren ursprünglichen Wert wiedererreichen.

Diese galvanische Zelle wurde von uns während vieler Monate aufgeladen und entladen und dabei beobachtet, sie weist die Eigenschaften eines Akkumulators auf.

Der einzige Prozess, der hier selbständig und spontan vorsichgeht und sodann—wie wir annehmen—durch Aufladen der galvanischen Zelle umgekehrt werden kann ist der Adsorptionsvorgang

In der Pulverelektrode der obenbeschriebenen Vorrichtung gelangte kieselhaltiges Gel zur Verwendung, das—wie bekannt—ein starkes Adsorptionsvermögen aufweist. Die elektromotorische Kraft der galvanischen Zelle war gleich null. Um also eine Anordnung zu erhalten, die geeignet war Arbeit zu leisten, muss man in der Pulverelektrode Substanzen mit starken Adsorptionsvermögen verwenden, die gleichzeitig fähig waren Elektronen auszutauschen.

Die beobachteten Erscheinungen können auf folgende Weise erklärt werden. Auf der Pulverelektrode stellt sich kein Gleichgewicht der Adsorption von H_2O , K^+ , Cl^- und Cl_2 her. Wahrscheinlich nehmen—wegen ihres Überwiegens im Verhältnis zum Chlor—anfanglich Wasser sowie die K^+ und Cl^- Ionen die gesamte Oberfläche der Kohle ein. Das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes erfordert wahrscheinlich die Desorption von Wasser und die Adsorption von Chlormolekülen. Dieser Prozess hat eine bedeutende Aktivisationsenergie—besonders in engen Kapillargefassen—aufzuweisen und das bewirkt seine Verzögerung (sein Aufhalten). Während der Arbeit der galvanischen Zelle wirkt die Pulverelektrode als negative Elektrode. Die Chlorionen gelangen auf die Kohlenoberfläche, dringen in die Kapillaren ein und verwandeln sich—bei Abgabe ihrer Ladung an die Elektrode—in Chlormoleküle und besetzen stufenweise weitere Teile der Kohlenoberfläche. Der selbstständige (spontane) Adsorptionsprozess ist hier die Quelle elektrischer Arbeit und das Schliessen des ausseren Stromkreises ist gleichbedeutend mit dem Losbremsen der gesamten Anordnung. Das Aufladen der galvanischen Zelle bewirkt—wenn die Pulverelektrode mit dem Negativpol der ausseren Spannungsquelle verbunden ist—die Desorption der Chlormoleküle bei gleichzeitiger Überführung (Umgestaltung) derselben Chlorionen.

Ein Beweis, der für die Richtigkeit unserer Auffassung über die Ursachen der Hemmung einer Chloradsorption auf Kohle zeugt, ist die folgende Tatsache. Wenn man die Chloradsorption aus der Gasphase zuerst auf trockenem Kohlenpulver durchführt, sodann das Adsorptionsgleichgewicht für Chlor mit 1 Atm Druck erreicht und des Weiterem unter demselben Druck eine mit Chlor gesättigte wässrige Kaliumchloridlösung eingeführt, dann ergibt die Pulverelektrode anfanglich denselben Potentialwert wie die Platindrahtelektrode, später stellt sich ihr Potential auf einem etwas niedrigeren Stand ein.

Überall dort, wo Kohlenpulver durch Platinpulver ersetzt wurde, erhielten wir die qualitativ gleichen Ergebnisse.

Aus den am Anfang diese Arbeit beschriebenen Beobachtungen ergab sich eine zweite Richtung für die Untersuchungen. Diese beruhte auf der Anwendung von Pulverelektroden für die elektrolytische Ausscheidung von Gasen. Wenn sich das gesenkte Potential der Chlorelektrode auf Kohlenpulver, mittels einer Oberflächenerneuerung während der elektrolytischen Chlorabsonderung erhalten lässt, so kann eine sehr vorteilhafte Elektrolysenspannung erzielt werden^{5,6}. Die Adsorptionsenergie wurde in einem derartigen Fall wahrscheinlich den grosseren Teil der für den Elektrolyseprozess notwendigen Energie liefern.

Wie wir in allen untersuchten Fällen feststellen konnten, werden—wenn das Produkt der Elektrolyse ein Gas sein soll und sich in der Pulverelektrode eine disperse (feinverteilte) zur Adsorption dieses Gases sowie zum Elektronenaustausch geeignete

TABELLE 6

Potential der Platin- katode (V)	Potential d Pulver- katode (V)	Potential d Platin- anode (V)	Potential d Pulver- anode (V)	Spannung d Elektrolyse bei 2 Platin- elektroden (V)	Spannung d Elektrolyse bei 2 Pulver- elektroden (V)
-0.29	+0.17	+1.15	+0.23	1.43	0.05

Substanz befindet—das Elektrodenpotential und die Spannung der Elektrolyse vorteilhaft verändert

Es wurden von uns die folgenden Prozesse untersucht: die Elektrolyse von Salzsäure unter Verwendung von Kohlen—und Platinpulverelektroden, die Elektrolyse von Wasser und die Elektrolyse von Natriumchlorid bei Einsatz einer Kohlenpulveranode sowie einer Kohlenpulverkatode. Die Untersuchungen über die Elektrolyse von Wasser wurden auch unter Anwendung von Raney-Nickel und Raney-Kupfer in den Pulverelektroden wiederholt. Die erzielten Ergebnisse waren qualitativ dieselben wie für Kohlenpulver.

Im folgenden einige kurze Angaben über die von uns erzielten Ergebnisse

1. Die Elektrolyse von 0,5 N Salzsäurelösung⁷

Die Pulverelektroden enthielten aktivierte CRa Kohle

Temperatur der Messung $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5$

Umkehrbare Spannung 1.41 V. Der verwendete elektrische Strom hatte die Dichte 7 A/m^2

Die Elektrodenpotentiale sind hier und im nachfolgenden Beispiel im Verhältnis zu einer gesättigten, wässrigen Kalomelektrode angegeben

Für die Stromdichte 50 A/m^2 betrug die Spannung der Elektrolyse 0,25 V

2. Die Elektrolyse von 0,5 N Schwefelsäurelösung⁸

Es ist dies eine Elektrolyse von Wasser. Die umkehrbare Spannung beträgt 1,23 V bei 25°C . Wir verwendeten hier Kohlenpulverelektroden (Kohle CRa) sowie Pulverelektroden aus Platinschwarz. Die erzielten Ergebnisse sind in den Tabellen 7 und 8 angeführt. Die Stromdichte betrug 30 A/m^2 . Die herausführenden Elektroden sind aus Platindraht.

Die Angaben in Tabelle 7 beziehen sich auf Kohlenpulverelektroden, diejenigen der Tabelle 8—auf Platinschwarzelektroden.

Für die Stromdichte 150 A/m^2 betrug die Elektrolysespannung für zwei der Kohlenpulverelektroden 0,35 V, wenn dagegen beide Elektroden im Elektrolyseur Platinpulverelektroden waren—betrug dieselbe 0,45 V.

TABELLE 7

Potential d Platin- katode (V)	Potential d Pulver- katode (V)	Potential d Platin- anode (V)	Potential d Pulver- anode (V)	Spannung d Elektrolyse bei 2 Platin- elektroden (V)	Spannung d Elektrolyse bei 2 Pulver- elektroden (V)
-0.32	+0.26	+1.80	+0.30	2.15	0.07

Auf Abb 2 ist der Verlauf der Stromintensität als Funktion der, an den Elektrolyseur angelegten Spannung graphisch dargestellt

Die Linie a bezieht sich auf einen Elektrolyseur mit zwei Platindrahtelektroden, die Linie (c) auf denselben Elektrolyseur mit beiden Elektroden aus Platinpulver. Die Linie (b) bezieht sich auf einen Elektrolyseur mit zwei Platinelektroden, die Linie (d) auf dieselben, aber mit pulverisierter Kohle umgebenen Elektroden in demselben Elektrolyseur. Ersichtlich ist ein völlig verschiedener Charakter der gekrummt verlaufenden Linien (a), (b), und der beinahe gerade verlaufenden Linien (c), (d).

TABELLE 8

Potential d Platin-katode (V)	Potential d Pulver-katode (V)	Potential d Platin-anode (V)	Potential d Pulver-anode (V)	Spannung d Elektrolyse bei 2 Platin-elektroden (V)	Spannung d Elektrolyse bei 2 Pulver-elektroden (V)
-0.34	+0.84	+1.80	-0.92	2.16	0.09

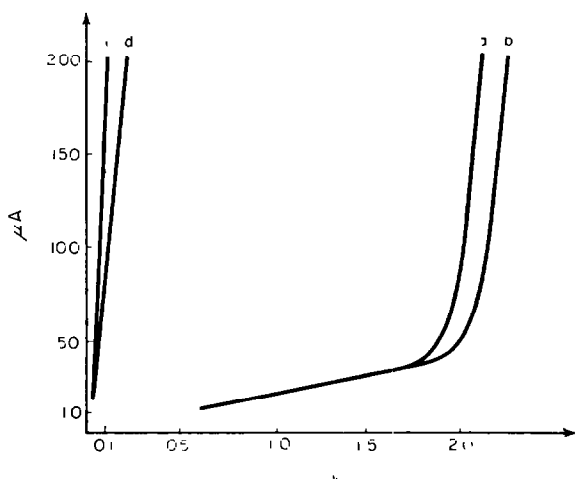


Abb 2

Durch Änderung der Produkte des Elektrolyseprozesses freier Gase in adsorbierte Gase erhielten wir eine vollständige Änderung der thermodynamischen und energetischen Eigenschaften des Elektrolyseprozesses. Diese erlaubt den elektrischen Strom von bedeutender Intensität unter ausserordentlich niedriger Spannung durch die Elektrolytösungen durchzulassen und gibt zahlreiche andere Konsequenzen und Möglichkeiten. Einige derselben haben wir in vorliegender Arbeit besprochen.

LITERATUR

- 1 W. TOMASSI und H. JANKOWSKA, *Przem Chem* **39**, 496 (1960)
- 2 W. TOMASSI, H. JANKOWSKA und A. LUTZE-BIRK, *Przem Chem* **39**, 418, (1960)
- 3 W. TOMASSI, *Przem Chem* **39**, 357, (1960)
- 4 W. TOMASSI, H. JANKOWSKA und R. BATTJEWSKI, *Przem Chem* **40**, 86 (1961)
- 5 W. TOMASSI, H. JANKOWSKA, J. WOJCIWICZ und R. MILEK, *Przem Chem* **39**, 160 (1960)
- 6 W. TOMASSI, *Bull Acad Belg Cl Sci* **46**, 390, (1960)
- 7 W. TOMASSI und R. MILEK, *Przem Chem* **39**, 288, (1960)
- 8 W. TOMASSI und W. ZIELENIEWSKI, *Przem Chem* **39**, 421 (1960)