Die Anodenvorgänge bei der Elektrolyse von in Kryolith gelöster Tonerde. I.

Paul Drossbach und Tomoyasu Hashino

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule München

Received Oct. 2, 1965

A study was made on the application of the galvanostatic method for the determination of the anodic process in electrolysis of molten $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ systems. All possible mass transfer processes in the electrolyte and systems of heterogeneous single chemical reactions on the graphite anode were discussed theoretically and these calculated polarisation potentials were examined by the observed potential-time curves at different current densities. Anodic polarisation potential obtained for alumina dissolved in a molten cryolite mixture at 870°C represented (1) mass transfer process with convection of O^{2-} -ions or radical ions, each of which contains only one oxygen atom, (2) following series of heterogeneous reactions:

and (3) succeeding ohmic drop on the electrode caused by gas film or gas bubbles.

Einleitung

Zahllose Untersuchungen über die Elektrolyse von in Kryolith gelöster Tonerde werden selbstverständlich wegen der Bedeutung für die industrielle Gewinnung von Aluminiummetall seit langem durchgeführt, infolgedessen werden verschiedene Theorien über die sog. Elektrodenvorgänge berichtet, die zum großen Teil aus den sta-

tionären Meßmethoden abgeleitet werden.¹⁾²⁾ Zur Messung der Potential - Zeit-Kurven bei konstanter Stromstärke diente die Schmelzflußelektrolyse von Li_3AlF_6 (35 Mol%)- $\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ (65 Mol%)- $\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 Mol%) bei 870°C , über die schon früher berichtet wurde.³⁾⁴⁾ In den verschiedenen bis jetzt gebrachten Veröffentlichungen werden für die tatsächlichen nichtstationären Elektrodenvorgänge keine zuverlässigen Ergebnisse über die Dissoziation der Tonerde gebracht,

sondern das Dissoziationsschema je nach der Meßmethode angesetzt.⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾ Es steht aber fest, daß CO bzw. CO₂ als Endprodukte der Anodenprozesse gebildet werden, weshalb den Modellen für unsere mathematische Behandlung nur diese Tatsache zugrunde liegt, d. h. alle theoretisch möglichen Prozesse von Tonerde zu CO bzw. CO₂ sind Gegenstände dieser Untersuchung.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstante wird gewöhnlich oft die Grenzstromdichte gemessen. Bei unserem Elektrolyt tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß in der Nähe des Grenzstromes der Anodeneffekt auftritt und die genaue Messung des Grenzstromes und des Grenzpotentials sehr erschwert. Da der bei konstanter Stromdichte erhaltene zeitliche Diffusionspolarisationsverlauf mit Konvektion aber durch die Voraussetzung einer Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht berechnet werden kann, ist es sicher möglich, unter der Versuchsbedingung ohne Anodeneffekt den wahrscheinlichsten Vorgang auszuwählen, aus dem ein nicht abnormaler Wert für sowohl Diffusionskonstante als auch Dicke der Stromdichte sich ergeben soll.

Die theoretischen Gleichungen für die Reaktionspolarisation wurde unter der Annahme verschiedener Möglichkeit der Elektrodenreaktionsfolgen erhalten. Bei ihrer praktischen Anwendung war jedoch sehr hinderlich, daß die Werte der darin benutzten Geschwindigkeitskonstanten zum großen Teil noch nicht bekannt sind. Durch die Diskussion der Funktion aber wurde die Auswahl des wahrscheinlichsten Prozesses schließlich ermöglicht.

Theoretische Betrachtung

Um die Anodenprozesse bei der Elektrolyse von in Kryolith gelöster Tonerde verständlich zu machen, kann man wie bei der

Wasserstoffentwicklung in wäßriger Lösung⁸⁾ die in Abb. 1 dargestellten nacheinander verlaufenden Vorgänge unterscheiden, nämlich.

Abb. 1

1) die Heranführung der Sauerstoffionen bzw. der Sauerstoffhaltigen Reste. Würden die Fluorionen sich dabei am Reaktionsprozess beteiligen, brauchte man wegen ihrer höheren Konzentration ihren Transport trotzdem nicht zu berücksichtigen.

2) ihre Entladung und folgende Reaktionen miteinander bzw. mit der Kohleanode in ihrem an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Zustand.

3) den Abtransport der Reaktionsprodukte, oder bei ganz kleinen Stromdichten (vielleicht höchstens von der Größenordnung von Mikroampere pro cm²) nur durch Abdiffusion in den Elektrolyt, bei größeren Stromdichten parallel dazu auch in Form

von Gasblasen erfolgt. Dafür haben wir angenommen, daß die Abdiffusion unter den Bedingungen unserer Elektrolyse als transportbestimmende Erscheinung außer Berücksichtigung bleibt.

In der ersten Näherung setzt sich die beobachtete Gessampolarisation η aus der Diffusionspolarisation η_d , der Reaktionspolarisation η_r , der Durchtrittspolarisation η_D und der Widerstandspolarisation η_w additive zusammen, um die Ermittlung für die Elektrodenmechanismen zu vereinfachen. Bei dieser Elektrolyse ist die Durchtrittspolarisation wegen der genügend hohen Temperatur vielleicht vernachlässigbar, und für die Widerstandspolarisation, die aus der Adsorption der entwickelten Anodengase — nämlich Aufbau einer Gas-Deckschicht — berührt, haben wir angenommen, daß sie zwar sicher eine Funktion der Stromdichte ist, aber schon bald nach dem Einschalten des Stroms einen konstanten Wert erreicht.

1. Diffusionspolarisation

Für den Transport zur Elektrode muß man in der Regel gleichzeitig Rücksicht auf die Diffusion, Konvektion und Migration nehmen. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze aber ist die Migration wegen der hohen Konzentration der Trägerionen jedenfalls zu vernachlässigen.

Bei dieser Elektrolyse tritt die Konvektion ohne Wartezeit durch die aus Elektrode entwickelten Gasblasen auf der Anode auf, kann man daher in der ersten Näherung bei vorgegebener Stromdichte eine konstante Nernstsche Diffusionsschicht voraussetzen, um die Diffusionsüberspannung als Funktion der Zeit zu bekommen.

Zur genauen Ermittlung dieser Prozesse muß die Löslichkeit von CO , CO_2 bzw. O_2 in dieser Schmelze untersucht werden. Wir konnten leider keine Werte finden, aber sie sind vielleicht niedriger wie in wässriger Lösung.

(1) Der Fall, daß die Nachlieferung der potentialbestimmenden Komponente im Elektrolytraum nur durch die Diffusion von O^{2-} erfolgt⁴⁾⁵⁾ und die Entladung sehr schnell geht, nämlich

Für die Konzentration von O^{2-} gilt die bekannte Differentialgleichung

$$\frac{\partial C_{\text{O}^{2-}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{O}^{2-}}}{\partial x^2} \quad (1-1)$$

mit der Anfangsbedingung

$$C_{\text{O}^{2-}}(x, 0) = C_{\text{O}^{2-}}^* \quad (1-2)$$

Wenn der Abstand bei der Elektroden gross genug ist, dass sie einander nicht beeinflussen, kann man die Kathode mathematisch als unendlich weit von der Anode entfernt ansetzen. Wenn die Lage der Anode bei $x=0$ angenommen wird (Abb. 2), gelten dazu folgende Randbedingungen:

$$D(\partial C_{\text{O}^{2-}} / \partial x)_{x=0} = i\gamma \quad (1-3)$$

$$C_{\text{O}^{2-}}(\delta, t) = C_{\text{O}^{2-}}^* \quad (1-4)$$

wobei

$C_{\text{O}^{2-}}$: Konzentration von O^{2-} (Mol/cm³)

$C_{\text{O}^{2-}}^*$: Losungskonzentration von O^{2-} (Mol/cm³)

D : Diffusionskonstante von O^{2-} (cm²/sec)

i : Stromdichte an der Anode (Amp/cm²)

γ : $1/2\text{Fr}$ (Fr: Faradaysche Konstante (abs.Coul. /gr. Äquiv.))

δ : Dicke der Diffusionsschicht (cm)

x : Entfernung von der Anode (cm)

t : Zeit nach dem Einschalten (sec)

Die Differentialgleichung (1-1) mit den in Gl(1-3) gegebenen Randbedingungen durch

Elektrode

Abb. 2

die Anwendung der Laplace-Transformation ganz einfach gelöst werden kann, obwohl die allgemeine Lösung als mathematisch wesentlich komplizierter Fall schon von Rosebruch und Miller⁹⁾ in Form einer Fourierschen Reihe erhalten wurde:

$$C_{O_2-} = C_{O_2-}^* - \frac{i\gamma\delta}{D} + \frac{8i\gamma\delta}{D\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left(\frac{\pi(1+2n)}{2\delta}\right)^2 Dt\right\}}{(1+2n)^2} \quad (1-5)$$

Hieraus bekommen wir die Diffusionspolarisation für Prozeß (I-i)

$$\eta_d = -\frac{RT}{2F\tau} \ln \frac{C_{O_2-}(o,t)}{C_{O_2-}^*} \quad (1-6)$$

Nimmt man besonders an, daß Al_2O_3 in der Schmelze vollkommen zu Al^{3+} und O^{2-} dissoziiert ist, so gilt notwendigerweise

$$C_{O_2-}^* = 3C^*$$

wenn C die Lösungskonzentration an Al_2O_3 (Mol/cm³) im Elektrolyt ist. Schließlich ergibt sich die gesuchte Diffusionspolarisation

$$\eta_d = -\frac{RT}{2F\tau} \ln \left[1 - \frac{i\delta}{6DC^*F\tau} + \frac{4i\delta}{3D\pi^2 C^* F\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left(\frac{\pi(1+2n)}{2\delta}\right)^2 Dt\right\}}{(1+2n)^2} \right] \quad (1-7)$$

Bei der praktischen Anwendung dieser Gleichung ist der Ausdruck der Konzentration C^* etwas problematisch, weil die Dichte der Schmelze, in der unsere Messung durchgeführt wurde, nicht genau bekannt ist. Wir haben aber die Konzentration (Mol/cm³) näherungsweise unter der Annahme ausgerechnet, daß die Dichte der Schmelze durch ihre Hauptbestandteil Na_3AlF_6 (ca. 70 Gew.%) bestimmt ist. Folglich haben wir erhalten

$$C^* = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/cm}^3$$

Abb. 3

Abb. 3 ist nun als ein mögliches Beispiel

$$(\delta = 10^{-3} \text{ cm}, D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec})$$

aus der numerischen Rechnung hervorgegangen, um die Eigenschaften der Funktion deutlich zu zeigen.

(2) Der Fall, dass Al_2O_3 im Elektrolyt nicht dissoziiert (oder in der Form eines Restes mit 3 Sauerstoffatomen enthalten) ist, die Nachlieferung von Sauerstoff an die Elektrodenoberfläche nur durch die Diffusion von Al_2O_3 erfolgt und anschließend eine Reaktion mit dem bereits entladenen Fluor stattfindet.⁴⁾⁵⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾

Dabei braucht man wegen der hohen Konzentration der Fluorionen ihre Diffusion nach oder von der Elektrode nicht zu berücksichtigen, und wir nehmen an, daß diese Reaktion von atomarem Fluor mit Al_2O_3 sehr schnell geht.

An der Elektrodenoberfläche gilt

$$\frac{dC_F}{dt} = 2i\gamma - 6kC_F^6 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(o,t) \quad (2-1)$$

wenn $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ die Konzentration von Al_2O_3 (Mol/cm^2) C_F die Konzentration von Fluor an der Elektrode (Mol/cm^2) und die k Geschwindigkeitskonstante ist. Im Elektrolyt gilt die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial x^2} \quad (2-2)$$

mit den Randbedingungen

$$D\left(\frac{\partial C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial x}\right)_{x=0} = k C_F^6 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(o,t) \quad (2-3)$$

$$C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(\delta,t) = C^*$$

und mit den Anfangsbedingungen

$$\begin{aligned}
 C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(x,o) &= C^* \\
 C_F(t=0) &= 0
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

wenn D diesmal die Diffusionskonstante von Al_2O_3 (cm^2/sec) ist. Es ist wegen der besonders ausgeprägten Nichtlinearität sicher unmöglich, obiges Differentialgleichungssystem unmittelbar zu lösen. Durch die Annahme, daß K außerordentlich groß ist, läßt sich die mathematischen Behandlung wesentlich vereinfachen, nämlich

$$\lim_{k \rightarrow \infty} C_F = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{dC_F}{dt} = 0$$

Es gilt also aus Gl(2-1) an der Elektrode

$$k C_F^6 \cdot C_{\text{Al}_2\text{O}_3}(o,t) = 2i\gamma$$

und folglich können wir aus Gl(2-3) als lineare Randbedingung von Gl(2-2)

$$D\left(\frac{\partial C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i\gamma}{3} \quad (2-5)$$

erhalten. In gleicher Weise wird die gesuchte Diffusionspolarisation für den Prozess (I-ii) durch den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 \eta_d = & - \frac{RT}{6F_r} \ln \left[1 - \frac{i\delta}{6DC^*F_r} \right. \\
 & \left. + \frac{4i\delta}{3D\pi^2 C^* F_r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left(\frac{\pi(1+2n)}{2\delta}\right)^2 Dt\right\}}{(1+2n)^2} \right]
 \end{aligned}
 \quad (2-6)$$

dargestellt.

(3) Der Fall, dass Sauerstoff als Rest mit einem Sauerstoffatom $\text{MO}^{n,\pm}$, z.B. $\text{Na}_2\text{O}^{1)13)}$, $[\text{AlO}]^{+6)7)}$, $[\text{AlOF}_2]^{14)}$, $[\text{AlOF}_4]^{3-}$ usw., transportiert wird, also ähnlich wie bei Prozess (I-i)

Selbst wenn ein Rest wie z.B. $[\text{AlOF}_2]$ Sauerstoff abgibt und vorübergehend das in der Schmelze seltene und damit diffusionsbestimmende Ion $[\text{AlF}_2]^+$ entstünde, nehmen wir an, daß diese Ion fast sofort zersetzt wird (in unserem Beispiel Al^{3+} , F^-) sodaß sich unsere Differentialgleichung in einer ähnlichen Näherung wie vorher darstellen läßt.

$$\frac{\partial C_{\text{MO}^{n\pm}}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{\text{MO}^{n\pm}}}{\partial x^2} \quad (3-1)$$

mit den Anfangs- und Randbesingungen

$$C_{\text{MO}^{n\pm}}(x, 0) = C_{\text{MO}^{n\pm}}^* \quad D \left(\frac{\partial C_{\text{MO}^{n\pm}}}{\partial x} \right)_{x=0} = i\gamma \quad C_{\text{MO}^{n\pm}}(\delta, t) = C_{\text{MO}^{n\pm}}^* \quad (3-2)$$

wobei D die Diffusionskonstante von $[\text{MO}]^{n\pm}$ ist. Hieraus ergibt sich sofort die Diffusionspolarisation

$$\eta_d = -\frac{RT}{2F\tau} \ln \left[1 - \frac{i\delta}{6DF\tau C^*} + \frac{4i\delta}{3D\pi^2 C^* F\tau} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left(\frac{\pi(1+2n)}{2\delta}\right)^2 Dt\right\}}{(1+2n)^2} \right] \quad (3-3)$$

Wenn man die Abdiffusion von $\text{M}^{(n\pm 2)\pm}$ berücksichtigen muß, gilt dafür die Differentialgleichung (3-1)/(3-2) mit dem Zusatz

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} \quad (3-4)$$

mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$C'(x, 0) = 0 \quad D \left(\frac{\partial C'}{\partial x} \right)_{x=0} = -i\gamma \quad C'(\delta, t) = 0 \quad (3-5)$$

wenn

D' : Diffusionskonstante von $\text{M}^{(n\pm 2)\pm}$ (cm^2/sec)

C' : Konzentration von $\text{M}^{(n\pm 2)\pm}$ (Mol/cm^3)

Auf Grund der Elektrochemie ergibt sich aus den Lösungen von Gl(3-1) und Gl(3-4)

$$\eta_d = -\frac{RT}{2F_r} \ln \left[\frac{3C^* - \frac{i\delta}{2DF_r} + \frac{4i\delta}{D\pi^2 F_r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-\frac{\pi(1+2n)^2}{2\delta} Dt\}}{(1+2n)^2}}{\frac{i\delta}{2DF_r} - \frac{4i\delta}{D\pi^2 F_r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-\frac{\pi(1+2n)^2}{2\delta} Dt\}}{(1+2n)^2}} \right] \quad (3-6)$$

wenn $D=D'$ ist.

(4) Der Fall, daß der Elektrodenvorgang durch einen Rest mit zwei Sauerstoffatomen $[MO_2]^{n-}$, z.B. $[AlO_2]^-$, $[AlO_2F_2]^{3-5)7)}$ usw., bestimmt wird, also

Dabei ergibt sich die Diffusionspolarisation ähnlich wie bei der vorherigen Behandlung

$$\eta_d = -\frac{RT}{4F_r} \ln \left[1 - \frac{i\delta}{6DC^*F_r} + \frac{4i\delta}{3D\pi^2 C^*F_r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-\frac{\pi(1+2n)^2}{2\delta} Dt\}}{(1+2n)^2} \right] \quad (4-1)$$

unter der Annahme, daß $M^{(n-4)-}$ sofort in die einfachen Ionen zerfällt, deren Konzentration in der Schmelze groß ist, selbst wenn $M^{(n-4)-}$ das diffusionsbestimmende Ion wäre.

II. Reaktion polarisation

Beim Problem der Reaktionspolarisation können wir die Berechnung sehr vereinfachen durch die Annahme, daß die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohle wegen des aktivierten Zustandes des Sauerstoffs gleich nach der Entladung sehr schnell erfolgt. Die Tatsache, daß Sauerstoff im Anodengas nicht nachweisbar ist, bestätigt unsere Annahme und beweist gleichzeitig, daß der Sauerstoff keine Gelegenheit hat, zu rekombinieren.

(5) Der Fall, daß der entladene Sauerstoff unter Bildung von CO mit der Kohleanode reagiert und das so gebildete und noch adsorbierte CO über das Gleichgewicht mit freiem gasförmigen CO desorbiert wird mit dem Anodengas abgeht.

Für den Prozeß(II-i) gilt an der Anode die Differentialgleichung

$\frac{dC_o}{dt} = i\gamma - k_{co}C_o \quad (5-1)$

$\frac{dC_{co}}{dt} = k_{co}C_o - k'_{co}C_{co} + \lambda_{co} \quad (5-2)$

mit den Anfangsbedingungen

$$C_o(o) = 0 \quad C_{co}(o) = 0 \quad (5-3)$$

Wenn jede Konzentration in Mol/cm² gemessen wird, und

$$\lambda_{co} = k''_{co} p_{co}$$

wobei p_{co} der Druck der CO-Gasblasen ist. Offensichtlich darf man p_{co} als konstant betrachten, weil p_{co} der Druck der CO-Gasblasen (ca 1 atm.) ist. Mittels der Laplace-Transformation erhalten wir ganz einfach

$$C_o = \frac{i\gamma}{k_{co}} \{1 - \exp(-k_{co}t)\} \quad (5-4)$$

$$C_{co} = \frac{i\gamma}{k'_{co}} + \frac{\lambda_{co}}{k_{co}} \{1 - \exp(-k_{co}t)\} + \frac{i\gamma \{k'_{co} \exp(-k_{co}t) - k_{co} \exp(-k'_{co}t)\}}{k'_{co}(k_{co} - k'_{co})} \quad (5-4')$$

Nach der Annahme $k_{co} \rightarrow \infty$ ergibt sich sofort

$$C_o = 0 \quad (5-5)$$

$$C_{co} = \frac{i\gamma + \lambda_{co}}{k'_{co}} \{1 - \exp(-k'_{co}t)\} \quad (5-6)$$

Hieraus ergibt sich die Reaktionspolarisation

$$\eta_r = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(i\gamma + \lambda_{co}) \{1 - \exp(-k'_{co}t)\}}{3k'_{co}C^*} \quad (5-7)$$

(6) Der Fall, dass CO₂ statt CO₂ (beim Prozeß (11-i) gebildet wird, nämlich

Hier gelten, ähnlich wie vorher, folgende Differentialgleichungen

$$\frac{dC_o}{dt} = i\gamma - 2k_{co_2}C_o^2$$

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = k_{co}C_o^2 - k'_{co_2}C_{co_2} + \lambda_{co_2}$$

mit den Anfangsbedingungen

$$C_o(o) = 0 \\ C_{co_2}(o) = 0 \quad (6-3)$$

wenn ähnlich zu Fall (5)

$$\lambda_{co_2} = k''_{co_2} p_{co_2} \quad (\text{Konstante})$$

ist.

Zuerst kann man die Riccatische Differentialgleichung (6-1) ohne Schwierigkeit lösen, nämlich

$$C_o = \frac{(4k_{co_2}i\gamma - 1) \{1 - \exp(\frac{-t}{2\sqrt{2k_{co_2}i\gamma}})\}}{(4k_{co_2}i\gamma - 1) \{1 - \exp(\frac{-t}{2\sqrt{2k_{co_2}i\gamma}})\} - 1} \times \sqrt{\frac{i\gamma}{2k_{co_2}}} \quad (6-4)$$

Hieraus ergibt sich sofort für $k_{co_2} \rightarrow \infty$

$$C_o = 0 \quad (6-5)$$

$$k_{co_2}C_o^2 = \frac{i\gamma}{2} \quad (6-5')$$

folglich ist Gl (6-2)

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = \frac{i\gamma}{2} - k'_{co_2}C_{co_2} + \lambda_{co_2} \quad (6-6)$$

Die Lösung dieser Gleichung wird ganz einfach durch den Ausdruck

$$C_{co_2} = \frac{i\gamma + 2\lambda_{co_2}}{2k'_{co_2}} \{1 - \exp(-k'_{co_2}t)\} \quad (6-7)$$

gegeben. Damit ist die gesuchte Reaktionspolarisation

$$\eta_r = \frac{RT}{4Fr} \ln \frac{(iy + 2\lambda_{CO_2}) \{1 - \exp(-k'_{CO_2} t)\}}{18k'_{CO_2} C^{*2}} \quad (6-8)$$

ähnlich zu Gl (5-7).

(7) Beim Fall, daß die Reaktionen

gleichzeitig an der Anodenoberfläche stattfinden, genügen C_o , C_{CO} und C_{CO_2} für die Differentialgleichungen

$$\frac{dC_o}{dt} = iy - k_{CO}C_o - 2k_{CO_2}C_o^2 \quad (7-1)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = k_{CO}C_o - k'_{CO}C_{CO} + \lambda_{CO} \quad (7-2)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_{CO_2}C_o^2 - k'_{CO_2}C_{CO_2} + \lambda_{CO_2} \quad (7-3)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\begin{aligned} C_o(0) &= 0 \\ C_{CO}(0) &= 0 \\ C_{CO_2}(0) &= 0 \end{aligned} \quad (7-4)$$

in deren

$$\lambda_{CO} = k''_{CO} p_{CO} \quad \text{und} \quad \lambda_{CO_2} = k''_{CO_2} p_{CO_2}$$

sind, wenn p_{CO} und p_{CO_2} die Partialdrucke von CO und CO_2 in den Gasblasen sind. Dabei kann man auch λ_{CO} und λ_{CO_2} als Konstant betrachten, wenn das Verhältnis-

von CO und CO_2 in den Gasblasen immer Konstant ist.

Man erhält die gesuchte Lösung der Riccatischen Differentialgleichung (7-1) wie üblich:

$$\begin{aligned} C_o &= \\ U \{ &2k_{CO_2} U (k_{CO} + 4k_{CO_2} U) - 1 \} \{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{k_{CO} + 4k_{CO_2} U}\right) \} \\ &\frac{2k_{CO_2} U (k_{CO} + 4k_{CO_2} U) \{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{k_{CO} + 4k_{CO_2} U}\right) \} - 1}{(7-5)} \end{aligned}$$

wenn die stationäre Lösung von C_o

$$U = \frac{-k_{CO} + \sqrt{k_{CO}^2 + 8k_{CO_2}iy}}{4k_{CO_2}} \quad (7-5')$$

ist.

Hieraus ergibt sich weiter für k_{CO} , $k_{CO_2} \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} C_o &= 0 \\ k_{CO}C_o &= iy \\ k_{CO_2}C_o^2 &= 0 \end{aligned} \quad (7-6)$$

Damit lassen sich Gl (7-2) und Gl (7-3) in der Gestalt

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = iy + \lambda_{CO} - k'_{CO}C_{CO} \quad (7-7)$$

und

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \lambda_{CO_2} - k'_{CO_2}C_{CO_2} \quad (7-8)$$

dargestellen

Als Lösung dieser Differentialgleichungen ergeben sich einfach die Gleichung

$$C_{CO} = \frac{iy + \lambda_{CO}}{k'_{CO}} \{1 - \exp(-k'_{CO} t)\} \quad (7-9)$$

$$C_{CO_2} = \frac{\lambda_{CO_2}}{k'_{CO_2}} \{1 - \exp(-k'_{CO_2} t)\} \quad (7-10)$$

Schließlich erhalten wir

$$\eta_r = \frac{RT}{6F\tau} \left[\ln \frac{(i\gamma + \lambda_{co}) \{1 - \exp(-k'_{co} t)\}}{3k'_{co} C^*} + \ln \frac{\lambda_{co_2} \{1 - \exp(-k'_{co_2} t)\}}{9k'_{co_2} C^{*2}} \right] \quad (7-11)$$

(8) Beim Fall, daß die stufenweise Reaktion des Sauerstoffs

an der Electrodenoberfläche zu CO_2 führt, gelten die nichtlinearen Differentialgleichungen

$$\frac{dC_o}{dt} = i\gamma - k_{co} C_o - k_{co_2} C_{co} C_o \quad (8-1)$$

$$\frac{dC_{co}}{dt} = k_{co} C_o - k_{co_2} C_{co} C_o - k'_{co} C_{co} + \lambda_{co} \quad (8-2)$$

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = k_{co_2} C_{co} C_o - k'_{co_2} C_{co_2} + \lambda_{co_2} \quad (8-3)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$C_o(o) = 0 \quad C_{co}(o) = 0 \quad C_{co_2}(o) = 0 \quad (8-4)$$

Es ist ziemlich kompliziert dieses System von nichtlinearen Differentialgleichungen genau zu berechnen. Erzielt man aber zuerst eine Näherungslösung für die Sauerstoffkonzentration C_o , die bei sehr großen Werten von k_{co} und k_{co_2} sicher Null wird, dann ergibt sich C_{co} und C_{co_2} ganz einfach. Daher haben wir nach der in Anhang 2. beschriebenen Behandlung erhalten:

$$C_o(\text{bei } k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty) = 0 \quad (8-5)$$

$$k_{co} C_o(\text{bei } k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty) = \frac{2k'_{co} i\gamma}{\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}} \quad (8-5')$$

Folglich lassen sich auch C_{co} und C_{co_2} nach Anhang 2. mit den Ausdrücken

$$C_{co} = M \{1 - \exp(-k'_{co} t)\} \quad (8-6)$$

$$C_{co_2} = N \{1 - \exp(-k'_{co_2} t)\} \quad (8-7)$$

bezeichnen, wenn

$$M = \frac{(i\gamma)^2 + i\gamma(3k'_{co} - 2\lambda_{co}) + \lambda_{co}(\lambda_{co} + k'_{co}) + (\lambda_{co} - i\gamma)\sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}}{k'_{co}\{\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}\}} \quad (8-8)$$

$$N = \frac{-(i\gamma)^2 + i\gamma(\lambda_{co} - \lambda_{co_2} + 3k'_{co}) + \lambda_{co_2}(\lambda_{co} + k'_{co}) + (\lambda_{co} + i\gamma)\sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}}{k'_{co_2}\{\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}\}} \quad (8-9)$$

Hieraus ergibt sich die Reaktionspolarisation

$$\eta_r = \frac{RT}{6F_r} \left[\ln \frac{M\{1 - \exp(-k'_{co}t)\}}{3C^*} + \ln \frac{N\{1 - \exp(-k'_{co}t)\}}{9C^{*2}} \right] \quad (8-10)$$

Offensichtlich läßt sich unsere Näherungsmethode nicht mehr für sehr kleine Werte von t ($t \rightarrow 0$) anwenden. Aber für sehr kleines t ist nicht mehr η_r , sondern die Doppelschichtkapazität potential-bastimmend, wie (III) beweist. Daher genügt also auch für kleine t Gl (8-10).

(9) Der Fall, daß zuerst gebildetes CO_2 an Kohle sekundär reduziert wird, nämlich

Dabei gelten folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{dC_o}{dt} = i\gamma - 2k_{co_2}C_o^2 \quad (9-1)$$

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = k_{co_2}C_o^2 - (k_{co_2} + k_{co})C_{co_2} + k'''_{co}C_{co}^2 + \lambda_{co_2} \quad (9-2)$$

$$\frac{dC_{co}}{dt} = 2k_{co}C_{co_2} - 2k'''_{co}C_{co}^2 + \lambda_{co} - k'_{co}C_{co} \quad (9-3)$$

mit den anfangsbedingungen

$$C_o(0) = 0 \quad C_{co_2}(0) = 0 \quad C_{co}(0) = 0 \quad (9-4)$$

Gl(9-1) ist eine einfache Riccatische Differentialgleichung, aber andererseits ist es ziemlich kompliziert, die genauen Lösungen von Gl(9-2) und Gl(9-3), in denen C_o durch die Lösung von Gl(9-1) bereits eliminiert wird, zu erhalten. Nimmt man aber eine Näherung

$$k'_{co_2} = k'_{co} \equiv k'$$

an, so wird folgende Lösung nach der in Anhang 3 gezeigten Berechnung durch den Ausdruck der Besselschen Funktion gegeben.

$$C_{\text{co}} = U_{\text{co}} - Z_{\text{co}} \quad (9-5)$$

$$C_{\text{co}_2} = A\{1 - \exp(-k't)\} - \frac{U_{\text{co}} - Z_{\text{co}}}{2} \quad (9-6)$$

wenn

$$U_{\text{co}} = \frac{B - (k' + k_{\text{co}})}{4 k_{\text{co}}'''}_{\text{co}}$$

$$Z_{\text{co}} = \frac{-k'}{4 k_{\text{co}}'''} \cdot \frac{C_1 \{2\nu J_{\nu}(x) - x J_{\nu+1}(x)\} - C_2 x J_{-\nu+1}(x)}{C_1 J_{\nu}(x) + C_2 J_{-\nu}(x)}$$

$$C_1 = \frac{(k' + k_{\text{co}} - B) J_{-\nu}(2\sqrt{\beta}) + k' \sqrt{\beta} J_{-\nu+1}(2\sqrt{\beta})}{\Delta k'}$$

$$C_2 = \frac{-(k' + k_{\text{co}} + B) J_{\nu}(2\sqrt{\beta}) - k' \sqrt{\beta} J_{\nu+1}(2\sqrt{\beta})}{\Delta k'}$$

$$\Delta = J_{\nu}(2\sqrt{\beta})[\nu J_{-\nu}(2\sqrt{\beta}) + 2\sqrt{\beta} J_{-\nu+1}(2\sqrt{\beta})] + J_{-\nu}(2\sqrt{\beta})[\nu J_{\nu}(2\sqrt{\beta}) - 2\sqrt{\beta} J_{\nu+1}(2\sqrt{\beta})]$$

$$x = 2\sqrt{\beta} \exp\left(-\frac{k't}{2}\right), \quad B = \frac{\sqrt{k'^2(k' + k_{\text{co}})^2 + 8k' k_{\text{co}}''' \{k_{\text{co}}(i\gamma + 2\lambda_{\text{co}_2}) + \lambda_{\text{co}}(k' + k_{\text{co}})\}}}{k'}$$

$$A = \frac{k_{\text{co}}(i\gamma + 2\lambda_{\text{co}_2} + \lambda_{\text{co}})}{k'}, \quad \beta = \frac{2A k_{\text{co}}'''}{k'^2}, \quad \nu = -\frac{B}{k'}$$

Hieraus folgt, daß die Reaktionspolarisation bei Prozeß (II-v) durch den Ausdruck

$$\eta_r = \frac{RT}{8F_r} \left[\ln \frac{C_{\text{co}_2}}{9C^{*2}} + \ln \frac{C_{\text{co}}}{3C^*} \right] \quad (9-7)$$

dargestellt wird. Der Ausdruck der oben erhaltenen Lösung, in der die Werte jeder angegebenen Konstanten bzw. Koeffizienten in der Tat jedoch noch nicht ermittelt sind, ist aber zu kompliziert, als dass er zur Beurteilung der Polarisation-Zeit-Kurven praktisch anzuwenden wäre. Aus diesem Grund handelt es sich dabei besser um eine spezielle Bedingung, um die Eigenschaft dieses Prozesses irgendwie möglichst deutlich darzustellen.

Nun nehmen wir an, daß die Rückreaktion ($\text{CO}_2 \xrightarrow{k_{\text{co}}'''} \text{CO}$) im Vergleich zur Hinreaktion ($\text{CO}_2 \xrightarrow{k_{\text{co}}} \text{CO}$) sehr langsam und zu vernachlässigen ist. Dabei gelten die linearen Differentialgleichungen

$$\frac{dC_{\text{co}_2}}{dt} = \frac{i\gamma}{2} - (k'_{\text{co}_2} + k_{\text{co}}) C_{\text{co}_2} + \lambda_{\text{co}_2} \quad (9-8)$$

$$\frac{dC_{co}}{dt} = 2k_{co}C_{co_2} - k'_{co}C_{co} + \lambda_{co} \quad (9-9)$$

Hieraus ergeben sich

$$C_{co_2} = \frac{(i\gamma + 2\lambda_{co_2})}{2(k'_{co_2} + k_{co})} [1 - \exp\{-(k'_{co_2} + k_{co})t\}] \quad (9-10)$$

$$C_{co} = \frac{k_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2}) + \lambda_{co}(k'_{co_2} + k_{co})}{k'_{co}(k'_{co_2} + k_{co})} \{1 - \exp(-k'_{co}t)\} + \frac{k_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2})}{(k'_{co} - k'_{co_2} - k_{co})(k'_{co_2} + k_{co})} \cdot [\exp(-k'_{co}t) - \exp\{-(k'_{co_2} + k_{co})t\}] \quad (9-11)$$

und folglich

$$\begin{aligned} \eta_r = & \frac{RT}{8F_r} \ln \left[\frac{(i\gamma + 2\lambda_{co_2})}{18C^*2(k'_{co_2} + k_{co})} \{1 - \exp(-(k'_{co_2} + k_{co})t)\} \right] \\ & + \frac{RT}{4F_r} \ln \left[\frac{\lambda_{co}(k'_{co_2} + k_{co}) + k_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2})}{3C^*k'_{co}(k'_{co_2} + k_{co})} \{1 - \exp(-k'_{co}t)\} \right] \\ & + \frac{k_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2})}{3C^*(k'_{co} - k_{co_2} - k_{co})(k'_{co_2} + k_{co})} \{ \exp(-k'_{co}t) - \exp(-(k'_{co_2} + k_{co})t) \} \end{aligned} \quad (9-12)$$

Wenn man den Einfluß der Rückreaktion dabei berücksichtigen will, kann man von der Annahme ausgehen, daß es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt; wenn man weiter noch die Annahme

$$k'_{co} = k'_{co} \equiv k'$$

macht, so gelten die Differentialgleichungen

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = \frac{i\gamma}{2} - (k' + k_{co})C_{co_2} + k''_{co}C_{co} + \lambda_{co_2} \quad (9-13)$$

$$\frac{dC_{co}}{dt} = 2k_{co}C_{co_2} - (2k''_{co} + k')C_{co} + \lambda_{co} \quad (9-14)$$

Die Berechnung läßt sich verhältnismaßig leicht durchführen, nämlich

$$C_{co_2} = \frac{k'(i\gamma + 2\lambda_{co_2}) + 2k''_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2} + \lambda_{co})}{2k'(k' + k_{co} + 2k''_{co})} \{1 - \exp(-(k' + k_{co} + 2k''_{co})t)\} + \frac{k''_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2} + \lambda_{co})}{k'(k_{co} + 2k''_{co})} \{ \exp(-k't) - \exp(-(k' + k_{co} + 2k''_{co})t) \} \quad (9-15)$$

$$C_{\text{co}_2} = \frac{(i\gamma + \lambda_{\text{co}} + 2\lambda_{\text{co}_2})\{1 - \exp(-k't)\}}{2k'} - \frac{C_{\text{co}}}{2} \quad (10-8)$$

wenn U_{co} die stationäre Lösung von C_{co} ist, nämlich

$$U_{\text{co}} = \frac{-k' + \sqrt{k'^2 + 8k_{\text{co}_2}(i\gamma + \lambda_{\text{co}})}}{2k_{\text{co}_2}}$$

wobei wir annehmen

$$k'_{\text{co}} = k'_{\text{co}_2} \equiv k'_0$$

Da diese Lösungen zur praktischen Analyse unserer Aufgabe immer noch etwas zu kompliziert sind, nehmen wir zur Reduzierung des Ausdrucks der Lösungen an, daß die Reaktionen dabei nach der ersten Ordnung gehen. Dadurch werden die Gl(10-5) und Gl(10-6) in folgender Gestalt dargestellt

$$\frac{dC_{\text{co}}}{dt} = i\gamma + \lambda_{\text{co}} - (k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})C_{\text{co}} \quad (10-9)$$

$$\frac{dC_{\text{co}_2}}{dt} = \lambda_{\text{co}_2} - k'_{\text{co}_2}C_{\text{co}_2} + k_{\text{co}_2}C_{\text{co}} \quad (10-10)$$

Hieraus ergeben sich die Lösungen

$$C_{\text{co}} = \frac{i\gamma + \lambda_{\text{co}}}{k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2}} [1 - \exp\{-(k' + 2k_{\text{co}_2})t\}] \quad (10-11)$$

$$C_{\text{co}_2} = \frac{\lambda_{\text{co}_2}(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2}) + k_{\text{co}_2}(i\gamma + \lambda_{\text{co}})}{k'_{\text{co}_2}(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})} \times \{1 - \exp(-k'_{\text{co}_2}t)\} + \frac{k_{\text{co}_2}(i\gamma + \lambda_{\text{co}})}{(k'_{\text{co}_2} - k'_{\text{co}} - 2k_{\text{co}_2})(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})} \{ \exp(-k'_{\text{co}_2}t) - \exp(-(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})t) \} \quad (10-12)$$

Schließlich erhalten wir

$$\eta_r = \frac{RT}{6Fr} \left[\ln \left[\frac{i\gamma + \lambda_{\text{co}}}{3C^*(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})} \{1 - \exp(-(k' + 2k_{\text{co}_2})t)\} \right] + \ln \left[\frac{\lambda_{\text{co}_2}(k'_{\text{co}_2} + 2k_{\text{co}_2}) + k_{\text{co}_2}(i\gamma + \lambda_{\text{co}})}{9C^*k'_{\text{co}_2}(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})} \times \{1 - \exp(-k'_{\text{co}_2}t)\} + \frac{k_{\text{co}_2}(i\gamma + \lambda_{\text{co}})}{9C^*(k'_{\text{co}_2} - k'_{\text{co}} - 2k_{\text{co}_2})(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})} \times \{ \exp(-k'_{\text{co}_2}t) - \exp(-(k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}_2})t) \} \right] \right] \quad (10-13)$$

III. Nichtfaradayscher Strom

Bei den bisher erhaltenen theoretischen Gleichungen für die Polarisations-Zeit-Kurven bei konstanter Stromdichte geht man von der Annahme aus, daß die Konzentration der oxydierten Stoffe wegen der Benutzung einer Fremdelektrode gleich nach dem Einschalten in der Nähe von Null liegt. Daher kommen die theoretischen Kurven aus dem Negativ-Unendlichen und steigen dann wie in Abb. 4(a) gezeigt an. Aber der wirkliche zeitliche Polarisationsverlauf beginnt ohne Ausnahme immer unmittelbar im Positiven, wie aus Abb. 4(b) hervorgeht. Das Verhalten der Fremdelektrode gegenüber dem Einschalten läßt sich am einfachsten an Hand des in Abb. 5 gegebenen Äquivalentschaltbildes übersehen, R ist der Elektrolytwiderstand, der in Serie mit der Doppelschichtkapazität C_d und einem ihr parallel geschalteten Polarisationssteil liegt. Der letztere wird allerdings in einen EMK-Teil ($\epsilon + \eta(t)$) bezüglich der Polarisierung, und einen ohmschen Widerstand R_e (an der Grenz zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Elektrolyt) abgeteilt, wenn ϵ das Gleichgewichtspotential zwischen der Fremdelektrode und dem Elektrolyt ist. Bezeichnet

man die Ströme,

Abb. 4

Abb. 5

die durch jeden Zweig fließen, als nicht-faradayschen Strom i_N und Faradayschen Strom i_F , dann gilt für Kreisschaltung ABA die Gleichung

$$\frac{1}{C_d} \int i_N dt - R_e i_F = \epsilon + \eta(t) \quad (11-1)$$

R_e ist zwar vielleicht praktisch nicht ganz konstant, weil die Eigenschaft der Elektrodenoberfläche sehr abhängig von den daran abgeschiedenen Stoffen ist. Nimmt man aber $R_e = \text{konstant}$ an, so erhalten wir aus Gl(11-1)

$$\frac{1}{C_d} \int i_F dt + R_e i_F = \frac{1}{C_d} - \{ \epsilon - \eta(t) \} \quad (11-2)$$

weil

$$i_F + i_N = i \text{ (konstant)}$$

Hieraus ergibt sich i_F

$$i_F = i - \frac{1}{R_e} \exp\left(\frac{-t}{R_e C_d}\right) \int \frac{d\eta}{dt} \exp\left(\frac{t}{R_e C_d}\right) dt - i_{F_0} \exp\left(\frac{-t}{R_e C_d}\right) \quad (11-3)$$

wenn i_F die Integralkonstante ist. Bei $t = 0$ (vor dem Einschalten) sind selbstverständlich i , i_F und $\eta(t)$ gleich Null, daher ist auch $i_{F_0} = 0$. Setzt man nun z.B.

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln[k \{ 1 - \exp(-kt) \}]$$

aus Gl(5-7) voraus, und nimmt man noch $k \gg \frac{1}{R_e C_d}$ an, so ergibt sich

$$i_F = i - \frac{\eta}{R_e} \exp\left(\frac{-t}{R_e C_d}\right) \quad (11-4)$$

d.h. der Faradaysche Strom ist trotz des konstanten Gesamtelektrodenstromes am kleinsten bei $t = 0$ und wird mit der Zeit größer. Das beobachtete Elektrodenpotential ist

$$E = (R_E + R_e)i + \epsilon + \eta \{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{R_e C_d}\right) \} \quad (11-5)$$

Bezeichnet man die beobachtete Polarisation mit η' , so verhält sie sich zur theoretischen Polarisation η wie Gl(11-6) zeigt.

$$\eta' = \eta \{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{R_e C_d}\right) \} \quad (11-6)$$

Abb. 6 zeigt ihre graphische Darstellung für kleine Zeiten. Hier ist die Doppelschichtkapazität, also der Nichtfaradaysche Strom, potentialbestimmend. Beurteilt man bei grösser Zeit der Grösserordnung von millisekunden die Polarisationskurven,

Abb. 6

so kann man sicher den nichtfaradayschen Strom vernachlässigen, da der Glied $\exp\left(\frac{t}{R_e C_d}\right)$ bei $t \gg R_e C_d$ verschwindet.

Versuchsordnung

In Abb. 7 sind das Schaltschema der Meßanordnung und der Aufbau der Apparatur skizziert.

Die Impedanz der Elektrolysezelle ändert sich während des Versuchs. Um nun an der Zelle immer eine möglichst konstante Stromstärke zu haben, mußte eine Stromquelle großer Leistung benutzt werden. Wir hatten einen 150 V Gleichrichter zur Verfügung der 20 A lieferte. Der Gleichstrom wurde durch eine Siebkette geglättet, hinter die ein Vorschaltwiderstand für hohe Leistung gelegt wurde. Dadurch wurde zugleich verhindert, daß die beim Einschalten der Apparatur auftretenden Schwingungen die Messung stören konnten. Die gesamte

Meßanordnung wurde zuerst in Leerversuchen geeicht (wobei die Elektrolysezelle durch einen Widerstand (ca. 3Ω) ersetzt war). Der Elektrolysestrom war höchstens ca. $0,5A$ für die gemessene max. Anodenstromdichte; deswegen kann man für die Messung der Potential-Zeit-Kurven mit genügender Genauigkeit konstanten Strom annehmen. Der Spannungsabfall an der Zelle betrug höch-

Abb. 7

stens 2 Volt. Um keine Konvektion auftreten zu lassen, wurde kein Tyratronschalter, sondern von Hand ein- und ausgeschaltet und die Apparatur nur kurze Zeiten (max. 1 sec) eingeschaltet gelassen.

Für die Elektrolyse diente eine vollkommen geschlossene Apparatur, wie sie sich bei unseren bisherigen Versuchen als die beste erwiesen hatte. Durch Füllen der Apparatur mit Argon konnte für eine völlig indifferente Atmosphäre gesorgt werden. Als Anode diente ein Graphitstab von $0,6\text{ cm}\phi \times 30\text{ cm}$ der Siemens-Plania-Werke, der am Eintauchende 5 cm lang auf $2\text{ mm}\phi$ abgedreht war, die Eintauchlänge war ca 8 mm . Als Bezugsselektrode diente ein in geschmolzenes Aluminium tauschender Wolframstab, der durch ein Sinterkorundrohr geschützt war. Die ganze Bezugsselektrode war in einem unten geschlossenen Sinterkorundrohr mit 2 seitlichen Bohrungen untergebracht. Die Elektrolyse wurde bei 870°C in einem Elektrolyt von Li_3AlF_6 (30 Mol%) - Na_3AlF_6 (65 Mol%) - Al_2O_3 (5 Mol%) durchgeführt.

Versuche

Abb. 8 zeigt oszillographische Aufnahmen der Potentialkurven der Kohleanode bei verschiedenen Stromdichten.

Bei größeren Stromdichten (über ca. 300 mA/cm^2) und etwas längerer Zeit (über ca. 200 msec) wurden unregelmäßige

Abb. 8

gungen beobachtet, die wahrscheinlich von den entwickelten Gasblasen herkommen. Hier dürfte sich auch der Einfluß der Konvektion störend bemerkbar machen. Eine theoretische Analyse dieser Konvektion ist sicher sehr schwer, weil man in diesem nichtstationären System keine konstante hydrodynamische Geschwindigkeit annehmen kann. Freilich sollte man, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, für die Analyse der Diffusion trotz dieser Schwierigkeit möglichst die Kurven höherer Stromdichte benutzen, freilich unter möglichstem Vermeiden der Konvektion weil hier die Diffusionspolarisation nicht nur größer ist, sondern auch später den stationären Zustand erreicht.

Bei sehr niedrigen Stromdichten scheint die Diffusionspolarisation vernachlässigenswert klein zu sein. Die Gesamtpolarisation hat nach längstens 50 msec ihren stationären Wert erreicht, diese Zeit sinkt mit wachsender Stromdichte.

Wir haben die Kurven höherer Stromdichte zur Analyse der Diffusionspolarisation benutzt und die Kurven niedriger Stromdichte, nachdem die berechnete Diffusionspolarisation abgezogen worden war, zur Analyse der Reaktionspolarisation herangezogen.

I Diffusionspolarisation

Es dürfte am besten sein, die Kurven der in der theoretischen Betrachtung erhaltenen verschiedenen Diffusionsgleichungen numerisch auszuwerten und mit den experimentellen Kurven zu vergleichen, um den diffusionspotentialbestimmenden Prozeß zu erkennen, wenn die Konstanten D und δ mittels anderer Meßmethoden zu bestimmen wären. Aber leider ist es gegenwärtig noch unmöglich, weil die Bestimmung von D und δ durch die schlechten Eigenschaften dieses Systems, z.B. die Undeutlichkeit des Grenzstroms, die starke Angriffsfähigkeit der Schmelze, die ziemlich hohe Temperatur, u.s.w., verhindert ist. Wir haben daher umgekehrt aus den experimentellen Ergebnissen D und δ in den theoretischen Gleichungen unmittelbar bestimmt, und dann durch die Ermittlung der Werte dieser Konstanten den Prozeß ausgewählt in den die Stoffe in diesem Schmelzfluß an den Anodenvorgängen teilnehmen.

Für die Diskussion über die Diffusionspolarisation werden die in Abb. 9 gezeigten Potential-Zeit-Kurven nach den schon beschriebenen Bedingungen ausgewählt.

Abb. 9

Allgemein verstehen wir, in der ersten Näherung wie schon in der Einleitung erwähnt, daß die aus den gemessenen Kurven unmittelbar beobachtete Polarisation

$$\eta_b = \eta_d + \eta_r + \eta_w + R'i \quad (12-1)$$

genügt (Dabei haben wir genommen, daß η_d in Vergleichen zu andren Gliedern sehr klein ist), wenn

$$R' = R_E + R_e$$

Nehmen wir nun an, daß während der Zeit, für die die Daten der Gegenstand unserer Analyse sind, die Widerstandspolarisation η_w vermutlich konstant ist und die Reaktionspolarisation vielleicht schon den stationären Zustand erreicht hat, so kann man erkennen, daß η_d aus dem zu t abhängigen Teil η_b und dem zu t unabhängigen Teil $(\eta_{rs} + \eta_w + R'i)$ zusammengesetzt, nämlich:

$$\eta_d = \eta_b - (\eta_{rs} + \eta_w + R'i) \quad (12-2)$$

wobei η_{rs} die stationäre Polarisation von η_r ist.

Zuerst ist Gl(3-6) erhalten worden, die unter der Annahme, daß bei dem Prozeß (I-vi) oder (I-iii), M seltene Ionen im Schmelzfluß sind,; Im Vergleich mit andren Gleichungen ist dies ein besonders spezieller Ausdruck. Aber es ist fraglich, ob M bei Prozess (I-iii) noch die diffusionsbestimmende spezielle Form hat, nachdem $\text{MO}^{\pm}$ das Sauerstoff bei dem Elektrodenprozess verloren hat. Daher haben wir Gl (3-6) aus der folgenden Diskussion ausgeklammert. Die übrigen Differentialgleichungen sind allgemein mit folgendem Ausdruck

$$\eta_d = -\frac{RT}{nFr} \ln \left[1 - \frac{i\delta}{6DC*Fr} \right]$$

$$+ \frac{4i\delta}{3D\pi^2 C*Fr} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-D\pi^2(1+2n)^2 t}{4\delta^2}\right)}{(1+2n)^2} \quad (12-3)$$

zu bezeichnen, mit $n=2$ beim Prozeß (I-i), und (I-iii), $n=4$ beim Prozeß (I-iv) und $n=6$ beim = Prozeß (I-ii). Wird die stationäre Polarisation von η_d und η_b mit η_{ds} und η_{bs} bezeichnet, so ergibt sich aus Gl (12-2) und Gl (12-3) einfach

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{nFr}{RT} \eta_b\right) - \exp\left(-\frac{nFr}{RT} \eta_{bs}\right) \\ &= \frac{4i\delta}{3D\pi^2 C*Fr} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-D\pi^2(1+2n)^2 t}{4\delta^2}\right)}{(1+2n)^2} \\ & \quad \exp\left\{\frac{nFr}{RT} (\eta_{rs} + \eta_w + R'i)\right\} \end{aligned} \quad (12-4)$$

weil

$$\eta_{ds} = -\frac{RT}{nFr} \ln \left[1 - \frac{i\delta}{6DC*Fr} \right] \quad (12-5)$$

ist. Ist t genügend groß (z.B. $t > 50 \text{ m sec}$ bei $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ und $\delta = 10^{-3} \text{ cm}$),

$$\begin{aligned} & \log \left[\exp\left(-\frac{nFr}{RT} \eta_b\right) - \exp\left(-\frac{nFr}{RT} \eta_{bs}\right) \right] \\ &= \log \left(\frac{4i\delta}{3D\pi^2 C*Fr} \right) - 0.434 \frac{nFr}{RT} (\eta_{rs} + \eta_w + R'i) \\ & \quad - 0.434 \cdot \frac{D\pi^2}{4\delta^2} t \end{aligned} \quad (12-6)$$

weil dabei ungefähr

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-D\pi^2(1+2N)^2 t}{4\delta^2}\right)}{(1+2n)^2} = \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{4\delta^2}\right) \quad (12-7)$$

gibt.

Aus Grund von Gl(12-6) haben wir die gemessenen Werte bzw. die daraus berechneten Werte der linken Seite von Gl(12-6)

gegen die Zeit aufgetragen (Abb.10). Nach Gl(12-6) soll man theoretisch bei verschiedenen

Abb. 10

Stromdichten die einander parallelen Geraden bekommen. Es wurden aber Abweichungen beobachtet, die daher rühren, daß bei kleineren t Gl(12-7) nicht mehr ganz gilt und bei größerem i sich wahrscheinlich der Einfluß der Gasblasen bemerkbar macht. Beim letzteren Fall ist η_w offenbar nicht mehr konstant und δ wegen der Konvektion kleiner, und je größer i ist, desto größer wird die Neigung der Geraden.

Trägt man die Neigung der Geraden gegen entsprechende Stromdichten auf, und extrapoliert für $i \rightarrow 0$, wie Abb.11 zeigt, so ist der Wert $-0,434 \frac{D\pi^2}{4\delta^2}$ für die reine Diffusion ohne Konvektion zu bestimmen, nämlich 0,528 für $\frac{D}{\delta^2}$ bei $n = 2$, 0,620 bei

bei $n = 4$ und 0,663 bei $n = 6$.

Abb. 11

Dann kann man aus dem Wert, der durch das Extrapolieren der Geraden zu $t \rightarrow 0$ in Abb.10 erhalten wurde,

$$\log \left(\frac{4i\delta}{3D\pi^2 C^* F r} \right) - 0.434 \frac{nFr}{RT} (\eta_{rs} + \eta_w + R'i)$$

bestimmen. Nachdem wir die um $\log i$ verminderten Werte gegen i aufgetragen hatten, haben wir sie zu $i \rightarrow 0$, wie oben, extrapoliert, wie in Abb. 12 gezeigt. Damit kann man unmittelbar den Wert von $\log \frac{4\delta}{3D\pi^2 C^* F r}$

bei reiner Diffusion finden, wenn η_w für die Änderung von i das zu η_{rs} ähnliche Verhalten gibt, weil η_{rs} und $R'i$ mit der Abnahme von i sicher monoton abnehmen und

$$\lim_{i \rightarrow 0} (\eta_{rs} + \eta_w + R'i) = 0$$

ist. Für $\frac{\delta}{D}$ ergibt sich hieraus $4,51 \times 10$ bei $n=2$, $3,87 \times 10^{-1}$ bei $n=4$ und $1,55 \times 10^{-3}$ bei $n=6$. Schließlich haben wir nach der einfachen Berechnung

Abb. 12

auch mit vorliegenden Daten die Werte für δ und D erhalten, nämlich $\delta=4.13 \cdot 10^{-2}$ cm, $D=9.28 \cdot 10^{-4}$ cm² sec bei $n=2$, $\delta=1.32$ cm, $D=2.05$ cm²/sec bei $n=4$ und $\delta=9.68 \cdot 10^{-2}$ cm, $D=6.25 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec bei $n=6$. Die Werte bei $n=4$ und $n=6$ sind offensichtlich zu abnormal, selbst wenn verschiedene wahrscheinliche Einflüsse berücksichtigt würden, deswegen kann man nun bestimmt entscheiden, daß Al_2O_3 selbst an der Anodenvergängen unmittelbar nicht teilnimmt.

Die bestimmten Werte von D und δ bei $n=2$ scheinen auch noch etwas zu gross zu sein, jedoch sind der Prozess (I-i) bzw. (I-iii) sehr wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, dass die schon beschriebenen Annäherungsmethoden für die Berechnung des Randbedingungsproblems und der Gesamt, tpolarisation angewandt wurden, dass die unregelmässige Widerstandspolarisation die Messergebnisse verfälscht

hat und dass die Thermokonvektion im Elektrolyt vielleicht ziemlich gross ist.

Man sollte annehmen, dass die Abnahme der Widerstandspolarisation nicht monoton sondern stufenweise erfolgt, wie in Abb.13 gezeigt, weil sie in wesentlichen unmittelbar abhängig von der durch das Anodengas auf gebauten Deckschicht ist. Wenn dies so wäre, ist unsere Extrapolation bestimmt

Abb. 13

nicht gut, weil die Kurve ungefähr parallel um η_w nach unten verschoben ist, wie die mit einer punktierten Linie gezeigte Kurve zeigt. Wir hätten daher sicher für $\frac{\delta}{D}$ einer

noch größeren Wert bekommen, wenn der Wert von η_w bekannt wäre. Damit ergäben sich noch kleineres δ und auch kleineres D , wie sie auch wahrscheinlicher sind.

Hiermit können wir zusammenfassen, daß bei der Elektrolyse von Kryolith O^{2-} Ionen bzw. Reste, die nur ein Sauerstoffatom enthalten, an den Anodenvorgänge sicher teilnehmen.

II Reaktionspolarisation

Aus dem vorher schon beschriebene Grund wurde die bei niedrigerer Stromdichte gemessenen Kurven für die Analyse der Reaktionspolarisation berücksichtigt, wie aus Abb. 14 hervorgeht. Aus der oben definierten Gleichung der Diffusionspolarisation ($n=2$)

$$\eta_d = -0.114 \log \{ 1 - 0.126 i + 0.102 i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-1.06(1+2n)^2 t\}}{(1+2n)^2} \} \quad (12-3)$$

Abb. 14

ist die Diffusionspolarisation unmittelbar auszurechnen, wie in Abb. 15 wiederge-

Abb. 15

geben. Man kann daran erkennen, daß die Diffusionspolarisation in Vergleich zu den zur Analyse dienenden Kurven zu vernachlässigen ist.

Der Ohmsche Widerstand zwischen der zu beobachtenden Anode und der Bezugselektrode wurde vorher mittels der Wechselstrommethode gemessen. (Es wurde zu $\omega \rightarrow \infty$ extrapoliert.) In Abb. 16 wurde die oszillographisch gemessene Ohmsche Spannung, die aus dem oben gemessenen Wert $2.79 \Omega/\text{cm}^2$ (Anode)

Abb. 16

ausgerechnet wurde, gegen die anodische Stromdichte aufgetragen. Wir haben den Ohmschen Widerstand, der zu $2.79 \Omega/\text{cm}^2$ (Anode) berechnet wurde, von den Kurven der oszillographischen Messung subtrahiert, weil die berechneten Spannungen, trotz der ziemlich guten Übereinstimmung mit den gemessenen Werten genauer zu sein scheinen. Endlich wurde Abb. 17 dargestellt. ($\eta'_r = \eta_r + \eta_w$)

Die in Abb. 17 wieder gegebenen Kurven sind jedoch nicht sehr praktisch, um zur Analyse zu dienen. Der Unterschied mit der stationären Polarisation wurde dabei gegen der Stromdichten aufgetragen, wie

Abb. 17

Abb. 18

aus Abb. 18 hervorgeht. Wir können damit η_w eliminieren, weil man ungefähr annehmen kann, dass η_w nicht nur von t sondern auch von i abhängig ist.

Allgemein steigen dabei diese Kurven bei kleinerer Stromdichte und beginnen dann abzufallen. Dies wiederholt sich etwas undeutlicher noch einmal und endlich findet man sonderbarer Weise, daß diese Kurve einmal unter die Null-Linie sinkt, wenn die Kurve für nach höhere Stromdichten fortgeführt wurde. Bei kleinerer Zeit war der Einfluß der in Gl.(11-6) gegebenen sog. Doppelschichtkapazität zwar bedenklich, aber die Kurvenform ist im wesentlichen unabhängig von des Zeit. Wir müssen nun möglichst genau unterscheiden, welcher Kurventeil, nämlich das Steigen oder der Abfall der Kurve, wesentlich der Reaktionspolarisation zuzuordnen ist. Die Widerstandspolarisation hat ihre Ursache im Aufbau einer Deckschicht, die im Ver

lauf einer Electrolyse bei einer bestimmten Stromdichte aufgebaut wird. Sie entsteht daher plötzlich bei einer bestimmten Stromdichte durch die Ansammlung eines elektrochemisch abgeschiedenen Stoffes. In Abb. 19 kann man deutlich den charakteristischen Eintritt der Widerstandspolarisation bei höheren Stromdichten finden, d.h. das Potential steigt über seinen stationären Zustand und bei höheren Stromdichten hat die Potentialkurve eine Spitze.

Abb. 19

Dieses Steigen bei höheren Stromdichten sofort nach dem Einschalten beruht sicher auf der Widerstands polarisation, wie Abb.

Abb. 20

20 zeigt. Durch einen Vergleich dieser Kurven bei verschiedenen Stromdichten lassen sich jedenfalls qualitative Schlüsse hinsichtlich der Form einer Kurve reiner Reaktionspolarisation ziehen, wie Abb. 21 zeigt.

Abb. 21

Würde zuerst die Reaktionspolarisation durch den Prozess (II-i) bzw. (II-ii) bestimmt, wobei sie mit der Gleichung

$$\eta_r = \frac{RT}{nFr} \ln [F(i)\{1 - \exp(-kt)\}] \quad (12-9)$$

wie in Gl(5-7) bzw. Gl(6-8) gezeigt, auszudrücken ist, wird die Differenz zu ihrem stationären Potential notwendigerweise mit unabhängigen Gleichung

$$\eta_{rs} - \eta_r = \frac{RT}{nFr} \ln \{1 - \exp(-kt)\} \quad (12-10)$$

zur Stromdichte gezeigt; es sollte sich dabei die zur i -Achse genau parallele Gerade handeln, so dass man den Prozess (II-i) bzw. (II-ii) offensichtlich berücksichtigen kann.

Für den Prozess (II-iii) bzw. (II-iv) ist die Reaktionspolarisation, wie in Gl(7-9) bzw. Gl(8-10) gegeben, auf die Gestalt

$$\eta_r = \frac{RT}{n_1 Fr} \ln [F_1(i)\{1 - \exp(-k_1 t)\}] + \frac{RT}{n_2 Fr} \ln [F_2(i)\{1 - \exp(-k_2 t)\}] \quad (12-11)$$

reduziert. Hieraus geht in ähnlicher Weise hervor, daß der Prozeß (II-iii) bzw. (II-iv) auch keine Übereinstimmung mit der experimentalen Kurven zeigt, weil

$$\eta_{rs} - \eta_r = \frac{RT}{n_1 Fr} \ln \{1 - \exp(-k_1 t)\} + \frac{RT}{n_2 Fr} \ln \{1 - \exp(-k_2 t)\} \quad (12-12)$$

bei verschiedenen Stromdichten immer konstant ist.

Dem Prozeß (II-v) bzw. (II-vi) wird durch die Bezeichnung, wie in Gl(9-12) bzw. Gl(10-13) ausgedrückt,

$$\eta_r = \frac{RT}{n_1 Fr} \ln [F_1(i)\{1 - \exp(-k_1 t)\}] + \frac{RT}{n_2 Fr} \left[\ln \left[\frac{ai+b}{ck_1 k_2} \{1 - \exp(-k_2 t)\} \right] + \frac{ai+d}{C(k_2 - k_1)k_1} \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \} \right] \quad (12-13)$$

genügt. Hieraus ergibt sich

$$\eta_{rs} - \eta_r = \frac{RT}{n_1 Fr} \ln \{1 - \exp(-k_1 t)\} + \frac{RT}{n_2 Fr} \ln \{ \{1 - \exp(-k_2 t)\} + \frac{(ai+d)k_2}{(ai+b)(k_2 - k_1)} \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \} \} \} \quad (12-14)$$

Abb. 22

Nun läßt sich leicht nach Anhang 3 beweisen, daß diese Funktion mit der Vermehrung der Stromdichte monoton größer wird und endlich den Grenzwert erreicht, wie in Abb. 22 gezeigt, nämlich

$$(\eta_{rs} - \eta_r)_{i=0} = \frac{RT}{n_1 F r} \ln\{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

$$+ \frac{RT}{n_2 F r} [\ln\{1 - \exp(-k_2 t)\}]$$

$$+ \frac{dk_2}{b(k_2 - k_1)} \{\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)\}$$

$$(\eta_{rs} - \eta_r)_{i \rightarrow \infty} = \frac{RT}{n_1 F r} \ln\{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

$$+ \frac{RT}{n_2 F r} [\ln\{1 - \exp(-k_2 t)\}]$$

$$+ \frac{k_2}{k_2 - k_1} \{\exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t)\}$$

Schliesslich konnten wir hiermit die wahrscheinlichen zwei Prozesse finden. Es ist schon bekannt, dass Geschwindigkeitskonstante nach rechts in den Reaktion

bei 800°C–900°C im Vergleich zu der andren Richtung noch ziemlich klein ist, aber mit dem Steigen der Temperatur schnell größer wird¹⁵⁾. Die Tatsache, daß der CO-Gehalt im entwickelten Anodengas mit der Temperatur der Elektrolyse schnell zunimmt¹²⁾, lässt darauf schliessen, dass in der Anodenreaktion diese Reaktion eine grosse Rolle spielt.

Nun müssen wir weiter darüber diskutieren, welcher Prozeß wirklich zu bevorzugen ist. Bei der chemischen Analyse des bei 870°C entwickelten Anodengases haben wir darin nur sehr wenig — eine bestimmt zu vernachlässigende Menge — CO gefunden. Aus diesem Resultat folgt, daß bei Prozeß (II-v) die zweite Reaktion (CO₂

→ CO) kaum nach rechts geht, und gleichzeitig, daß bei Prozeß (II-vi) die zweite Reaktion (CO → CO₂) im Vergleich zu ihrer Rückreaktion auch nach rechts sehr schnell geht. Man findet also daß für Prozeß (II-vi) Gl(10–13) sich ohne Widerspruch anwenden läßt aber für den Prozeß (II-v) Gl(6–3) statt Gl(9–12) verwendet werden soll. Nachdem der Prozeß (II-v) damit ausgeschlossen wurde, kann nur der Prozeß (II-vi) als gesuchter reaktionspolarisationsbestimmender Vorgang ausgewählt werden.

III Widerstandspolarisation

Es wurde schon geschrieben, daß die auftretende Widerstandspolarisation bei der Elektrolyse der Tonerde die Bestimmung der Diffusionskonstante bzw. der Diffusionsschicht und der Reaktionsprozesse stark stört. In der Nahe von ca. 25 mA/cm² ist sie eine besonders potentialbestimmende Kraft. Ihr Einfluß wurde auf den nach verschiedenen Methoden gemessenen stationären Polarisation-Stromdichte-Kurven reproduzierbar beobachtet, wie in Abb 23 wieder gegeben.

Abb. 23

Kurve A entspricht dem mit der galvanostatischen Methode gemessenen stationären Potential, und Kurve B ist durch Abziehen der Ohmschen Spannung aus Kurve A zu bekommen. Kurve C und Kurve D wurden durch die wesentliche stationäre Messmethode bestimmt, und zwar Kurve C mit der

Drossbachschen Methode (Die Widerstands-polarisation ist hier bereits mit der Ohmsche Spannung abgezogen) und Kurve D unter der Annahme konstanter Ohmscher Spannung mit einer Hilfselektrode gemessen.

Anhang 1. Setzt man zuerst Gl(8-1) in Gl(8-2) und Gl(8-3) ein, so erhält man

$$\frac{dC_{co}}{dt} = 2k_{co}C_o - k'_{co}C_{co} + \frac{dC_o}{dt} - i\gamma + \lambda_{co} \quad (A1-1)$$

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = -k_{co}C_o - k'_{co_2}C_{co_2} - \frac{dC_o}{dt} + i\gamma + \lambda_{co_2} \quad (A1-2)$$

Wendet man für Gl(A1-1) und Gl(A1-2) die Laplace-Transformation (mit den Anfangsbedingungen) Gl(8-4) an, so ergibt sich

$$L\{C_{co}\} = \frac{\lambda_{co} - i\gamma}{p(p + k'_{co})} + \frac{p + 2k_{co}}{p + k'_{co}} \cdot L\{C_o\} \quad (A1-3)$$

$$L\{C_{co_2}\} = \frac{\lambda_{co_2} + i\gamma}{p(p + k'_{co_2})} - \frac{p + k_{co}}{p + k'_{co_2}} \cdot L\{C_o\} \quad (A1-4)$$

führt man dann das Umkehrintegral durch, so erhält man

$$C_{co} = \frac{(\lambda_{co} - i\gamma)\{1 - \exp(-k'_{co}t)\}}{k'_{co}} + C_o + (2k_{co} - k'_{co})\exp(k'_{co}t) \int_0^t C_o \cdot \exp(-k'_{co}t) dt \quad (A1-5)$$

$$C_{co_2} = \frac{(\lambda_{co_2} + i\gamma)\{1 - \exp(-k'_{co_2}t)\}}{k'_{co_2}} - C_o - (k_{co} - k'_{co_2})\exp(k'_{co_2}t) \int_0^t C_o \exp(-k'_{co_2}t) dt \quad (A1-6)$$

Besonders für $k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty$

$$C_{co} = \frac{(\lambda_{co} - i\gamma)\{1 - \exp(-k'_{co}t)\}}{k'_{co}} + \lim_{k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty} C_o \quad (A1-7)$$

$$+ \exp(k'_{co}t) \int_0^t \lim_{k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty} \{(2k_{co} - k'_{co})C_o\} \exp(-k'_{co}t) dt$$

$$C_{co_2} = \frac{(\lambda_{co_2} + i\gamma)\{1 - \exp(-k'_{co_2}t)\}}{k'_{co_2}} - \lim_{k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty} C_o \quad (A1-8)$$

$$- \exp(k'_{co_2}t) \int_0^t \lim_{k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty} \{(k_{co} - k'_{co_2})C_o\} \exp(-k'_{co_2}t) dt$$

Es scheint die Anwendung der Reihenentwicklungsmethode am besten zu sein, um diese nichtlineare Differentialgleichung genau zu lösen. Jedoch wird die fortgesetzte Näherungsmethode trotz mathematisches Zweifels genügend die ungefähre Eigenschaft der Funktion erkennen lassen.

Zuerst kann man einfach aus Gl(8-1) und Gl(8-2) die stationären Lösungen U_o und U_{co} von C_o und C_{co} erhalten, nämlich

$$U_o = \frac{2k'_{co} i\gamma}{k_{co_2}\lambda_{co} - k'_{co}k'_{co_2} - k_{co_2}i\gamma + \sqrt{(k_{co_2}\lambda_{co} - k'_{co}k'_{co_2} - k_{co_2}i\gamma)^2 + 4k_{co}k'_{co}k_{co_2}(\lambda_{co} + i\gamma)}} \quad (A1-9)$$

$$U_{\infty} = \frac{(k_{\text{co}_2} \lambda_{\text{co}} - k_{\text{co}} k'_{\text{co}} - k_{\text{co}_2} i\gamma) + \sqrt{(k_{\text{co}_2} \lambda_{\text{co}} - k_{\text{co}} k'_{\text{co}} - k_{\text{co}_2} i\gamma)^2 + 4k_{\text{co}} k'_{\text{co}} k_{\text{co}_2} (\lambda_{\text{co}} + i\gamma)}}{2k_{\text{co}} k_{\text{co}_2}} \quad (\text{A1-10})$$

Setzt man

$$C_o = U_o - Z_o(t) \quad C_{\text{co}} = U_{\text{co}} - Z_{\text{co}}(t) \quad (\text{A1-11})$$

so befindet man sich praktisch im Gebiet der Werte von gemessenem t

$$U_o \geq Z_o(t) \geq 0 \text{ und } U_{\text{co}} \geq Z_{\text{co}}(t) \geq 0$$

Allgemein tritt der groÙe Einfluß der sog. Doppelschichtkapazität, wie in III berechnet, bei kleinem t ein, deshalb hat es praktisch keinen Sinn, die genaue Konzentration für kleine t auszurechnen. Nimmt man jetzt an, daß C_o seinen stationären Zustand schnell erreicht bevor der Nonfaradaysche Strom vernachlässigt werden kann, kann man annehmen, daß praktisch immer sehr klein ist. Diese Annahme ist wahrscheinlich möglich, weil k_{co} und k_{co_2} in Vergleich zu andren Konstanten außerordentlich groß sind. In diesem Fall ist

$$\frac{\frac{Z_o}{U_o}}{\frac{Z_o}{U_{\text{co}}} + \frac{Z_{\text{co}}}{U_{\text{co}}}} \ll 1$$

Folglich ergibt sich aus Gl(8-1) und Gl(8-2)

$$\frac{dZ_o}{dt} = -k_{\text{co}} Z_o - k_{\text{co}_2} (U_{\text{co}} Z_o + U_o Z_{\text{co}}) \quad (\text{A1-13})$$

$$\frac{dZ_{\text{co}}}{dt} = k_{\text{co}} Z_o - k_{\text{co}_2} (U_{\text{co}} Z_o + U_o Z_{\text{co}}) - k'_{\text{co}} Z_{\text{co}} \quad (\text{A1-14})$$

Damit finden wir

$$Z_o = \frac{(P+Q)\exp(Qt) - (P+R)\exp(Rt)}{Q-R} \quad (\text{A1-15})$$

wenn

$$P = k'_{\text{co}} + k_{\text{co}_2} (U_o - U_{\text{co}})$$

$$Q = \frac{k_{\text{co}} + k'_{\text{co}} + k_{\text{co}} (U_o + U_{\text{co}}) + \sqrt{\{k_{\text{co}} + k'_{\text{co}} + k_{\text{co}} (U_o + U_{\text{co}})\}^2 - 4\{k_{\text{co}} k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}} k_{\text{co}_2} U_o + k'_{\text{co}} k_{\text{co}_2} U_{\text{co}}\}}}{2}$$

$$R = \frac{k_{\text{co}} + k'_{\text{co}} + k_{\text{co}} (U_o + U_{\text{co}}) - \sqrt{\{k_{\text{co}} + k'_{\text{co}} + k_{\text{co}} (U_o + U_{\text{co}})\}^2 - 4\{k_{\text{co}} k'_{\text{co}} + 2k_{\text{co}} k_{\text{co}_2} U_o + k'_{\text{co}} k_{\text{co}_2} U_{\text{co}}\}}}{2}$$

Jetzt berechnen wir die Werte für k_{co} , $k_{co_2} \rightarrow \infty$

$$U_o = 0 \quad \frac{P+Q}{Q-R} = \frac{1}{1+a} \quad \frac{P+Q}{Q-R} = \frac{-a}{1+a} \quad P = -\infty \quad Q = -\infty$$

$$a = \frac{\lambda_{co} - k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} - k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}}{2k'_{co}}$$

so daß wir als kleine Funktion höherer Ordnung im Vergleich zu U_o

$$\lim_{k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty} Z_o = 0$$

erhalten, woraus man den Beweis der obigen Annahme findet. Weiter folgt aus obigem Resultat für $k_{co}, k_{co_2} \rightarrow \infty$

$$C_o = 0$$

$$k_{co} C_o = \frac{2k'_{co} i\gamma}{\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}} \quad (A1-16)$$

Schließlich ergibt sich aus G1(A2-7) und G1(A2-8)

$$C_{co} = \frac{(i\gamma)^2 + i\gamma(3k'_{co} - 2\lambda_{co}) + \lambda_{co}(\lambda_{co} + k'_{co}) + (\lambda_{co} - i\gamma)\sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}}{k'_{co}\{\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}\}} \{1 - \exp(-k'_{co_2} t)\} \quad (A1-17)$$

$$C_{co_2} = \frac{-(i\gamma)^2 + i\gamma(\lambda_{co} - \lambda_{co_2} + 3k'_{co}) + \lambda_{co_2}(\lambda_{co} + k'_{co}) + (\lambda_{co_2} + i\gamma)\sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}}{k'_{co_2}\{\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma + \sqrt{(\lambda_{co} + k'_{co} - i\gamma)^2 + 4k'_{co}(\lambda_{co} + i\gamma)}\}} \times \{1 - \exp(-k'_{co_2} t)\} \quad (A1-18)$$

Anhang 2. Weil G1(9-1) selbstverständlich genau gleich zu G1(6-1), so ist das Glied von C_o in G1(9-2) und G1(9-3) in ähnlicher Weise durch G1(6-4) zu eliminieren, nämlich

$$\frac{dC_{co_2}}{dt} = \frac{i\gamma}{2} + \lambda_{co_2} - (k'_{co_2} + k_{co})C_{co_2} + k''_{co} C_{co}^2 \quad \frac{dC_{co}}{dt} = \lambda_{co} + 2k_{co} C_{co_2} - k'_{co} C_{co} - 2k''_{co} C_{co}^2 \quad (A2-1) \quad (A2-2)$$

Hieraus gilt sofort

$$\frac{d}{dt} (C_{co} + 2C_{co_2}) = i\gamma + 2\lambda_{co_2} + \lambda_{co} - k'_{co} (C_{co} + 2C_{co_2}) \quad (A2-3)$$

wenn man dabei annimmt, daß $k'_{co} = k'_{co_2} = k'$

$$\text{Folglich ganz einfach} \quad C_{co} + 2C_{co_2} = \frac{i\gamma + 2\lambda_{co_2} + \lambda_{co}}{k'} \{1 - \exp(-k' t)\} \quad (A2-4)$$

Aus Gl(A2-1) und Gl(A2-2) kann man die stationäre Lösung von C_{co}

$$U_{co} = [-k'(k' + k_{co}) + \sqrt{k'^2(k' + k_{co})^2 + 8k'k_{co}''(\lambda + 2\lambda_{co_2}) + \lambda_{co}''(k' + k_{co})}] / 4k'k_{co}'' \quad (A2-5)$$

leicht erhalten. Setzt man dann die Lösung von C_{co}

$$C_{co} = U_{co} - Z_{co}(t) \quad (A2-6)$$

so gibt

$$\frac{dZ_{co}}{dt} = -A \exp(-k't) + BZ_{co} - CZ_{co}^2 \quad (A2-7)$$

wenn

$$A = \frac{k_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2} + \lambda_{co})}{k'} \\ B = \frac{\sqrt{k'^2(k' + k_{co})^2 + 8k'k_{co}''(\lambda_{co}(i\gamma + 2\lambda_{co_2}) + \lambda_{co}) + \lambda_{co}''(k' + k_{co})}}{k'} \\ C = 2k_{co}''$$

Setzt man weiter

$$\phi(t) = \exp(C \int Z_{co} dt) \quad (A2-8)$$

so erhält man

$$\frac{d^2\phi}{dt^2} - B \frac{d\phi}{dt} + AC\phi \exp(-k't) = 0 \quad (A2-9)$$

weil

$$Z_{co} = \frac{d\phi}{C\phi} \quad (A2-9')$$

folglich auch mit den Anfangsbedingungen

$$\phi(0) = 1$$

$$\left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{t=0} = CU_0$$

Damit konnten wir die lineare Differentialgleichung erhalten, jedoch in einer etwas unhandlichen Form, um sie unmittelbar zu lösen. Deshalb setzen wir noch einmal um

$$\phi(t) = \psi(\xi) \text{ und } \xi = \exp(-k't) \quad (A2-10)$$

und erhalten eine Besselsche Differentialgleichung

$$\xi \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \alpha \frac{d\psi}{d\xi} + \beta\psi = 0 \quad (A2-11)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)_{\xi=1} = \frac{CU_{co}}{k'}$$

$$\psi(1) = 1$$

wenn

$$\alpha = \frac{k' + B}{k'} \text{ und } \beta = \frac{AC}{k'^2}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung kann man in Ausdruck zylindrischen Form finden, nämlich

$$\psi(\xi) = \xi^{\frac{1-\alpha}{2}} Z_\nu(2\sqrt{\beta}\xi^{1/2}) \quad (A2-12)$$

wenn

$$\gamma = 1 - \alpha$$

weil ν sicher keine ganze Zahl ist, also gilt die Beziehung

$$Z_\nu = C_1 J_\nu + C_2 J_{-\nu}$$

wobei C_1 und C_2 Konstanten sind. Aus den Anfangsbedingungen ergibt sich

$$C_1 = \frac{(k' + k_{co} - B)J_{-\nu} (2\sqrt{\beta}) + k' \sqrt{\beta} J_{-\nu+1} (2\sqrt{\beta})}{k' \Delta} \quad (A2-13)$$

$$C_2 = \frac{-(k' + k_{co} + B)J_{\nu} (2\sqrt{\beta}) - k' \sqrt{\beta} J_{\nu+1} (2\sqrt{\beta})}{k' \Delta} \quad (A2-13)$$

wenn

$$\begin{aligned} \Delta = & J_{\nu} (2\sqrt{\beta}) [J_{-\nu} (2\sqrt{\beta}) \\ & + 2\sqrt{\beta} J_{-\nu+1} (2\sqrt{\beta})] + J_{\nu} (2\sqrt{\beta}) [\nu J_{\nu} \\ & \cdot (2\sqrt{\beta}) - 2\sqrt{\beta} J_{\nu+1} (2\sqrt{\beta})] \end{aligned}$$

Anhang 3.

Es ist klar, daß in Gl(12-11) des erste logarithmische Glied, das auch im zweiten logarithmische Glied nochmal enthalten ist, von i abhängig ist. Wir bezeichnen den Rest des 2. logarithmischen Gliedes mit $\phi(i)$, nämlich

$$\phi(i) = \frac{ai + d}{ai + b} \frac{k_2}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_1 t) \} \quad (A3-1)$$

wenn $k_1 > k_2$, so gilt offenbar

$$\phi > 0$$

und

$$\frac{d\phi}{dt} > 0$$

weil aus Gl(9-12) oder Gl(10-13) $b > d$ ist. Wenn $K_2 < K_1$, so gilt auch

$$\phi > 0$$

und

$$\frac{d\phi}{di} > 0$$

Literatur:

- 1) G. Kortum, Lehrbuch der Elektrochemie, 476 (1957) Weinheim Bergstr.
- 2) G. Eger, Handbuch der Technischen Elektrochemie, Bd. III, 2. Aufl. (1955) Leipzig
- 3) P. Drossbach, T. Hashino, P. Krah, W. Peiffer, *Chem. Ing. Tech.* 33, 84 (1961)
- 4) L.M. Foster u. W.B. Frank, *J. Phys. Chem.* 61, 1531 (1957)
- 5) L.M. Foster u. W.B. Frank, *J. Electrochem. Soc.* 107, 997 (1960)
- 6) F. Bonnier, *Bull. Soc. Chim. France Mém.*, DI-DII 5, 21 (1954)
- 7) K. Resch, *Z. Erz. u. Metallh.*, XIII 523 (1960)
- 8) C.A. Knorr, *Z. Elektrochem.*, 59 647 (1955)
- 9) T.R. Rosebruch und W. Lash Miller, *J. Phys. Chem.* 14 816 (1910)
- 10) P. Drossbach, Grundriss der allgem. tech. Electrochem., 1, 251 (1952) Berlin
- 11) R. Piontelli, *Chim. e Ind.*, 22 501 (1940)
- 12) T.G. Peason u. J. Waddington, *Discuss. Faraday Soc.*, 1, 307 (1947)
- 13) R. Gadeau, *J. Four. electr.*, 57, 8 (1948)
- 14) J.E. Boner, *Helvetica Chem. Acta*, 33, 1137 (1950)
- 15) Zusammenfassende Darstellung: Der Chemie Ingenieur, Bd. III 251 Herausgegeben von A. Eucken