Anodische Oxidation von Nickelfeinstein-Suspensionen in konzentrierten NaCl-haltigen Lösungen

Von Chikabumi Yamauchi*, Takeo Oki* und Roland Kammel**

Zur Verbesserung der Stromausbeute bei der anodischen Oxidation von Nickelfeinstein-Suspensionen und um näheren Aufschluß über den hierbei stattfindenden Umsetzungsmechanismus zu gewinnen, wurden Suspensions-elektrolyse-Versuche und Elektrolyt-Titrationen in Elektrolyten mit NaCl-Gehalten von 0.34 kmol/m³ und 3.0 kmol/m³ bei 363 K durchgeführt. Die Nickelfeinstein-Suspensionen werden anodisch in drei Stufen, $\text{Ni}^0 = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$, $\text{Ni}_3\text{S}_2 = \text{Ni}^{2+} + 2\text{NiS} + 2\text{e}$ und $\text{NiS} = \text{Ni}^{2+} + \text{S}^0 + 2\text{e}$, durch die anodisch gebildeten Chlor oder Chlorverbindungen sowie Sauerstoff oxidiert. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß abhängig von der Zusammensetzung des anodisch gebildeten Cl_2/O_2 -Gasgemisches die anodische Stromausbeute von ca. 83% auf 96% erhöht werden kann.

(Eingegangen am 5. Februar 1986)

Keywords: suspension electrolysis, nickel matte, anodic current efficiency, anodic oxidation, sodium chloride solution

I. Einleitung

Frühere Untersuchungen⁽¹⁾⁽²⁾ über die direkte anodische Oxidation von Nickelfeinstein-Suspensionen der Zusammensetzung 30.8% metallisches Nickel (Ni^0), 58.8% Ni_3S_2 und 6.1% Cu_2S in schwefelsaurer Lösung mit 0.68 kmol/m³ Ni^{2+} als NiSO_4 , 0.34 kmol/m³ NaCl, 0.32 kmol/m³ H_3BO_3 und 0.01 kg/m³ Leim zeigten, daß die anodische Oxidation in folgenden drei Stufen,

und

beim jeweiligen Suspensionspotential (Pt/Kalomel-Bezugselektrode) von -0.31 – -0.38 V, -0.20 – -0.22 V bzw. rd. $+0.35$ V erfolgt. Hierbei beträgt bei pH-Werten des Anolyten um pH=1 die anodische Stromausbeute einschließlich der chemischen Auflösung des

metallischen Nickels ($\text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$) höchstens 90%. Bei pH-Werten von 4 bis 5 werden infolge einer geringeren chemischen Auflösung von Ni^0 nur anodische Stromausbeutewerte von rd. 80% erreicht.

Um die anodische Stromausbeute weiter zu verbessern, wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen der NaCl-Gehalt von 0.34 kmol/m³ auf 3.0 kmol/m³ erhöht und die Elektrolyseversuche sowohl mit einer Kleinversuchszelle als auch einer konvexen Zelle⁽¹⁾ durchgeführt.

II. Versuchsanordnung und -durchführung

Als Ausgangsmaterial diente Nickelfeinstein der Zusammensetzung 72.94%Ni, 0.96%Co, 4.86%Cu, 0.19%Fe und 16.92%S, der den oben erwähnten Bindungsformen entspricht. Der Feinstein mit einer Korngröße von 0.03–0.07 mm entstammt der gleichen Musterprobe, die bei den früheren Untersuchungen⁽¹⁾⁽²⁾ eingesetzt wurde. Gegenüber den früheren Untersuchungen⁽¹⁾⁽²⁾ enthält der Elektrolyt neben dem von 0.34 kmol/m³ auf 3.0 kmol/m³ erhöhten NaCl-Gehalt 0.68 kmol/m³ Ni^{2+} als NiSO_4 , 0.32 kmol/m³ H_3BO_3 und 0.01 kg/m³ Leim.

Die in Abb. 1 schematisch dargestellte Kleinversuchszelle besteht aus zwei durch eine Salzbrücke verbundenen Bechergläsern

* Department of Iron & Steel Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan.

** Institut für Metallurgie, Metallhüttenkunde, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12, West Germany.

Abb. 1 Schematische Darstellung der Kleinversuchszelle

1 Anodenraum	9 Silber-Silberchlorid-Elektrode
2 Kathodenraum	10 Glaselektrode
3 Platin-Anode	11 Thermometer
4 Vernickelte Kupfer-Kathode	12 Luggin-Kapillare
5 Salzbrücke	13 Magnet-Rührer
6 Kunstgewebe	14 Erhitzer
7 Kalomel-Bezugselektrode	15 Becherglas (0.5 dm ³)
8 Platin-Elektrode	16 Galvanostat

von 0.5 dm³ Inhalt, die als Anoden- und Kathodenraum dienen. Im Anodenraum(1) sind eine spiralförmige Platin-Anode(3) mit einem Durchmesser von 1.2 mm und der Länge von 100 mm, ein Erhitzer(14), ein Thermometer(11) sowie Elektroden(7 bis 10) für Potential- und pH-Messungen der Anolyt-Suspension und für Anodenpotentialmessung untergebracht. Der Kathodenraum(2) enthält eine vernickelte Kupfer-Platte(4) als Kathode und ein Thermometer(11). Die beiden Enden der Salzbrücke(5) sind mit Kunstgewebe(6) bedeckt, um ein Vermischung zwischen dem Anolyten und dem Katholyten zu vermeiden. Bei jedem Versuch wurden 15 g Nickelfeinstein-pulver in den Anodenraum eingesetzt und mit einem Magnet-Rührer(13) suspendiert. Die

Temperatur des Anolyten wurde auf 363 ± 1 K konstant gehalten. Nach Schluß der Versuche wurde der Anolyt filtriert und der Rückstand mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen, bei Raumtemperatur getrocknet und gewogen. Die Bestimmung des Elementarschwefels im Rückstand erfolgte durch CS₂-Extraktion. Der Rückstand wurde nach CS₂-Extraktion auf Ni, Co, Fe, Cu und S analysiert.

Der Versuchsaufbau der konvexen Zelle und die Versuchsdurchführung sind der frühen Untersuchung⁽¹⁾ übernommen worden.

III. Über die Bildung von Oxidationsmittel an der Anode

Im NaCl-haltigen Anolyten werden an der Platin-Anode bei hoher Sauerstoff-Überspannung hauptsächlich Cl⁻-Ionen entladen und es entwickelt sich Cl₂-Gas (Gl. (4)),

aus dem entsprechend nachfolgenden Gleichungen (Gln. (5) bis (8)) folgende weitere Oxidationsmittel gebildet werden können:

Darin bedeutet (aq) den in der wässrigen Lösung gelösten molekularen Anteil. Von diesen vier Reaktionen laufen die chemische Auflösung von Cl₂(g) (Gl. (5)), die Disproportionierung von Cl₂(aq) (Gl. (6)) und die Dissoziation von HClO(aq) (Gl. (7)) sehr schnell ab⁽³⁾⁽⁴⁾. Für die Bildung von ClO₃⁻ werden im Schrifttum⁽⁵⁾⁽⁶⁾ zwei Reaktionswege erwähnt, nämlich, eine Reaktion dritter Ordnung mit 2 Molen HClO(aq) und 1 Mol ClO⁻ (Gl. (8))⁽⁵⁾ und eine Reaktion zweiter Ordnung mit nur 2 Molen HClO(aq) wie Gln. (9) und (10) zeigen,

und

wobei Gl. (9) der geschwindigkeitsbestim-

Tab. 1 Gleichgewichtskonstanten für $\text{Cl}_2(\text{g})$ – $\text{Cl}_2(\text{aq})$ – $\text{HClO}(\text{aq})$ – ClO^- –System bei 363 K.

Reaktionen	Definition von K	pK	K
$\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{aq})$	$K_a = \frac{a_{\text{Cl}_2(\text{aq})}}{P_{\text{Cl}_2(\text{g})}}$	2.250	5.62×10^{-3}
$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$K_b = \frac{a_{\text{HClO}(\text{aq})} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{Cl}_2(\text{g})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$	4.757	1.75×10^{-5}
$\text{HClO}(\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$K_c = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{ClO}^-}}{a_{\text{HClO}(\text{aq})}}$	6.963	1.09×10^{-7}
$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$K_d = \frac{a_{\text{ClO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{Cl}_2(\text{g})} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$	11.720	1.91×10^{-12}
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$K_e = \frac{K_b}{K_a}$	2.507	3.11×10^{-3}
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$K_f = \frac{K_d}{K_a}$	9.469	3.40×10^{-10}
$3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$	$K_g = \frac{a_{\text{ClO}_3^-} \cdot a_{\text{Cl}^-}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^6}{P_{\text{Cl}_2(\text{g})}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}$	12.645	2.27×10^{-13}

mende Teilschritt ist⁽⁶⁾. Hierbei dominiert der Reaktionsmechanismus von Gl. (8)^{(7)–(10)}. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Gl. (8) erreicht im pH-Bereich von 6–7 einen Maximalwert, ist aber im Vergleich zu derjenigen von Gln. (5), (6) und (7) relativ langsam, insbesondere im niedrigen pH-Bereich⁽³⁾⁽⁴⁾. Von den in NaCl-Lösungen gelösten Gehalten an $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, ClO^- und ClO_3^- wird die Summe der Konzentrationen von $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$ sowie ClO^- im Gleichgewicht mit $\text{Cl}_2(\text{g})$ bei 101.325 kPa als sog. "Wirksames Chlor" bezeichnet.

Die Gleichgewichtskonstante(K) der auf wirksames Chlor bezogenen Reaktionen sind von Takahashi⁽³⁾ als pK -Wert($pK = -\log K$) für 298, 333, 353 und 373 K angegeben. Daraus lassen sich für die Versuchstemperatur von 363 K die in Tab. 1 zusammengestellten pK -Werte abschätzen.

Die Aktivitätskoeffizienten von Cl^- und vom wirksamen Chlor wurden berechnet nach den Beziehungen $\log y_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 0.12C_{\text{NaCl}}$ und $\log y_{\text{HClO}(\text{aq})} = 0.07C_{\text{NaCl}}$ ⁽³⁾⁽⁴⁾, wobei C die Molarität (mol/dm^3) und y der auf die Molarität bezogene Aktivitätskoeffizient ist, sowie unter den Voraussetzungen, daß (1) $y_{\text{Cl}_2(\text{aq})}$ und $y_{\text{HClO}(\text{aq})}$ von der Temperatur unabhängig sind, (2) der Aktivitätskoeffizient des Cl^- -Ions dem mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaCl

Tab. 2 Aktivitätskoeffizienten von Cl^- , $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$, ClO^- und H^+ in 0.34 kmol/m^3 und 3.0 kmol/m^3 NaCl-haltigen Lösungen bei 363 K.

C_{NaCl} (kmol/m^3)	y	Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{HClO}(\text{aq})$	ClO^-	H^+
0.34		0.676	1.10	1.05	0.676	1.13
3.0		0.766	2.29	1.63	0.766	2.82

gleich ist, dessen Werte sowohl für verschiedene NaCl-Konzentrationen als auch verschiedene Temperaturen gemessen worden sind⁽¹¹⁾, und (3) $y_{\text{ClO}^-} = y_{\text{Cl}^-}$ gleich ist. Der Aktivitätskoeffizient von H^+ kann in konzentrierten NaCl-Lösungen durch $\log y_{\text{H}^+} = bC_{\text{NaCl}}$ ausgedrückt werden. Als Werte für b sind im Schrifttum 0.20, 0.18 bzw. 0.17 für 298, 313 bzw. 333 K angegeben⁽³⁾⁽⁴⁾. Aus diesen Angaben ist abzuschätzen, daß sich für 363 K ein Wert von 0.15 für b ergibt und daher $\log y_{\text{H}^+} = 0.15C_{\text{NaCl}}$ wird. Die in dieser Weise berechneten Aktivitätskoeffizienten für 363 K sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Aus den obigen Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten können für die pH-Abhängigkeit des wirksamen Chlors im Gleichgewicht mit $\text{Cl}_2(\text{g})$ von 101.325 kPa in 0.34 kmol/m^3 und 3.0 kmol/m^3 NaCl-Lösungen bei 363 K die in Tab. 3 wiedergegebenen Beziehungen abgeleitet werden, die

Tab. 3 pH-Abhängigkeit der Konzentration und der Aktivität vom wirksamen Chlor im Gleichgewicht mit $\text{Cl}_2(\text{g})$ von 101.325 kPa in 0.34 kmol/m³ und 3.0 kmol/m³ NaCl-haltigen Lösungen bei 363 K.

$C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$	$C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$
$pC_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 2.250$	$pC_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 2.250$
$p\alpha_{\text{HClO}(\text{aq})} = 4.118 - \text{pH}$	$p\alpha_{\text{HClO}(\text{aq})} = 5.118 - \text{pH}$
$p\alpha_{\text{ClO}^-} = 11.081 - 2\text{pH}$	$p\alpha_{\text{ClO}^-} = 12.081 - 2\text{pH}$
$pC_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 2.292$	$pC_{\text{Cl}_2(\text{aq})} = 2.611$
$pC_{\text{HClO}(\text{aq})} = 4.140 - \text{pH}$	$pC_{\text{HClO}(\text{aq})} = 5.331 - \text{pH}$
$pC_{\text{ClO}^-} = 10.911 - 2\text{pH}$	$pC_{\text{ClO}^-} = 11.966 - 2\text{pH}$

Abb. 2 pH-Abhängigkeit der Konzentration und der Aktivität von $\text{Cl}_2(\text{aq})$, $\text{HClO}(\text{aq})$ und ClO^- in 0.34 kmol/m³ und 3.0 kmol/m³ NaCl-haltigen Lösungen im Gleichgewicht mit $\text{Cl}_2(\text{g})$ von 101.325 kPa bei 363 K

auch in Abb. 2 dargestellt sind. Die Auswertung zeigt, daß der Unterschied zwischen $p\alpha$ und pC von $\text{HClO}(\text{aq})$ und ClO^- bei $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ gering ist und daß unter den Versuchsbedingungen bei $\text{pH} < 5$ der Einfluß von ClO^- vernachlässigt werden kann. Das wirksame chlor wird ausschließlich von den Gehalten an $\text{Cl}_2(\text{aq})$ und/oder $\text{HClO}(\text{aq})$ bestimmt u. zw. dominiert bei $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ $\text{Cl}_2(\text{aq})$ für $\text{pH} < \text{ca. } 1.9$, $\text{HClO}(\text{aq})$ für $\text{pH} > \text{ca. } 1.9$ und bei $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$ $\text{Cl}_2(\text{aq})$ für $\text{pH} < \text{ca. } 2.7$, $\text{HClO}(\text{aq})$ für $\text{pH} > \text{ca. } 2.7$.

IV. H_2SO_4 - und HCl -Titration des Elektrolyten

Um bei den nachfolgenden Suspensions-elektrolysen die pH-Änderungen des Anolyten bestimmen zu können, wurde durch Titration von Lösungen mit NiSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl

Abb. 3 Titrationskurven der NiSO_4 -, Na_2SO_4 -, NaCl - und/oder H_3BO_3 -haltigen Lösungen durch H_2SO_4 - und HCl -Lösungen

- × Destilliertes Wasser
 - ▲ $\text{NaCl} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$
 - △ $\text{NaCl} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$
 - ▼ $\text{NaCl} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$
 - ▽ $\text{NaCl} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$
 - $\text{NiSO}_4 = 0.68 \text{ kmol/m}^3$
 - $\text{NiSO}_4 = 0.68 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$
 - ▣ $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.1 \text{ kmol/m}^3$
 - $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.5 \text{ kmol/m}^3$
 - $\text{NiSO}_4 = 0.68 \text{ kmol/m}^3$, $\text{NaCl} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$
 - $\text{NiSO}_4 = 0.68 \text{ kmol/m}^3$, $\text{NaCl} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$
 - ① $\text{NiSO}_4 = 0.68 \text{ kmol/m}^3$, $\text{NaCl} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$, $\text{NiCl}_2 = 0.122 \text{ kmol/m}^3$ ($C_{\text{Cl}^-} = 0.584 \text{ kmol/m}^3$)
 - ② $\text{NiSO}_4 = 0.68 \text{ kmol/m}^3$, $\text{NaCl} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 0.32 \text{ kmol/m}^3$, $\text{NiCl}_2 = 0.67 \text{ kmol/m}^3$ ($C_{\text{Cl}^-} = 4.34 \text{ kmol/m}^3$)
- Zeichen mit Bart: HCl -Titration
Zeichen ohne Bart: H_2SO_4 -Titration

und/oder H_3BO_3 durch H_2SO_4 - sowie HCl -Lösung die Abhängigkeit thermodynamischer Voraussetzungen vom pH-Wert ermittelt. Aus den in Abb. 3 für Lösungen ohne SO_4^{2-} -Ionen dargestellten Ergebnissen geht hervor: daß der Aktivitätskoeffizient der H^+ -Ionen, γ_{H^+} , nahezu gleich 1 bei destilliertem Wasser und der Lösung mit 0.32 kmol/m^3 H_3BO_3 ist; daß

in NaCl-Lösung der sog. Aussalzeffekt auftritt, insbesondere merklich bei der Konzentration von 3.0 kmol/m^3 , wobei sich für y_{H^+} ein Wert von 3.0 ergibt, der mit dem Wert von 2.82 in Tab. 2 gut übereinstimmt; daß bei der Titration NaCl- und H_3BO_3 -haltiger Lösungen mit H_2SO_4 sich y_{H^+} -Werte scheinbar ergeben, die größer sind als in Lösungen, die nur NaCl oder H_3BO_3 enthalten. Diese Abhängigkeit konnte bei der HCl-Titration nicht festgestellt werden. In sulfathaltigen Lösungen wurden demgegenüber die Titrationskurven in einen höheren pH-Bereich verschoben und im pH-Zwischenbereich kann jede Titrationskurve durch eine Gerade mit der Neigung von -1 dargestellt werden. In diesem Bereich stimmen die HCl- und H_2SO_4 -Titrationskurven miteinander überein. Aus Abb. 3 ist ferner zu entnehmen, daß im höheren und im niedrigeren pH-Bereich die Titrationskurven von dieser Gerade abweichen. Diese Abweichung ist im niedrigen pH-Bereich bei der HCl-Titration deutlicher ausgeprägt als bei der H_2SO_4 -Titration. Im extrem niedrigen pH-Bereich zeigt jede Titrationskurve die Tendenz, sich seiner entsprechenden Titrationskurve für destilliertes Wasser zu nähern. Die Koexistenz von NaCl ruft den gleichen Aussalzeffekt hervor, wie bei destilliertem Wasser.

V. Versuchsergebnisse der Suspensionselektrolyse und Diskussion

1. Kleinversuchszelle

Abb. 4 zeigt beim Zellenstrom von 0.7 A (Vers.-Nr.: K-1, $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$) und 1.5 A (Vers.-Nr.: K-2, $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$) den zeitlichen Verlauf des Anodenpotentials, des Suspensionspotentials und des H^+ -Verhältnisses, d. h. des Verhältnisses der jeweiligen H^+ -Konzentration zur H^+ -Konzentration am Schluß der Elektrolyse im Anolyten, die vom pH-Meßwert mit Hilfe der Abb. 3 umgerechnet wurden, unter der Voraussetzung, daß der Cl^- -Konzentration im Anolyten während der Elektrolyse unverändert ist. Beide Elektrolyse-Versuchsreihen zeigen die drei ausgeprägten Oxidationsstufen (s. Gln. (1), (2) und (3)). Die Ausbeute (ϵ_s) der

Abb. 4 Zeitlicher Verlauf der Elektrolyse bei der Kleinversuchszelle
○ K-1, ● K-2
Erläuterung im Text.

Elementarschwefelbildung (s. Schrifttum⁽¹⁾ für die Berechnungsmethode) war ca. 90% bei $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ und ca. 103% bei $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$. Im Elektrolyten mit 3.0 kmol/m^3 NaCl nimmt das H^+ -Verhältnis während des Elektrolyseverlaufs zu, während im 0.34 kmol/m^3 NaCl-haltigen Elektrolyten erst in der dritten Oxidationsstufe ein rascher und geradliniger Anstieg zu verzeichnen ist.

Aus den in Tab. 4 zusammengestellten Stromausbeute-Werten geht hervor, daß in Lösungen mit 0.34 kmol/m^3 NaCl Stromausbeuten um 93% und im 3.0 kmol/m^3 NaCl-haltigen Elektrolyten Werte bis zu 98% für die Anodische Oxidation von Ni, Co und Cu ($\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$) unter der Annahme einer zweiwertigen Auflösung von Kupfer bei 0.34 kmol/m^3 und einer einwertigen bei 3.0 kmol/m^3 zu verzeichnen sind. Am rechten Ende der Tab. sind die Werte für die Cl_2 -(η_{Cl_2}) und O_2 -Entwicklung (η_{O_2}) angegeben, die aus Analysenwerten der während des stationären Zustands der Elektrolyse in Elektrolyten ohne Nickelfeinstainsuspensionen an der Pt-Anode entwickelten Gasen errechnet wurden. Im Falle von 0.34 kmol/m^3 ist $\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$ viel größer als

Tab. 4 Stromausbeute für die anodische Oxidation von Ni, Co und Cu ($\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$) und für H^+ -Entstehung (η_{H^+}) bei der Suspensionselektrolyse sowie diejenige für Cl_2 -(η_{Cl_2}) und O_2 -Entwicklung (η_{O_2}) bei der Elektrolyse des Elektrolyten ohne Nickelfeinstein-Suspensionen.

Versuch-Nr.	C_{NaCl} (kmol/m ³)	Stromausbeute (%)										
		$\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$	Suspensionselektrolyse								Elektrolyse des Elektrolyten	
			η_{H^+}				η_{g}				η_{Cl_2}	η_{O_2}
			$C_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}$ (kmol/m ³)				$C_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}$ (kmol/m ³)					
			0.34	0.584	3.0	4.34	0.34	0.584	3.0	4.34		
K-1	0.34	93.1	18.0	14.2	—	—	111.1	107.3	—	—	86.2	13.8
K-2	3.0	97.8	—	—	8.6	4.0	—	—	106.4	101.8	98.0	2.0

$$\eta_{\text{g}} = \eta_{\text{Ni,Co,Cu}} + \eta_{\text{H}^+}$$

$C_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}$: Cl^- -Konzentration nach Schluß der elektrolyse

η_{Cl_2} , was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß ein Teil des entstehenden Sauerstoffs den Nickelfeinstein oxidiert. Nimmt man aufgrund des H^+ -Verhältnisses in Abb. 4 an, daß der Nickelfeinstein in den ersten und zweiten Oxidationsstufen durch die gesamte Chlor Menge und etwa 82% des entstehenden Sauerstoffs oxidiert wird und in der dritten Oxidationsstufe lediglich durch Chlor, dann beträgt für die anodische Oxidation von Ni, Co und Cu die durchschnittliche Stromausbeute einen Wert von 93.0%, der mit $\eta_{\text{Ni,Co,Cu}} = 93.1\%$ in Tab. 4 gut übereinstimmt. Tatsächlich war die O_2 -Entwicklung in den ersten und zweiten Oxidationsstufen gering und während der Elektrolyse war keine Cl_2 -Entwicklung wahrnehmbar.

Wie Tab. 4 zeigt, beträgt die gesamte Stromausbeute ($\eta_{\text{g}} = \eta_{\text{Ni,Co,Cu}} + \eta_{\text{H}^+}$) 111% bei $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ und 106% bei $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$, wenn sich während der Elektrolyse die Cl^- -Konzentration im Anolyten nicht ändert. In diesem Fall wurde die Stromausbeute für H^+ -Bildung, unter der Annahme, daß die H^+ -Ionen nach

entstehen, aus den pH-Meßwerten mit Hilfe der Titrationskurven in Abb. 3 errechnet. Als Ursachen, daß η_{g} 100% übersteigt, kommen in Betracht

(1) eine Zunahme des aktivitätskoeffizienten der H^+ -Ionen im Anolyten durch

elektrochemische Cl^- -Ionenwanderung vom Kathodenraum in den Anodenraum und anodische Bildung von Ni^{2+} im Anodenraum. Das bedeutet eine Zunahme des NiCl_2 -Gehalts im Anolyten. Der Analysenwert der Cl^- -Ionen im Anolyten am Schluß der Elektrolyse erreichte 0.584 kmol/m^3 bei $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ und 4.34 kmol/m^3 bei $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$. Die entsprechenden Titrationskurven sind mit ① und ② in Abb. 3 wieder dargestellt. Der Aktivitätskoeffizient der H^+ -Ionen wird danach mit steigender Cl^- -Konzentration von 0.34 kmol/m^3 auf 0.584 kmol/m^3 bzw. von 3.0 kmol/m^3 auf 4.34 kmol/m^3 1.26- bzw. 2.20-mal größer. Unter diesen Bedingungen wird η_{H^+} bei $C_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}$ (Cl^- -Konzentration nach Schluß der Elektrolyse) $= 0.584 \text{ kmol/m}^3$ bzw. 4.34 kmol/m^3 14.2% bzw. 4.0% und damit η_{g} 107.3% bzw. 101.8%. η_{g} für $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ ist damit immer noch zu hoch.

(2) Eine H^+ -Entstehung durch Oxidationsreaktionen des Nickelsulfids.

In diesem Fall kann auf die Bildungsreaktionen von Thioschwefelsäure-, Dithionsäure-, Polythionsäure, Schweflige Säure und Schwefelsäure-Ionen geschlossen werden. In Tab. 5 sind vergleichsweise die gesamte Stromausbeute (η_{g}) und das Verhältnis (ϵ_{s}) der tatsächlich gebildeten Elementarschwefelmenge zur theoretisch gebildeten Elementarschwefelmenge angegeben, die unter der Voraussetzung, daß eine dieser Reaktionen mit den Reaktionen von Gln. (3) und (11) gleichzeitig abläuft, berechnet wurden. Daraus ergibt sich,

Tab. 5 Die gesamte Stromausbeute (η_g) und das Verhältnis (ε_s) der tatsächlich gebildeten Elementarschwefelmengen zur theoretisch gebildeten elementarschwefelmengen, wenn eine der Entstehungsreaktionen von Thioschwefelsäure-, Dithionsäure-, Polythionsäure-, schweflige Säure- und Schwefelsäure-Ionen mit den Reaktionen von (3) und (11) nebeneinander erfolgt.

Nebenreaktionen	η_g (%)		ε_s (%)	
	K-1 $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$	K-2 $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$	K-1 $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$	K-2 $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$
$\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}$	107.3	101.8	90	103
$\text{NiS} + 3/4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 1/8\text{S}_8\text{O}_6^{2-} + 3/2\text{H}^+ + 3.25\text{e}$	106.1	101.5	217	104
$\text{NiS} + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 4\text{e}$	104.7	101.1	127	108
$\text{NiS} + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 1/4\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{H}^+ + 4.5\text{e}$	106.1	101.5	127	108
$\text{NiS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + 1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 6\text{H}^+ + 7\text{e}$	106.1	101.5	106	106
$\text{NiS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$	104.7	101.1	106	106
$\text{NiS} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + \text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ + 6\text{e}$	105.8	101.4	109	106
$\text{NiS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$	105.4	101.3	101	105
$\text{NiS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}^{2+} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 8\text{e}$	106.3	101.5	103	105

daß bei $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$ die Oxidation von NiS unter vollständiger Elementarschwefelbildung abläuft, während bei $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ eine geringe Schwefelsäureionenbildungsreaktion sich überlagert. Aus diesen Ergebnissen lassen sich für die Änderung des H^+ -Verhältnisses in Abb. 4 folgende Schlüsse ziehen:

Für $C_{\text{NaCl}} = 0.34 \text{ kmol/m}^3$ Lösungen findet in der ersten und zweiten Oxidationsstufe die H^+ -Entstehung durch eine Reaktion nach Gl. (11) statt. Die Zunahme der H^+ -Ionenkonzentration ist aber tatsächlich gering, da ca. 82% der entstehenden H^+ -Ionen durch die Oxidation des Nickelfeinsteiens ($\text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = \text{Ni}^{2+} + 2\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}$) verbraucht werden. In der dritten Oxidationsstufe ist der nach Gl. (11) entstehende Sauerstoff nicht in der Lage, den Nickelfeinstein (NiS) zu oxidieren, und dürfte wenn auch in geringen Maße die Reaktion der Schwefelsäureionenbildung die Reaktionen von Gln. (3) und (11) begleiten. Außerdem ist die Änderung des Aktivitätskoeffizienten der H^+ -Ionen mit steigender Cl^- -Konzentration während der Elektrolyse gering. Bei konstantem Zellenstrom wird daher das H^+ -Verhältnis hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl. (11) bestimmt und ändert sich in der dritten Oxidationsstufe rasch und geradlinig. Im Falle von $C_{\text{NaCl}} = 3.0 \text{ kmol/m}^3$ hängt das H^+ -Verhältnis nur von der Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl. (11) ab. Da,

jedoch, die Cl^- -Konzentration im Anolyten während der Elektrolyse allmählich ansteigt und damit der Aktivitätskoeffizient der H^+ -Ionen zunimmt, scheint die H^+ -Entstehungsgeschwindigkeit (die Änderung des H^+ -Verhältnisses) scheinbar beschleunigt zu werden.

2. Konvexe Zelle

In Abb. 5 ist der zeitliche Verlauf des Suspensionspotentials und des pH-Werts des Anolyten für die Anfangssuspensionskonzentration des Nickelfeinsteiens von 200 kg/m^3 (Vers.-Nr.: G-3) und 133 kg/m^3 (Vers.-Nr. G-

Abb. 5 Zeitlicher Verlauf des Suspensionspotentials und des pH-Werts von Anolyten für NaCl-Gehalt von 3.0 kmol/m^3 bei der konvexen Zelle.

● G-3, ○ G-4

4) bei einem NaCl-Gehalt von 3.0 kmol/m^3 und einem Zellenstrom von 20 A dargestellt. Die Ergebnisse der anodischen Oxidation des Nickelfeinstens bestätigen die Versuchswerte bei den Kleinversuchen und die Ausbeute für die Elementarschwefelbildung erreicht 101% bzw. 106% für Vers.-Nr.: G-3 bzw. G-4. Bei diesen Versuchen fließt der Elektrolyt aus dem Kathodenraum durch die Trennwand in den Anodenraum, so daß die Cl^- -Konzentration im Anolyten unverändert bleibt. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die zeitliche Änderung der H^+ -Ionenkonzentration des Anolyten aus dem Stoffausgleich der H^+ -Ionen im Anodenraum nach Gl. (12),

$$V \frac{dC_{\text{H}^+}}{dt} = vC_{\text{H}^+}^{\text{ein}} + n_{\text{H}^+} - vC_{\text{H}^+}^{\text{aus}}, \quad (12)$$

theoretisch ermitteln. Bei der Ableitung dieser Gleichung wird eine vollständige Mischung des Anolyten angenommen. Hierbei bedeutet C_{H^+} die H^+ -Ionenkonzentration des anolyten in kmol/m^3 , $C_{\text{H}^+}^{\text{ein}}$ die H^+ -Ionenkonzentration des in den Anodenraum einfließenden Elektrolyten in kmol/m^3 , $C_{\text{H}^+}^{\text{aus}}$ die H^+ -Ionenkonzentration des aus dem Anodenraum ausfließenden anolyten (deshalb $C_{\text{H}^+}^{\text{aus}} = C_{\text{H}^+}$) in kmol/m^3 , n_{H^+} die H^+ -Entstehungsgeschwindigkeit im Anodenraum in kmol/s , V das Volumen des Anodenraums in m^3 und v die Durchflußgeschwindigkeit des Elektrolyten in m^3/s . Unter der Anfangsbedingung von $C_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+}^0$ für $t=0$ ist Gl. (12) lösbar.

$$C_{\text{H}^+} = \left(C_{\text{H}^+}^{\text{ein}} + \frac{n_{\text{H}^+}}{v} \right) - \frac{\left(C_{\text{H}^+}^{\text{ein}} - C_{\text{H}^+}^0 \right) + \frac{n_{\text{H}^+}}{v}}{\exp\left(\frac{v}{V}t\right)}. \quad (13)$$

Aus Gl. (13) läßt sich mit Hilfe der Titrationskurven in Abb. 3 die zeitliche pH-Änderung mit der gestrichelten Linie für Vers.-Nr.: G-3 und mit der gepunkteten Linie für Vers.-Nr.: G-4 in Abb. 5 wiedergegeben, wobei als anodische Stromausbeute der H^+ -Entstehung in der ersten und zweiten Oxidationsstufen bzw. in der dritten Oxidationsstufe 3% bzw. 10 und 15% angenommen worden ist. Am Beginn der ersten und zweiten Oxidationsstufe liegen die pH-Meßwerte für Vers.-Nr.: G-4

oberhalb der theoretischen Linie und erst am Ende dieser Stufen stimmen die beiden miteinander überein, während bei Vers.-Nr.: G-3 sich die Lage umgekehrt. Daraus ist zu ersehen, daß die Stromausbeute der H^+ -Entstehung in der ersten und zweiten Oxidationsstufen nicht konstant ist, sondern von kleinen Anfangswerten zu Versuchsbeginn allmählich zunimmt und im Durchschnitt etwa 3% erreicht. In der dritten Oxidationsstufe stimmen die theoretischen Werte für die Stromausbeute der H^+ -Bildung (10–15%) mit den pH-Meßwerten gut überein. Das deutet darauf hin, daß die Stromausbeute der Cl_2 -Entwicklung nach Gl. (4) höchstens ca. 90% erreicht.

Ein Vergleich der Stromausbeutewerte ($\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$) der anodischen Oxidation von Ni, Co and Cu für NaCl-Gehalte von 0.34 kmol/m^3 ⁽¹⁾ und 3.0 kmol/m^3 in Tab. 6 zeigt, daß die Werte bei 3.0 kmol/m^3 deutlich größer sind als bei 0.34 kmol/m^3 . Die niedrige Stromausbeute von 87.3% für Vers.-Nr.: G-3 ist darauf zurückzuführen, daß die Elektrolyse bei einem höheren Suspensionspotential als dem der dritten Oxidationsstufe fortgesetzt wurde. Bei normalen Bedingungen wie z. B. bei Vers.-Nr.: G-4 beträgt die Stromausbeute 95%. Dieser Wert entspricht der Stromausbeute für eine Cl_2 -Entwicklung von 93%, die auch mit dem aus der zeitlichen pH-Änderung abgeschätzten Wert, ca. 90%, übereinstimmt. Somit ist die Stromausbeute der Cl_2 -Entwicklung bei der konvexen Zelle niedriger als bei der Kleinversuchszelle und bei der elektrolyse des Elektrolyten ohne Nickelfeinstensuspensionen. Diese Abweichungen dürften auf den unterschiedlichen geometrischen Bau der Ableitanode zurückzuführen sein. Bei der Kleinversuchszelle besteht die Ableitanode aus einem spiralförmigen Platin-Draht und bei der konvexen Zelle aus einem um ein Titan-Netz gewickelten Platin-Draht. Im letzteren Falle könnte daher der Transport von Cl^- -Ionen in die Spalte zwischen dem Titan-Netz und dem Platin-Draht ungenügend sein und damit statt der Entladung der Cl^- -Ionen eine Wasserzerersetzung erfolgen. Zur Verbesserung der Stromausbeute für die anodische Oxidation von Ni, Co and Cu, insbesondere in der dritten Ox-

Tab. 6 Einfluß des NaCl-Gehalts im Anolyten auf die Stromausbeute ($\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$) für die anodische Oxidation von Ni, Co und Cu und die nach Schluß der Elektrolyse im Anodenraum bleibende Rückstandsmenge bei der konvexen Zelle.

Versuch-Nr.	Zellenstrom (A)	NaCl-Gehalt (kmol/m ³)	pH-Wert des Anolyten	Konzentration des Rückstands (kg/m ³)	$\eta_{\text{Ni,Co,Cu}}$ (%)
G-1	20	0.34	1.0	29	83.0
G-2	30	0.34	5.0*	28	83.3
G-3	20	3.0	4.9*	6	87.3
G-4	20	3.0	4.8*	9	95.5

*: Anfangswert

idationsstufe ist daher neben einer Erhöhung des NaCl-Gehaltes im Anolyten auch eine Optimierung der Bauart der Ableitanode von großer Bedeutung.

Aus den in Tab. 6 angegebenen Menge des Rückstands im Anodenraum nach Schluß der Elektrolyse ist zu ersehen, daß bei NaCl-Gehalten von 0.34 kmol/m³ viel höhere Nickelfeinstein-Restgehalte als bei 3.0 kmol/m³ anfallen, was vermutlich dadurch verursacht wird, daß das entstehende Sauerstoffgas die Reaktion zwischen dem Nickelfeinstein und Cl₂(aq) behindert.

Über den Mechanismus und Ablauf der anodische Oxidation von Ni₃S₂, β -NiS und Nickelstein wird im Schrifttum berichtet, daß sich diese Sulfide bei in Lösung gehenden Nickelionen über eine Reihe von Zwischenphasen u. zw. von Ni_{1,5}S₂ → Ni_{1,2}S₂ → NiS₂ → Ni²⁺ + S⁰ zersetzen⁽¹²⁾⁽¹³⁾. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnten, jedoch, diese Zwischenphasen nicht festgestellt werden.

Den anodische Umsetzungsmechanismus betreffend ist sowohl eine unmittelbare Oxidation durch direkte Berührung der Metallsulfidpartikeln mit der Ableitanode als auch eine mittelbare Oxidation durch Oxidationsmittel, die an der Anode gebildet werden, möglich. Da die Stromausbeute für die anodische Oxidation von Ni, Co und Cu, jedoch, maßgeblich vom NaCl-Gehalt im Anolyten abhängt, dürfte die Stoffumsetzung mit Oxidationsmitteln den Elektrolyseablauf bestimmen. In diesem Fall wird als Oxidationsmittel HClO(aq) im relativ hohen pH-Bereich und Cl₂(aq) im relativ niedrigen pH-Bereich dominieren. Dieser Umsetzungsmechanismus erlaubt, die anodische Auflösung des Nickelfeinsteins aus dem

Anodenraum in einen mit der Elektrolysezelle verbundenen Laugungsbehälter zu verlagern. Aufgrund dieser Überlegung durchgeführte elektrolytische Laugungsversuche mit Nickelfeinstein zeigen gute Ergebnisse, die in einem weiteren Bericht veröffentlicht werden.

VI. Zusammenfassung

Untersuchungen über die anodische Oxidation von Nickelfeinsteinsuspensionen in konzentrierten NaCl-Lösungen wurden mit Hilfe einer Kleinzelle und einer konvexen Zelle durchgeführt, wobei auch die Eigenschaften des NaCl-haltigen Elektrolyten ermittelt wurden.

Gleichgewichtsberechnungen des Systems Cl₂(g)-Cl₂(aq)-HClO(aq)-ClO⁻ in NaCl-haltigen Lösungen zeigen, daß bei der Nickelfeinstein-Suspensionselektrolyse als Oxidationsmittel im niedrigen pH-Bereich Cl₂(aq) und im relativ hohen, aber < 5 pH-Bereich HClO(aq) wirksam sind. Die Nickelfeinstein-Suspensionen werden anodisch in drei Stufen, Ni⁰ = Ni²⁺ + 2e, Ni₃S₂ = Ni²⁺ + 2NiS + 2e und NiS = Ni²⁺ + S⁰ + 2e durch die anodisch gebildeten Chlor oder Chlorverbindungen sowie Sauerstoff oxidiert. Das Zwischenprodukt, NiS, kann jedoch durch Sauerstoff nicht oxidiert werden. In der Kleinzelle erreichte die anodische Stromausbeute für die Oxidation von Ni, Co und Cu beim C_{NaCl} = 0.34 kmol/m³ bzw. 3.0 kmol/m³ 93% bzw. 98%. Diese Werte hängen maßgeblich von der anodisch gebildeten Gaszusammensetzung (Cl₂:O₂) ab. In der konvexen Zelle waren niedrigere Stromausbeuten von 83% bzw. 96% zu verzeichnen, die auf eine geringere Cl₂-Entwicklung infolge ungünstiger Bauart der

Ableitanode zurückzuführen sind.

Danksworte

Die Durchführung dieser Arbeit wurde für Prof. Dr.-Ing. Ch. Yamauchi sowohl von der Alexander von Humboldt-Stiftung als auch vom Ministry of Education of Japan durch Grant-in-Aid Scientific Research unterstützt. Dafür sei auch an dieser Stelle gedankt.

SCHRIFTTUM

- (1) Ch. Yamauchi, H. Kametani und R. Kammel: *Erzmetall*, **33** (1980), 586.
 - (2) Ch. Yamauchi, H. Kametani und R. Kammel: *Metall*, **35** (1981), 401.
 - (3) M. Takahashi: *Soda to Enso*, **29** (1978), 379.
 - (4) M. Takahashi und N. Masuko: *Kogyo Denka no Kagaku*, Agune (1st Ed.), Tokio, (1979).
 - (5) F. Förster und E. Müller: *Z. Elektrochem.*, **9** (1903), 171.
 - (6) M. W. Lister: *Can. J. Chem.*, **30** (1952), 879, **31** (1956), 479.
 - (7) I. Taniguchi und T. Sekine: *Denki Kagaku*, **43** (1975), 715.
 - (8) H. Imagawa: *Denki Kagaku*, **21** (1953), 520.
 - (9) M. M. Jaksic: *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974), 70.
 - (10) B. V. Tilak, K. Viswanathan und C. G. Rader: *ibid.*, **128** (1981), 1228.
 - (11) H. S. Harned und B. B. Owen: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, (1958), S. 727.
 - (12) D. C. Price und W. G. Davenport: *J. Appl. Electrochem.*, **12** (1982), 281.
 - (13) T. Kato und T. Oki: *J. Japan Inst. Metals*, **37** (1973), 1338 (in Japanese).
-