

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Elektrolyse und ihre Anwendung in der Technologie

1. Einleitung

Die Elektrolyse ist ein Teilgebiet der Elektrochemie. Wie bei dieser reicht ihre Geschichte zurück bis auf die Zeit, als Galvani erstmals elektrische Erscheinungen untersuchte. Weitere wichtige Entwicklungen auf diesem Gebiet sind mit den Namen Volta und Faraday verbunden.

Werden Redox-Reaktionen so durchgeführt, daß die ausgetauschten Elektronen über einen äußeren Leiter fließen, haben wir es mit der Elektrochemie zu tun. Man muß grundsätzlich zwei Teilgebiete der Elektrochemie unterscheiden. Im ersten Fall laufen die fraglichen Redox-Reaktionen spontan und freiwillig ab. Hier trennt man die Ausgangsstoffe und bietet einen äußeren Leiter zur Elektronenübertragung an. Es werden jedoch nur dann Elektronen fließen, wenn gleichzeitig auch eine Ionenbewegung stattfinden kann. Die Ursache hierfür ist, daß im Gegensatz zum metallischen Leiter hier nicht die Elektronen selbst, sondern die Ionen die eigentlichen Ladungsüberträger sind. Eine Anordnung bei der eine spontan und freiwillig ablaufende Redoxreaktion benutzt wird, um elektrische Energie zu gewinnen, heißt galvanische Zelle. Technische Zellen sind die Batterien, Akkumulatoren und Brennstoffzellen.

Im zweiten Fall, bei den Elektrolysezellen, laufen die Redoxreaktionen nicht freiwillig ab und müssen durch Energiezufuhr erzwungen werden. Die Energie wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung geliefert. Bei den Elektrolysen werden naturgemäß nicht die Edukte, sondern die Produkte getrennt. Es wird hier Energie verbraucht, um Stoffe abzuscheiden.

Die Stoffabscheidung durch elektrolytische Verfahren wurde technisch erst interessant, als nach der Erfindung der Dynamomaschine durch Siemens elektrischer Strom wirtschaftlich

erzeugt werden konnte. Seither werden Elektrolysen großtechnisch eingesetzt, wenn andere Verfahren nicht möglich, zu umständlich oder zu teuer sind. So ergibt sich eine breite Palette von Anwendungen.

2. Die Rahmenbedingungen bei der Elektrolyse

Elektrolysen sind immer dann möglich, wenn freibewegliche Ionen vorliegen. Dies ist der Fall in Schmelzen und in Lösungen. Hier sollen lediglich Elektrolysen in wässrigen Lösungen betrachtet werden, da die grundlegenden Aspekte so besser gezeigt werden können.

Bereits Faraday beschäftigte sich gründlich mit Elektrolysen. Dabei fand er die beiden Gesetze:

1. Faradaysches Gesetz:

Die Masse eines abgeschiedenen Elements ist der Elektrizitätsmenge proportional, die durch die Lösung gegangen ist.

2. Faradaysches Gesetz:

Die Massen verschiedener Elemente, die durch eine bestimmte Elektrizitätsmenge abgeschieden werden, sind proportional zu ihren Äquivalentmassen.

Die Gültigkeit läßt sich durch einen einfachen Schulversuch demonstrieren:

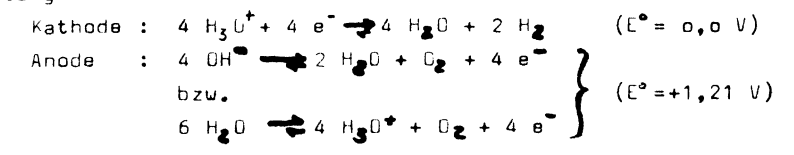
Versuch 1 a: Wasserzersetzung im Hofmannschen Apparat

Durchführung:

In einen Hofmannschen Wasserzersetzungsgapparat wird ca. 10 %-ige Schwefelsäure gefüllt. Es wird eine Gleichspannung von 15 V an die Platinelektroden angelegt und einige Minuten elektrolysiert.

Beob.: Heftige Gasentwicklung an beiden Elektroden. Kathodisch entsteht etwa doppelt soviel Wasserstoff wie anodisch Sauerstoff.

Deutung:



Anmerkung : Durch Anfärben der Schwefelsäure mit Methylenblau wird die Gasentwicklung besser sichtbar. Allerdings wird Sauerstoff verbraucht (Ausbleichen), sodaß das Volumenverhältnis der Gase nicht mehr stimmt. Durch Titration der Säure vor und nach der Elektrolyse läßt sich zeigen, daß tatsächlich das Wasser zersetzt wird.

Versuch 1 b : Identifizierung der beiden Gase

Die bei der Elektrolyse gebildeten Gase lassen sich schnell identifizieren :

Wasserstoff : Ablassen von Gas (Kathode) in Reagenzglas. Knallgasprobe.

Sauerstoff : Ablassen von Gas (Anode) in Reagenzglas. Einführen eines glimmenden Spans (Aufleuchten).
(Gelingt nur bei schnellem Arbeiten und genauer Beobachtung des Holzspans.)

Der Versuch 1 zeigt, daß bei der Elektrolyse verdünnter wäßriger Lösungen zunächst einmal die Produkte Wasserstoff und Sauerstoff zu erwarten sind. Beide Stoffe werden aber großtechnisch nicht durch Wasserzersetzung gewonnen. Allerdings gibt es durchaus Anwendungen, bei denen gerade auf diese Produkte großen Wert gelegt wird. Ein gutes Beispiel hierfür ist das sogenannte Eloxalverfahren :

Versuch 2 : Anodische Oxidation von Aluminium (Eloxalverfahren)

Teil a) : Ein in 2M NaOH "entoxidiertes" Alublech wird in Wasser abgespült und abgetrocknet. Zwei Eisennägel, die über ein Ampèremeter an eine Wechselspannungsquelle angeschlossen sind, werden an das Alublech gehalten. Bei kleiner Spannung (1-3 V) ist ein deutlicher Ausschlag des Meßgerätes zu beobachten (max. 7-10 A).

Teil b) : Das Alublech wird als Anode einer Elektrolysezelle geschaltet. Dazu wird es in verdünnte Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in einem Becherglas getaucht. Kathode ist ein Bleiblech. Es wird mit einer angelegten Gleichspannung von 10-15 V (ca. 500 mA) elektro-

lysiert. An der Kathode sind Gasblasen zu beobachten, an der Anode fast nicht.

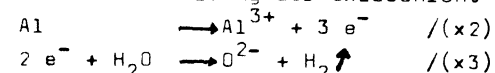
Teil c) : Nach einigen Minuten Elektrolyse wird das Alublech entnommen und in siedendes Aqua dest. getaucht.

Teil d) : Das abgetrocknete Alublech wird erneut wie in a) auf Leitfähigkeit geprüft. Das Ampèremeter zeigt keinen Strom an. Bei Erhöhung der angelegten Wechselspannung (über 10 V) Funkenschlag am Alublech.

Erläuterung :

Aluminium ist äußerst reaktiv gegenüber Sauerstoff. Daher kann es rein nur aus der Schmelze seines Oxids auf elektrolytischem Wege hergestellt werden. Andererseits ist es vielseitig verwendbar, da die Oxidschicht, die es spontan mit geringsten Spuren Sauerstoff ausbildet, es gegen verdünnte Säuren und Laugen sowie viele aggressive Chemikalien beständig macht.

Die Ausbildung der Oxidschicht folgt der Gleichung:



Wie Teil a) des Versuches zeigt, ist die (nichtleitende) Oxidschicht, die sich auch hier sofort gebildet hat, nicht dick genug, um die metallische Leitung des Aluminiums zu verhindern.

Untersuchungen der Schichtdicken haben eine Abhängigkeit von den Entstehungsbedingungen ergeben :

trockene Luft	0,001-0,003 μm
trockene Luft, erhöhte Temperatur	bis 0,02 μm
feuchte Luft	bis 0,1 μm
(Eloxal-Verfahren)	bis 20 μm)

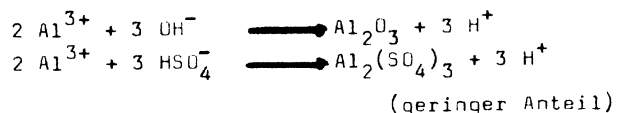
Die Güte der Passivierung des Aluminiums ist direkt proportional der Dicke der Oxidschicht. Daher wird sie künstlich verstärkt (Eloxalverfahren).

Beim Eloxieren treten neben den typischen Reaktionen (s. Versuch 1) an der Anode noch Nebenreaktionen auf. Das Fehlen einer Gasentwicklung erklärt sich durch

das Reagieren des Sauerstoffs mit dem Aluminium. Den Mechanismus hat man sich dabei so vorzustellen :

Anode :

- Bildung einer elektronenarmen Aluminium-"Grundsicht" (Dicke abhängig von Spannung : $0,0014 \mu\text{m/V}$)
- Anlösen der Grundsicht durch Elektrolyten (Porenbildung)
- Bildung einer Deckschicht aus Al_2O_3 , besonders in den Poren; formal wie in o.g. Gleichung- außerdem folgende Nebenreaktionen :

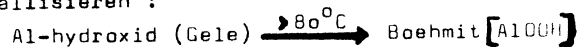


Durch Wechsel zwischen Oxidation und weiterem Anlösen kann die Oxidschicht so stark anwachsen (s.o.).

Kathode :

Hier läuft die gleiche Reaktion wie in Versuch 1 ab.

Der Versuchsteil c) zeigt die "Härtung" der Oxidschicht. Dabei werden die Poren verschlossen. Mechanistisch ist der Vorgang noch nicht geklärt. Man nimmt an, daß im heißen Wasser Aluminiumhydroxid-Gele zu Boehmit kristallisieren :



Wie die erneute Leitfähigkeitsprüfung im Teil d) zeigt, ist die Oxidschicht nun dicht und isoliert das Metall elektrisch. In dieser Form ist Aluminium selbst gegen Seewasser beständig.

Bei technischen Verfahren ist es natürlich wichtig zu wissen, wieviel Energie benötigt wird, um eine bestimmte Menge eines Stoffes aus einer Lösung abzuscheiden. Eine relativ grobe Abschätzung ist möglich aufgrund der Thermodynamik, denn es gilt folgende Gleichung :

$$\underline{\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E}$$

- ΔG = freie Enthalpie
- F = Faradaykonstante = $96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
- ΔE = Potentialdifferenz
- n = Zahl der ausget. Elektronen

Daß diese Abschätzung relativ grob ist, hat verschiedene Ursachen. Es versteht von selbst, daß das eingesetzte Potential aus den realen Potentialen nach der Nernstschen Gleichung errechnet wird :

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

R = Gaskonstante = $8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
T = Temperatur (K)
n, F s.o.

Aber auch dann liegt die benötigte Klemmspannung über der theoretisch berechneten. Ursache hierfür ist der innere Widerstand des Elektrolyten.

In der Praxis außerordentlich große Bedeutung hat die Überspannung. Diese Bezeichnung meint das Phänomen, daß sehr häufig zur Abscheidung eines Stoffes erheblich höhere Spannungen notwendig sind als theoretisch zu erwarten. Man kann vier Komponenten unterscheiden, die zur Überspannung beitragen :

- Diffusionsübersp.: beim Durchqueren der elektroden-nahen Schicht durch ein Ion
- Durchtrittsübersp.: beim Übergang an der Phasengrenze
- Kristallisationsü.: beim Einbau des Atoms in das Gitter bereits abgeschiedener Atome
- Reaktionsübersp. : wenn eine vorgelagerte Reaktion ein Ion erst reaktiv (entladbar) macht

Diese Komponenten sind von Material und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden bzw. der fraglichen Ionenart abhängig. Daher sind die ermittelten Überspannungswerte für den einzelnen Stoff und das Elektrodenmaterial spezifisch. Beispielhafte Werte für Potentiale einschließlich Überspannung sind :

H_2 an Graphitelektrode	$E = -1,01 \text{ V (bei } 10^{-3} \text{ A/cm}^2\text{)}$
H_2 an Zinkelektrode	$E = -1,29 \text{ V (bei } 10^{-3} \text{ A/cm}^2\text{)}$
	$E = -1,51 \text{ V (bei } 10^{-1} \text{ A/cm}^2\text{)}$

Nur aufgrund der Überspannung ist es überhaupt möglich, Stoffe wie Zink oder Chlor aus wäßrigen Lösungen abzuscheiden. Das soll im dritten Versuch deutlich werden :

Versuch 3 : Elektrolyse von ZnJ_2 -Lösung in Projektion

Durchführung :

In einer Glasküvette werden zwei Graphitelektroden in eine

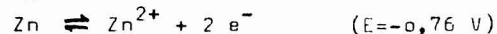
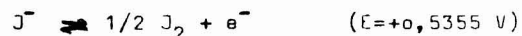
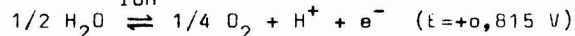
0,5 %-ige Lösung von ZnJ_2 in Wasser getaucht. Die Küvette wird mit der Reagenzglasprojektion so auf einer Leinwand abgebildet, daß die Spitzen der Elektroden scharf zu sehen sind. Es wird eine Gleichspannung von 20 V angelegt.

Beobachtung :

Sobald ein Strom fließt, zeigen sich an der Anode dunkle Schlieren, die sich immer stärker in der Lösung verteilen. An der Kathode lagert sich etwas Dunkles ab, sodaß der Eindruck entsteht, die Elektrode wachse in die Breite.

Deutung :

In einer wäßrigen Lösung mit $pH = 7$ und/oder Aktivität der beteiligten Ionen $a_{Ion} = 1$ sind folgende Potentiale gegeben :



Entsprechend sollten in einer wäßrigen ZnJ_2 -Lösung

kathodisch : H_2

anodisch : J_2

abgeschieden werden. Tatsächlich zeigt die braune Farbe der Schlieren an der Anode die Anwesenheit von Jod. An der Kathode ist dagegen keine Wasserstoffentwicklung erkennbar. Es scheidet sich metallisches Zink ab.

Ursache für diese Metallabscheidung ist die große Überspannung des Wasserstoffs an Zn. Dadurch ist das reale Zn-Potential weniger negativ als das H_2 -Potential. So ist die Potentialdifferenz Zn/J_2 geringer als die theoretisch günstigere Differenz H_2/J_2 , es werden also Zink und Jod abgeschieden.

3. Die technische Anwendung der Elektrolyse am Beispiel der Chloralkali-Elektrolyse

Im dritten Teil soll am Beispiel der Chloralkali-Elektrolyse gezeigt werden, wie ein technisches Verfahren aussieht. Dabei soll deutlich werden, daß die bisher gezeigten Rahmenbedingun-

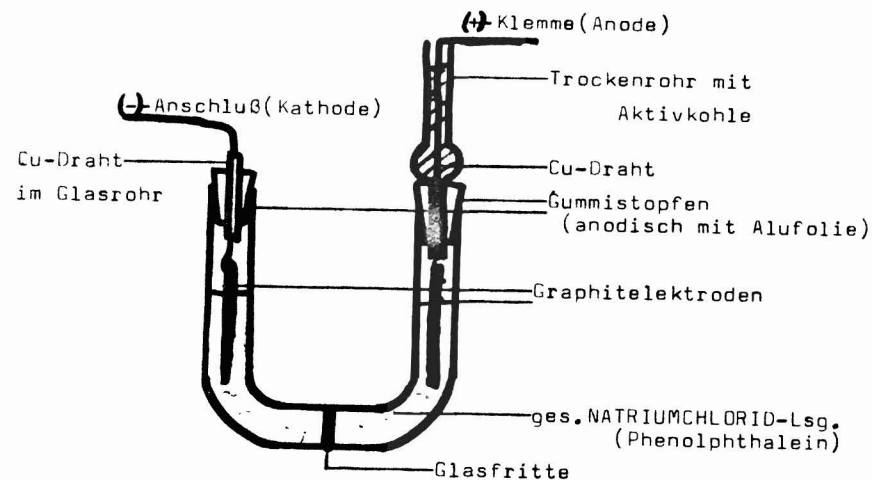
gen teilweise erhebliche Konsequenzen für die Technik haben.

Die Chloralkali-Elektrolyse ist ein großtechnisch sehr bedeutsames Verfahren. Sie wird durchgeführt in erster Linie zur Gewinnung von Chlor. Dieses wird in riesigen Mengen für organische Synthesen, als Bleichmittel, Desinfektionsmittel und andere Zwecke benötigt. Die Jahresproduktion an Chlor beläuft sich allein in der Bundesrepublik Deutschland auf ca. 2 Millionen Tonnen (untere Grenze). 97 % dieser Menge werden auf elektrolytischem Wege nach zwei Verfahren gewonnen : dem Diaphragma- und dem Amalgamverfahren.

Bei beiden Verfahren ist der Elektrolyt eine gesättigte wäßrige Kochsalzlösung. Als Nebenprodukte entstehen jeweils Natronlauge und Wasserstoff. Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Verfahren sollen anhand der folgenden beiden Versuche demonstriert werden.

Versuch 4 : Das Diaphragmaverfahren der Chloralkali-Elektrolyse
Teil a) Durchführung :

In ein U-Rohr wird gesättigte $NaCl$ -Lösung (ca. 310 g $NaCl$ auf 1 l Wasser !) vorgelegt, die mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt ist. Das U-Rohr ist durch eine Glasfritte in zwei Schenkel unterteilt. Als Elektroden dienen zwei Graphitstäbe (s. Skizze).



Das U-Rohr wird mit durchbohrten Gummistopfen beidseitig verschlossen. An der Kathode wird ein kurzes Glasrohr durch den Stopfen geführt. Im Rohr befindet sich der Cu-Draht, der die Graphitelektrode mit der Anschlußklemme verbindet. An der Anode sollte der Stopfen mit Alufolie umwickelt sein (Cl₂). Hier wird das Ansatzstück eines Trockenrohrs durch den Stopfen geführt. Der verbindende Cu-Draht verläuft inmitten der Aktivkohlefüllung nach oben. Das Trockenrohr stellt einen zusätzlichen Schutz dar, um den Austritt von Cl₂ zu verhindern.

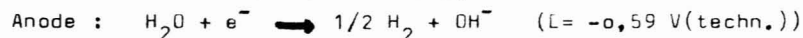
An die Elektroden wird eine Gleichspannung von 10 oder 15 V angelegt. Wenige Minuten Elektrolyse genügen.

Beobachtung :

Fast unmittelbar mit Einschalten des Stroms (Anlegen der Spannung) beginnt eine heftige Gasentwicklung an der Kathode. Ausgehend vom Graphitstab verfärbt sich die Lösung nach Rot (von farblos). An der Anode ist erst nach einiger Zeit eine leichte Grünfärbung der Lösung zu erkennen. Bei günstiger Beleuchtung sind beide Farbeindrücke nebeneinander zu beobachten.

Deutung :

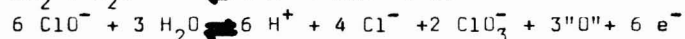
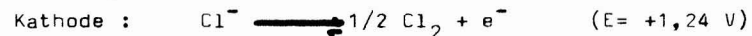
Nach den vorangegangenen Elektrolysen dürfte klar sein, daß anodisch Wasserstoff freigesetzt wird :



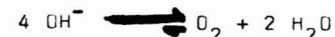
Beweisend für diese Reaktion ist die Gasentwicklung und der Farbumschlag des Indikators Phenolphthalein in der nunmehr alkalischen Lösung.

Damit liegt an der Anode die erwartete Reaktion vor, es entsteht im Effekt Natronlauge.

An der Kathode wird Chlor entwickelt, wie die beginnende Grünfärbung indiziert. Es finden folgende Reaktionen statt :



Dabei ist die erste Reaktion die erwünschte Hauptreaktion. Die übrigen Reaktionen sind Nebenreaktionen, die allerdings die Chlor-Ausbeute stark mindern können. Wegen der Überspannung des Sauerstoffs an Graphit spielt die Reaktion :



nur eine unbedeutende Rolle.

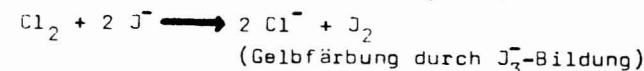
Der Chlornachweis erfolgt in Teil b).

Teil b) Nachweis des gebildeten Chlors

Aus dem Anodenschenkel werden einige Milliliter Flüssigkeit entnommen und in ein großes Reagenzglas gegeben. Dazu gibt man frisch bereitete KJ-Lösung. Möglicherweise tritt bereits eine Gelbfärbung auf. Anschließend fügt man Stärkelösung hinzu. Es entsteht eine tiefblaue Lösung.

Deutung :

Das Chlor der Anodenflüssigkeit oxidiert Jodid zu Jod. Dieses bildet mit Stärke den bekannten Komplex :



Das Technische Diaphragmaverfahren arbeitet kontinuierlich (s. Abbildung). Die Elektroden sind hier Eisen bzw. Graphit (oder beschichtetes Titan). Schwierig bei Graphitelektroden ist die Nachführung, die durch den Abbrand des Kohlenstoffs notwendig ist. Durch das Fließen der Sole soll das Zurückdiffundieren der OH⁻-Ionen verhindert werden. Der größte Nachteil des Diaphragmaverfahrens ist der hohe Restgehalt der Lauge an NaCl (s. h.).

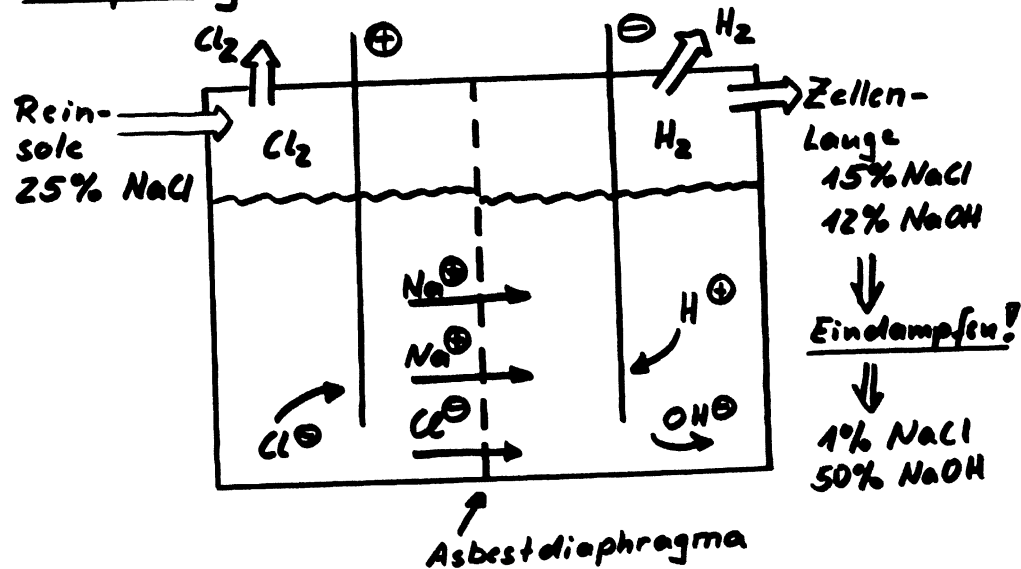
Versuch 5 : Das Amalgamverfahren der Chloralkali-Elektrolyse

Der wesentliche Unterschied zum Diaphragma-Verfahren besteht in der Verwendung von Quecksilber als Kathode. Außerdem fehlt ein Diaphragma. Der Prozess selbst ist in zwei Schritte unterteilt.

Durchführung : Teil a)

In eine Glasschale wird in einem kleinen Wägegläschen

Diaphragma-Verfahren (technisch)



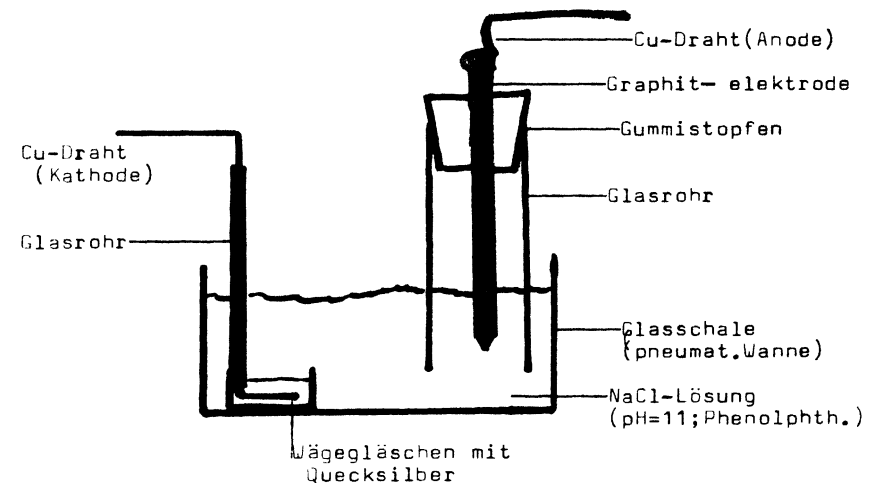
Kathode : Eisen
 Anode : Graphit (besch. Titan)
 Diaphragma: Asbest (+ Kunststoff)

bei technischen Bedingungen:
 Zellspannung : 3,5V - 4,2V
 (bei 2,2 - 2,7 kA·m⁻²)

Energiebedarf: 2650 kWh/t Chlor
 + Eindampfen
 (Ausfällen von NaCl)

Restgehalt an NaCl : ca. 1%

metallisches Quecksilber gestellt. Als Zuleitung dient ein Kupferdraht, dessen Ende ein kurzes Stück umgebogen wird. Zur Verhinderung unerwünschter Reaktionen ist das Drahtstück von der Quecksilberoberfläche bis über den Schalenrand von einem Glasrohr umgeben, das an beiden Enden mit Kerzenwachs verschlossen ist. In die Glasschale wird soviel gesättigte NaCl-Lösung vom pH=11 gegeben, daß über dem Rand des Wägegläschens ausreichend Flüssigkeit steht. Die Lösung kann (und sollte) mit Phenolphthalein angefärbt werden. Als Anode dient eine Graphitelektrode in einem weiten Glasrohr. Der Stopfen, durch den die Elektrode gesteckt wird, ist mit Alufolie zu umwickeln. Elektrolysiert wird mit ca. 5 V Gleichspannung. Die Dauer braucht nicht größer zu sein als 2-3 Minuten. Der Aufbau stellt sich etwa so dar :



Durchführung : Teil b)

Der zweite Schritt ist die Zersetzung des bei der Elektrolyse gebildeten Amalgams. Dazu entnimmt man (Handschuhe ! Schutzbrille ! Abzug !!!) das Wägegläschen mit dem Quecksilber der Glasschale und gibt das Amalgam vorsichtig in ein großes Reagenzglas, nachdem man mit Pipette und Filterpapier im Wägegläschen befindliche NaCl-Lösung entfernt hat.

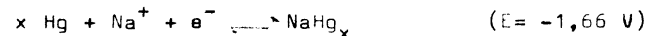
Das (trockene !?) Amalgam wird mit Aqua dest. überschichtet. Ein Graphitstab wird so zugefügt, daß er Kontakt mit der Amalgamoberfläche hat.

Anmerkung : Wegen des Quecksilbers muß der Versuch in beiden Teilen im Abzug durchgeführt werden. Es empfiehlt sich, die Aufbauten so anzubringen, daß eventuell verschüttetes Quecksilber bzw. Amalgam in einem untergestellten Auffanggefäß gesammelt wird. Sollte dies auf gar keinen Fall möglich sein, sollte der Versuch in geschlossenen Apparaturen (evtl. in einem Aufbau) durchgeführt werden.

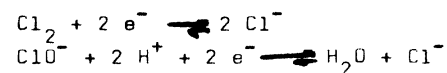
Deutung :

Auch beim Amalgam-Verfahren finden anodisch die gleichen Reaktionen statt. Es kann daher auf die Gleichungen beim Diaphragma-Verfahren verwiesen werden. Das entstehende Cl_2 sammelt sich im Glasrohr, bevor es sich in der Flüssigkeit löst. Beim Lösen wird zugegebener Farbstoff zerstört (s.o.).

Der wesentliche Unterschied ist die kathodische Amalgambildung. Die Reaktion lautet :



Dabei treten allerdings auch unerwünschte Nebenreaktionen auf :

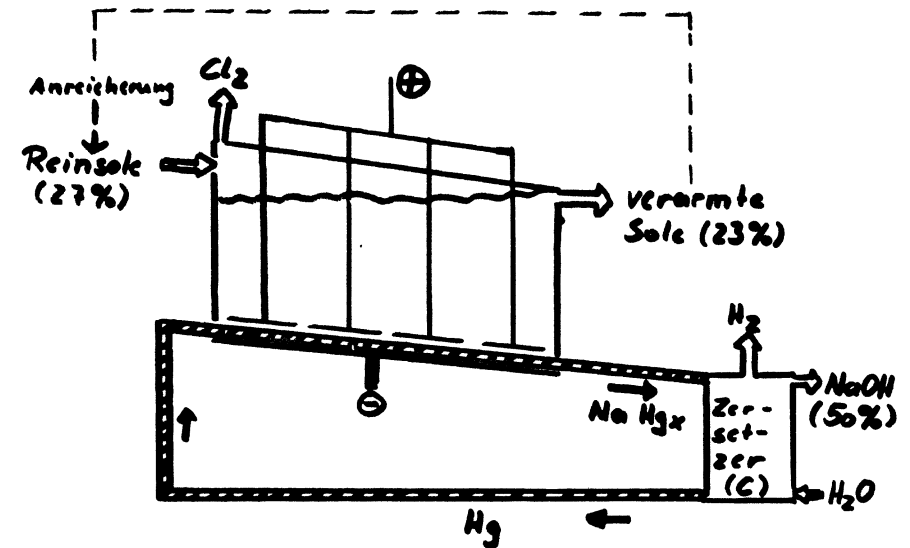


Die Abscheidung von Na anstelle von H_2 ist möglich durch die große Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber. Aber erst in alkalischer Lösung liegt das H_2 -Potential unter (negativer als das) dem Na-Potential.

Aus den Werten für die Chlorabscheidung (s. unter Versuch 4) und die Natriumabscheidung ergibt sich eine theoretische Zellspannung von 2,9 V. Dieser immer noch relativ kleine Wert ist möglich, weil aufgrund der "Lösung" des Natriums im Quecksilber das Na-Potential weniger negativ wird (Nernst).

Die bei der Zersetzung des Amalgams nach der Reaktions-

Amalgam-Verfahren (technisch)



Kathode: Stahlboden (+ Hg)

Anode: Graphit (bzw. beschicht. Titan)

Elektrodenabstand: ca. 3 mm

Hg-Schicht: ca. 3 mm

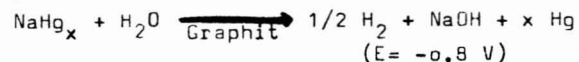
Na Hg_x: verläßt Zelle mit ca. 0,3% Na

bei angegebenen Bedingungen:

Zellspannung: ≤ 4,2 V (bei 10 kA·m⁻²)

Energiebedarf: 3300 kWh/t Chlor

gleichung :



freiwerdende Energie kann bis heute nicht genutzt werden.

Technisch ist der Aufbau, wie in Abbildung 2 zu erkennen. Quecksilber und Sole fließen gerade schnell genug, um die angegebenen Konzentrationen zu ergeben. Höherer Natriumgehalt des Amalgams würde dieses zu zähflüssig machen. Der Elektrodenabstand ist eben noch technisch realisierbar. Größere Abstände bedingen wachsenden Widerstand des Elektrolyten.

Beim Vergleich der beiden Verfahren der Chloralkali-Elektrolyse fällt der größere Energiebedarf des Amalgamverfahrens auf. Trotzdem werden ca. 80 % des Chlors auf diesem Wege erzeugt. Dies liegt begründet in der Tatsache, daß hier die Lauge gleich 50 %-ig anfällt (handelsübliche Konzentration), während sie beim Diaphragmaverfahren diese Konzentration erst nach dem Eindampfen erreicht. Außerdem ist beim Diaphragmaverfahren die Lauge noch ca. 1 %-ig an NaCl (Amalgamverf.: weniger als 0,1 %), und dies trotz der Ausfällung während der Einengung. Die effektiven Kosten pro Tonne Chlor sind vergleichbar.

Umweltprobleme ergeben sich sowohl beim Diaphragma- (Asbest-diaphragma !) als auch beim Amalgamverfahren (Quecksilber !). Die Diaphragmazellen sind etwas weniger langlebig.

LITERATUR

- G. Kortüm : Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl.
Verlag Chemie, Weinheim 1966
- Dickerson/Gray/Haigt : Prinzipien der Chemie, 1. Auflage
Walter de Gruyter, Berlin u. New York 1978
- Holleman/Wiberg : Lehrbuch der anorganischen Chemie, 81.-90. Aufl.
Walter de Gruyter, Berlin u. New York 1976
- Jander/Blasius : Lehrbuch der anal. u. präp. anorg. Chemie, 12. Aufl.
S. Hirzel Verlag, Leipzig 1982

- Flügel : Die Chemie in Versuchen (Anorganische Chemie), 1. Aufl.
Phywe Schriftgreihe, Industriedruck, Göttingen 1971
- Bukatsch/Glückner : Experimentelle Schulchemie, Bd. 4/I
Aulis-Verlag Deubner & Co KG, Köln 1972
- Chemie in unserer Zeit 12(1978), Nr. 5, S. 135 ff.
- Praxis der Naturwissenschaften (Chemie) 21(1972), S. 125 ff.
- PdN-Ch. 23(1974), S. 57 ff.
- PdN-Ch. 25(1976), S. 181 ff.
- PdN-Ch. 26(1977), S. 7 ff.
- PdN-Ch. 26(1977), S. 240 ff.
- PdN-Ch. 29(1980), S. 349 f.
- PdN-Ch. 32(1983), S. 107 ff.
- PdN-Ch. 32(1983), S. 115 ff.
- Kolditz/Autorenkollektiv : Anorganikum, 9. Auflage (2 Teile)
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1983
- Kartei der Versuche bei früheren Lehramtsvorträgen (alternative Versuchsdurchführung)