

# Herstellung von Perchloraten durch Elektrolyse\*)

Von Direktor A. LEGENDRE

Pechiney, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgique, Usine de Chedde, Haute-Savoie

Nach einem Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Perchlorat-Synthese werden die theoretischen Grundlagen des Verfahrens, sodann seine verschiedenen technischen Verwirklichungen behandelt. Außerdem werden die verschiedenen Einflußgrößen, wie z. B. Temperatur, Anoden-Material, Endkonzentration der Elektrolytlösung und Stromdichte, auf die Energie-Ausbeute diskutiert. Den Schluß bildet ein wirtschaftlicher Vergleich.

Nachdem die Perchlorat-Herstellung lange Zeit die Basis für die Fabrikation von Sprengstoffen gebildet hat, benutzt man heute Perchlorate weitgehend zur Herstellung von festen Propergolen® (Treibstoffe für Düsenmaschinen). In diesen Treibstoffen wurde das Kaliumperchlorat sehr bald durch Ammoniumperchlorat ersetzt, denn das kleinere Molekulargewicht ermöglicht einen größeren Antriebsimpuls. Nach neuesten Voraussagen glaubt man, daß in einigen Jahren nahezu alle Kraftfahrzeuge und bestimmte Stufen der Raummaschinen mit festen Treibstoffen auf Basis von Perchloraten angetrieben werden. Diese Treibstoffe bestehen aus einer Mischung von 75% Ammoniumperchlorat und hochmolekularen organischen Substanzen.

Da Ammoniumperchlorat ein „strategisches Produkt“ ist, können nur geschätzte Produktionsziffern angegeben werden. So wurden in den USA 1958 etwa 8000 t hergestellt, während sich die heutige Produktion auf ungefähr 100 000 t/Jahr beläuft.

Ammoniumperchlorat kann entweder durch Neutralisation der Perchlorsäure oder durch doppelte Umsetzung von Natriumperchlorat gewonnen werden, während Natriumperchlorat und die Perchlorsäure durch Elektrolyse gewonnen werden.

## Geschichtliches

Die Perchlorate wurden 1816 von F. v. Stadion entdeckt, der Kaliumperchlorat aus Kaliumchlorat durch Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure herstellte. 1835 entdeckte Berzelius, daß sich Perchlorsäure durch Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Salzsäure gewinnen läßt und Kolbe führte 1847 die gleiche elektrolytische Herstellung durch. Erst 1890 erhielt Carlsson<sup>1)</sup> ein Patent für ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Chloraten und Perchloraten. 1893 erbaute man dann in Mansboe in Schweden die erste Fabrik für die elektrolytische Gewinnung von Perchlorat.

Die Industrie für die Herstellung von Perchlorat entwickelte sich dann rasch, hauptsächlich in der Zeit, die der Herstellung von Sprengstoffen galt. Die Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgique Pechiney nahm 1901 in Chedde die Fabrikation von Perchloraten auf. Dann wurden 1907 Anlagen von der Firma Electrochemie Turgi, Turgi (Schweiz), und von der Hooker Electrochemical Company 1908 an den Niagara-Fällen errichtet. Während des ersten Weltkriegs beschleunigte sich diese Entwicklung, so wurden in Bitterfeld von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron und in Trollhättan (Schweden) von der Firma Fosfatbolaget eine Fabrik errichtet. 1914 betrug die Weltproduktion an Perchloraten etwa 2000 bis 3000 t; sie stieg während des ersten Weltkriegs auf mehr als 50 000 t/Jahr an. Nach dem Krieg fiel die Produktion stark ab, denn andere Sprengstoffe verdrängten die Perchlorate. Während des zweiten Weltkriegs gab aber die Entwicklung von Raketen und Düsenmaschinen, die für den Antrieb feste Treibstoffe benutzten, dieser Industrie einen neuen Auftrieb.

Parallel mit dieser Entwicklung wurde auch das Kaliumperchlorat laufend durch Ammoniumperchlorat ersetzt. So

stellte z. B. die USA 1951 nur 390 t Ammoniumperchlorat, aber 4370 t Kaliumperchlorat her, während 1954 nur noch 830 t Kaliumperchlorat, aber bereits 3950 t Ammoniumperchlorat hergestellt wurden. 1958 wurden in den USA bereits 2000 t Ammoniumperchlorat hergestellt; die heutige Produktion dürfte mehrere 10 000 t/Jahr betragen.

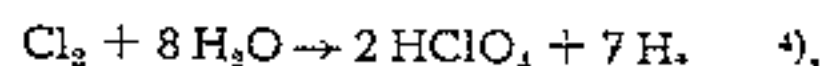
## Perchlorsäure

Perchlorsäure wird im wesentlichen in den analytischen Laboratorien und für die Herstellung von Perchloraten in kleinen Mengen verwendet (z. B. Magnesiumperchlorat als Trockner, Berylliumperchlorat für die Behandlung von Textilien). Sie kann aber auch zur Herstellung von Ammoniumperchlorat benutzt werden.

Goodwin und Walker<sup>2)</sup> gewannen Perchlorsäure durch anodische Oxydation von sehr verdünnten Salzsäurelösungen bei niedriger Temperatur und hoher Stromdichte.

Dieses Verfahren wurde 1953 von Mathers<sup>3)</sup> wieder aufgenommen, der — in Analogie zu der elektrolytischen Ozon-Gewinnung in einer sehr sauerstoffhaltigen und sehr konzentrierten Säure — als Elektrolyten verdünnte Salzsäure in Perchlorsäure benutzte. Dieses Verfahren fand aber keine technische Anwendung.

Dagegen benutzt die E. Merck AG, Darmstadt, die anodische Oxydation des in der Perchlorsäure gelösten Chlors zur Herstellung von Perchlorsäure. Das Verfahren arbeitet nach der Bruttoreaktionsgleichung



Die Elektrolyse wird bei 0°C zwischen einer Silberkathode und einer Platinanode auf Tantal-Rahmen durchgeführt. Die Zellen arbeiten bei 4 V und 3500 A mit einer Stromdichte von 20 A/dm<sup>2</sup>. Ein Teil der Säure wird in den Prozeß zurückgeführt, ein anderer abdestilliert und auf 60% aufkonzentriert. Dieses Verfahren ist vor allem für die Produktion von reiner Perchlorsäure geeignet<sup>4)</sup>.

Da Natriumperchlorat durch Elektrolyse von Natriumchlorat-Lösungen gewonnen wird, erscheint die Herstellung von Perchloraten durch Elektrolyse als vernünftige Ergänzung zur Natriumchlorat-Herstellung und nicht zur Chlor-Industrie. So sind auch einige Werke für die Herstellung von Chloraten nur errichtet worden, um die Fabrikation von Perchlorat aufzunehmen. Dies gilt vor allem für die USA.

## Natriumperchlorat

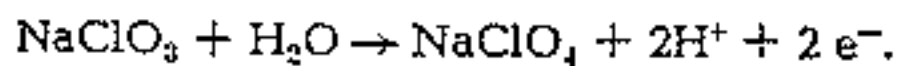
### Theoretisches

Die direkte Elektrolyse der Chloride zur Herstellung von Perchloraten gibt unter üblichen Bedingungen schlechte Stromausbeuten. Zahlreiche Autoren glauben übrigens, daß das Chlorat erst dann zum Perchlorat oxydiert werden kann, wenn das gesamte Chlorid zu Chlorat umgewandelt ist, denn das Anodenpotential der Oxydation des Chlorats liegt höher als das des Chlorids. Nach Izgaryshev<sup>5)</sup> bringt allein die direkte Elektrolyse des Lithiumchlorids annehmbare Perchlorat-Ausbeuten. Er erklärt dies durch die Größe und die Hydratation des Kations.

<sup>1)</sup> Vorgetragen vor der GDCh-Fachgruppe „Angewandte Elektrochemie“, 5. und 6. Oktober 1961 in Frankfurt a. M.-Höchst.

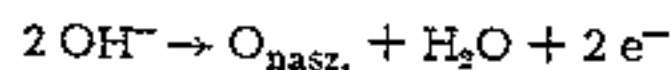
<sup>2)</sup> Eine Veröffentlichung über dieses Verfahren erscheint demnächst in dieser Zeitschrift (Die Redaktion).

Aus diesen Überlegungen folgt, daß es vorteilhaft ist, zunächst das Chlorat, dann das Natriumperchlorat, durch zwei verschiedene Elektrolysen unter den jeweils günstigsten Bedingungen zu gewinnen. Die Elektrolyse einer wäßrigen Natriumchlorat-Lösung verläuft nach der Reaktion:

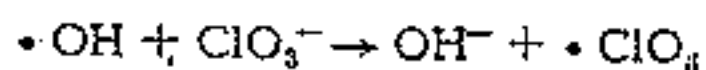
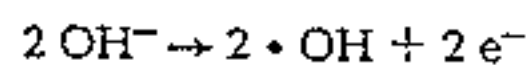


Es scheint, als ob das Wasser elektrolysiert würde, wobei das Chlorat durch den Sauerstoff an der Anode oxydiert und der Wasserstoff an der Kathode entladen würde. Der wirkliche Reaktionsmechanismus ist noch sehr umstritten. Einige Autoren glauben, daß an der Anode zunächst  $\text{OH}^-$ -Ionen, andere, daß  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen entladen werden und einige glauben, daß beide Reaktionen gleichzeitig ablaufen können.

Die Entladung der  $\text{OH}^-$ -Ionen wird von *Bennet* und *Mack*<sup>6)</sup> für richtig gehalten, da das Potential für die Oxydation der  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen kleiner sei als das für die Entladung der  $\text{OH}^-$ -Ionen. Zwar soll das Anodenpotential nicht ausreichen, um den Sauerstoff zu entladen, sondern nur für die Bildung von naszierendem Sauerstoff genügen, der dann die  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen in der Umgebung der Anode direkt oxydiert. Sie belegen ihre Annahme damit, daß dieselben Faktoren (Anodenmaterial, Stromdichte, Temperatur) in entgegengesetzter Richtung auf die Reaktion  $2\text{O}_{\text{nasz.}} \rightarrow \text{O}_2$  und auf die Chlorat-Oxydation einwirken. Sie schlagen folgenden Reaktionsmechanismus vor:

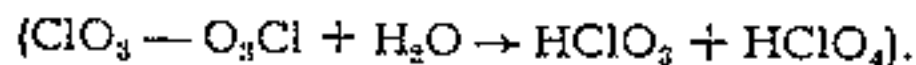
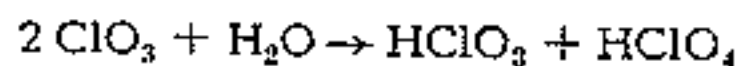
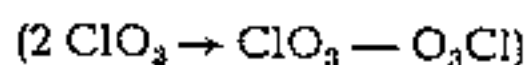
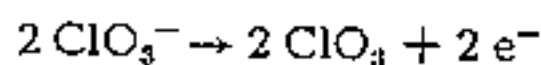


Einen ähnlichen Mechanismus, der sich auf neueste Arbeiten stützt, schlägt *Hackett*<sup>7)</sup> vor.

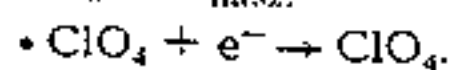
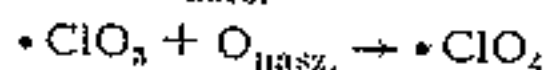
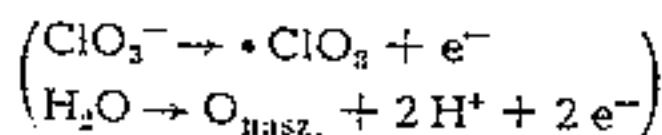


Andere Autoren vertreten dagegen die primäre Entladung der  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen, z. B. *Oeschli*<sup>8)</sup>, *Knibbs* und *Palfreeman*<sup>9)</sup> sowie *Sugino* und *Aoyagi*<sup>10)</sup>.

Auf Grund von anodischen Polarogrammen schließt *Sugino*<sup>10)</sup> auf die Entladung der  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen und folgert, daß das Oxydationspotential der Chlorate höher sein kann als das für die Sauerstoff-Entwicklung. Er nimmt an, daß die Entladung der  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen nicht nur durch eine erhöhte Überspannung des Sauerstoffs gegenüber dem benutzten Anodenmaterial, sondern auch durch einen Mangel an Wasser in der Umgebung der Anode bedingt ist. Dieser Wassermangel sei durch die sehr hohe Salzkonzentration des verwandten Elektrolyten und die sehr starke Hydratation der Ionen verursacht, wie sich auch durch Experiment beweisen ließ. Er hält daher folgendes Reaktionsschema für wahrscheinlich:



Auch *Jakoleva*<sup>11)</sup> schließt auf Grund von polarographischen Messungen, die denjenigen von *Sugino* ähnlich sind, auf die gleichzeitige Entladung von  $\text{ClO}_3^-$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen, denn er glaubt, daß die  $\cdot \text{ClO}_3$ -Radikale in dem Potentialbereich der Sauerstoff-Entwicklung sehr reaktionsfähig sind und eher als die  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen mit dem naszierenden Sauerstoff an der Oberfläche der Anode reagieren:



## Einflußgrößen auf die Elektrolyse

Industriell kann man über folgende Größen die Reaktion beeinflussen: Die Temperatur, den  $p_{\text{H}}$ -Wert, die Konzentration an Chloraten und Perchloraten, die Stromdichte, das Anodenmaterial sowie Zusatzstoffe zu der Elektrolyselösung. Nach den früheren Theorien kann man kaum voraussagen, in welcher Richtung sich diese Variationen auswirken werden, ausgenommen die Chloratkonzentration, die — gleichgültig von welcher Theorie man ausgeht — nicht unter einem bestimmten Minimalwert sinken sollte.

### Einfluß der Temperatur

Zu Anfang der industriellen Perchlorat-Herstellung arbeitete man nach Vorschlägen von *Winteler*<sup>12)</sup> und *Couleru*<sup>13)</sup> bei niedrigen Temperaturen (etwa 10 bis 30 °C). Tatsächlich war die Stromausbeute bei 30° besser als bei 60 °C (93% anstatt 83%), obgleich diese Tatsache bestritten wurde. In Wirklichkeit scheint die Stromausbeute nicht sehr von der Temperatur abzuhängen. Durch Temperaturerhöhung wird zwar die Leitfähigkeit der Lösungen verbessert, so daß bei gegebener Stromdichte eine schwächere Klemmenspannung erhalten wird, vgl. Abb. 1. Somit erhält man einen besseren spezifischen Energieverbrauch. Dagegen nimmt der Verbrauch an Platin und an Bleidioxid mit der Temperatur zu<sup>14)</sup>. Man ist daher zu einem Kompromiß gezwungen; so arbeiten heute alle modernen Anlagen bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C.

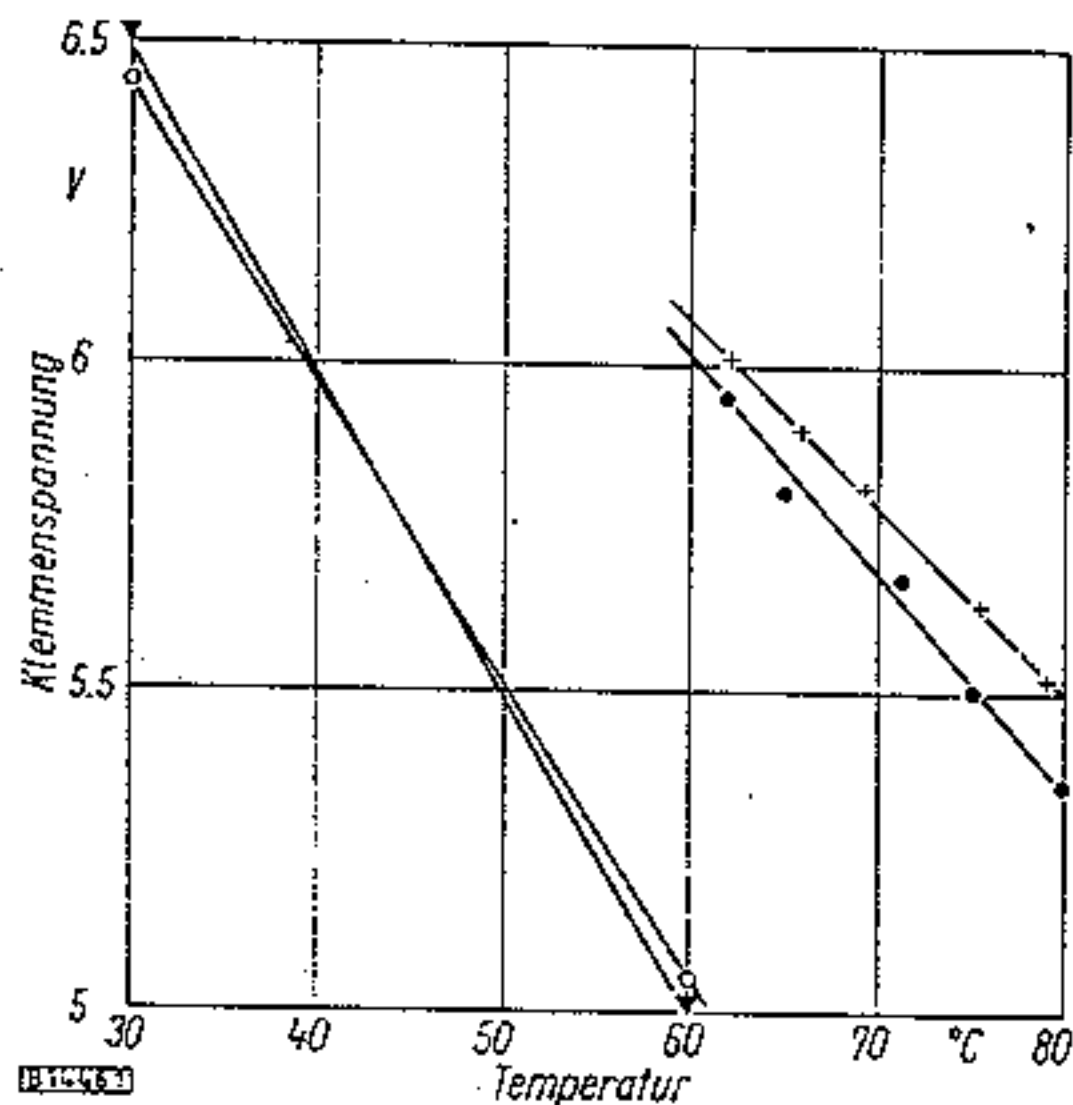


Abb. 1. Klemmenspannung als Funktion der Temperatur  
+ erste Versuche in Chedde; • zweite Versuche in Chedde; Δ nach Williams<sup>13)</sup>; O nach Kibbs und Palfreeman<sup>9)</sup>

### Einfluß des $p_{\text{H}}$ -Wertes

Die meisten Autoren empfehlen im sauren  $p_{\text{H}}$ -Bereich zu arbeiten. *Knibbs* und *Palfreeman*<sup>9)</sup> begründen dies damit, daß das Ausmaß der  $\text{OH}^-$ -Ionen-Entladung herabgesetzt werden muß. Derselben Meinung sind *Williams*<sup>15)</sup> und *Hackett*<sup>7)</sup>; letzterer gibt an, daß der  $p_{\text{H}}$ -Wert nur unter 7 liegen muß, da unterhalb dieses Wertes die Stromausbeute unabhängig von der Acidität ist. Nach neueren ausgedehnten Versuchen von *Narasimham* und *Sundarajan*<sup>16)</sup> sollen bessere Stromausbeuten in basischem Milieu an Bleidioxid-Anoden erhalten werden. Schließlich erhielten wir selbst in Chedde bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von ungefähr 10 und Platin-Anoden Stromausbeuten von 95%. Somit glauben wir, daß nur in Verbindung mit bestimmten Elektrolysebedingungen ein bestimmter  $p_{\text{H}}$ -Wert eingehalten werden sollte, daß der  $p_{\text{H}}$ -Wert allein aber keinen bestimmenden Einfluß ausübt. Übrigens spricht vieles dafür, daß der  $p_{\text{H}}$ -Wert immer in der Umgebung der Anode sauer ist infolge der Entladung von  $\text{OH}^-$ -Ionen oder als Folge der Bildung von Wasserstoff-Ionen durch Reaktion der Chlorat-Ionen mit dem Wasser.

## Einfluß der Chlorat- und Perchlorat-Konzentrationen

Wie bereits gesagt und wie sich aus der Theorie ableiten läßt, werden die besten Stromausbeuten bei hohen Chlorat-Konzentrationen erhalten, vgl. Abb. 2. Liegen die Chlorat-Konzentrationen unter einem bestimmten Wert, so entwickelt sich Ozon.

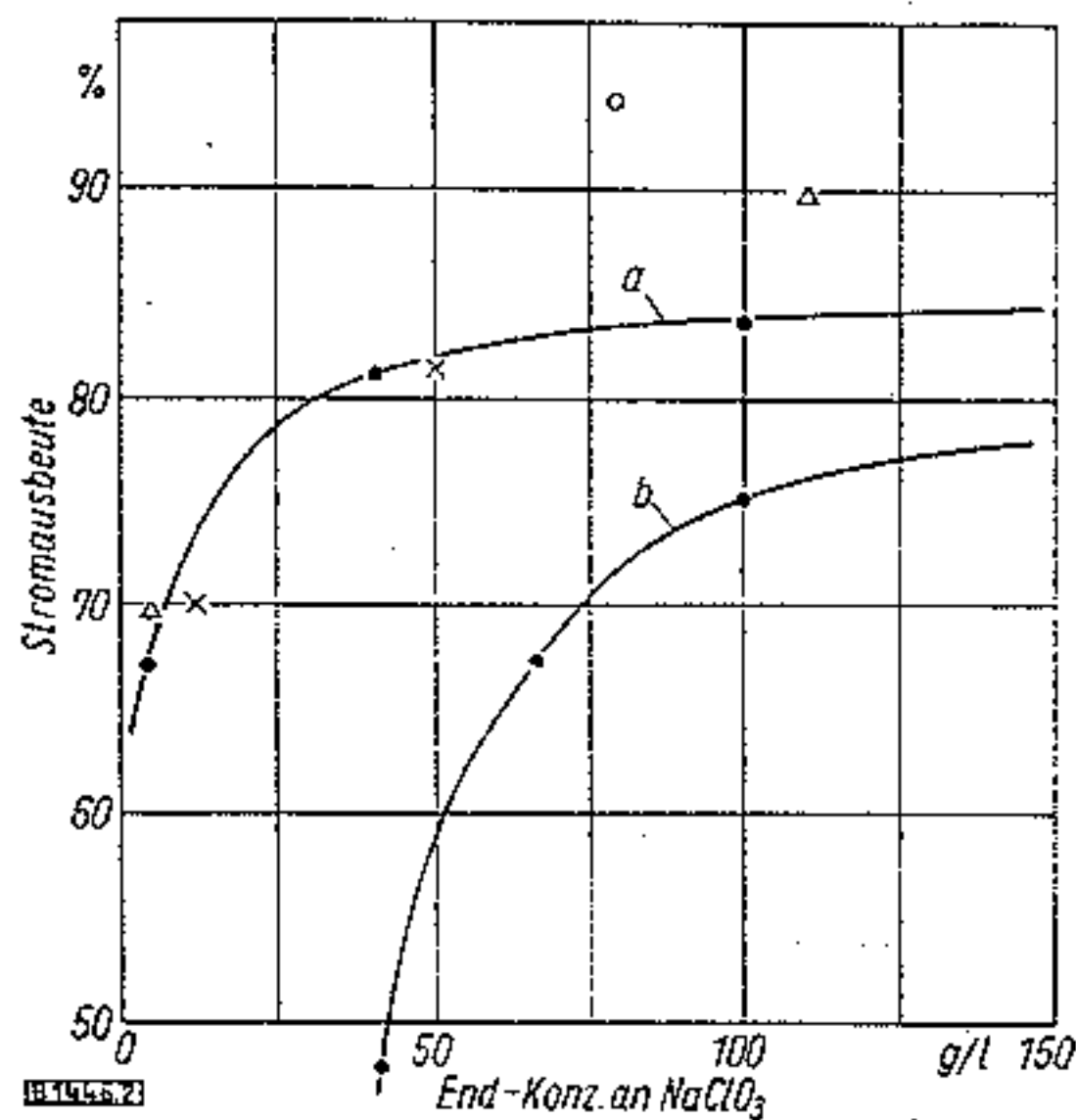


Abb. 2. Stromausbeute als Funktion der Endkonzentration an Natriumchlorat  
Kurve a: Platin-Anoden; Kurve b: Bleiodioxyd-Anoden (ohne Zusätze); Werte nach ● Grigger<sup>17)</sup>, Δ Amer. Potash and Chemical Corp., × Schumacher<sup>14)</sup> (PbO<sub>2</sub> + NaF), ○ Chedde

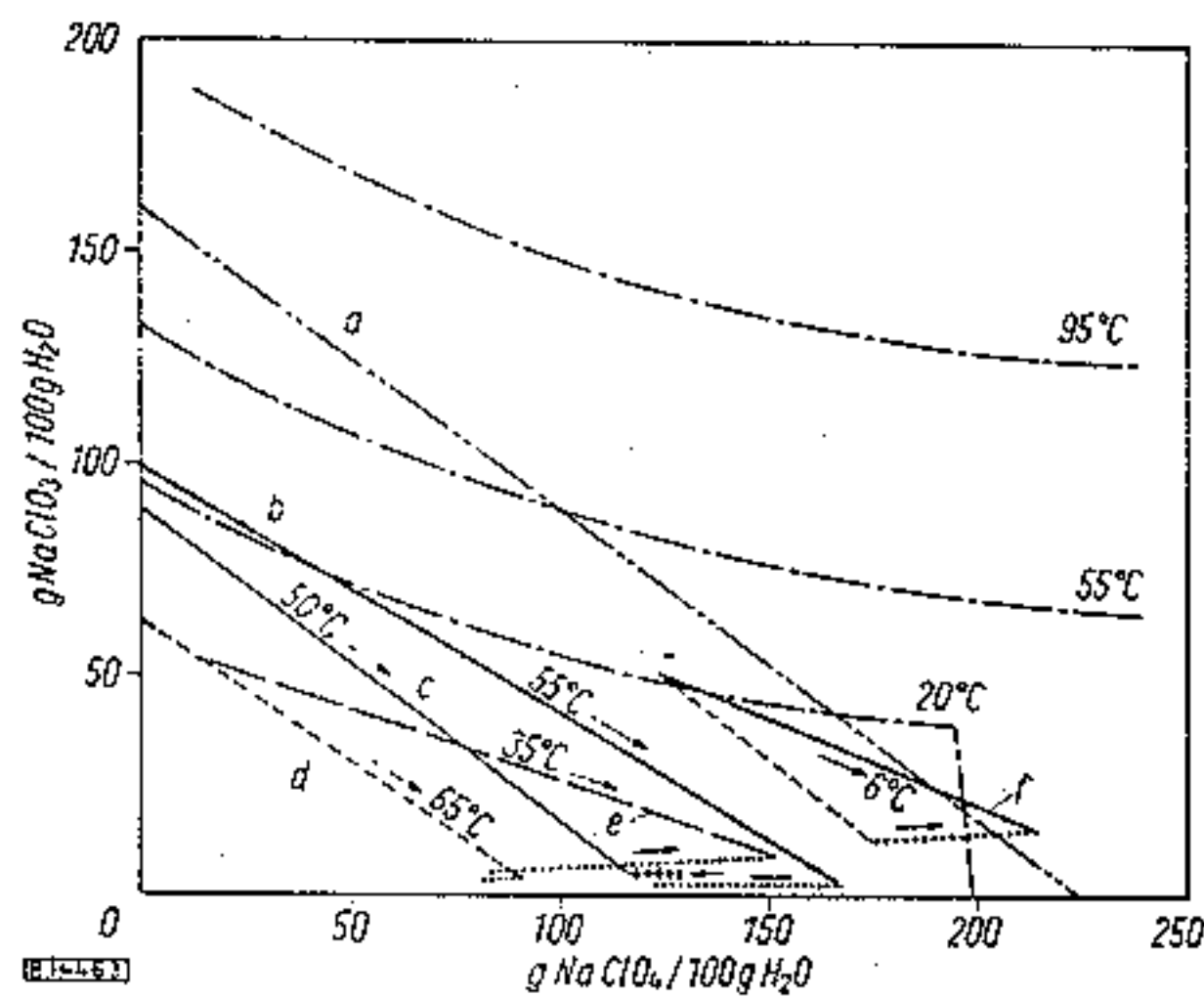


Abb. 3. Veränderung der Zusammensetzung der Lösungen im Verlauf der Elektrolyse (Parameter: Temperatur)

- a bei 100% Stromausbeute
- b Pacific Engineering Corp.
- c Cardox Corp.
- d Amer. Potash and Chemical Corp.
- e IG-Bitterfeld
- f Pechiney, Werk Chedde
- ..... Verdampfung; + + + + Verdünnen

Grigger, Miller und Loomis<sup>17)</sup> erhielten die in Tab. 1 aufgeführten Stromausbeuten an verschiedenen Anoden bei verschiedenen Chlorat-Konzentrationen.

Die Spannung nimmt übrigens zu mit sinkendem Chlorat-Gehalt. Die Perchlorat-Konzentration scheint wenig Einfluß zu haben, es sei denn, den Wassergehalt der Flüssigkeiten zu begrenzen (Sugino<sup>10)</sup>).

Bei der technischen Herstellung wird man die Chlorat-Konzentration ausreichend tief halten müssen, damit man eine befriedigende Perchlorat-Konzentration erreichen

Tabelle 1. Stromausbeuten bei der Elektrolyse von Natriumchlorat

Anodenmaterial	Anfangskonzentration an NaClO <sub>3</sub> [g/l]	Endkonzentration an NaClO <sub>3</sub> [g/l]	Stromausbeute
Pt	602	100	87,4
	293	39,8	82,4
Pb O <sub>2</sub>	197,6	3,9	65,4
	606	100	75,0
	186	49,1	27,1
	198	1,8	33,9

kann, die auch mit der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung der beiden Salze vereinbar ist. Einige industrielle Verfahren arbeiten übrigens, um die Abtrennung der Perchlorate durch fraktionierte Kristallisation zu vermeiden, bis zur nahezu vollkommenen Chlorat-Erschöpfung (5 g Chlorat/l), vgl. Abb. 3.

## Einfluß der Stromdichte

Wahrscheinlich hat die Stromdichte keinen großen Einfluß auf die Stromausbeute, obgleich Narasimham<sup>16)</sup> im sauren Milieu ein Optimum für 27 A/dm<sup>2</sup> gefunden hat. Dagegen wirkt sich die Stromdichte offenbar auf die Klemmenspannung aus, vgl. Abb. 4. Der spezifische Energieverbrauch ändert sich in derselben Richtung wie die Stromdichte. Da aber gerade von diesem die festen Kosten vor allem bei Benützung von Platin-Anoden abhängen, ist man daran interessiert, bei möglichst hohen Stromdichten zu arbeiten.

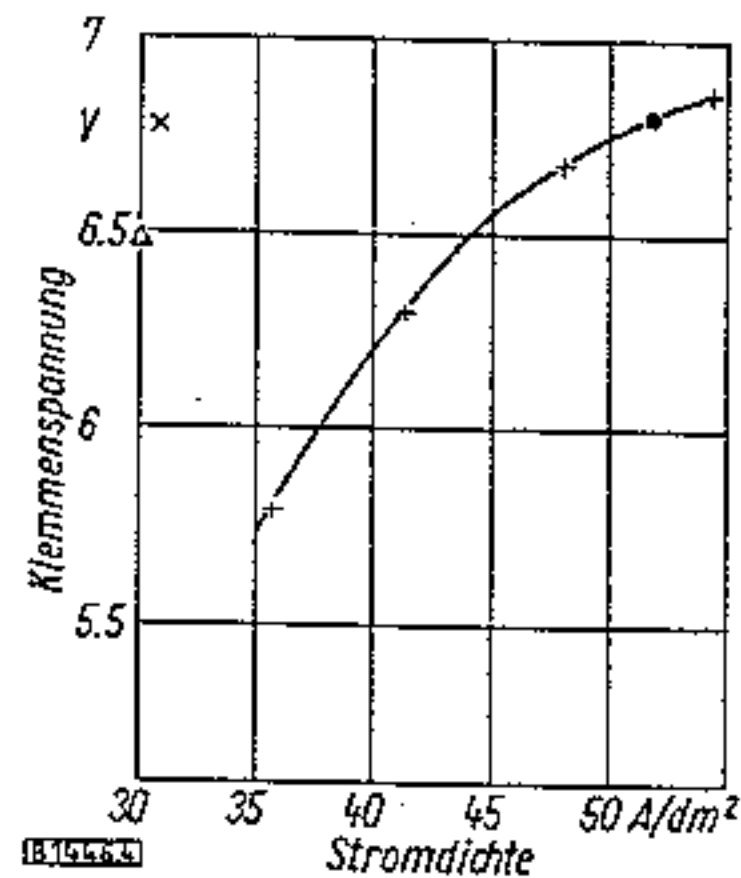


Abb. 4. Klemmenspannung als Funktion der Stromdichte  
Werte nach: + Chedde; ● Cardox Corp.; Δ IG-Bitterfeld; × Amer. Potash and Chemical Corp.

## Einfluß des Anodenmaterials

Bei der technischen Herstellung von Perchlorat verwendet man Anoden aus Platin und Bleiodioxyd. Von den anderen untersuchten Anoden (Palladium, Wolfram, Tantal, Chromnickelstahl, Zirkonium) scheint allein Mangan-dioxyd interessant zu sein<sup>7)</sup>.

Platin wurde und wird noch am meisten benutzt, aber die Tendenz geht in Richtung des Bleiodioxyds, wie zahlreiche Arbeiten und neue Patente beweisen, da die festen Kosten und die Kosten infolge des Anodenverbrauchs hier sehr viel geringer sind.

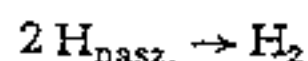
Dagegen ergeben Bleiodioxyd-Anoden geringere Stromausbeuten. Man versucht daher, auf einem genügend inerten Träger (z. B. Tantal) plattierte Platin-Anoden zu verwenden. Dadurch scheint sich zwar der Platin-Verbrauch nicht zu verringern, aber die Herstellungskosten und eventuell auch die Stromdichte werden dadurch herabgesetzt. Durch die Herabsetzung der Stromdichte kann übrigens bis zu einem gewissen Grad auch der Platin-Verbrauch herabgesetzt werden<sup>14)</sup>.

Bei der Verwendung von Bleidioxid-Anoden ergaben sich Schwierigkeiten bei der Stromzuführung. Diese ließen sich umgehen, indem man das Bleidioxid auf einen Graphit-Träger aufbrachte. Infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien ist es jedoch möglich, daß sich in der Bleidioxid-Schicht Risse bilden.

#### Beeinflussung durch Zusätze

Bei der Elektrolyse mit Platin-Anoden enthalten die Lösungen Chromat oder Bichromat als Verunreinigung oder als Zusatz. Man hat versucht, bei der Elektrolyse mit Bleidioxid-Anoden, die verhältnismäßig geringen Stromausbeuten durch Zusatz von Persulfat oder Natriumfluorid zu verbessern.

Das Chromat bildet wahrscheinlich wie bei der elektrolitischen Chlorat-Herstellung ein Diaphragma an der Kathode, das die Reaktion



begünstigt und dadurch die kathodische Reduktion unterdrückt. Derselbe Vorgang kann sich an Bleidioxid-Anoden nicht abspielen. Dagegen dürfte für die Persulfate eine ähnliche Wirkung wie beim Chromat bestehen, während Natriumfluorid nach Sugino<sup>10)</sup> wahrscheinlich hauptsächlich die Sauerstoff-Überspannung an den Bleidioxid-Anoden erhöht.

#### Einige technische Verfahren

Die technischen Verfahren unterscheiden sich sowohl in den Arbeitsbedingungen als auch in der Art des verwendeten Zellentyps. Letzterer wird vor allem durch die Art der Anoden und Kathoden bestimmt, ferner in der Anordnung der einzelnen Verfahrensstufen und besonders durch die Mindestkonzentration an Natriumchlorat.

Die Anordnung der einzelnen Verfahrensstufen bei den verschiedenen technischen Prozessen zeigt Abb. 5, dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden. Die eine geht von einer Elektrolytlösung aus, die schon etwas Perchlorat enthält, und beendet den Prozeß bei einem relativ hohen Gehalt an Chlorat (Chedde und Bitterfeld<sup>18)</sup>). Die andere geht von einem Elektrolyten aus, der kein Perchlorat enthält, und beendet den Prozeß bei einer sehr geringen Chlorat-Konzentration (American Potash and Chemical Corporation<sup>14)</sup>, Cardox Corporation<sup>19)</sup>, Pacific Engineering Corporation<sup>20)</sup>). Beide Verfahrenstypen sind durch die anschließende Ammoniumperchlorat-Fabrikation bedingt.

Bei der ersten Gruppe wird nach einer Zwischenkristallisation die Mutterlauge in den Prozeß zurückgeführt, wodurch sich die hohe Anfangskonzentration an Perchlorat und eine hohe Endkonzentration an Chloraten ergeben. Die zweite Gruppe benutzt dagegen direkt die Elektrolyseflüssigkeit zur doppelten Umsetzung und verlangt daher einen vollständigen Chlorat-Verbrauch. Die Lösung kann nicht in den Prozeß zurückgeführt werden.

Alle Prozesse arbeiten bis zu einer hohen Endkonzentration an Perchlorat. Diese wird allein begrenzt durch die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Chlorate und Perchlorat, vgl. Abb. 6<sup>21)</sup>.

Die verschiedenen Verfahren arbeiten entweder kontinuierlich oder dis-

kontinuierlich. Die diskontinuierliche Arbeitsweise hat zwar die üblichen Nachteile, bei ihr sind jedoch die Kosten für die Analyse und die Überwachung wesentlich geringer. Erwähnt sei noch, daß die American Potash and Chemical Corporation in zwei Stufen arbeiten, wovon die erste kontinuierlich betrieben wird, und daß die Pacific Engineering Corporation mit gutem Erfolg die gesamte Flüssigkeit bis zum vollständigen Chlorat-Verbrauch in die Elektrolysezellen zurückführt, vgl. Abb. 5(V).

Ein wesentlicher Unterschied besteht auch in dem Anodenmaterial. Traditionsgemäß wird Platin noch von sehr vielen Firmen benutzt. Das Interesse richtet sich seit einigen Jahren aber auf Bleidioxid. Lediglich die Pacific Engineering Corporation verwendet Bleidioxid-Anoden auf Graphit-Träger. Massive Bleidioxid-Anoden werden bis jetzt erst im Versuchsmaßstab benutzt.

Das Kathodenmaterial ist durch das der Anode festgelegt. Wie festgestellt wurde, sind Chromate, die die Kathode schützen sollen, bei Verwendung von Bleidioxid-Anoden nicht brauchbar. Bei Verwendung von Platin-Anoden wird man also Bronze-Kathoden (Chedde) oder solche aus Flußeisen (American Potash and Chemical Corporation; Cardox Corporation; IG Bitterfeld) benutzen,

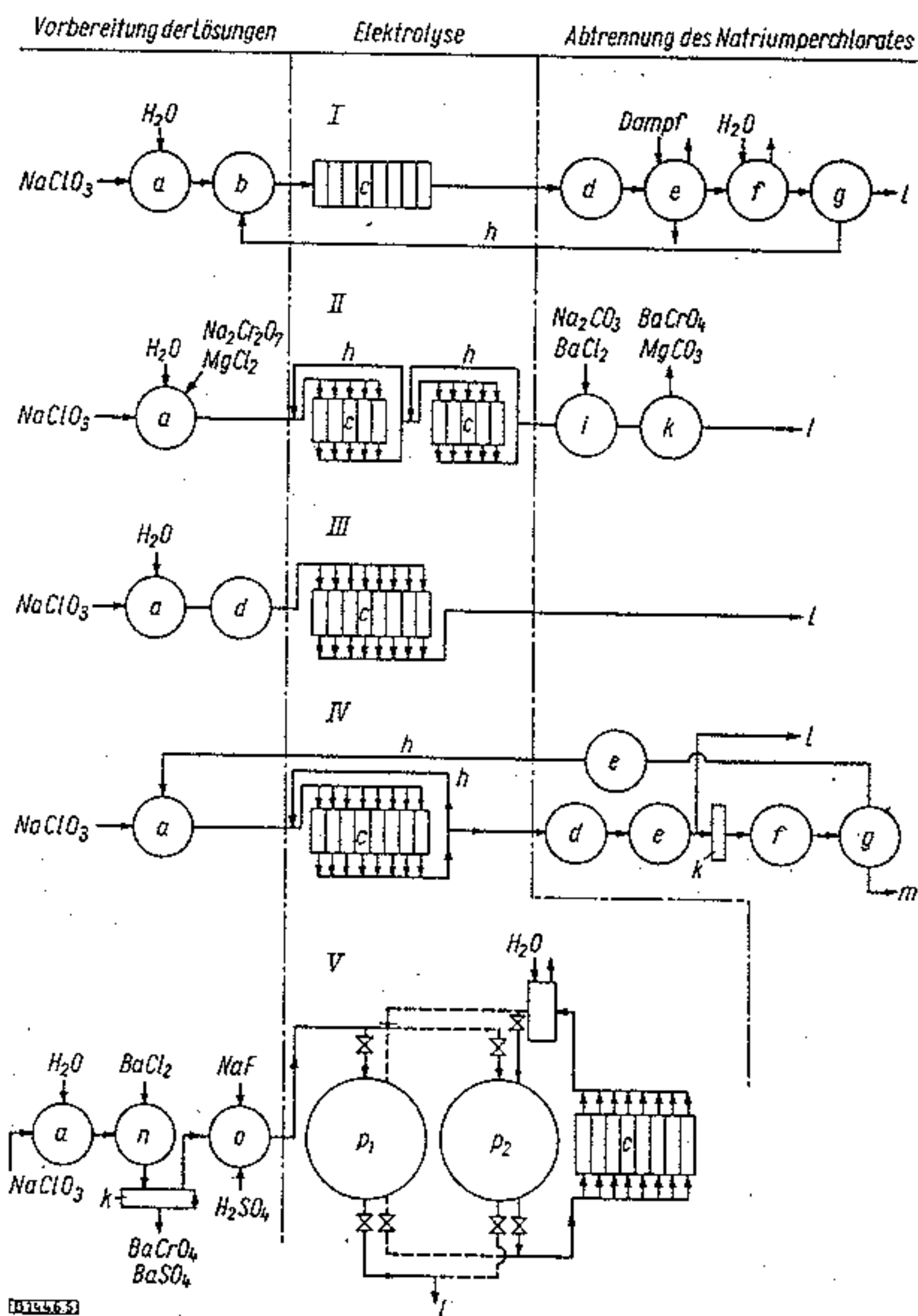


Abb. 5. Fließschema für die verschiedenen Verfahren  
 I Chedde-Verfahren; II Verfahren der Amer. Potash and Chemical Corp.;  
 III Verfahren der Cardox Corp.; IV Verfahren der IG-Bitterfeld  
 a Auflösen, b Verdünnen, c Zellentank, d Absetzbehälter, e Verdampfung,  
 f Kristallisation, g Zentrifuge, h Rückführung, i Chromat-Ausfällung, k Filtration,  
 l zur doppelten Umsetzung, m zur Trocknung, n Ausfällung, o Zugabe von Zuschlägen,  
 p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub> Lagertank, q Wärmeaustauscher

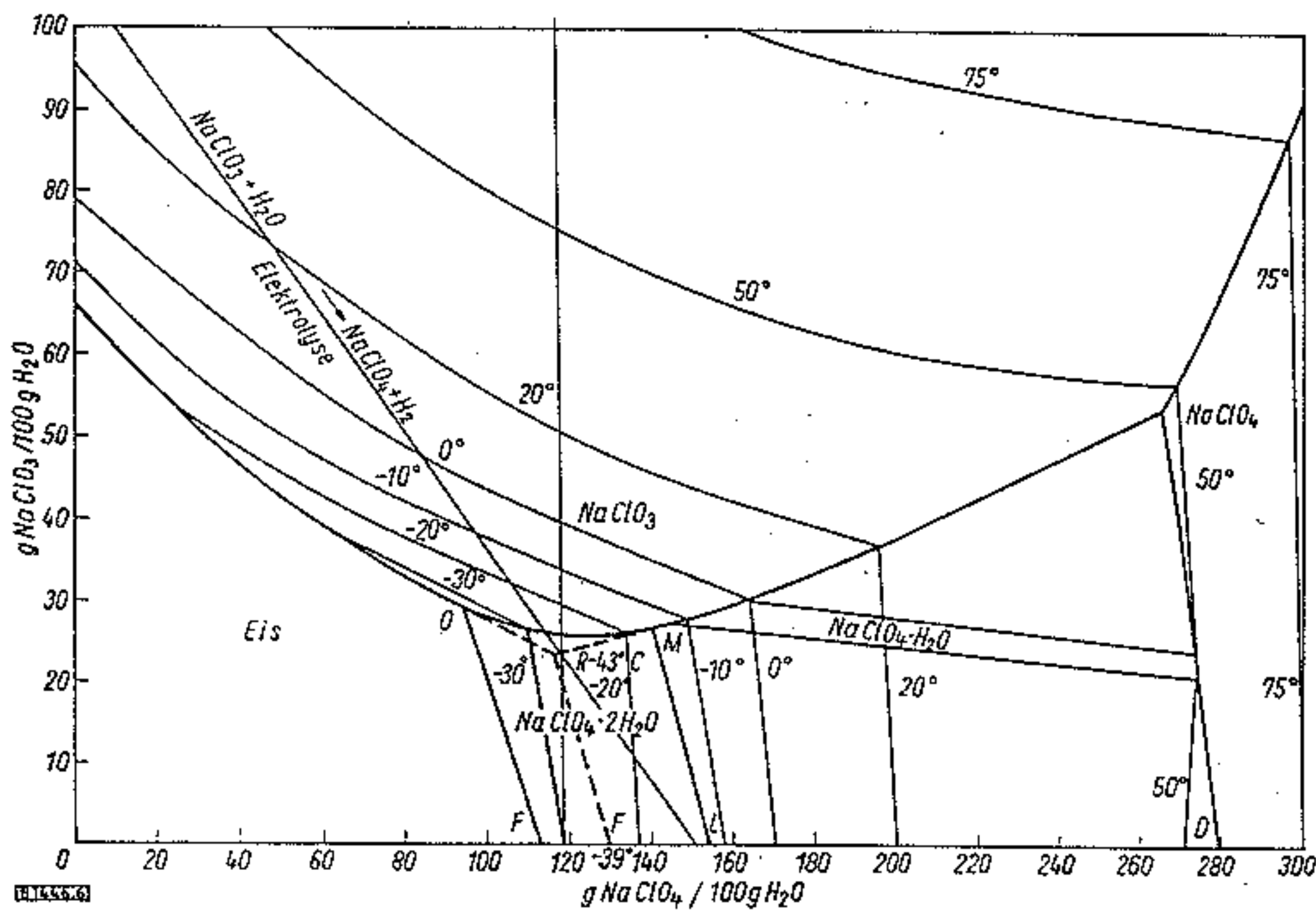


Abb. 6. Löslichkeitsgleichgewichte für das System  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (Konzentrationsangaben in g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ , Parameter: Temperatur) nach Chrélien und Erb<sup>21</sup>) R = metastabiler Tripelpunkt für  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Eis

während alle andere Autoren glauben, daß sich rostfreier Stahl oder Nickel zusammen mit Bleidioxid-Anoden durchsetzen werden.

#### Einige Zellentypen

Die Abb. 7 bis 9 zeigen drei Zellentypen. Außer der Zelle, die in Chedde benutzt wird, und deren Trog aus Eisenbeton besteht, wird für die Wände der Zellen meist

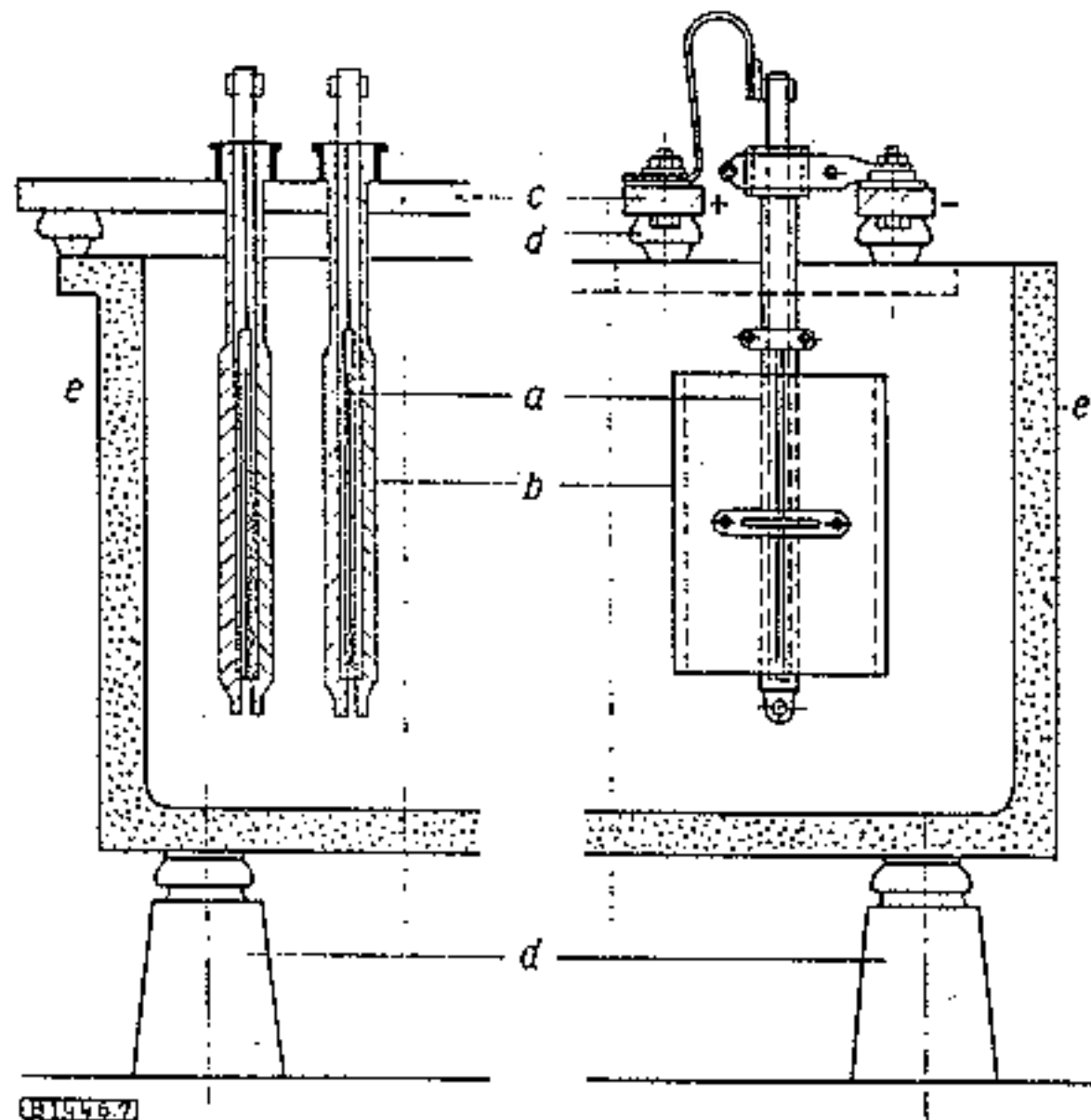


Abb. 7. Elektrolyse-Zellen beim Chedde-Verfahren. a Anode, b Kathode, c Stromzuführungen, d Porzellan-Isolierung, e Beton-Trog

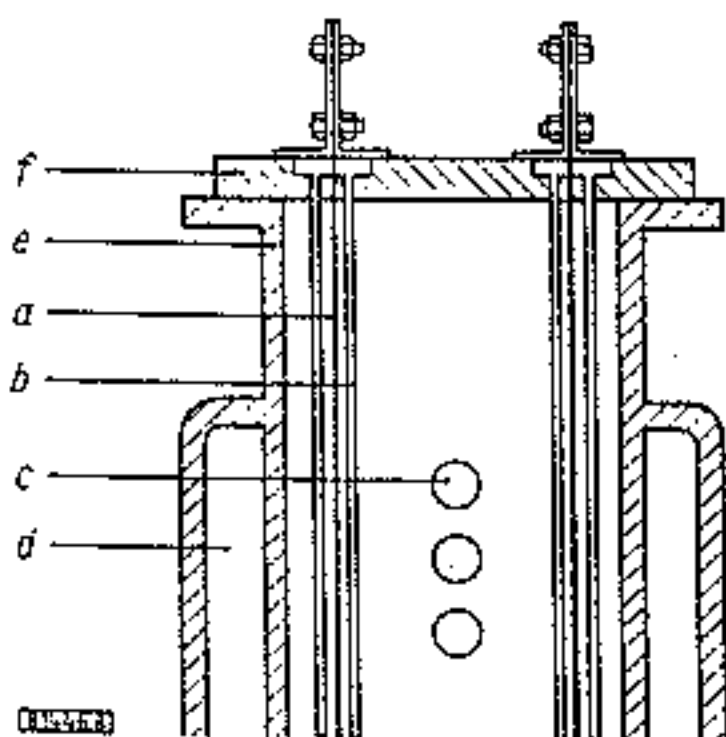
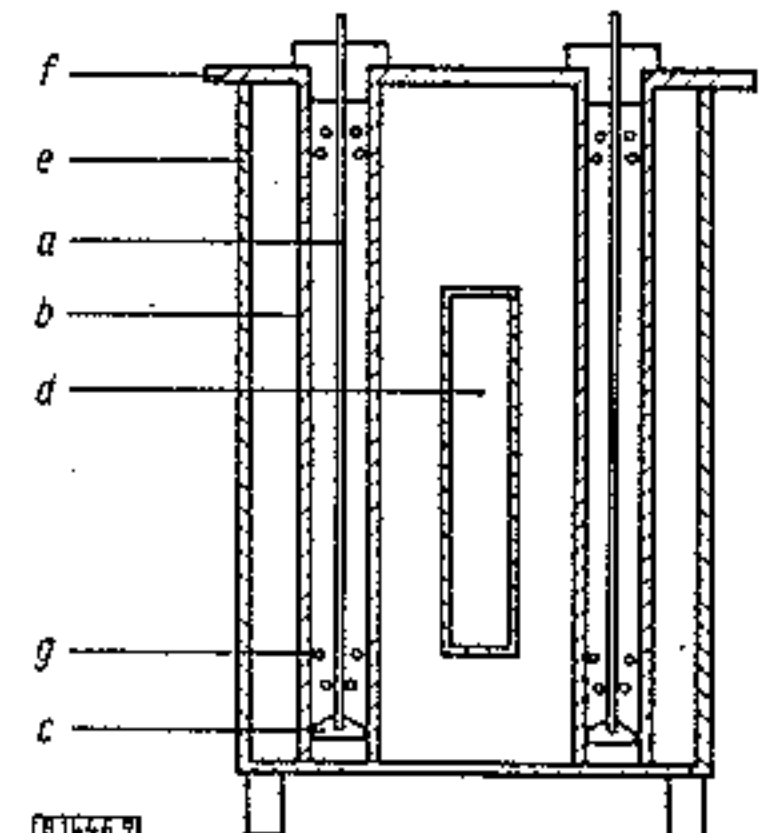


Abb. 8 (links). Elektrolyse-Zelle der Amer. Potash Chemical Corp.

a Anode, b Glasrohr, c Kühlrohre, d Kühlung, e Kathode, f Steingut-Deckel

Abb. 9 (rechts). Elektrolyse-Zelle der Cardox Corp.

a fadenförmige Anode, b Kathode (Eisenröhre), c Porzellan-Isolierung, d Kühlung, e Eisenwand, f mit der Kathode verschweißter Stahldeckel, g Zirkulations-Öffnung



dasselbe Material verwendet wie für die Kathode, so daß die Wände direkt als Kathode dienen können. Tab. 2 gibt die wichtigsten Betriebsdaten für die verschiedenen Prozesse an.

#### Wirtschaftlicher Vergleich verschiedener Verfahren

Um die verschiedenen Verfahren in wirtschaftlicher Hinsicht vergleichen zu können, indem wir die einzelnen Posten der Gestehungskosten zusammentragen, müssen wir für alle Prozesse dieselbe Kapazität annehmen. Da die Stromdichte einerseits einen großen Einfluß auf den Energieverbrauch, andererseits auf die festen Kosten ausübt, werden wir sie als unabhängige Variable betrachten.

#### Arbeitshypothesen

- Wir nehmen an, daß gewisse Bedingungen konstant seien:  
Die Temperatur, die bei allen Prozessen ungefähr gleich ist, der Elektrodenabstand möglichst klein und unabhängig von dem jeweiligen Verfahren sein soll;  
die Zusatzstoffe, die zwar je nach dem Anodenmaterial verschieden sind, überall den gleichen Einfluß ausüben.
- Wir nehmen an, daß der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösungen keinen Einfluß ausübt.
- Wir nehmen an, daß für Anlagen gleicher Kapazität die Kosten für die Überwachung gleich groß sind und daß die festen Kosten nur von dem Anodenmaterial und der gewählten Stromdichte abhängen.

Tabelle 2. Betriebskosten einiger Anlagen

	Chedde	Pacific Engineering Corp.	Amer. Potash a. Chem. Corp.		Cardox Corp.	Bitterfeld 18
			1. Phase	2. Phase		
Zellentrog	Eisenbeton			Stahl	Stahl	Stahl u. Steinmauerung
Anoden-Material	Platin	Bleidioxyd auf Graphit		Platin	Platin auf Kupfer	Platin
Kathoden-Material	Bronze	nichtrost. Stahl 316		Stahl	Stahl	Stahl
Elektrodenabstand [cm]	< 0,5	—	—	—	3	1
Anfangskonz. an NaClO <sub>3</sub> [g/l]	300	700	600	100	650	400 bis 500
NaClO <sub>4</sub> [g/l]	700	0	0	500	0	50 bis 100
End-Konz. NaClO <sub>3</sub> [g/l]	80	3	100	5	20	40 bis 50
NaClO <sub>4</sub> [g/l]	1100	1000	500	600	800	1000
Konz. an Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [g/l]	< 1	0		5	1	3 bis 4
p <sub>H</sub> -Wert	9 bis 10	6,5		6,5	10	< 7
Temperatur [°C]	60	45		40 bis 45	50	35
Arbeitsweise	kontinuierl.	diskont.	kont.	diskont.	diskont.	diskont.
Spannung [V]	5,8 bis 6,2	4,75		6,8	6,2 bis 6,8	6,5
Stromstärke [A]	1700 bis 3500	—		500	500	12 000
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	45	15		31	52	30
Stromausbeute [%]	95	85	90	70	97	85 bis 90
Platin-Verlust [g/t]	< 2	—		7	—	3

Als kontinuierliche Variable wählen wir die Stromdichte und als verschiedene Parameter:

den Energiepreis (berechnet für 0,015 und 0,04 NF/kWh), das Anodenmaterial (Platin- oder Bleidioxyd), die Lebensdauer der auf Graphit aufgezogenen Bleidioxyd-Anoden (4 und 12 Monate), die Endkonzentration an Natriumchlorat (5 und 80 g/l).

Für diese Bedingungen werden folgende Herstellungskosten untersucht: Die Energiekosten, die Investitionskosten, die Kosten für die Abnutzung der Anoden, die Kosten für die Behandlungen der Lösungen vor und nach der Elektrolyse, die Energiekosten für die Konzentrierung der Lösungen.

#### Kosten für den Energieverbrauch

Der Energieverbrauch C kWh/t Perchlorat ist gegeben durch den Ausdruck

$$C = \frac{1000 \cdot U}{2,28 \cdot P} \quad (1)$$

(U = mittlere Klemmenspannung in der Zelle, P = Stromausbeute). Für die mittlere Klemmenspannung U [V] gilt:

$$U = 4 \pm 0,2 + 0,05 d \quad (d = \text{Stromdichte}) \quad (2)$$

Die Stromausbeute P [%] hängt sowohl von dem Anodenmaterial als auch von der Endkonzentration an Natriumperchlorat ab, vgl. Tab. 3.

Setzen wir die Werte von Tab. 3 zusammen mit dem Wert von U in Gl. (1) ein, so erhält man

\*) Die Klemmenspannung U setzt sich zusammen aus der Elektrolysespannung, dem Spannungsabfall in den Stromzuleitungen von Zelle zu Zelle und dem Spannungsabfall im Elektrolysetrog. Wir nehmen an, daß die Elektrolysespannung für die verschiedenen Prozesse konstant ist und unabhängig von der Stromdichte (diese Hypothese läßt sich allerdings bestreiten). Der Spannungsabfall in den Stromzuführungen ist konstant für technologisch gleichwertige Anlagen. Nach industriellen Ergebnissen beträgt die Summe der ersten beiden Glieder  $4 \pm 0,2$  V. Der Spannungsabfall im Elektrolysetrog hängt bei gegebener Temperatur und gegebenem Elektrodenabstand nur von der Salzkonzentration und der Stromdichte ab. Nach eigenen Messungen im Bereich der üblichen Salzkonzentrationen beträgt der Spannungsabfall mit der Stromdichte  $d(U)/d(d) = 0,05$ . Damit ergibt sich  $U = 4 \pm 0,2 + 0,05 d$ .

$$C = \frac{(4 - 0,2 + 0,05 d) \cdot 10^3}{2,28 P} \quad (3)$$

Multipliziert man diesen Ausdruck für den Energieverbrauch noch mit dem Preis für die Kilowattstunde (0,015 NF bzw. 0,04 NF), so erhält man die Kosten für die verbrauchte Energie pro t Perchlorat. Die Auswertung für die verschiedenen Parameter zeigt Tab. 4.

#### Investitionskosten

a) Kosten für die Anoden: Platin-Anoden von 0,15 mm Dicke wiegen bei 1 dm<sup>2</sup> anodischer Nutzfläche (Vorder- und Rückseite) 17 g. Um auch die elektrolitisch inerten Teile zu berücksichtigen, nehmen wir ein Gewicht von 20 g/dm<sup>2</sup> an. Bei einem Platinpreis von 17 NF/g Pt bedeutet das eine jährliche finanzielle Belastung von 27,2 NF/dm<sup>2</sup> bei 8% Abschreibungen:

Je nach Stromdichte d und Stromausbeute P braucht man für die Herstellung von einer t Natriumperchlorat 50/Pd [dm<sup>2</sup> Pt]. Dadurch entstehen Kosten in Höhe von

Tabelle 3. Stromausbeute

bei Verwendung von Platin- und Bleidioxyd-Anoden und Endkonzentrationen von 5 bzw. 80 g/l Natriumchlorat

End-Konz. an NaClO <sub>3</sub> [g/l]	Platin-Anoden	PbO <sub>2</sub> -Anoden
5	90%	85%
80	95%	90%

Tabelle 4. Energiekosten pro t Perchlorat  
Strompreis 0,015 und 0,04 [NF/kWh]

End-Konz. an NaClO <sub>3</sub> [g/l]	0,015		0,04	
	5	80	5	80
Pt-Anoden P = 90%	28 + 0,37 d	27,5 + 0,35 d	78 + 0,97 d	74 + 0,93 d
PbO <sub>2</sub> -Anoden P = 85% auf Graphit	31 + 0,40 d	28 + 0,37 d	83 + 1,03 d	78 + 0,97 d
PbO <sub>2</sub> -Anoden P = 85% massiv	31 + 0,40 d	28 + 0,37 d	83 + 1,03 d	78 + 0,97 d

$$\frac{50 \cdot 27,2}{Pd} = \frac{1360}{Pd}$$

Für auf Graphit aufgezoogene Bleidioxid-Anoden beträgt bei analoger Berechnung der Preis von 1 dm<sup>2</sup> anodischer Nutzfläche 4 NF, das bedeutet eine jährliche finanzielle Belastung von 0,32 NF/dm<sup>2</sup>, und pro t erzeugtes Perchlorat 16/Pd [NF].

Für massive Bleidioxid-Anoden von 12 mm Dicke beträgt nach derselben Berechnung die jährliche Belastung pro t Perchlorat 20/Pd [NF].

Die Kosten für den Betrieb und Apparatebau betragen pro t Perchlorat ungefähr 5 NF.

Die Kosten für die Elektrolysezellen (Belastung 5000 A) betragen ungefähr 1800 NF, was einer jährlichen Belastung von 1800 · 8/100 = 144 NF entspricht. Eine solche Zelle produziert jährlich 6,7 Pd Tonnen Per-

chlorat. Somit beträgt die jährliche Belastung pro t Perchlorat 215/Pd [NF/t].

In Tab. 5 sind die verschiedenen Investitionskosten zusammengefaßt.

Tabelle 5. Investitionskosten

Anoden	Platin	PbO <sub>2</sub> auf Graphit	PbO <sub>2</sub> massiv
Kosten f. Anoden	1360/Pd	16/Pd	20/Pd
Kosten f. Betriebsanlage	0	5	5
Kosten f. d. Zellen	215/Pd	215/Pd	215/Pd
Summe	1575/Pd	5 + 231/Pd	5 + 235/Pd

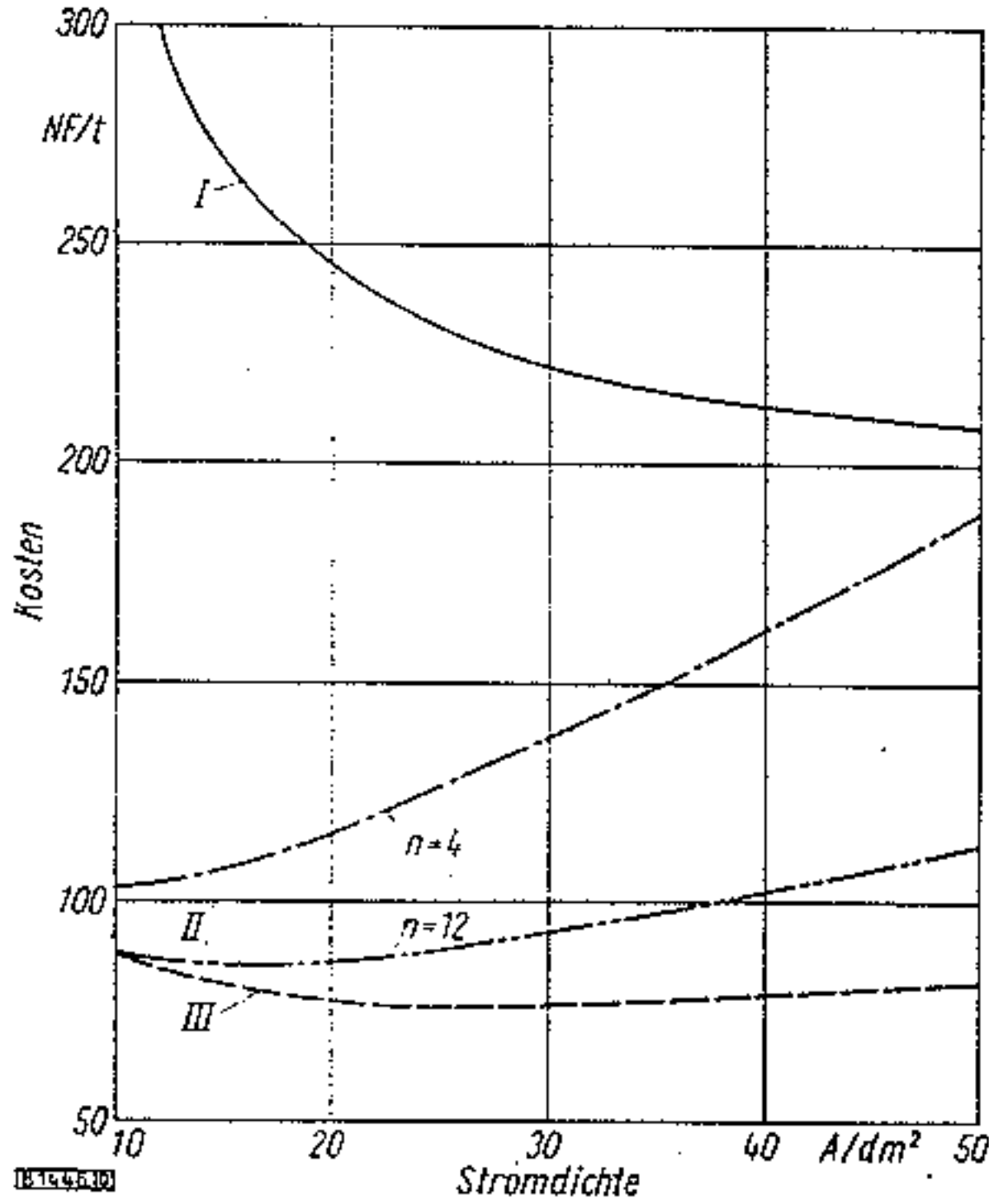


Abb. 10

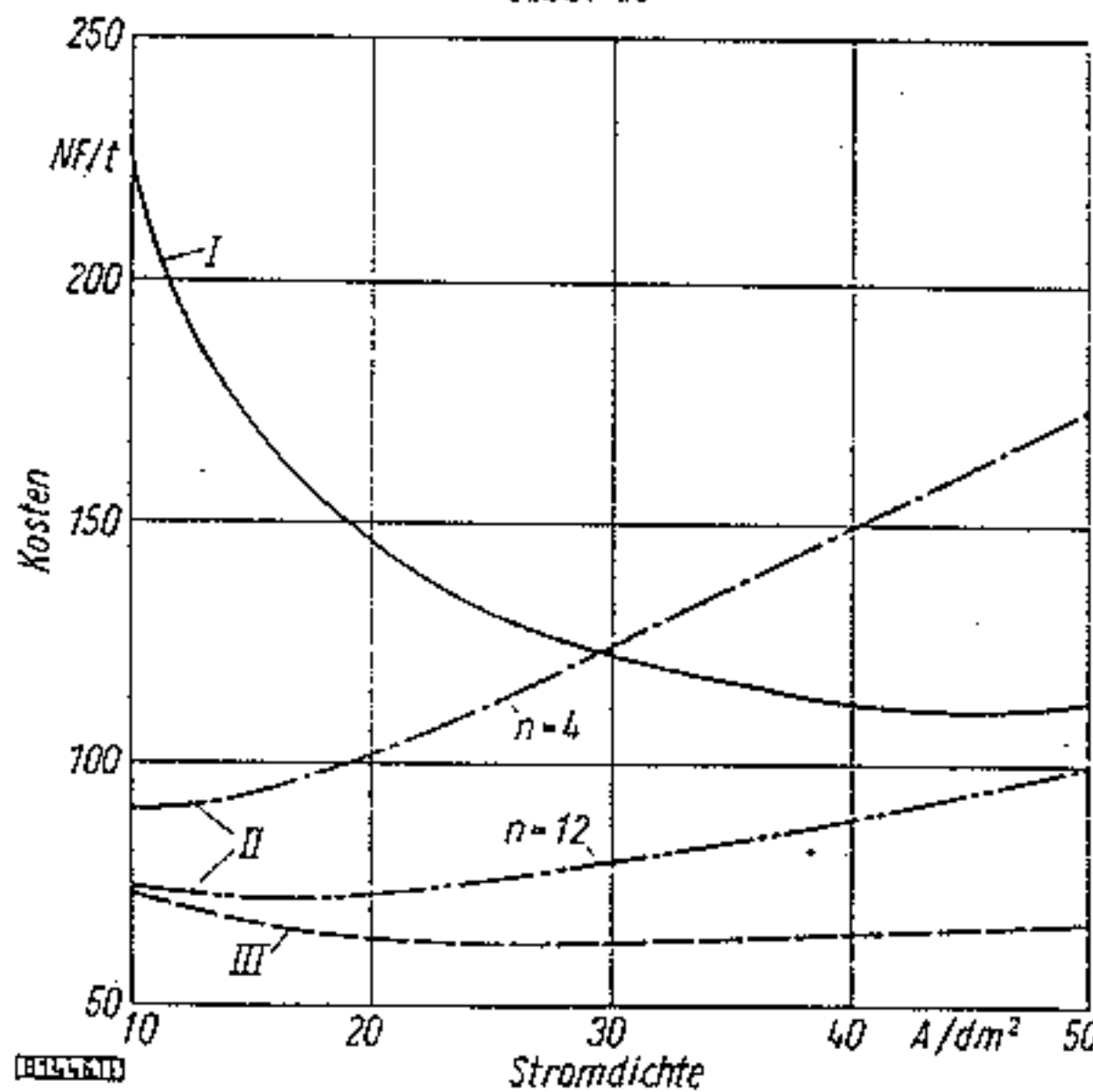


Abb. 11

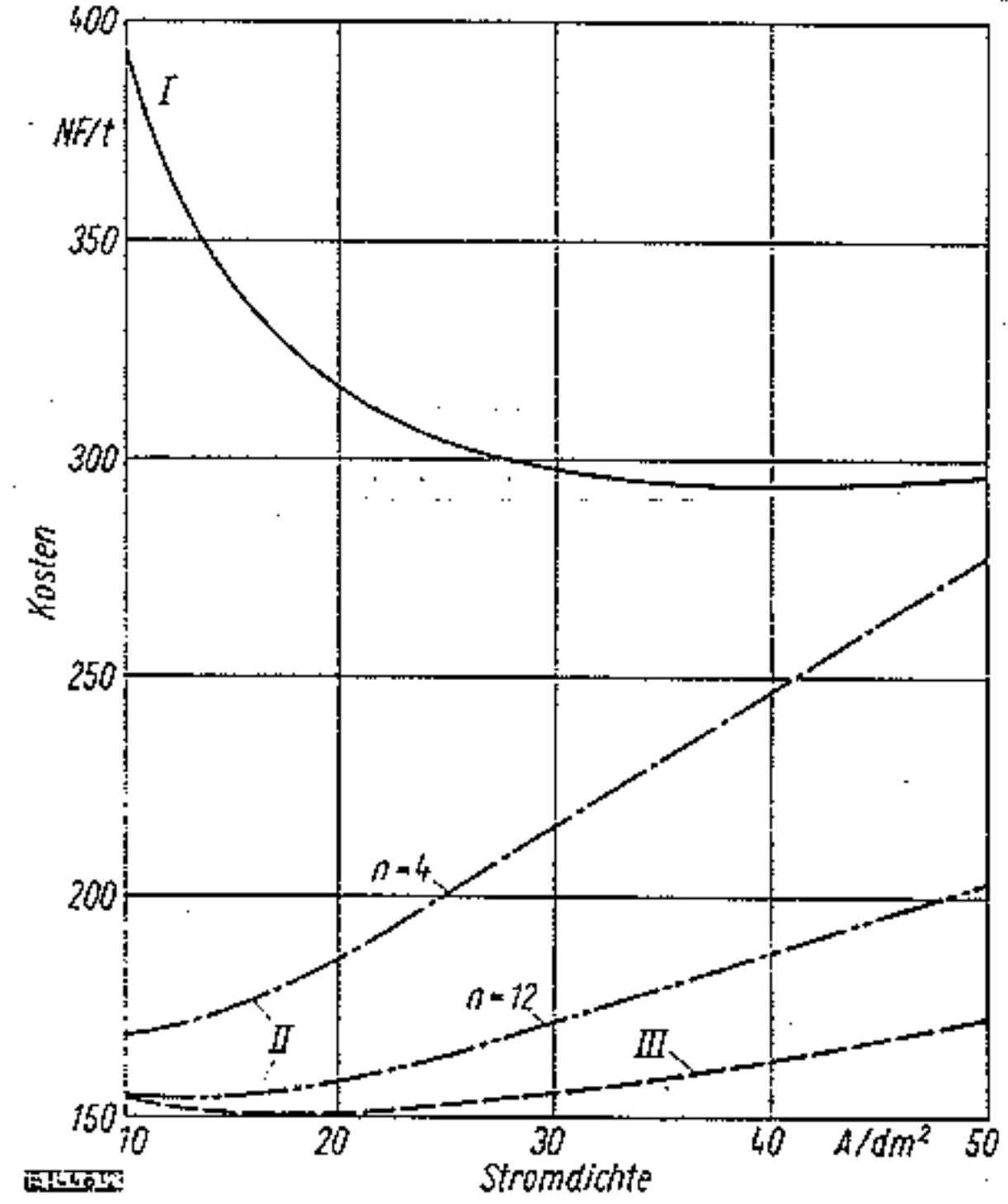


Abb. 12

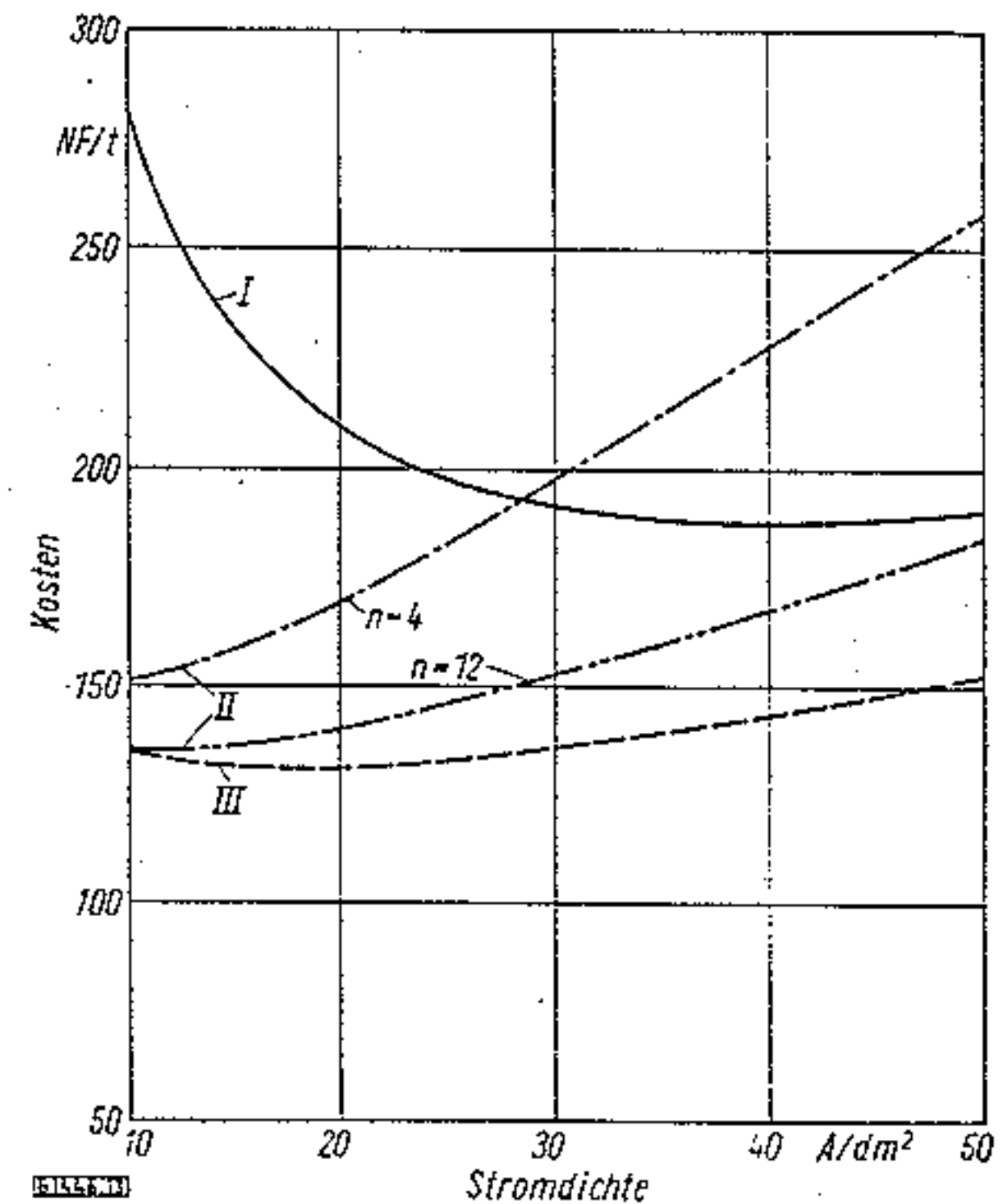


Abb. 13

Abb. 10 bis 13. Wirtschaftlichkeitsvergleich für die Gestehungskosten von 1 t Natriumperchlorat in Abhängigkeit von der Stromdichte. I Platin-Anoden; II Bleiodioxid-Anoden auf Graphit-Träger; III massive Bleiodioxid-Anoden

Energie-Preis [NF/kWh]	End-Konz. an NaClO <sub>3</sub> [g/l]
Abb. 10 0,015	5
Abb. 11 0,015	80
Abb. 12 0,04	5
Abb. 13 0,04	80

### Kosten durch Anodenverbrauch

Bei Platin beträgt nach industriellen Ergebnissen der Anodenverbrauch  $A_{Pt}$ , wenn man einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Stromdichte und einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen der Endkonzentration an Natriumchlorat annimmt:

$$A_{Pt} = 17 + 0,12 d + \frac{460}{[NaClO_3]} [NF/t].$$

Bei einer auf Graphit aufgezo-genen Bleidioxid-Anode, die  $n$  Monate in Betrieb ist, betragen die Kosten für den Anodenverbrauch pro t Perchlorat  $A_{PbO_2} = 9 d/n$  [NF/t].

Bei Anoden aus massivem Bleidioxid kann man annehmen, daß der Anodenverbrauch nicht von der Stromdichte abhängt, und daß die Anode eine Lebensdauer von drei Jahren hat. Dann betragen die Kosten  $A_{PbO_2, mass.} = 6$  [NF/t].

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6. Kosten für den Anodenverbrauch

Platin-Anode		PbO <sub>2</sub> -Anode auf Graphit		PbO <sub>2</sub> massiv
NaClO <sub>3</sub> -End-Konz.		Lebensdauer [Mon.]		
5 g/l	80 g/l	$n = 4$	$n = 12$	6
$109 + 0,12 d$	$22,7 + 0,12 d$	2,25 d	0,75 d	

### Kosten für die Behandlungen der Lösungen vor und nach der Elektrolyse

Bei Verwendung von Bleidioxid-Anoden muß man das Natriumchlorat, mit dem das Chlorat stets verunreinigt ist, sorgfältig entfernen, da dieses die Anoden vergiftet. Dadurch entstehen Kosten in der Höhe von 1,5 NF/t Perchlorat.

Wenn man die Elektrolyse bis zu einer Endkonzentration an Chlorat von 5 g/l betreibt, ist es nicht notwendig, das Perchlorat auszukristallisieren, man muß aber dann in der Lösung das restliche Chlorat durch Zusatz von Natriumbisulfit reduzieren. Dieser Prozeß erfordert einschließlich der Kosten für die Zusätze und den Chloratverlust 8 NF/t. Diese Aufbereitungskosten sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Kosten für die Aufbereitung der Elektrolyt-Lösungen

Platin-Anode	Bleidioxid-Anode	
	End-Konz. an NaClO <sub>3</sub> [g/l]	Aufbereitungs-Kosten
5	80	9,5
8	0	1,5

### Kosten für die Konzentrierung der Lösungen

Da die aus der Elektrolyse austretende Flüssigkeit 80 g Natriumchlorat und 1000 g Natriumperchlorat pro l enthält, muß man für die Gewinnung von einer t Natriumperchlorat 320 kg Wasser verdampfen, wofür etwa 200 kWh erforderlich wären. Dadurch entstehen bei einem Energiepreis von 0,015 NF/kWh Kosten in Höhe von 3 NF/t und bei einem Energiepreis von 0,04 NF/kWh Kosten in Höhe von 8 NF/t.

Wenn die Elektrolyse bis zu einem Chloratgehalt von 5 g/l betrieben wird, läßt man die Lösung, ohne sie vorher einzudampfen, direkt in die Ammoniumperchlorat-Herstellung fließen. Allerdings muß dann im Verlauf dieses Prozesses das Wasser entfernt werden.

Da bei der Auskristallisation des Natriumperchlorats dieses als Monohydrat ausfällt, muß man — um die gleiche Berechnungsbasis zu haben — 460 kg Wasser/t Natriumperchlorat verdampfen. Das entspricht einer Energie von ungefähr 290 kWh und damit einem Aufwand von  $290 \cdot x$  NF/t ( $x$  = Strompreis).

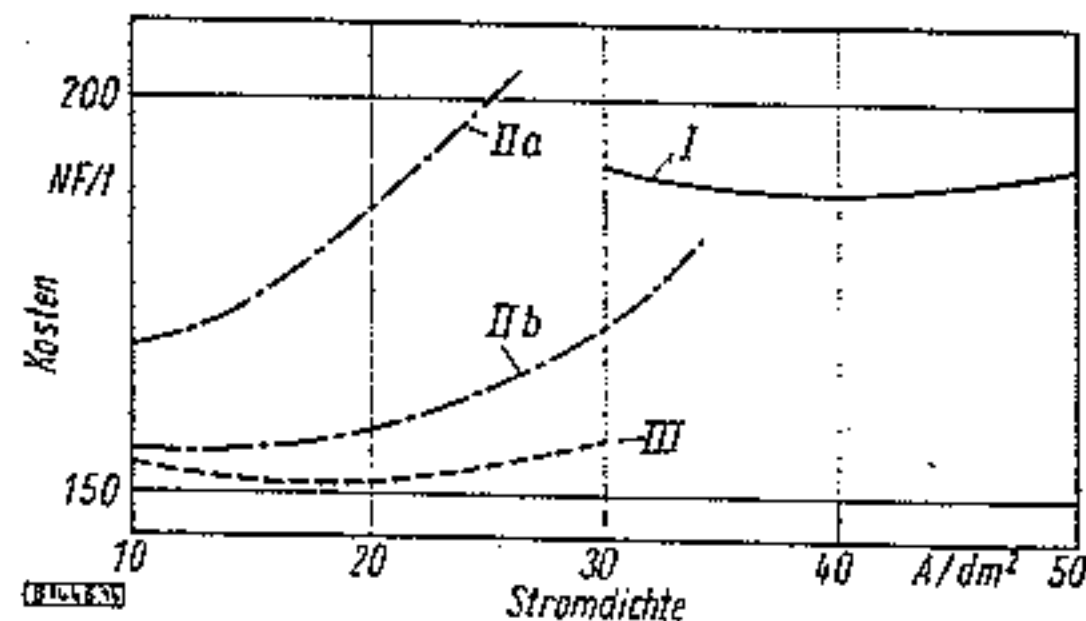


Abb. 14. Wirtschaftlicher Vergleich bei Verwendung verschiedener Anoden

I Platin-Anoden, II Bleidioxid-Anoden auf Graphit-Träger (a) Lebensdauer 2 Monate; b) 12 Monate), III massive Bleidioxid-Anoden

### Schlußfolgerungen

Die übrigen Kosten sind bei allen Verfahren gleich. Man kann sie zu einer Konstanten  $K$  zusammenfassen.

In den Abb. 10 bis 13 sind als Funktion der Stromdichte die Gestehungskosten für die verschiedenen Prozesse aufgetragen. Durch Vergleichen der Kurven kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Der Energiepreis ist für die Auswahl eines bestimmten Prozesses nicht entscheidend.
2. Für jeden Prozeß gibt es eine optimale Stromdichte, so ist bei Verwendung von Platin-Anoden eine Stromdichte von 40 bis 50 A/dm<sup>2</sup> und bei Verwendung von Bleidioxid-Anoden eine solche unter 20 A/dm<sup>2</sup> am günstigsten.
3. Bei allen Prozessen sollte die Elektrolyse nicht bis zum vollständigen Chlorat-Verbrauch betrieben werden.
4. Die Verfahren, die Bleidioxid-Anoden benutzen, sind zwar wirtschaftlicher, aber der Unterschied in den Optimalbedingungen für die Stromdichte ist relativ gering und wirkt sich im Verkaufspreis höchstens mit einem Prozent aus.

Wir glauben daher, wie Abb. 14 zeigt, daß die verschiedenen technischen Verfahren wirtschaftlich durchaus vergleichbar sind. Die etwas höheren Ausgaben bei dem Prozeß mit Platin-Anoden können übrigens leicht kompensiert werden, wenn man in Zukunft Anoden benutzt, bei denen das Platin auf einer genügend inerten metallischen Unterlage aufgebracht wird.

Eingegangen am 2. November 1961 [B 1446]

### Literatur

- 1) B. Carlsson, Schwed. P. 3614 [1890].
- 2) H. M. Goodwin u. E. C. Walker, Trans. electrochem. Soc. 40, 377/86 [1921]; Chem. metallurg. Engng. 4, [1921].
- 3) F. C. Mathers, Proc. Indiana Acad. Sci. 63, 138/139 [1953].
- 4) DBP 1 031 288 (v. 5. 7. 1956), W. Müller, E. Merck AG, Darmstadt.
- 5) N. A. Izgaryshev, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1950, 15/26.
- 6) C. W. Bennett u. E. L. Mack, Trans. electrochem. Soc. 29, 323 [1916].
- 7) J. W. Hackett, M. A. Fine Man, J. J. Hanley, J. J. Randall u. O. Reillinger, „Développement d'une méthode de formation électrochimique de perchlorate à partir de chlorate sans emploi de platine" US-Dept. of Commerce 1953
- 8) W. Ochsli, Z. Elektrochem. 9, 807 [1903].
- 9) N. V. Knibbs u. H. Palfreeman, Trans. Faraday Soc. 16, 402/33 [1920].
- 10) K. Sugino, J. electrochem. Soc. 26, 185/88 [Juni 1953].
- 11) E. I. Jakovleva, K. I. Rozental u. T. S. Filippov, J. phys. Chem. (russ.) Bd. 30, 837/44 [1956].
- 12) F. Z. Winteler, Chemiker-Ztg. 17, 90 [1898].
- 13) M. Couleru, Chemiker-Ztg. 1906, 213/15.
- 14) J. C. Schumacher: Perchlorates, Reinhold Publ. Corp., New York 1960.
- 15) J. G. Williams, Trans. Farady Soc. 15, 134/37 [1920].
- 16) K. C. Narasimham u. S. Sundararajan u. H. V. K. Udupa, J. electrochem. Soc. 108, 798/805 [1961].



- 17) J. C. Grigger, H. C. Miller u. F. D. Loomis, J. electrochem. Soc. 105, 100/102 [1958].  
 18) N. E. Topp, Herstellung v. Chloraten u. Perchloraten in Bitterfeld, Bios-Ber. Nr. 1200 (März 1946).

- 19) C. A. Hampel u. R. W. Leppia, Trans. electrochem. Soc. 92, 55/65 [1947].  
 20) AP 2, 945/791 [1960] (F. Gibson, Pacific Engineering).  
 21) Chrétien u. Erb, priv. Mitt. [1961].

## Versuche zur technischen Chloralkali-Elektrolyse\*)

Von Prof. Dr. H. ANTWEILER, Dr. H. J. KAPPEY und Dr. G. MEINHOLD

Ableitung für technische Chemie des Chemischen Institutes der Universität Bonn

Bei der technischen Chloralkali-Elektrolyse ist es wichtig, daß die im Kathodenraum entstehenden Hydroxyl-Ionen nicht durch Diffusion oder elektrische Wanderung in den Anodenraum gelangen und dort zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß geben. Um dies zu erreichen, gibt es bekanntlich zwei Möglichkeiten.

1.) Man läßt den Elektrolyten vom Anoden- in den Kathodenraum durch ein Diaphragma mit einer größeren Geschwindigkeit fließen, als der Geschwindigkeit, mit der bei einem ruhenden Elektrolyten die Hydroxyl-Ionen vom Kathoden- in den Anodenraum gelangen können.

2.) Es wird der Kathoden- vom Anodenraum durch eine Quecksilber-Sperre getrennt, die den Stromtransport durch die Elektronen im Amalgam und den Stofftransport durch das Natrium im Quecksilber übernimmt. In der Praxis wird dieses Verfahren so durchgeführt, daß das Natriumamalgam in einer Zelle erzeugt und in einer zweiten Zelle zersetzt wird.

### Diaphragma-Verfahren

Bei der Anwendung eines Diaphragmas haben wir versucht, den hydrostatischen Überdruck durch bestimmte Eigenschaften des Diaphragmas zu unterstützen und die Auswirkung davon messend zu verfolgen. Durch in den Poren des Diaphragmas verankerte Festionen kann beim Stromtransport entweder die Wanderung der Kationen oder der Anionen bevorzugt werden. Wenn negative Festladungen an der Wand der Poren des Diaphragmas vorliegen, wird bewirkt, daß in bezug auf den Elektrolyten mehr Kationen als Anionen transportiert werden. Hat das Diaphragma dagegen positive Wandladungen, dann werden umgekehrt für den Ionentransport mehr Anionen als Kationen herangezogen.

Es wurde nun die scheinbare Änderung der Überführungszahl in derartig vorbehandelten Diaphragmen gemessen, wobei gezeigt wurde, daß in einer Zelle ohne Elektrolytströmung, aber mit einem Diaphragma mit größerer Überführungszahl des Kations bei gleicher Strommenge eine größere Ausbeute an Natronlauge erreicht wird als bei einer Zelle mit kleinerer Überführungszahl des Kations. Die Verarmung bzw. die Anreicherung an Elektrolyt an den Diaphragmen-Grenzflächen wurde mit einem Jamin-Interferometer gemessen und in Beziehung zur Strommenge gebracht. Aus dem Verhältnis der Änderung der Stoffmengen an den Diaphragmenseiten zu den Strommengen ergibt sich die scheinbare Änderung der Überführungszahl. Es wurden Messungen an Asbest- und Zement-Dia-

\*) Kurzfassung des Vortrags, gehalten vor der GDCh-Fachgruppe „Angewandte Elektrochemie“, 5. und 6. Oktober 1961 in Frankfurt a. M.-Höchst.

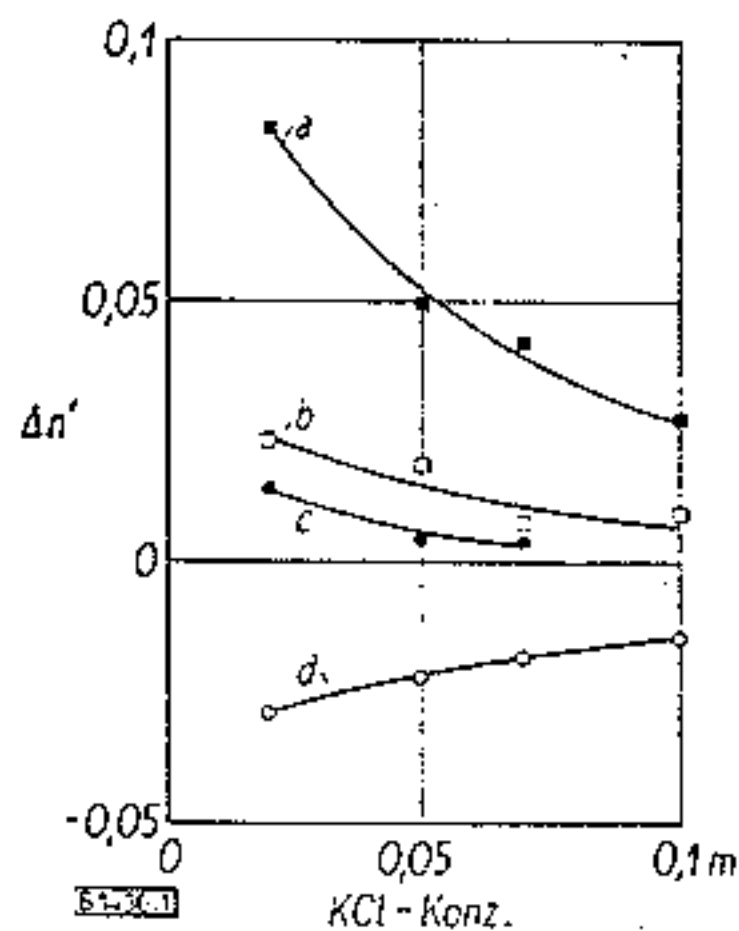


Abb. 1 (links). Änderung der Überführungszahl in Asbest-Diaphragmen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Konzentrationen des Kaliumchlorid-Elektrolyten und der Vorbehandlung des Asbestes

(a geglüht 4,15% Fe; b geglüht 0,15 Fe; c geglüht; d unbehandelt)

Abb. 3 (rechts) Versuchszelle für das Amalgam-Verfahren mit einer Quecksilber-Oberfläche von  $0,01 \times 1 \text{ m}^2$ ; maximale Stromdichte  $10\,000 \text{ A/m}^2$

a Quecksilber-Kathode; b Kohle-Anode; c Eisenschiene; d Elektrolyt; e Wasserdichtung; f Schaugläser

phragmen durchgeführt. Bei dem Asbest-Diaphragma wurde ein besonders hohes Ansteigen der Überführungszahl des Kations erzielt, wenn das Asbestdiaphragma vorher mit einer Eisen(III)-Salzlösung getränkt, mit Natronlauge behandelt und nach dem Auswaschen geglüht wurde (Abb. 1). Bei Zement-Diaphragmen konnte eine Erhöhung der Überführungszahl der Kationen erreicht werden durch einen Zusatz von 5% geglühtem kanadischem Asbest und einer Eisen(III)-chlorid-Lösung. Gleichzeitig wurde dadurch eine höhere Leitfähigkeit des Diaphragmas erreicht (Abb. 2).

### Quecksilber-Verfahren

An einer Laboratoriumszelle, die sich nur in ihren Abmessungen von einer technischen unterscheidet, wurden Versuche durchgeführt, um den Einfluß der Solekonzentration der Soleacidität, des Elektrodenabstandes und der Anwesenheit von Störstoffen auf die Wasserstoff-Entwicklung zu untersuchen. Die Versuchszelle war so konstruiert, als ob man aus einer technischen Zelle eine Fläche von  $0,01 \times 1 \text{ m}$  herausgeschnitten hätte. Die Schichthöhen von Quecksilber und Elektrolyt, die Elektrodenabstände und die Stromdichten waren bei der Versuchszelle die gleichen wie bei einer technischen Zelle. Die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten und des Quecksilbers wurden der reduzierten Länge derart angepaßt, daß wieder Analogie besteht: Der Elektrolyt, der bei einem Normalversuch mit einer Konzentration von  $308 \text{ g NaCl/l}$  in die Zelle eintrat, verließ sie mit  $260 \text{ g/l}$ ; die Strömung des Quecksilbers wurde so eingestellt, daß das Quecksilber sich auf 0,15% Natrium anreichte. Die Zelle (Abb. 3) wurde aus Trovidur hergestellt. Über eine Eisenschiene von  $1000 \text{ mm}$  Länge und  $10 \text{ mm}$  Breite fließt der Quecksilber-Strom, der nach dem Verlassen der Zelle durch eine Pile strömt und im Kreislauf der Zelle wieder zugeführt wird. Die

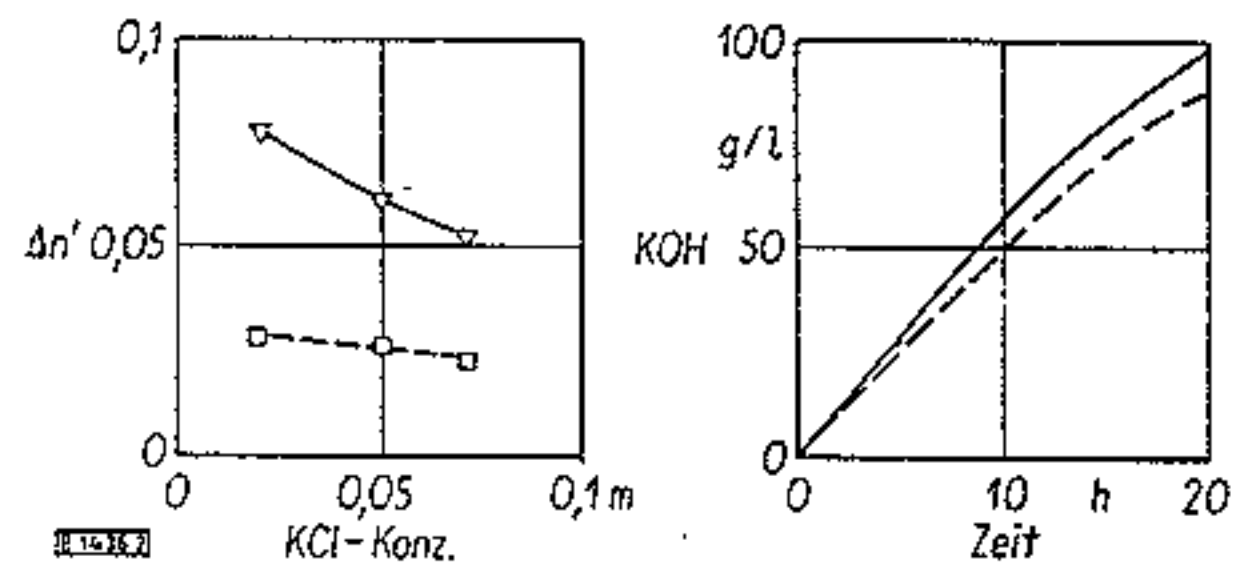


Abb. 2. Änderung der Überführungszahl in Zement-Diaphragmen (links) und Zunahme an Kalilauge-Konzentration bei der Elektrolyse (rechts)

(— Diaphragma aus Zement, Sand, Asbest und Eisenhydroxyd; - - - Diaphragma aus Zement, Sand und Aluminiumoxyd)

