

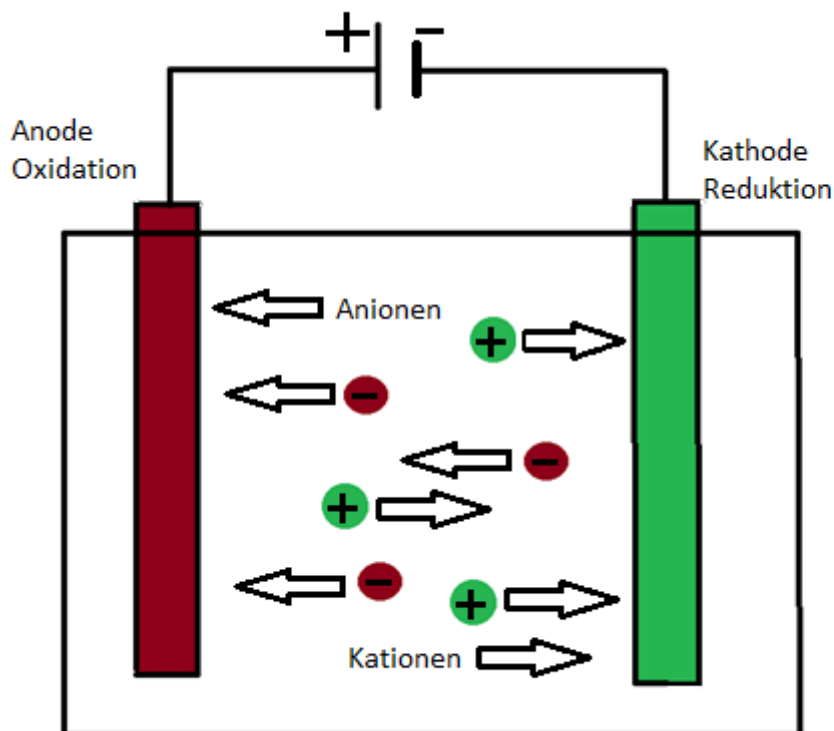
Chlor-Alkali-Elektrolyse

1. Allgemeine Erklärung der Elektrolyse
2. Verfahren
 - 2.1 Diaphragmaverfahren
 - 2.2 Membranverfahren
 - 2.3 Amalgamverfahren
3. Vorteile und Nachteile der Verfahren
4. Überspannung

1. Allgemeine Erklärung der Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Es handelt sich hierbei um eine erzwungene **Redoxreaktion**, da von „außen“ eine Spannung angelegt wird. Dabei ist wichtig, dass eine **Gleichspannungsquelle** benutzt wird. Bei der Elektrolyse werden zwei Elektroden in eine Elektrolytlösung getaucht. Der Minuspol (Kathode) der angeschlossenen Stromquelle zieht **Kationen** an und der Pluspol (Anode) zieht die **Anionen** an, aufgrund des elektrischen Feldes. An der Anode findet bei jeder Elektrolyse die Oxidation statt und an der Kathode die Reduktion. An der Kathode werden immer genauso viele Elektronen abgegeben, wie an der Anode aufgenommen werden. Die angeschlossene Stromquelle liefert der Kathode ständig so viele Elektronen, wie sie der Anode entzieht. Meist werden Ionen entladen und liegen anschließend im elementaren Zustand vor.

Beispiel: Elektrolyse-Zelle



2. Verfahren

2.1 Diaphragmaverfahren

Die Diaphragma-Zelle besteht aus einem **Anoden-** und einem **Kathodenraum**, die durch ein **Diaphragma** aus Asbest voneinander getrennt sind.

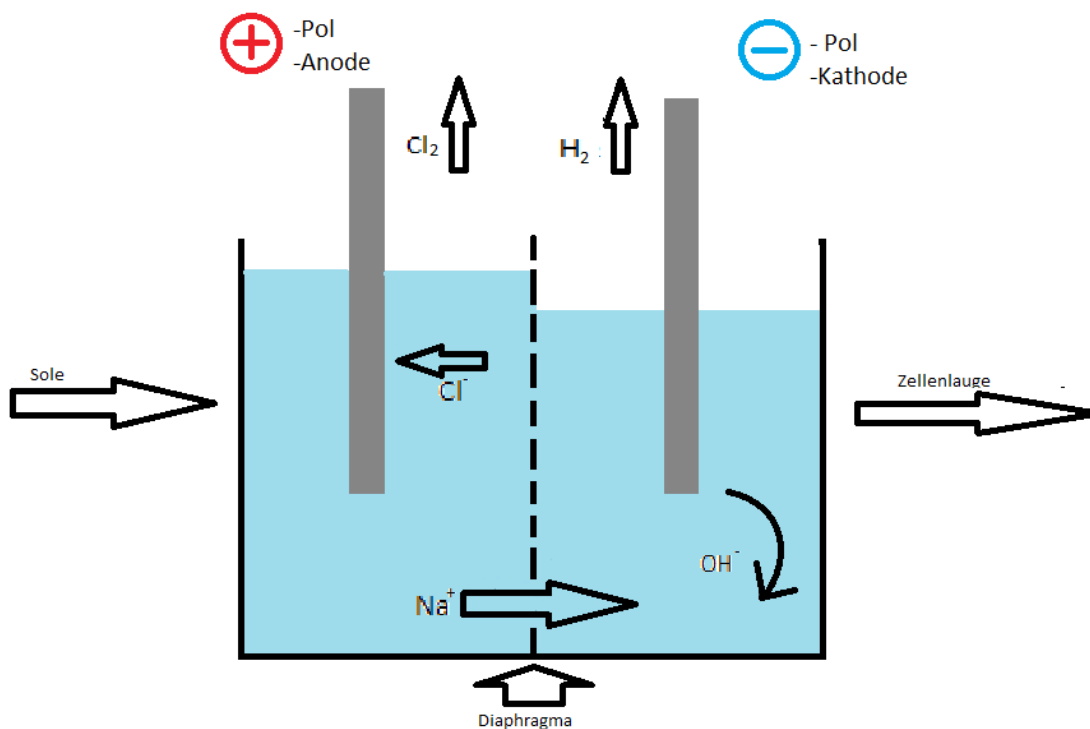
Die Kathode ist ein Eisennetz und die Anode besteht aus Graphit- oder Titanstäben. Es wird eine Kochsalzlösung (Sole) in den Anodenraum eingeleitet und die daraus entstehende Natronlauge aus dem Kathodenraum abgezogen.

Die entstehenden Strömungen in der Elektrolysezelle verhindern größtenteils, dass Hydroxidionen (OH^-) entsprechend dem elektrischen Feld zum Pluspol wandern und dort mit Chlor-Molekülen zu unerwünschten Nebenprodukten reagieren.

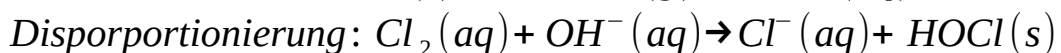
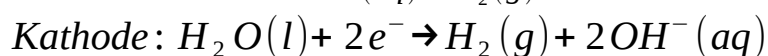
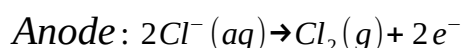
Allerdings gelangen Chloridionen (Cl^-) in den Kathodenraum und reagieren dort mit Natriumionen (Na^+) zu Natriumchlorid und verunreinigen somit die entstehende Natronlauge.

23,6% des Jahresprodukts (2011) an Chlor in Deutschland werden durch dieses Verfahren hergestellt.

Beispiel: Diaphragma-Verfahren



Reaktionsgleichungen:



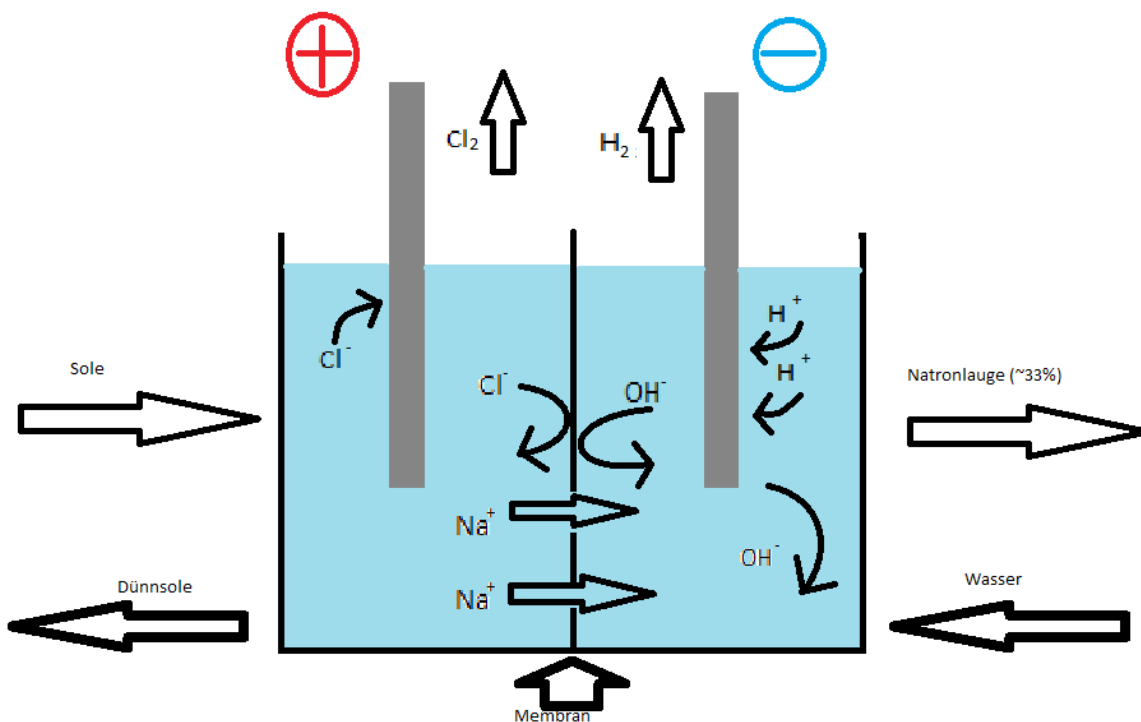
Dies ist eine mögliche Nebenreaktion.

2.2 Membranverfahren

Die Membran-Zelle besteht ähnlich wie die Diaphragmazelle aus zwei Räumen (Kathoden- und Anodenraum), die durch eine Kunststoff-Membran voneinander getrennt sind. Die Membran ist so konzipiert, dass sie die Natriumionen (Na^+), die im Anodenraum entstehen, in den Kathodenraum durchlässt. Allerdings ist die Membran nicht für die Hydroxidionen (OH^-) und Chloridionen (Cl^-) zu durchbrechen.

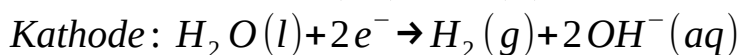
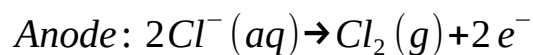
Die Membran ist löchrig. Diese Löcher sind klein und so für die großen Ionen wie Hydroxidionen und Chloridionen nicht durchlässig. Natriumionen sind kleiner als z.B. Chloridionen und so ist es möglich, dass nur Natriumionen in den Kathodenraum gelangen.

Dadurch ist die im Kathodenraum entstehende Natronlauge chloridfrei. 58,3 % des Jahresprodukts (2011) an Chlor in Deutschland werden durch dieses Verfahren hergestellt.



Beispiel: Membran-Verfahren

Reaktionsgleichungen:

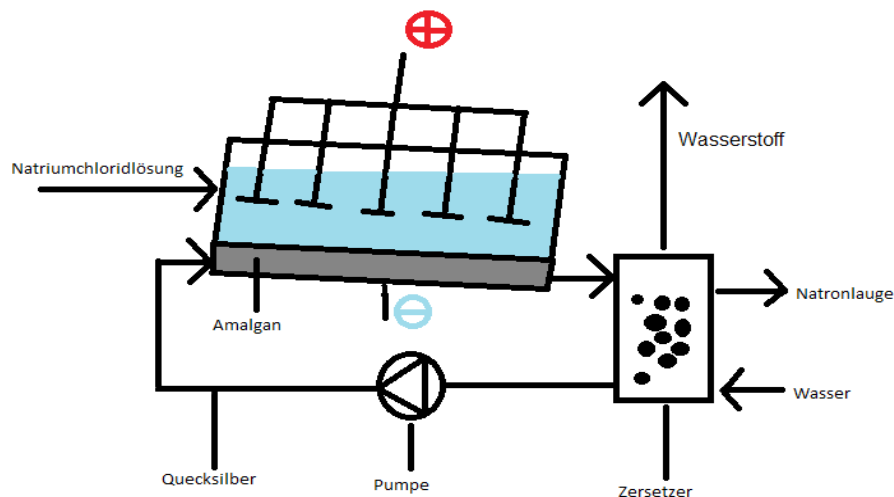


2.3 Amalgamverfahren

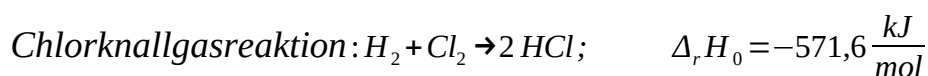
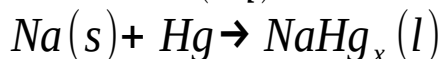
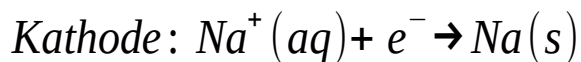
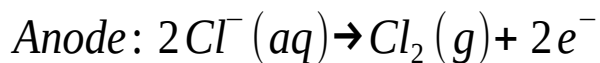
Die Reinsole (27 % NaCl-Lösung) wird in die Elektrolysezelle eingeleitet. Dort fließt flüssiges Quecksilber über ein geneigtes Stahlblech. Das Quecksilber dient hier als Kathode.

Des Weiteren sind mehrere Titanstäbe, die als Anoden dienen, in der Natriumchloridlösung eingetaucht. Die Besonderheit an diesem Verfahren ist, dass an der Kathode kein Wasserstoff entsteht, sondern eine Natrium-Amalgamverbindung. Diese Verbindung wird in den Amalgam-Zersetzer geleitet und dort mit Wasser vermischt. Hierbei findet eine Reaktion statt, die zu chloridfreier Natronlauge, Wasserstoff und elementarem Quecksilber führt. Somit entstehen Chlor und Wasserstoff an verschiedenen Orten, wodurch eine mögliche Chlorknallgas-Reaktion verhindert wird. Das Quecksilber aus der Natrium-Amalgamverbindung wird wieder zur Kathode zurück geleitet.

Beispiel: Amalgam-Verfahren



Reaktionsgleichungen:



3. Vorteile und Nachteile der Verfahren

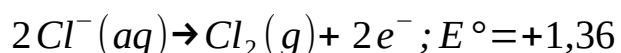
Verfahren	Vorteile	Nachteile
Diaphragmaverfahren	<ul style="list-style-type: none"> - Diaphragma ist günstiger als eine Membran - sehr einfaches Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> - Asbestbelastung - Disproportionierung des Chlors möglich - keine konzentrierte bzw. hochreine Natronlauge - Gefahr einer Chlorknallgasreaktion
Membranverfahren	<ul style="list-style-type: none"> - hochreine Natronlauge; ohne Verunreinigung 	<ul style="list-style-type: none"> - Membran ist teurer als ein Diaphragma - Membran kann durch Erdalkalimetalle verstopfen - Gefahr einer Chlorknallgasreaktion
Amalgamverfahren	<ul style="list-style-type: none"> - hochreine Natronlauge, ohne Verunreinigung - Chlor und Wasserstoff entstehen an verschiedenen Orten - Keine Chlorknallgasreaktion - Kreislauf - höhere Effektivität 	<ul style="list-style-type: none"> - 1g Quecksilber pro Tonne gelangt in die Umwelt - bei einem Chemieunfall können große Mengen Quecksilber in die Umwelt kommen

4. Überspannung

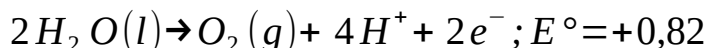
Bei der Elektrolyse ist in der Praxis oft eine höhere Spannung zur Abscheidung eines Stoffes nötig.

Dies ist am Beispiel der Chlor-Alkali-Elektrolyse gut zu erklären.

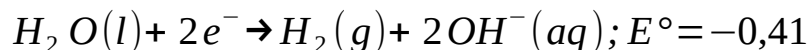
Wie bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse könnte Chlor oder Sauerstoff entstehen:



oder



An der Kathode entsteht Wasserstoff:



Aus den Reaktionsgleichungen ist zu entnehmen, dass der Sauerstoff eine Zersetzungsspannung von $E^{\circ} = +0,82$ hat und Chlor eine Zersetzungsspannung von $E^{\circ} = +1,36$ hat. Daraus folgt, dass an der Anode eigentlich Sauerstoff anstelle des Chlors gebildet werden sollte, da das Abscheidungspotential von Sauerstoff geringer ist, als das Abscheidungspotential von Chlor.

In der Praxis ist aber die benötigte Spannung zum Abscheiden von Sauerstoff höher. Die Differenz zwischen Zersetzungsspannung und dem tatsächlichen Abscheidungspotential wird als Überspannung bezeichnet. Die Überspannung beträgt bei Sauerstoff $E_{\text{Ü}} = 1,09 \text{ V}$ und bei Chlor $E_{\text{Ü}} = 0,25 \text{ V}$.

Die Zersetzungsspannung von Sauerstoff ist höher als die von Chlor, wodurch bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse nicht Sauerstoff sondern Chlor abgeschieden. Dieses Phänomen wird Überspannung genannt und ist häufiger bei der Elektrolyse von Gasen zu beobachten. Bei Feststoffen sind die Überpotentiale meist vernachlässigbar klein.

