

Die elektrolytische Chloratgewinnung wurde ursprünglich in Diaphragmzellen mit kreisender zur Anode wandernder Kathodenlauge ausgeführt. In neuerer Zeit arbeitet man ohne Diaphragma mit netzförmigen Platin-Iridiumanoden und ständig gerührtem, neutralem, gesättigtem Kaliumchloridelektrolyten. Er wird während des Stromdurchganges 70° warm; man zieht die heiße Lauge ab, bringt sie zur Krystallisation, filtriert und leitet sie nach der Sättigung mit Kaliumchlorid wieder in die Zellen zurück. Als Nebenprodukt entstehen gemäß der Gleichung $\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 6\text{H}$ pro Kilogramm Chlorat 0,5 cbm Wasserstoff, der komprimiert wird. Eine KW-Stunde liefert bei einer Stromspannung von 5 Volt 152,4 g Kaliumchlorat. Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, geringer Stromdichte und mit einem dünnen etwa 5% KCl enthaltendem Elektrolyten, so erhält man Kaliumperchlorat, das für die Sprengstoffindustrie noch größere Bedeutung besitzt als das Chlorat.

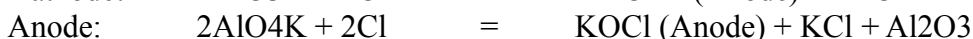
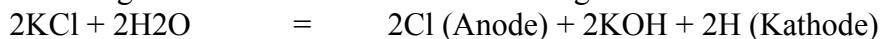
Ältere elektrolytische Chloratgewinnungsmethoden

Nach einem der ersten elektrolytischen Verfahren soll man zur Herstellring von Kaliumchlorat durch Elektrolyse von Kaliumchloridlösung eine Platinanode und eine mit Kupferoxyd überzogene Kathode verwenden, die nach vollendeter Reduktion durch Glühen an der Luft wiederhergestellt wird. Nach Angaben von F. Oettel erhält man Kaliumchlorat in sehr guter Ausbeute durch Elektrolysierung einer 2-4% Ätzkali enthaltenden 20 proz. Kaliumchloridlösung mit Nickelkathoden und Platinanoden bei 3,3 Volt Spannung und 700 Amp. Stromdichte in einer Diaphragmzelle.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Chloraten arbeitet man ferner nach einem anderen Verfahren in 40-100° warmen, mäßig konzentrierten Alkalichloridlösungen, die durch Zusatz von 1-5% Bicarbonat stets alkalisch gehalten werden, so daß das Auftreten freien Ätzalkalis an den Anodenkohlen verhindert und die Chlorausbeute gesteigert wird: Die Alkalität kann auch durch Zufuhr von Carbonaten oder reiner Kohlensäure unterhalten, ihr Überschuß durch Salzsäure abgestumpft werden. Statt der Carbonate kann man auch aliphatische Säuren oder Kohlenhydrate zusetzen, die selbst nicht leitend sind, aber in Produkte gespalten werden, die bei der Oxydation Kohlensäure liefern.

Bei der Darstellung von Alkalichlorat durch Elektrolyse einer Alkalichloridlösung ohne Diaphragma setzt man etwa 3% Calcium- oder Magnesiumhydrat zu, das während des ganzen Prozesses durch Bewegung in Suspension erhalten wird und so das an der Anode freiwerdende Chlor stets zu binden vermag. Die entstandenen Calcium-Chlorverbindungen geben mit dem überschüssigen Alkalichlorid zum Teil Kaliumchlorverbindungen, zum Teil werden sie durch das an der Kathode freiwerdende Kaliumhydrat unter Rückbildung von Calciumhydrat zu Kaliumchlorverbindungen umgesetzt. Weiter nimmt aber das zugesetzte Calciumhydrat auch insofern an der Elektrolyse teil, als es den Sauerstoff an das Kaliumchlorid überträgt, ohne daß, wie bei Anwendung eines wasserlöslichen Alkalihydrates, Stromverluste entstehen.

Ein derartiges Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Halogensauerstoffsalzen aus Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumhaloiden ist durch den Zusatz von löslichen Chromaten zum neutralen oder alkalischen Elektrolyten zum Zwecke, um die Abscheidung des Wasserstoffes in freiem Zustande zu bewirken, gekennzeichnet. Zur elektrolytischen Herstellung von Chloraten verwendet man am besten eine Lösung, die neben 15-20% Kaliumchlorid und 1,5% Kalilauge 2% Tonerde enthält. Letztere wirkt ihrem chemischen Charakter nach sowohl als Säure wie als Base, so daß die Einwirkung des Chlors im Sinne der Gleichungen



nicht auf die freien Alkalien, sondern auf deren Verbindung mit den zugesetzten Oxyden erfolgt,

wodurch der Grad der Wasserersetzung vermindert und damit die Stromverschwendung verhindert wird.

Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung zur Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen (in der Hitze) oder Hypochloritlösungen setzt man, um hochkonzentrierte Lösungen zu erhalten, Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringe Mengen Harz oder Harzlösung zu. Letzteres bildet in sekundärer Reaktion mit dem kathodischen Erdalkalihydroxyd einen die Kathode schützenden Überzug von harzsaurem Erdalkali. Man erzielt so aus 10 proz. Salzlösung Konzentrationen von etwa 33,5 g aktivem Chlor im Liter.

Zur Herstellung von Chloraten durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen setzt man dem Elektrolyten Fluorwasserstoffsäure oder Fluoride zu. Das ausgeschiedene Fluor zersetzt das Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff, der die Halogensalze unmittelbar unter Bildung von Hypohalogeniten zu Halogenaten oxydiert, wodurch die Ausbeute an Chlorat um 25-30% steigt.

Nach Untersuchungen von F. Förster und E. Müller ist die Wirkung des Fluoridzusatzes lediglich auf die saure Reaktion der verwendeten Fluorsalze zurückzuführen, und das Verfahren unterscheidet sich demnach nicht von den längst bekannten, bei deren Ausarbeitung man erkannt hatte, daß schwache Ansäuerung des Elektrolyten insofern günstig auf die Chloratbildung wirkt, als dadurch aus dem gebildeten Hypochlorit unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt wird und das Chlorat sich nach der Gleichung $2\text{HClO} + \text{KClO} = \text{KClO}_3 + 2\text{HCl}$ chemisch rein abscheidet.

Bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalichloriden setzt man dem Elektrolyten eine kleine Menge Chlorkalklösung zu, einerseits, um auf der Kathode einen Reduktionswirkungen verheimenden Kalküberzug zu erzeugen, und andererseits, um an der Anode die Bildung freier unterchloriger Säure hervorzurufen, die kräftig oxydierend auf vorhandenes Hypochlorit einwirkt, wodurch die Chloratbildung beschleunigt wird. 100 l gesättigter Kochsalzlösung setzt man anfangs 2 l klare Chlorkalklösung von etwa 50 g Chlor im Liter zu und erneuert im Laufe des Prozesses diese Zusätze etwa alle 24-48 Stunden, in der Menge von 300-500 ccm pro 100 l Elektrolyt. Nach mehrtägigem Stromdurchgang (1000 Amp./qm, Elektrolyttemperatur 80-100°) wird die Lösung, die dann 600-700 g Chlorat pro Liter enthält, abgezogen und der Krystallisation überlassen.

Neuere elektrolytische Chloratgewinnungsmethoden

Zur elektrolytischen Erzeugung von Chloraten ersetzt man die bisher gebräuchlichen Platinanoden zur Erhöhung der Stromausbeute durch Kohle oder Graphit und arbeitet, um deren Zerstörung durch die entwickelten Gase und die erforderliche hohe Temperatur zu verhindern, in einer Diaphragmazelle mit einer Chloridlösung unter Zusatz von Chromat in dem Anodenabteil, wodurch die Gasentwicklung an der Anode fast gänzlich verhindert wird. Man arbeitet ferner zweckmäßig unter 37°, wobei nach der Gleichung $6\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{KClO} + 3\text{KCl}$ Hypochlorit entsteht, das sich zum Teil in der Zelle selbst bei der niedrigen Temperatur zersetzt, zum anderen Teil jedoch bei höherer Temperatur nach der Gleichung $3\text{KClO} = \text{KClO}_3 + 2\text{KCl}$ in Chlorat übergeht. Das an der Kathode gebildete Alkali bringt man ganz oder zum Teil mit dem Bichromat an der Anode zur Reaktion gemäß der Gleichung $2\text{KOH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und regeneriert so das Chromat, während die Chloratbildung ihren Fortgang nimmt.

Nach dem Verfahren von A. Wallach kann man den Vorgang der elektrolytischen Kaliumehloratbildung kontinuierlich gestalten und dadurch vereinfachen, daß man die Konzentration der als Elektrolyt dienenden 25 proz. Kaliumchloridlösung, die im Liter 8 ccm konzentrierte Salzsäure und ferner 0,2% Kaliumbichromat enthält, durch Zutropfenlassen von

konzentrierter Kaliumchloridlösung in dem Maße, als sich Chlorat ausscheidet und Wasser verdampft, konstant erhält. Mit einer Stromdichte von 0,5 Amp./qcm, einer Badtemperatur von 70° und engmaschigen Platinnetzelektroden erhält man so mit einer Stromausbeute von 92-95% chloridfreies Chlorat.

Zur Herstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Halogenverbindungen, also z. B. zur Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat, setzt man dem Elektrolyten zur Verhinderung der kathodischen Reduktion in ihm lösliche Vanadiumverbindungen zu, die besser als die bisher vorgeschlagenen Chromate diaphragmenartig die Kathode schützen und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln reichliche Chloratbildung herbeiführen. Zur Herstellung von Chloraten elektrolysiert man angesäuerte Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen, denen man Bromwasserstoffsäure, die evtl. auch im Elektrolyten erzeugt werden kann, und ferner ein die Reduktion verhinderndes Mittel zusetzt.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und -perchloraten unter Zusatz von Chromat und Erhaltung der Neutralität der Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten zu letzterem Zweck das Chlorid eines Metalles zusetzt, das durch Alkali aus seinen Salzlösungen als Oxyd oder Hydroxyd gefällt wird. Man erhält so in geruchloser Bildung und mit geringer Platinabnutzung unter Mitwirkung der bei der Reaktion gebildeten Hypochlorite zum Teil wertvolle Nebenprodukte, z. B. bei Anwendung von Bleichlorid als Zusatz Bleisuperoxyd.

Zur Erhöhung der Ausbeute an Chlorat und zur Verminderung der durch Reduktion und durch Zersetzung von Hypochlorit durch den Strom gegebenen Verluste setzt man dem Elektrolyten bei der Chloratelektrolyse ein reduktionsverhinderndes Agens zu und leitet vor oder während der Elektrolyse periodisch oder kontinuierlich Chlorgas ein. Um zu verhüten, daß sich bei der elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Hypochloriten aus Chloriden die gewünschten Produkte an der Kathode wieder reduzieren, stellt man diese aus Magnesium her, das sich stets mit einer dünnen, porösen, als Diaphragma wirkenden Schicht hydratischer Magnesia überzieht und stets nur geringen Elektrolytmengen mit den in ihnen enthaltenen reduzierbaren Verbindungen Zutritt zur Kathodenoberfläche gestattet.

Zur elektrolytischen Herstellung von Halogensauerstoffverbindungen setzt man der Chloridlösung Tetrachlorkohlenstoff als Chlor absorbierende und leicht wieder abgebende Substanz zu, die die schädliche Alkalität des Elektrolyten dauernd verhindert. Zur Entfernung der kathodisch freiwerdenden Wasserstoffbläschen bei der Kochsalzelektrolyse ohne Verwendung eines Diaphragmas verwendet man eine platinierete Bleikathode mit schräg abfallenden Seitenwänden, von denen sich die Bläschen ablösen, und erhielt so besonders gute Ausbeuten an Chlorat und Hypochlorit.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Halogensauerstoffverbindungen setzt man dem Elektrolyten in saurerer Lösung zur Erzielung hoher Stromausbeuten Verbindungen der seltenen Erden, vor allem Cerchlorid, zu, das für sich allein und nicht wie andere bisher verwendete Chloride, die nur bei Gegenwart von Oxorinat wirksam sind, die Ausbeuten verbessert. Zur elektrolytischen Darstellung von Kaliumchlorat elektrolysiert man eine nahezu gesättigte Kaliumchloridlösung zuerst in einer Zelle bei 35 ° mit Verwendung von Kohle- oder Graphitanoden und Eisenkathoden und erhitzt in einer weiteren Zelle unter Verwendung einer Platinanode und einer Eisenkathode auf 70°. Man vermeidet so die Bildung von Hypochloriten und braucht nicht ausschließlich Platinanoden zu verwenden. Die hochkonzentrierte Chloratlösung wird dann wie üblich kristallisiert.