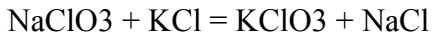
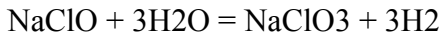


Technische Verwendung finden Natrium- und Kaliumchlorat. Letzteres wird durch doppelte Umsetzung von Natriumchlorat mit Kaliumchlorid gewonnen:



Die technische Herstellung von Natriumchlorat erfolgt elektrochemisch aus Natriumchlorid in diaphragmalosen Zellen:

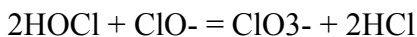


Die früher durchgeführte rein chemische Herstellung hat heute keine Bedeutung mehr. Die Kathoden der Chloratzellen bestehen aus Stahl, die Anoden aus mit Platin oder Rutheniumoxid/Titanoxid-Mischoxid aktiviertem Titan. Sie haben die früher für diesen Zweck verwendeten Graphitanoden abgelöst. Der Abstand der Elektroden beträgt etwa 3 bis 5 mm. Die Elektrolyse wird bei etwa 80 °C durchgeführt, die Spannung liegt bei 3,0–3,5 V, der Energiebedarf bei 4,95–6,05 Mwh/t Natriumchlorat.

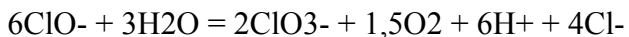
Da der kathodisch entstehende Wasserstoff kleine Mengen an Chlor mitführt, muss er, z.B. durch Waschen, entsprechend aufbereitet werden. Die in den Zellen ablaufenden chemischen und elektrochemischen Vorgänge sind recht kompliziert. Man nimmt heute folgendes Geschehen an: Anodisch entsteht primär Chlor, das sich mit Wasser zu unterchloriger Säure, und mit kathodisch erzeugten Hydroxylionen zu Hypochloritanionen umsetzt.



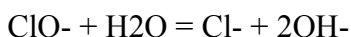
Unterchlorige Säure und Hypochloritanionen setzen sich nun zu Chloratanionen um:



Da diese Reaktion relativ langsam abläuft, besitzen die Anlagen des Elektrolysekreislaufts ein großes Verweilvolumen zur Vervollständigung der Reaktion. Die wichtigste Nebenreaktion ist die anodische elektrochemische Oxidation des Hypochloritanions zum Chloratanion etwa nach



Wegen der gleichzeitigen Bildung von Sauerstoff ist hier die Stromausbeute um ein Drittel niedriger als bei der rein chemischen Chloratbildung. Man versucht also, die elektrochemische Hypochloritoxidation möglichst zu unterdrücken. Dies geschieht durch Einhalten bestimmter Verfahrenswerte für Konzentrationen, Temperatur (60–75 °C), pH-Wert (6,9), Strömungsbedingungen und Verweilzeit in der Elektrolysezelle. Moderne Anlagen liegen bei einer Stromausbeute von > 95 %. Eine weitere wichtige Nebenreaktion ist die kathodische Reduktion von Hypochloritanionen.

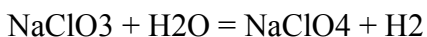


Sie wird durch Zugabe von etwa 3 g Chromat pro Liter Elektrolyt weitgehend unterdrückt. Als Folge der Chromatzugabe überzieht sich die Kathode mit einer Schicht von hydratisierten Chromoxiden, die die Diffusion von Hypochloritanionen zur Kathode stark behindern. Das bei der Elektrolyse entstehende Natriumchlorat wird aus den Lösungen, die etwa 600 g/L Natriumchlorat und 100 g/L Natriumchlorid enthalten, durch Eindampfen kristallin gewonnen. Das Natriumchlorid kristallisiert zuerst aus. Technisches Natriumchlorat hat einen Gehalt von 99,5 %. Es zerfällt oberhalb etwa 265 °C unter Bildung von Perchlorat. In zunehmendem Maße wird das Natriumchlorat in Lösung versandt, teilweise sogar ohne Abtrennung des Natriumchlorids, um Energie einzusparen.

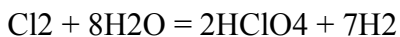
Bei dem sog. „Münchener Verfahren“ zur Herstellung von Chlordioxid wird der Chlorat enthaltende Elektrolyt direkt mit Salzsäure umgesetzt. Über 85 % des weltweit erzeugten Natriumchlorats werden für die Zellstoffbleiche in Chlordioxid umgewandelt. Weiter dient es als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Perchloraten, zur Oxidation von U⁴⁺ und U⁶⁺ bei der Urangewinnung und als Herbizid. Kaliumchlorat wird zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und Streichhölzern verwandt. In den USA werden knapp 10 Tsd. t/a Kaliumchlorat in der Streichholzfabrikation verbraucht.

Perchlorate und Perchlorsäure

Technische Bedeutung haben vor allem Natrium-, Kalium- und Ammoniumperchlorat. Kalium- und Ammoniumperchlorat werden durch doppelte Umsetzung aus Natriumperchlorat erzeugt, das selbst wiederum durch elektrochemische Synthese aus Natriumchlorat erhalten wird.



Anodisch entsteht als Nebenprodukt Sauerstoff. Zellen und Kathoden der diaphragmalosen Zellen bestehen aus Stahl, die Anoden aus Platin oder b-Bleiodioxid auf Graphit. Die Spannungen liegen bei 4,75 V (Bleiodioxid) bzw. 6 V (Platin). Der Energieverbrauch beträgt 2,5–3 kWh/kg Natriumperchlorat. Bei Verwendung von Platinanoden kann Chromat zur Unterdrückung der kathodischen Reduktion zugesetzt werden. Etwas Platin geht stets in die Lösung, besonders bei höheren Temperaturen und bei Natriumchloratkonzentrationen im Elektrolyten unter 100 g/L. Bei Bleiodioxidanoden bewirkt die Zugabe von Natriumfluorid eine Verbesserung der Stromausbeute. Das gebildete Perchlorat wird durch Kristallisation gewonnen. Perchlorsäure wird nach einem Verfahren der Fa. Merck AG durch Elektrolyse von Chlor, das in kalter (etwa 0 °C) Perchlorsäure gelöst ist, erhalten:



Man verwendet Diaphragmazellen (Diaphragmamaterial: Kunststoffuch), Platinanoden und Silberkathoden. Zur Abführung der Wärme dient ein Silberkühler. Die Zellspannung liegt bei 4,4 V, die Stromausbeute bei 60 %. Ein Teilstrom wird kontinuierlich entnommen und zu etwa 70 %iger Perchlorsäure aufkonzentriert. Perchlorate finden hauptsächlich Verwendung in Feuerwerkskörpern und vor allem Ammoniumperchlorat als Oxidationsmittel für den Feststoffraketenantrieb.