

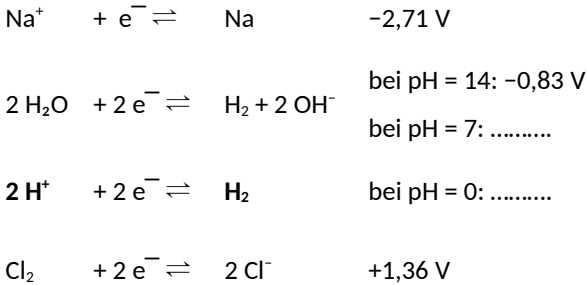
# Wo all die NaOH-Plätzchen herkommen: Die Chloralkalielektrolyse



## 1. Einige theoretische Betrachtungen

Eine Blick auf die Standardpotentiale verrät, welche Produkte bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung (pH = 7) entstehen.

1. Füllen Sie passende Inhalte in den Stellen mit den Pünktchen durch Vorwissen und nachrechnen:



Merke: Bei der Elektrolyse finden in der Regel.....

.....

### Tatsächlich ablaufende Prozesse

Kathode: .....

Anode: .....

Gesamtprozess: .....

Zersetzungsspannung (ohne Überspannung): ..... V

Eine Bildung von Natrium bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung ist also wegen der Lage der Standardpotentiale normalerweise nicht möglich. Statt dessen bildet sich Wasserstoff.

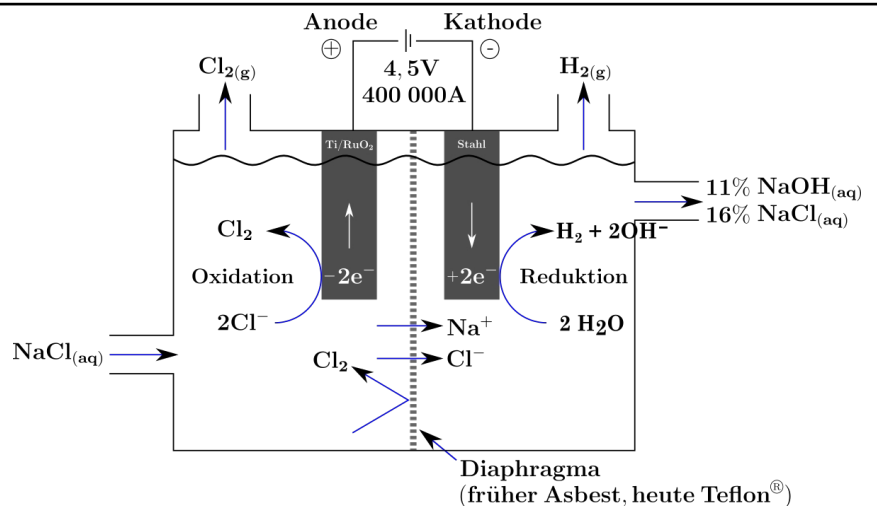
Diesen Sachverhalt kennen Sie in umgekehrter Form auch: Gibt man elementares Natrium in Wasser, so löst es sich in [spektakulärer Weise \(Link zur Versuchsbeobachtung\)](#) unter Bildung von Wasserstoff und NaOH auf:  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$ . Dieses Verhalten zeigen alle Metalle, die ein stark negatives Potential haben, das unterhalb von  $E = \dots\dots\dots$  V liegt (z.B.  $\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$ ). Für Metalle, die klein ein bisschen edler sind, aber immer noch ein negatives Potential besitzen, gelingt die Auflösung nicht mehr in Wasser. Hier braucht man für das Auflösen schon eine saure Lösung. Beispiel:  $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2$ . Metalle mit einem positiven Standardpotential, beispielsweise Kupfer (Cu) oder Gold (Au) werden ..... genannt. Sie lösen sich in einer Säure mit  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$  nicht mehr auf. Ein Wasserstoffentwicklung tritt hier also nicht auf. Wichtige Ausnahmen liegen vor, wenn **oxidierende Säuren**, beispielsweise Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) eingesetzt werden. Das Auflösen ist dann durch die Wirkung der anderen oxidierenden Teilchen zu erklären, im Fall der Salpetersäure beispielsweise der Nitrat-Ionen:  $\text{Cu} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- + 2 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Chloralkalielektrolyse dient nicht nur der Herstellung von Natronlauge. In analogen Verfahren werden auch LiOH und KOH gewonnen:  $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + 0,5 \text{Cl}_2 + 0,5 \text{H}_2$  und  $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KOH} + 0,5 \text{Cl}_2 + 0,5 \text{H}_2$

Bei der Herstellung von Natronlauge werden verschiedene Verfahren eingesetzt. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass  $\text{Cl}_2$  räumlich getrennt von  $\text{H}_2$  und NaOH anfällt. Hohe  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen würden das Chlor disproportionieren:  $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Die Natronlauge wird zumeist eingedampft, so dass die beliebten NaOH-Plätzchen entstehen.

## 2. Diaphragmaverfahren

- Das Diaphragma ist eine poröse Trennwand, das Anode von der Kathode trennt. Es ist ionendurchlässig. Durch die kontinuierliche Zufuhr von NaCl und Entnahme der Produkte rechts wird verhindert, dass große Mengen  $\text{OH}^-$  in den Kathodenraum gelangen.
- Hauptnachteil ist, dass die gewonnene Natronlauge höhere NaCl-Anteile enthält, weil das Diaphragma  $\text{Cl}^-$ -durchlässig ist.



**Abb. 2.1:** Übersicht über das Diaphragmaverfahren. Quelle: commons.wikimedia.org  
 Autor: Johannes Schneider, verändert

3. Membranverfahren

Das Membranverfahren ähnelt dem Diaphragmaverfahren. Es wird statt einer einfachen porösen Wand eine Membran aus **Nafion** benutzt, die **ionenselektiv** ist: Sie lässt nur die Kationen passieren, hier also  $\text{Na}^+$ . Dadurch ist der Stromfluss und der Ladungsausgleich gewährleistet. Anionen wie  $\text{Cl}^-$  und  $\text{OH}^-$  können die 0,1mm-dicke,  $\text{Cl}_2$ -beständige Nafionmembran nicht passieren. Nafion ist ein Derivat des Teflons, das auch beim Diaphragma-Verfahren genutzt wird.

Durch die Trennung wird erreicht, dass im Anodenraum die abgereicherte  $\text{NaCl}$ -Lösung getrennt anfällt.

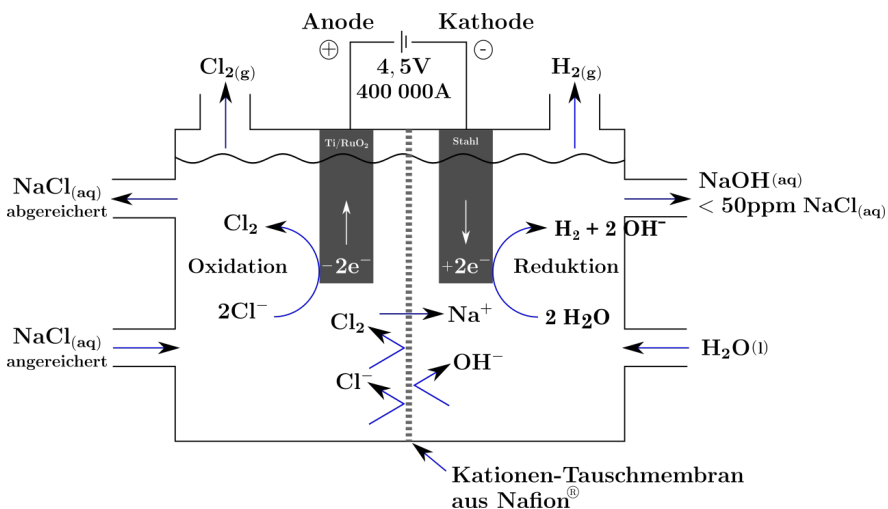


Abb. 3.1: Übersicht über das Membranverfahren. Quelle: commons.wikimedia.org  
 Autor: Johannes Schneider, verändert

Die wesentlichen Vorteile des Membranverfahrens:

- Die gewonnene Natronlauge ist frei von Chlorid und damit chemisch reiner.
- Der Durchtritt von  $\text{OH}^-$  in den Anodenraum und damit die Disproportionierung von  $\text{Cl}_2$ -Anteilen wird verhindert.

4. Amalgamverfahren

Eigentlich wird das Amalgamverfahren schon seit mehreren Jahrzehnten in Europa nicht mehr genutzt und ist veraltet. Es taucht aber immer noch in Prüfungsfragen auf, weshalb es hier vorgestellt werden soll.

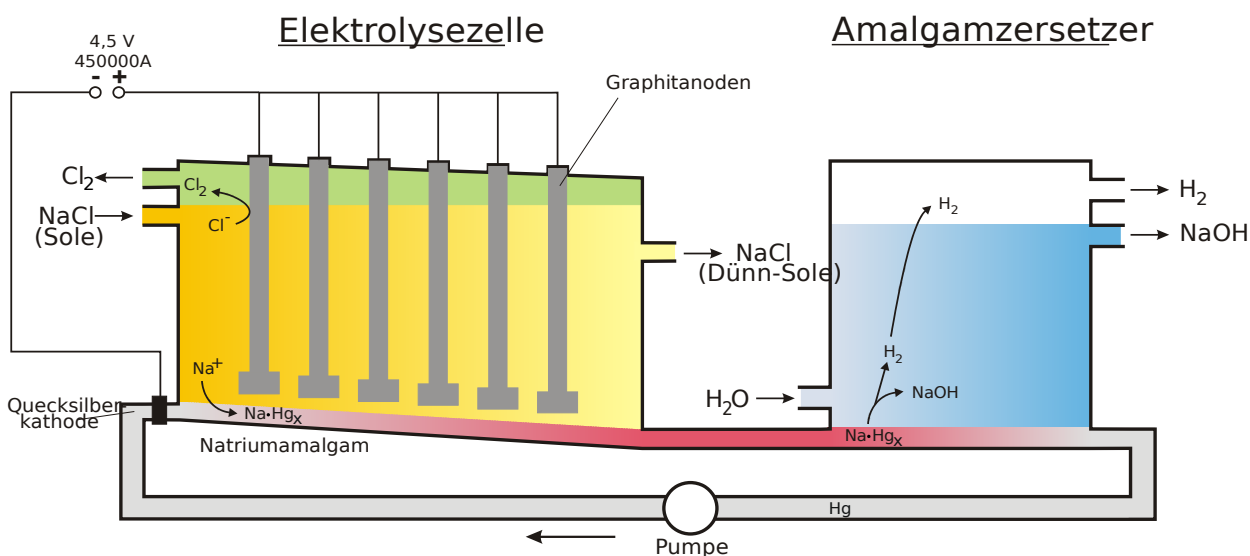
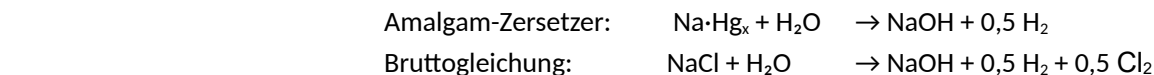


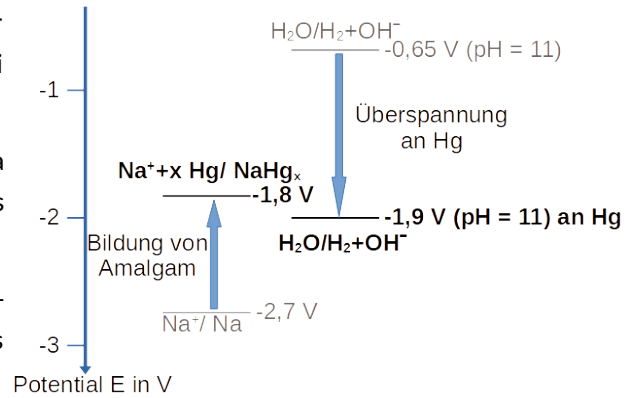
Abb. 4.1: Übersicht über das Amalgamverfahren. Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: MarkusZik

In der Elektrolysezelle entsteht an der Anode das Chlor. Das an der flüssigen (!) Quecksilberkathode auf dem Boden gebildete Natrium löst sich sofort als **Natriumamalgam ( $\text{Na}\cdot\text{Hg}_x$ )**. Alle Quecksilberlegierungen werden **Amalgame** genannt. Die Legierung fließt in den **Amalgamzersetzer**, wo der Natriumanteil mit Wasser zu Natriumhydroxid und Wasserstoff zersetzt wird:  $\text{Na}\cdot\text{Hg}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 0,5 \text{ H}_2 + x \text{ Hg}$ . Das Quecksilber wird wieder in den Elektrolysezelle gepumpt. Die Gesamtreaktion ist also dieselbe wie bei den oberen beiden Verfahren:



Anders als bei den beiden vorherigen Verfahren, scheidet sich hier tatsächlich Natrium statt Wasserstoff ab! Dies liegt an zwei zusammenwirkenden Ursachen:

- Wenn das entstehende Na sofort als Natriumamalgam  $\text{Na} \cdot \text{Hg}_x$  gebunden wird, ist seine Bildung begünstigt: Das benötigte Potential wird auf 1,8 V angehoben.
- Wasserstoff hat an Quecksilber eine so hohen Überspannungsanteil hat, dass das Potential E unter das Potential zur Bildung von Natriumamalgam gedrückt wird.



Da an der Kathode immer der Prozess mit dem höchsten Potential E abläuft, bildet sich tatsächlich Natriumamalgam.

**Abb. 4.2:** Potentialverschiebung beim Amalgamverfahren. Quelle: eigenes Werk

- Hauptnachteile: Umweltschädliche Quecksilberemissionen. Hoher Stromverbrauch
- Hauptvorteil: Hochreine Produkte, absolut Chloridfreie Natronlauge

5. Verfahren mit Sauerstoffverzehrkathode: Die Vermeidung von Wasserstoff. youtube-Video: <https://youtu.be/cRdPBWkuAI0>

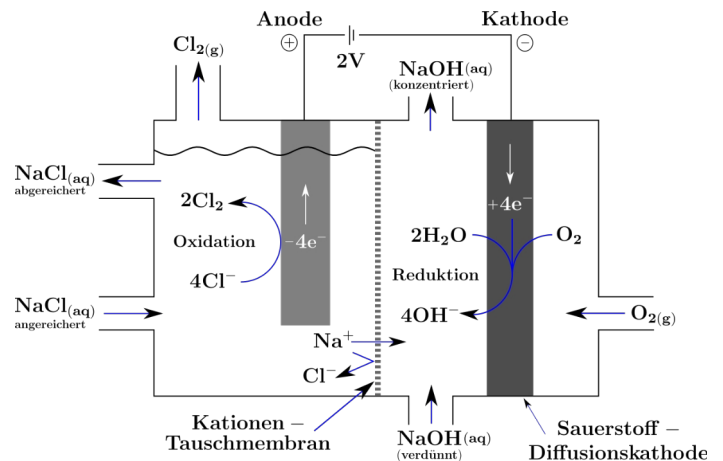
Wasserstoff ist in der Chloralkalielektrolyse ein Nebenprodukt. Es gibt viel effizientere und günstigere Herstellungsmethoden, allen voran die *Dampfreformierung* aus Erdgas:  $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$

Das Membranverfahren wurde so weiterentwickelt, dass mit neuen **Sauerstoffverzehrkathoden** die obligatorische Bildung von  $\text{H}_2$  bei der  $\text{NaOH}$ -Produktion unterdrückt wird. Die Kathodenreaktion verlangt die Zufuhr von gasförmigem Sauerstoff. Die benötigte Spannung und der Stromverbrauch ist gegenüber dem herkömmlichen Membranverfahren stark verringert.

Kathodenreaktion:  $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Anodenreaktion:  $4 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + 4 \text{e}^-$

Redoxreaktion:  $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^-$



**Abb. 5.1:** Überblick über das Verfahren mit Sauerstoffverzehrkathode. commons.wikimedia.org Autor: Johannes Schneider

Gespiegelte Aufgabe (Stand: 2021-04-12) aus AB „[Prüfungsaufgaben zur Elektrochemie](#)“. Dort Musterlsg. und evtl. neuere Vs!

**5.2020\_2021\_Winter\_Nr: 1: Chloralkalielektrolyse**

Aufgaben zu diesem Verfahren häufig wiederkehrend: Hier aus mehreren Aufgaben zusammengestellt. 2020\_2021\_Winter. 2016\_Sommer. 2009\_2010\_Winter.

- Während der Ausgangsstoff Natriumchlorid ein Feststoff ist, handelt es sich bei Chlor um ein Gas. Begründen Sie den Unterschied im Aggregatzustand. (2009\_2010\_Winter)
- Nennen Sie die drei klassischen Verfahren zur Chloralkalielektrolyse.
- Notieren Sie die Gesamtreaktionsgleichung für den Prozess und geben Sie die beiden Teilgleichungen an den spannungsführenden Elektroden an. Gehen Sie vom Diaphragmaverfahren aus.
- Eines der Verfahren konnte aufgrund wirksamer Umweltschutzvorschriften vollständig aus Europa verbannt werden. Erläutern Sie die Funktion des besonders umweltgefährdenden Stoffs aus diesem Verfahren.
- Chlor löst sich in Wasser relativ schlecht, dagegen wesentlich besser in alkalischer Lösung, z.B. in Natronlauge. Begründen Sie beide Sachverhalte und erklären Sie die Relevanz bei der Chloralkalielektrolyse.
- Eine unvollständige Trennung der beiden gasförmigen Produkte wäre fatal. Begründen Sie mit einer Reaktionsgleichung.
- Welchen Nachteil besitzt das Diaphragmaverfahren gegenüber dem Membranverfahren?
- Welches Chlorvolumen ( $\vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1100 \text{ hPa}$ ) ist bei Einsatz von 4 Kubikmetern  $\text{NaCl}$ -Lösung entstanden, wenn sich dabei die  $\text{NaCl}$ -Konzentration um  $\beta(\text{NaCl}) = 150 \text{ g/L}$  senkt? (2009\_2010\_Winter)