

Ueber den Mechanismus der anodischen Chloratbildung

Doctoral Thesis

Author(s):

Landolt, Dieter

Publication date:

1965

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087787>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Prom. Nr. 3673

Über den Mechanismus der anodischen Chloratbildung

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
DIETER LANDOLT

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. N. Ibl
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Juris-Verlag Zürich
1965

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die anodische Chloratbildung experimentell untersucht und deren Mechanismus anhand neuer Vorstellungen diskutiert.

Durch Kombination von bestehenden Analysemethoden wurde zunächst eine Vorschrift zur schnellen potentiometrischen Bestimmung von Hypochlorit und Chlorat in derselben Lösung ausgearbeitet. Es wurde eine Strömungsapparatur mit angeströmter Plattenelektrode (Graphit) gebaut, die es gestattete, reproduzierbare hydrodynamische Verhältnisse bei konstanter Temperatur und automatisch reguliertem pH zu realisieren. Die Apparatur wurde durch Messung des Grenzstromes bei der Reduktion von Ferricyanid geeicht. Bei der Elektrolyse von Natriumchlorid bestimmte man das Verhältnis zwischen der sich aufbauenden Hypochloritkonzentration und der Chloratbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit, des pH und der Chloridkonzentration. Daneben wurden Stromspannungskurven der Oxydation von Hypochlorit und unterchloriger Säure unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen und die Resultate mit den Messungen der Chloratbildungsgeschwindigkeit verglichen. Zur Ergänzung führte man in einer Zelle mit ruhendem Elektrolyten Bilanzversuche durch, bei denen neben der Chloratbildungsgeschwindigkeit auch die Sauerstoffentwicklung gemessen wurde.

In den bisherigen Veröffentlichungen wurde der Stofftransport als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der anodischen Chloratbildung angesehen. Bei der Elektrolyse von verdünnten Chloridlösungen wurden jedoch Chloratbildungsgeschwindigkeiten gefunden, die um einen Faktor 10 grösser waren, als die für einen diffusionskontrollierten Vorgang berechneten. In der vorliegenden Arbeit wurde von der Hypothese ausgegangen, dass der Stofftransport mit dem Ablauf einer chemischen Reaktion (Chlorhydrolyse) in der Diffusionsschicht gekoppelt sei, wobei jedoch die Chlorhydrolyse unter bestimmten Bedingungen wegen der Einstellung des Gleichgewichtes zum Stillstand kommen kann. Unter Berücksichtigung dieser komplexen Situation wurden Berechnungen zur Abschätzung der Verhältnisse in der Diffusionsschicht bezüglich Wasserstoffionen- und Hypochloritkonzentration durchgeführt. Im Bereich der verdünnten Chloridlösungen macht es die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten der Chloratbildungsgeschwindigkeit sehr wahrscheinlich, dass in diesem Fall die Chlorhydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Versuche mit konzentrierten Kochsalzlösungen deuten darauf hin, dass hier eine Änderung im Mechanismus eintritt, wobei jedoch die Ergebnisse mit der Vorstellung einer Kontrolle

allein durch den Stofftransport kaum vereinbar sind.

Die erhaltenen Resultate stützen die Ibl'sche Hypothese (52) wonach zur Erklärung des Mechanismus der anodischen Chloratbildung das Zusammenspiel von Stofftransport, chemischer Kinetik und Gleichgewichtswerten betrachtet werden muss.