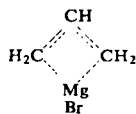


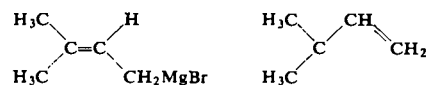
tivierungsenergie für die cis-trans-Isomerisierung zu 7.2 ± 1.0 kcal berechnet (Thermodynamisch gefunden: 7800 cal/Mol). Allylmagnesiumbromid liefert bei Zimmertemperatur ein AX₄-Spektrum, was nur durch ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen α - und γ -Allylmagnesiumbromid oder eine Brückenstruktur



erklärt werden kann, während sich beim Crotylmagnesiumbromid α -Methylallyl-magnesiumbromid auf Grund des bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektrums das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Crotylmagnesiumbromids befinden muß.

G. M. Whitesides, J. E. Nordlander und J. D. Roberts, Pasadena (USA), untersuchten die Verhältnisse beim γ - γ -Dimethylallyl-magnesiumbromid. Das Spektrum besteht aus einem Dublett, einem Triplett im Gebiet olefinischer CH-Gruppen, jedoch nur aus einer einzigen Linie für die zum Methinproton cis und trans stehenden Methyl-Gruppen. Erst bei tieferer Temperatur wird eine Aufspaltung in zwei Komponenten gleicher Intensität beobachtet. Die Lagen der Linien der

CH- bzw. CH₂-Gruppe sind temperaturunabhängig. Daraus schließt man auf ein Gleichgewicht der Formen



das ganz auf der linken Seite liegt. Läge die tertiäre Form bei Zimmertemperatur zu mehr als 1 % vor, so müßte sich der Übergang in die stabilere primäre Form durch eine Verschiebung des Dubletts der CH₂-Gruppe bemerkbar machen.

J. S. Waugh und C. S. Johnson jr., Cambridge (USA), bestimmten die longitudinale Relaxationszeit T_1 von Wasserstoff. Sie nimmt proportional mit der Dichte zu und ist in Gasmischungen eine Funktion des Molenbruches. Zwischenmolekulare magnetische Störungen treten nicht auf, da sich auch Mischungen mit paramagnetischen Gasen bei höheren Drücken normal verhielten. Die mit T_1 berechneten Stoßquerschnitte zeigen beim Vergleich mit denen aus der kinetischen Gastheorie hergeleiteten, daß sich der interne Quantenzustand des H₂-Moleküls (Übergänge $m_J = \pm 1$) über 4–100 Stöße nicht ändert, was durch die kurze Verweilzeit der Kerne im anisotropen Potentialfeld des Stoßpartners erklärlich ist.

[VB 661]

GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie

Frankfurt/Main, 25. und 26. Oktober 1962

Ein Symposium zum Thema „Elektrochemische Synthesen anorganischer und organischer Stoffe“ fand am 25. und 26. Oktober 1962 in Frankfurt/Main, Dechema-Institut, statt.

Aus den Vorträgen:

Über die elektrolytische Regeneration von Chromsäure

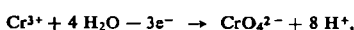
M. Käppel, Gersthofen

Die bei der Chromschwefelsäure-Oxydation von Rohmontanwachs anfallenden, stark sauren Chrom(III)-salzlösungen werden elektrolytisch nach einem Verfahren der Faubwerke Hoechst wieder zu Chromschwefelsäure oxydiert.

Die chromhaltigen Lösungen befinden sich in ständigem Kreislauf zwischen chemischer Reduktion des 6-wertigen Chroms durch das Rohmontanwachs und elektrochemischer Regeneration der Chromsäure.

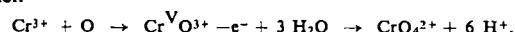
Die anodische Oxydation findet in Zellen statt, die zur Verhinderung der kathodischen Reduktion der gebildeten Chromsäure mit Diaphragmen ausgestattet sind. Die Elektrolysezellen sind zu größeren Produktionseinheiten kaskadenartig hintereinandergeschaltet und werden kontinuierlich von Katholyt und Anolyt durchströmt. Die Stromausbeuten an Chromsäure werden im Arbeitsbereich der Anlage (50 bis 80 °C) durch Konzentrationspolarisationseffekte, Diffusion von Anolyt und Katholyt durch die Diaphragmen und die anodische sowie rein chemische Oxydation im Elektrolyten enthaltener organischer Substanzen bestimmt. Der Energieverbrauch des Prozesses konnte von anfangs über 500 kWh/100 kg CrO₃ im Laufe der Zeit weit unter 400 kWh gesenkt werden.

Die bisher im stark sauren Medium nur sehr wenig untersuchte Anoden-Bruttoreaktion,



die an dem als Anodenmaterial verwendeten Blei glatt verläuft, ist am unplattinierten Platin bei Zimmertemperatur stark gehemmt.

Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß bei der anodischen Oxydation zunächst eine Reaktion von Cr³⁺ mit Sauerstoff aus dem PbO₂ unter Bildung einer an der Phasengrenze adsorbierten Zwischenstufe eintritt. Die Zwischenstufe könnte dann elektrochemisch analog der transpassiven Auflösung des metallischen Chroms zu Chromat weiter oxydiert werden, z. B. nach



Anodische Bildung von Perverbindungen am Platin

M. W. Breiter, Schenectady, N. Y. (USA)

Drei Reaktionsmechanismen sind für die anodische Bildung von Persulfaten am Platin diskutiert worden:

- Aktiver Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche ist an der Oxydation des Sulfats zum Persulfat beteiligt.
- Anodisch als Zwischenprodukt gebildetes Wasserstoffperoxyd bewirkt die Oxydation.
- Direkte Entladung der Anionen mit eventueller Rekombination der entstehenden Radikale.

Neuere russische Arbeiten zeigen, daß die Persulfatbildung über Mechanismus c) verläuft. Die relativ große Bezugsspannung, die für die Persulfatbildung erforderlich ist, macht es klar, daß starke kinetische Hemmungen vorliegen.

Anodische Stromspannungskurven in konz. schwefelsauren Lösungen weisen bei halblogarithmischer Auftragung und niedrigerer Bezugsspannung einen linearen Verlauf und einen anderen Verlauf bei größerer Spannung auf. Im Übergangsgebiet nimmt die Spannung rasch mit dem Strom zu. Stromausbeutemessungen zeigen, daß Persulfat-Bildung bei Spannungen im Übergangsgebiet und höher eintritt. Das Übergangsgebiet resultiert (wie in HClO₄) von einer Änderung des Oberflächenoxydes, das die Kinetik der Sauerstoff-Entwicklung stark, die Kinetik der Persulfatbildung dagegen nicht beeinflußt. Die günstige Wirkung von Kationen ((NH₄)₂SO₄ z. B.) auf die Stromausbeute läßt sich mit der beobachteten Erhöhung der Sauerstoffüberspannung deuten. Untersuchun-

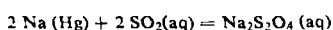
gen mit dem Isotop ^{18}O ergaben, daß der Sauerstoff im Persulfat aus den Sulfat-Anionen stammt. Reaktionswege, bei denen eine Teilnahme des Sauerstoffs des Wassers formuliert wird, kommen daher nicht in Betracht. Die Teilnahme von H_2O_2 an der Persulfat-Bildung kann gleichfalls ausgeschlossen werden. Die Verwendung von ^{18}O bei der Hydrolyse von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit HClO_4 oder H_2SO_4 -Zusätzen bei 70°C mit Wasserdampf ergibt, daß der Sauerstoff im Wasserstoffperoxyd aus dem Persulfat stammt. Die O--O-Bindung wird nicht geöffnet.

Herstellung von Dithionit über Amalgam

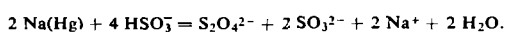
J. A. A. Ketelaar, Hengelo (Niederlande)

Dithionit (Hydrosulfit) wird durch Reduktion von Bisulfit-Sulfit-Lösungen, entweder auf chemischem Wege mit Zinkpulver (oder früher auch Ameisensäure) oder direkt oder indirekt elektrochemisch gewonnen.

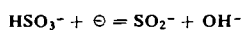
Bei der indirekten elektrochemischen Methode wird Natriumamalgam mit einem Sulfit-Bisulfit-Puffergemisch, dessen pH durch Einleiten von SO_2 auf einem konstanten Wert von rund 5,5 gehalten wird, umgesetzt. Die Reaktion ist somit:



mit der Brutto-Bildungsreaktion in der Lösung:



Es wurde der Reaktionsmechanismus unter der Annahme diskutiert, daß die primäre Reaktion für die direkte und indirekte elektrochemische Reaktion ist:



Neben- und Folgereaktionen können die Ausbeute stark erniedrigen. So die Wasserstofferzeugung des Amalgams mit Wasser und die Zersetzung des gebildeten Dithionits zu Thiosulfat und Bisulfit. Auch die Reaktion von Bisulfit mit Trithionat verringert die Ausbeute.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zur Abscheidung des Natriumdithionits entweder direkt als wasserfreies Salz oder auch erst als Dihydrat und nachheriger Dehydratation treten sowohl Selbstzersehung wie Oxydation durch Sauerstoff auf.

Zuletzt unterliegt auch das Fertigprodukt der Zersetzung und der Oxydation. Die Kristallisation ist deswegen ein sehr wichtiger Abschnitt des ganzen Verfahrens; ein zu feines Produkt mit großer Oberfläche ist untauglich. Dieser letzte Umstand verhindert z. B. die direkte Synthese aus Natrium (-amalgam) und SO_2 -Gas in der Technik.

Herstellung von schwerem Wasser durch elektrolytische Trennung der Wasserstoff-Isotope

A. H. Larsen, Rjukan, Norwegen

Seit 1935 wird in der Norsk Hydro of Norway elektrolytisch schweres Wasser im industriellen Maßstab erzeugt. Dabei tritt das schwere Wasser als Nebenprodukt der großen Wasserelektrolyse-Anlagen auf, die primär Wasserstoff-Gas als Ausgangsmaterial für die Ammoniak-Synthese produzieren. Das Verfahren beruht darauf, daß bei der elektrolytischen Zersetzung von Wasser die Deuterium-Konzentration im Wasserstoff-Gas kleiner ist als im Elektrolyten. Als Trennfaktor definiert man den Quotienten aus den Wasserstoff/Deuterium-Verhältnissen im Gas und im Elektrolyten; er ist ein Maß für die Wirksamkeit der Isotopentrennung.

Der Vorkonzentrierungsteil der Vermork-Anlage besteht aus neun Stufen, die jeweils mehrere handelsübliche Elektrolysatoren enthalten. Der Trennfaktor liegt hier zwischen 3 und 4.

Da dieser Teil der Anlage etwa 99,6 % der gesamten Anlage ausmacht, werden sowohl das Kathodenmaterial als auch die Arbeitstemperatur ausschließlich nach dem Gesichtspunkt einer wirtschaftlichen Wasserstoff-Erzeugung gewählt. Aus diesem Grunde sind die Trennfaktoren klein. Die Vorkonzentrationsanlage reichert die HDO-Konzentration im Elektrolyten auf 3 bis 4 % an.

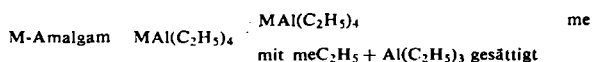
Der Mittelteil der Anlage enthält neun Stufen, die jeweils aus mehreren handelsüblichen Zellen bestehen. Das Kathodenmaterial und die Arbeitstemperatur werden hier so gewählt, daß sich ein möglichst großer Trennfaktor ergibt; man erhält Trennfaktoren von ungefähr 9. Die HDO-Konzentration wird hier auf 20 bis 25 % gebracht.

Die zwölfstufige Endkonzentrierung besteht aus speziell konstruierten Zellen und liefert gewöhnlich Trennfaktoren zwischen 10 und 12. Die D_2O -Konzentration beträgt nach der letzten Stufe ca. 99,80 Gew.-%.

Elektrochemische Untersuchungen zur Synthese von Metalläthyl-Verbindungen

H. Lehmkuhl und W. Grimme, Mülheim-Ruhr

Bei der elektrochemischen Synthese von Metalläthyl-Verbindungen durch Elektrolyse von Alkali-aluminiumtetraäthyl unter Verwendung eines organophilen Metalls als Anode und einer Quecksilberkathode erhält man anodisch eine Mischung von Metalläthyl mit n Molen Aluminiumtriäthyl und an der Kathode Alkali-amalgam. Abhängig vom betreffenden Anodenmetall (me), von Art und Konzentration des Alkali (M) im Quecksilber treten chemische Polarisierungen auf, deren Größe durch Messung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente vom Typ



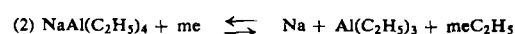
für Anoden aus Blei, Quecksilber und Aluminium und Amalgamkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,6 Gewichtsprozent bestimmt wurde. So besitzen derartige Ketten mit Blei- oder Quecksilberelektrode und $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ als Elektrolyt elektromotorische Kräfte von -0,4 bis -0,5 Volt. Eine galvanische Kette mit Aluminiumelektrode zeigt dagegen eine positive EMK von 0,1 bis 0,2 Volt, d. h. die Amalgamelektrode ist positiver, die Aluminiumelektrode negativer Pol eines galvanischen Elementes. Die Reaktion



besitzt folglich eine negative freie Energie, sie verläuft auch ohne Elektrolyse freiwillig. Bei $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ als Elektrolyt werden die EMK-Werte bei äquivalenter Alkalikonzentration um 0,293 Volt negativer.

Die für einen wirtschaftlich sinnvollen Prozeß wichtige Rückgewinnung von metallischem Natrium aus dem primär gewonnenen Natriumamalgam wird zweckmäßig in einer Elektrolysezelle mit Natriumamalgam als Anode, Natrium-aluminiumtetraäthyl als Elektrolyt und einer Natriumkathode vorgenommen. Dabei muß die der freien Energie der Amalgambildung (19 Kcal/gAtom Na) entsprechende Spannung von etwa 0,8 Volt aufgebracht werden.

Für den elektrochemischen Gesamtumsatz gemäß



müssen folgende Spannungen zusätzlich zu den zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes notwendigen aufgewandt werden: Bei Anoden aus Al 0,769 Volt, aus Pb 1,308 Volt und aus Hg 1,290 Volt.

Enthält der Elektrolyt zusätzlich zum Alkali-aluminiumtetraäthyl solche Verbindungen, die in der Lage sind, das durch Spaltung des komplexen Anions $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$ entstehende