

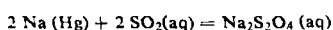
gen mit dem Isotop ^{18}O ergaben, daß der Sauerstoff im Persulfat aus den Sulfat-Anionen stammt. Reaktionswege, bei denen eine Teilnahme des Sauerstoffs des Wassers formuliert wird, kommen daher nicht in Betracht. Die Teilnahme von H_2O_2 an der Persulfat-Bildung kann gleichfalls ausgeschlossen werden. 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

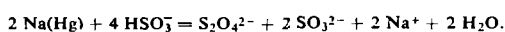
J. A. A. Ketelaar, Hengelo (Niederlande)

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.

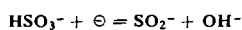
Bei der indirekten elektrochemischen Methode wird Natriumamalgam mit einem Sulfit-Bisulfit-Puffergemisch, dessen pH durch Einleiten von SO_2 auf einem konstanten Wert von rund 5,5 gehalten wird, umgesetzt. Die Reaktion ist somit:



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.

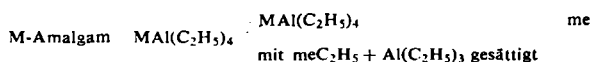
Der Mittelteil der Anlage enthält neun Stufen, die jeweils aus mehreren handelsüblichen Zellen bestehen. Das Kathodenmaterial und die Arbeitstemperatur werden hier so gewählt, daß sich ein möglichst großer Trennfaktor ergibt; man erhält Trennfaktoren von ungefähr 9. Die HDO-Konzentration wird hier auf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

Die zwölftstufige 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.-%.

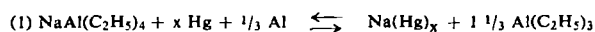
Elektrochemische Untersuchungen zur Synthese von Metalläthyl-Verbindungen

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



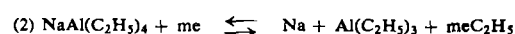
für Anoden aus Blei, Quecksilber und Aluminium und Amalgamkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,6 Gewichtsprozent bestimmt wurde. So besitzen derartige Ketten mit Blei- oder Quecksilberelektrode und $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ als Elektrolyt elektromotorische Kräfte von -0,4 bis -0,5 Volt. Eine 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

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ komplex zu binden – wie es z.B. beim $\text{K Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ der Fall ist – so wird die freie Komplexbildungsenergie des 1:2-Komplexes $\text{K}[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{F}]$ elektrochemisch wirksam und die aufzuwendende Polarisationsspannung erniedrigt sich um den dieser freien Energie „äquivalenten“ Betrag von 0,343 Volt.

Technisch-elektrochemische Herstellung von Wasserstoffperoxyd

Joseph Müller, Rheinfelden/Baden

Es gibt drei Verfahren (Weissensteiner Verfahren, Münchner Verfahren und Riedel-de Haen-Löwenstein-Verfahren). Am elegantesten ist das reine Perschwefelsäure-Verfahren, weil es apparativ am einfachsten ist und die Hydrolyse der freien Perschwefelsäure zu H_2O_2 sehr einfach und schnell abläuft. Die Elektrolyse ist schwierig, weil eben die Hydrolyse so schnell einsetzt und die Ausbeute sehr stark beeinflussen kann. Es ist aber im letzten Jahrzehnt gelungen, diese Schwierigkeit zu beheben. Das Münchner-Verfahren ist apparativ kompliziert, operiert teilweise mit festen Stoffen in mehreren Kreisläufen und benötigt wesentlich mehr Bedienung. Das Riedel-Löwenstein-Verfahren gleicht in der Einrichtung dem Weissensteiner-Verfahren, hat diesem gegenüber aber Nachteile, weil die Zellspannung bei den Ammonsulfatlösungen vom Kathodenfall her immer etwas höher ist und die Hydrolyse wesentlich schwieriger abläuft (erhöhter Dampfbedarf). Außerdem sind die Arbeitslösungen nicht so leicht zu reinigen, wie die freie Säure, die einfach destilliert werden kann. In engen Diaphragma-Röhrchen von 1 m Länge ist es gelungen, die freie Perschwefelsäure bei niedrigster Zellspannung und etwa 1000 Ampere Stromkonzentration pro Liter Anolyt mit einfachster Kühlung und in bester Ausbeute auf Konzentrationen bis zu 350 g im Liter zu bringen. Große entspr. Betriebselektrolyseure von 7000 bis 8000 Ampere Stromaufnahme sind gebaut worden. Das Verfahren wurde in der Degussa entwickelt. Die großen Betriebselektrolyseure arbeiten elastisch, sind sehr robust und haben sich im technischen Betrieb sehr bewährt. Dazu kommt der einfache Lösungstransport durch Mammutwirkung der Anodengase in den engen Rohren. Die Stromzuführung ohne Jouleschen Verlust auf die große Länge war nicht ganz einfach, ließ sich aber in Form von Manteldrähten gut lösen. Eine wichtige Voraussetzung für die apparative Lösung waren die PVC-Kunststoffe, weil diese der Perschwefelsäure gegenüber völlig beständig sind.

Für die Herstellung von 1 kg H_2O_2 100-proz. werden gegen 10 kWh Gleichstrom, insgesamt etwa 12 kWh Primärstrom inklusive Schwefelsäureregenerierung und gegen 20 kg Dampf benötigt.

Theoretische und experimentelle Hilfsmittel zur Aufklärung von elektrochemischen Synthesereaktionen

K. J. Vetter, Berlin-Dahlem

Um eine elektrochemische Synthese technisch verbessern zu können, ist es meist notwendig, die Kinetik der Elektrodenreaktion zu kennen. Es gilt also, die Folge von Einzelreaktionen zu ermitteln, die sich zum Bruttoelektrodenprozeß zusammensetzen. Dann ist auch das Verhalten der Überspannung besser vorauszusehen.

Zur Ermittlung der Kinetik ist als Grundvoraussetzung die genaue Kenntnis des Bruttoelektrodenvorganges notwendig. Für jede Parallelreaktion muß die Abhängigkeit der entspr. Teilstromdichte vom Elektrodenpotential untersucht werden. Für das Auftreten der Überspannung sind bei Redoxprozessen drei Arten von Hemmungen, die der Diffusion, die des Elektronendurchtritts durch die elektrolytische Doppelschicht und die einer homogenen oder heterogenen chemischen Reaktion zu diskutieren. Der Einfluß von gehemmten Diffusionsvorgängen muß eliminiert werden.

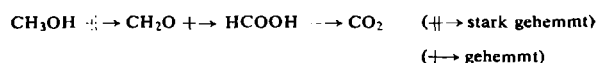
Die restliche Überspannung ist in einen Anteil Durchtrittsüberspannung und einen Anteil Reaktionsüberspannung durch Analyse der Überspannung aufzuteilen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Durchtrittsüberspannung ergeben sich die elektrochemischen Reaktionsordnungen, die es gestatten, die Durchtrittsreaktion, also den Ladungsübergang an der Phasengrenze zu ermitteln. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsüberspannung sind die chemischen Reaktionsordnungen zu ermitteln, die eine Auskunft über die gehemmte chemische Reaktion ergeben, wie es sonst in der chemischen Reaktionskinetik üblich ist. Für die Untersuchungen sind sowohl stationäre Gleichstrommessungen als auch galvanostatische und potentiostatische Impulsmessungen und Wechselstromimpedanzmessungen zu verwenden.

Zum Mechanismus der elektrochemischen Oxydation von Methylalkohol

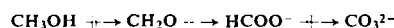
W. Vielstich, Bonn

Durch Aufnahme von stationären Stromspannungskurven und galvanostatischen Potential-Zeitkurven an platinieren Platinen Elektroden bei 20 °C wurde gezeigt, daß sowohl in saurem als auch in alkalischen Elektrolyten die Methanol-Oxydation quantitativ bis zum CO_2 bzw. Carbonat abläuft. Für die Geschwindigkeiten der Teilschritte ergibt sich das folgende Schema:

saure Elektrolyt



alkalischer Elektrolyt



In saurer Lösung werden die Folgeprodukte schneller umgesetzt als der Ausgangsstoff und es findet daher keine Anreicherung der Zwischenprodukte statt. Mit 6 Elektronen pro Molekül Methanol läuft die Reaktion bei etwa konstantem Elektrodenpotential ab („harte Kennlinie“). In alkalischer Lösung sind der erste und letzte Reaktionsschritt langsam. Das Geschwindigkeitsverhältnis v_1/v_3 hängt sehr empfindlich von Temperatur, Stromdichte und Aktivität der Elektrode ab. Ist $v_3 < v_1$ so bildet sich Formiat als Zwischenprodukt im Elektrolyten.

Zur Untersuchung der Mechanismen der in obigem Schema aufgeführten Einzelreaktionen wurden an Platinen Elektroden Stromspannungsdiagramme mit Hilfe der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode aufgenommen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Oxydationspotentiale für Methanol und seine Zwischenprodukte nicht spezifisch sind. Sie sind nicht durch die Thermodynamik der betreffenden Systeme gegeben, sondern vielmehr durch die Art der vorgelegten chemischen bzw. elektrochemischen Reaktionen.

In alkalischer Lösung nähern sich die Oxydationspotentiale mit wachsender Temperatur bzw. erhöhter Aktivität der Elektrode dem reversiblen Wasserstoffpotential. Offenbar liegt eine basenkatalytische Dehydrierung der Brennstoffe vor.

In saurer Lösung kann die Oxydation erst an der wasserstofffreien Elektrodenoberfläche (etwa + 350 mV gegen das reversible Wasserstoffpotential) beginnen. Am Reaktionsablauf ist wahrscheinlich die OH-Belegung der Elektrodenoberfläche maßgebend beteiligt.

Die elektrochemische Synthese von Metallalkylen

K. Ziegler, Mülheim/Ruhr

Bei der elektrochemischen Synthese von Metallalkylen werden die Alkylgruppen leicht zugänglicher Alkylverbindungen gewisser Hilfsmetalle an andere, als Anoden eingesetzte Metalle übertragen, deren Alkylverbindungen weniger leicht als