

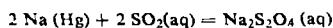
gen mit dem Isotop ^{18}O ergaben, daß der Sauerstoff im Persulfat aus den Sulfat-Anionen stammt. Reaktionswege, bei denen eine Teilnahme des Sauerstoffs des Wassers formuliert wird, kommen daher nicht in Betracht. Die Teilnahme von H_2O_2 an der Persulfat-Bildung kann gleichfalls ausgeschlossen werden.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

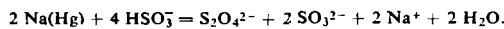
J. A. A. Ketelaar, Hengelo (Niederlande)

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.

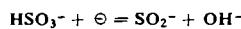
Bei der indirekten elektrochemischen Methode wird Natriumamalgam mit einem Sulfit-Bisulfit-Puffergemisch, dessen pH durch Einfüllen von SO_2 auf einem konstanten Wert von rund 5,5 gehalten wird, umgesetzt. Die Reaktion ist so mit:



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 Selbstzerersetzung 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 Isotopen trennung.

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 Vorkonzentrierungsanlage reichert die HDO-Konzentration im Elektrolyten auf 3 bis 4 % an.

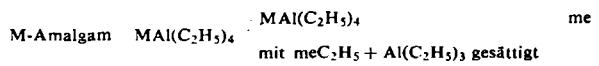
Der Mittelteil der Anlage enthält neun Stufen, die jeweils aus mehreren handelsüblichen Zellen bestehen. Das Kathodenmaterial und die Arbeitstemperatur werden hier so gewählt, daß sich ein möglichst großer Trennfaktor ergibt; man erhält Trennfaktoren von ungefähr 9. Die HDO-Konzentration wird hier auf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

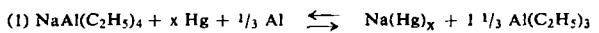
Elektrochemische Untersuchungen zur Synthese von Metalläthyl-Verbindungen

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 Alkaliamalgam. Abhängig vom betreffenden Anodenmetall (me), von Art und Konzentration des Alkali (M) im Quecksilber treten chemische Polarisationen auf, deren Größe durch Messung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente vom Typ



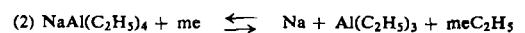
für Anoden aus Blei, Quecksilber und Aluminium und Amalgamkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,6 Gewichtsprozent bestimmt wurde. So besitzen derartige Ketten mit Blei- oder Quecksilberelektrode und $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ als Elektrolyt elektromotorische Kräfte von $-0,4$ bis $-0,5$ Volt.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