

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 einfacher 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 Röhren. 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  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.

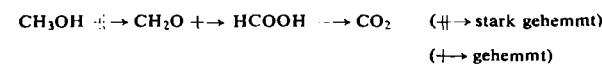
Die restliche Überspannung ist in einen Anteil Durchtrittsüberspannung und einen Anteil Reaktionsüberspannung durch Analyse der Überspannung aufzuteilen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Durchtrittsüberspannung ergeben sich die elektrochemischen Reaktionsordnungen, die es gestatten, die Durchtrittsreaktion, 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

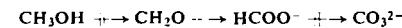
W. Vielstich, Bonn

Durch Aufnahme von stationären Stromspannungskurven und galvanostatischen Potential-Zeitkurven an platinierter Platinenelektroden bei 20 °C wurde gezeigt, daß sowohl in sauerem als auch in alkalischen Elektrolyten die Methanol-Oxydation quantitativ bis zum  $\text{CO}_2$  bzw. Carbonat abläuft. Für die Geschwindigkeiten der Teilschritte ergibt sich das folgende Schema:

saurer 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 Platinenelektroden 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 vorgelegerten 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

die der Hilfsmetalle zugänglich sind. Im Idealfalle werden dabei die Hilfsmetalle an der Kathode wieder zurückgewonnen und in den Prozeß zurückgeführt. In der idealsten Form eines solchen Verfahrens werden die Hilfsmetalle durch Addition von Wasserstoff und Olefinen in ihre Alkylverbindungen zurückverwandelt.

Im Mülheimer Institut ist viele Jahre lang vornehmlich mit alkali-aluminium-organischen Komplexverbindungen als Elektrolyten gearbeitet worden, und es sind zahlreiche Varianten der elektrochemischen Synthese, insbes. von Tetraäthylblei, Diäthylquecksilber und anderen ähnlichen Metallalkylen möglich. Eine dieser verschiedenen Kombinationen hat sich in mehrfacher Hinsicht als besonders vorteilhaft erwiesen, nämlich die Elektrolyse einer Mischung von  $KAl(C_2H_5)_4$  und  $KF \cdot Al(C_2H_5)_3$  unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Hierbei bildet sich an der Anode neben dem gewünschten Metallalkyl die Verbindung  $KAl_2(C_2H_5)_6F$ , von der sich die Metallalkyle leicht abtrennen lassen, während an

der Kathode zunächst Kaliumamalgam erhalten wird. Zur Regenerierung wird mit Natriumhydrid und Äthylen behandelt, wobei eine Mischung von  $NaAl(C_2H_5)_4$  und  $KAl(C_2H_5)_3F$  anfällt, in der sich dann das Natrium durch Schütteln mit dem Kaliumamalgam aus der Elektrolyse vollständig gegen Kalium austauschen läßt. Das entstehende Natriumamalgam wird entweder auf Natriumhydroxyd oder (elektrolytisch) auf Natriummetall aufgearbeitet. Das Verfahren gestattet es, besondere Vorteile der Verwendung nur Kalium-Kationen enthaltender Elektrolyte auszunutzen und trotzdem in der Regenerierung nur das billige Natrium einzusetzen. Für die Praxis der Elektrolysen sind besondere Elektrolysezellen mit rotierenden Scheibenelektroden entwickelt worden, die sich im Dauerbetrieb mit 200–250 Amp bei Stromdichten von 40–50 Amp/qdm und Spannungen von 3,5–4 Volt bestens bewährt haben. Für die Quecksilberalkyle wurde erstmals eine Zelle mit rotierenden Anoden und Kathoden gebaut.

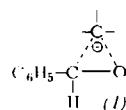
[VB 659]

## Stereochemie und Reaktionsmechanismus der Isomerisation anionisierter Äther

U. Schöllkopf, Heidelberg

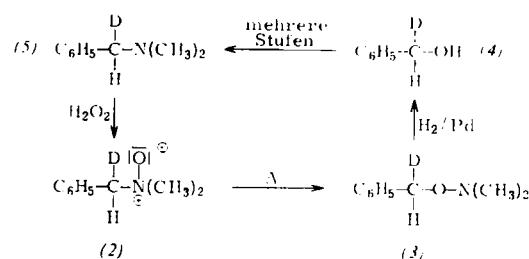
GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 9. November 1962

Bei der Isomerisation optisch aktiver anionisierter Benzylalkyläther geht die optische Aktivität weitgehend verloren, was gegen einen  $S_Ni$ -Mechanismus mit Übergangszustand (1) spricht. Kreuzungsversuche ergaben, daß sich die Umlagerung praktisch intramolekular vollzieht. Kontrollversuche mit deuterierten Modellsubstanzen bewiesen, daß die Racemisierung während der Isomerisation eintritt. Das Ausmaß



der Racemisierung hängt von der Natur der wandernden Gruppe ab. Ein zweistufiger Eliminierungs-Additionsmechanismus wurde vorgeschlagen, der die bisherigen Befunde erklärt.

Untersucht wurde ferner die Stereochemie der Umlagerung von Aminoxyden zu Hydroxylamin-Derivaten (Meisenheimer-Umlagerung). Als Studienobjekt geeignet erwies sich hier die Isomerisation des optisch aktiven Benzyl-( $\alpha$ -D)-N,N-dimethylaminoxyds (2) zum optisch aktiven O-Benzyl-( $\alpha$ -D)-N,N-dimethylhydroxylamin (3). (2) erhält man aus dem von Streitwieser [1] ausgehend von optisch aktivem Benzylalkohol-( $\alpha$ -D) (4) bereiteten Amin (5). (3) läßt sich mit Pd-Tierkohle in Äthanol zu (4) spalten, ohne daß das Asymmetriezentrum verletzt wird.



Ein optischer Vergleich des eingesetzten und des zurückgewonnenen (4) ergab, daß die Aktivität zu rd. 80 % verlorengeht. Die Drehwerte wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter gemessen (mittlerer Fehler  $\pm 0,003^\circ$ ). Das Deu-

[1] Prof. A. Streitwieser sei für wertvolle Ratschläge gedankt.

terium-Atom wird bei diesem Cyclus nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht. Diese Ergebnisse sprechen für einen zweistufigen Verlauf der Aminoxyd-Umlagerung [2].

[VB 667]

[2] Vgl. U. Schöllkopf u. W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1, 16 (1961).

## Phasengrenzreaktionen gasförmig-fest in Wechselwirkung mit Transportprozessen von Stoff und Wärme

E. Wicke, Münster

GDCh-Ortsverband Harz, Clausthal, am 14. Dezember 1962

Die Untersuchung der Wechselwirkungen von Transportprozessen mit einer exothermen Umsetzung an und in einem vom Gas angestromten porösen Festkörper (Korn, Rohrwand) führt zu den Problemen des inneren Stoff- und Wärmetransports (Konzentrationsverarmung bzw. Übertemperatur im porösen Gefüge) und zu solchen des äußeren Transportes: Konzentrations- bzw. Temperatursprünge zwischen der äußeren Festkörperoberfläche und dem Gasstrom. Die Länge der Reaktionszone bei Reaktionen an der Rohrwand bzw. in Kornsäcken ist im wesentlichen proportional der Lineargeschwindigkeit des Gasstroms und der (für die Einheit des Reaktorvolumens angesetzten) effektiven Geschwindigkeitskonstante. Diese selbst hängt von den Systemvariablen ab, bei jeder der vier Transportarten in verschiedener Weise.

Als weitgehend geklärt können die Probleme des inneren und äußeren Stofftransports unter isothermen Bedingungen gelten. Ein technisch wichtiges Beispiel ist hier z. B. die Frage, ob zur Kokseinsparung im Hochofen reaktionsträger oder reaktionsfähiger Koks vorzuziehen ist [1].

Das Problem des inneren Wärmetransportes ist bisher noch wenig bearbeitet worden. Die Untersuchung des äußeren Wärmetransportes führt zu interessanten thermischen Instabilitäten des Systems: Feststoff = Träger der chemischen Wärmeerzeugung und Gasstrom = Träger der Wärmeabführung [2]. Unter bestimmten Bedingungen verschiebt sich der Reaktionsablauf aus dem kinetischen Bereich in den Stoffübergangsbereich. Dann setzen sich die gasförmigen Reaktionspartner unter steilem Temperaturanstieg längs weniger Korndurchmesser vollständig um. Im Anschluß an Messungen der Wanderungsgeschwindigkeiten solcher „Zündzonen“ gelang es, bei der katalytischen CO-Oxydation solche Reaktionszonen halbkugelförmig stationär zu erzeugen. Die Zonen verhalten sich dann in mehrfacher Hinsicht analog homogenen Flammen in einer Potentialströmung. [VB 675]

[1] G. Heynert u. K. Hedden, Chemie-Ing.-Techn. 33, 469 (1961).

[2] C. Wagner, Chem. Techn. N. F. 18, 28 (1945).