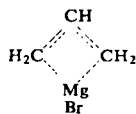


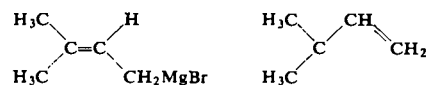
tivierungsenergie für die cis-trans-Isomerisierung zu  $7.2 \pm 1.0$  kcal berechnet (Thermodynamisch gefunden: 7800 cal/Mol). Allylmagnesiumbromid liefert bei Zimmertemperatur ein AX<sub>4</sub>-Spektrum, was nur durch ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Allylmagnesiumbromid oder eine Brückenstruktur



erklärt werden kann, während sich beim Crotylmagnesiumbromid  $\alpha$ -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  $\gamma$ - $\gamma$ -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. CH<sub>2</sub>-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 CH<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-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

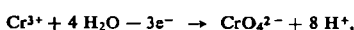
M. Käppel, Gersthofen

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.

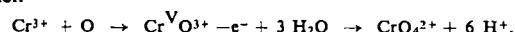
Die anodische Oxydation findet in Zellen statt, die zur Verhinderung der kathodischen Reduktion der gebildeten Chromsäure mit Diaphragmen ausgestattet sind. Die Elektrolysezellen sind zu größeren Produktionseinheiten kaskadenartig hintereinandergeschaltet und werden kontinuierlich von Katholyt und Anolyt 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 CrO<sub>3</sub> 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 unplattierten Platin bei Zimmertemperatur stark gehemmt.

Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß bei der anodischen Oxydation zunächst eine Reaktion von  $\text{Cr}^{3+}$  mit Sauerstoff aus dem PbO<sub>2</sub> 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 HClO<sub>4</sub>) von einer Änderung des Oberflächenoxydes, das die Kinetik der Sauerstoff-Entwicklung stark, die Kinetik der Persulfatbildung dagegen nicht beeinflußt. Die günstige Wirkung von Kationen ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z. B.) auf die Stromausbeute läßt sich mit der beobachteten Erhöhung der Sauerstoffüberspannung deuten. Untersuchun-