

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -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 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 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

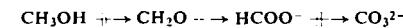
W. Vielstich, Bonn

Durch Aufnahme von stationären Stromspannungskurven und galvanostatischen Potential-Zeitkurven an platinierter Platinenelektroden bei 20 °C wurde gezeigt, daß sowohl in sauerem 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:

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