

Die Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoffgas und Äthanol in flüssiger Phase unter den Einfluß von Wechselstromfeldern, 2. Mitt.¹

Von

Prakash Chandra Gupta

Aus dem Department of Chemistry des College of Science der
Hindu-Universität Banaras (Varanasi), Indien

(Eingegangen am 9. Dezember 1959)

Während eine in einen *Siemens*-Ozonisator gefüllte Alkohol-HCl-Mischung auch nach 6stdg. Behandlung mit Wechselstrom von 50 bzw. 500 Hz und 12 bis 15 kV praktisch unverändert bleibt, bilden sich bei der Einwirkung von Wechselstrom auf Alkohol-HCl-Mischungen in U-förmigen oder zylindrischen Elektrolysenzellen chlorierte und nicht-chlorierte Oxydationsprodukte des Alkohols in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial (Platindraht und Kohlestäbchen). Die Abhängigkeit der Natur der Reaktionsprodukte vom Elektrodenmaterial wird diskutiert.

Die elektrolytische Chlorierung von Äthylalkohol wurde von verschiedenen Autoren^{2, 3, 4} untersucht. *S. Koidzumi*⁴ elektrolysierte Mischungen aus Alkohol und einer bei 70° C gesättigten Kaliumchloridlösung und studierte den Einfluß verschiedener Faktoren wie Temperatur, Stromdichte, Natur des Elektrolyten usw. auf den Gang der Elektrolyse. Unter den gebildeten Reaktionsprodukten stellte er u. a. Chloralhydrat, Dichloracetaldehydalkoholat, Essigsäureäthylester und Monochloressigsäure (dieselben Produkte werden auch bei der Reaktion von Chlor mit

¹ 1. Mitt.: *P. C. Gupta*, Naturwiss. **46**, 261 (1959).

² *Ludersdorf*, Ann. Physik **19**, 77 (1830).

³ *E. Schering*, Z. Elektrochem. **1**, 70 (1894).

⁴ Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., **8 A**, 155 (1925).

Äthylalkohol unter thermischen Bedingungen erhalten^{5, 6, 7, 8)} fest und gab ein detailliertes Schema der elektrochemischen Oxydation und Chlorierung von Alkohol. Da bisher noch nicht versucht worden war, Alkohol mit Wechselstrom zu elektrolysieren, wurde die Elektrolyse von Alkohol, in dem Chlorwasserstoffgas gelöst worden war, unter Verwendung eines Wechselstromes von 50 bzw. 500 Hz ausgeführt, worüber kürzlich berichtet wurde¹.

Es wurden aber auch Versuche gemacht, einen Wechselstrom von 50 bzw. 500 Hz durch einen mit einer Äthanol-HCl-Mischung gefüllten, vollständig aus Glas gefertigten *Siemens*-Ozonisator fließen zu lassen. Selbst bei Anwendung sehr hoher Spannungen (12 bis 15 kV) konnte allem Anschein nach nur ein sehr schwacher Strom den Ozonisator durchfließen und auch noch nach 6stdg. Einwirkungsdauer wurden keine Anzeichen einer einsetzenden chemischen Reaktion gefunden, was als Hinweis zu werten ist, daß unter diesen Bedingungen nur sehr wenige Ionen und angeregte Moleküle gebildet werden. Wurden jedoch noch höhere Spannungen angewandt, fanden im Ozonisator Funkentladungen statt, durch welche der Ozonisator sehr rasch erwärmt wurde.

Weitere elektrolytische Versuche wurden in einer U-förmigen bzw. zylindrischen Elektrolysenzelle aus Glas vorgenommen, wobei als Elektroden Platindrähte bzw. Kohlestäbchen dienten.

Bei der Verwendung von Kohleelektroden wurde nur eine geringe Menge Aldehyd gebildet. Daß die Bildung des Aldehyds auf die Einwirkung des Wechselstromes zurückzuführen ist, wird dadurch bewiesen, daß beim 6stdg. Erwärmen einer gleichartigen Alkohol-HCl-Mischung in dem für die Elektrolyse benutzten Apparat keine nachweisbaren Aldehydmengen gebildet werden. Die bei Verwendung eines Wechselstromes von 50 Hz gebildete Aldehydmenge war etwas größer als die bei der Verwendung eines Wechselstromes von 500 Hz gebildete.

Bei Verwendung von Platindrähten als Elektroden war die Reaktion sichtlich lebhafter als bei Verwendung von Kohleelektroden. Beim Durchgang starker Ströme korrodieren die Platindrähte sehr stark, was darauf hinweist, daß auch mit Wechselströmen Chlor entwickelt wird. Die Menge des entwickelten Chlors muß aber sehr gering sein, weil außer einer sehr geringen Menge von Monochloracetaldehyd keine weiteren Chlorierungsprodukte gefunden werden konnten. Es ist leicht möglich, daß die ursprünglich am Platindraht entwickelte geringe Menge Chlor mit dem anwesenden Alkohol in gewissen Umfange thermisch reagiert,

⁵ J. Liebig, Ann. Pharmac. **1**, 182 (1832).

⁶ P. Fritsch, Ann. Chem. **279**, 288 (1894).

⁷ A. Brochet, Bull. soc. chim. France [3] **17**, 224 (1987).

⁸ F. D. Chattaway und O. G. Backeberg, J. Chem. Soc. [London] **125**, 1097 (1924).

mengenmäßig aber zu gering ist, um eine größere Menge Chloracetaldehyd zu bilden oder diesen weiter zu chlorieren.

In Wechselstromelektrolysen, in denen alternierend an derselben Elektrode einmal Chlor- und dann Wasserstoffatome gebildet werden, kann die Abgabe von Chlor an die Lösung nur unter der Bedingung stattfinden, daß die während einer Halbperiode des Wechselstroms an der Elektrode in Freiheit gesetzten Chloratome sich zu Molekülen vereinigen und in die Lösung diffundieren bevor die Halbperiode zu Ende ist. Der geringe Wirkungsgrad der Kohleelektroden ist daher wahrscheinlich zum Teil auf die größere Fähigkeit, die Entladungsprodukte zu adsorbieren und ihre Wiedervereinigung zu fördern^{9, 10} zurückzuführen, wodurch der Betrag des in die Lösung diffundierenden Chlors verringert wird.

Der Verfasser fühlt sich dem Vorstand, Herrn Prof. Dr. *S. S. Joshi*, F. R. I. C. (Lond.), für das freundliche Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. *R. H. Sahasrabudhey* für Kritik und Anregungen aufrichtig zu Dank verpflichtet.

⁹ *A. N. Kappana* und *K. M. Joshi*, J. Indian Chem. Soc. **29**, 69 (1952).

¹⁰ *K. M. Joshi*, J. Indian Chem. Soc. **31**, 278 (1954).