

Die elektrolytische Chloro- form-Darstellung



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Josef Feyer, dipl. techn. Chemiker,
aus Riedholz (Kt. Solothurn).

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur
Korreferent: Herr Prof. Dr. M. Cérésolo

118



ZÜRICH □ 1916.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit sind behandelt die elektrochemische Chloroformbildung aus Aceton, sowie aus Alkohol, und zwar:

- a) durch Elektrolyse in Alkalichloriden,
- b) durch Elektrolyse in Erdalkalichloriden.

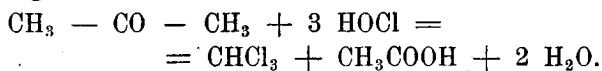
1. Es wird gezeigt, daß die in der Literatur vorhandenen Angaben über die elektrochemische Chloroformdarstellung aus Aceton wegen unvollkommener Analysen-Methoden sämtlich fehlerhaft sind.

2. Es wird bewiesen, daß die bisher üblichen Isolierungs-Methoden des Chloroforms unzulänglich sind, so die Absorption in Alkohol wie auch die Destillation führt zu großen Verlusten. Nur durch Ausfrieren des Chloroforms aus dem verdünnenden Wasserstoff durch feste Kohlensäure und Äther kann direkt reines Chloroform erhalten werden.

3. Die angegebenen Verfahren zur elektrochemischen Darstellung des Chloroforms sind mangelhaft, weil das entstehende Alkali das gebildete Chloroform zerstört.

4. Durch Einführung einer Neutralisationskathode ist erreicht worden, daß bei passender Arbeitsweise aus Aceton Chloroform mit einer Stromausbeute von 65 % erzielt wurde. Die Materialausbeuten betragen bei Verwendung von Platinelektroden 75—80 % bei einer anodischen Stromdichte von 1,1 Amp. und einer kathodischen von 0,5 Amp. pro cm².

5. Es wird gezeigt, daß die primäre Reaktion in einer Hypochloritbildung besteht und der Prozeß glatt nach folgender Gleichung verläuft:



6. Auch die höheren Ketone reagieren mit elektrochemisch erzeugtem Hypochlorite unter Chloroformbildung, so Methyläthylketon. Der chemische Vorgang entspricht dem der Chloroformbildung aus Aceton (vergl. sub. 5).

7. Die in der Arbeit von Trechzinsky enthaltenen Angaben über die Darstellung von Chloroform aus Alkohol werden kritisiert und widerlegt.

8. Auch beim Alkohol gelang es, durch Einführung der Neutralisationskathode bedeutende Chloroformmengen zu erzielen bei Temperaturen zwischen 25°—35° und einer anodischen Stromdichte von 1 Amp. und einer kathodischen von 1,5 Amp. pro cm². Es gelang, Stromausbeuten von 77 % und Materialausbeuten von 82 % zu erzielen, bei einem Stromverhältnis von 3 : 1,7.

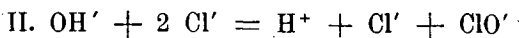
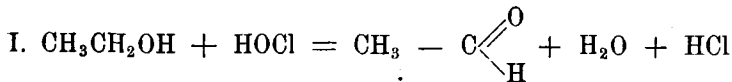
9. Dieser Prozeß hat bei einer Temperatur von 25°—35° ein Ausbeute-Optimum.

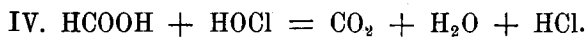
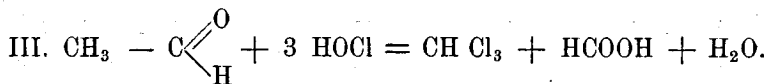
10. In Chlorcalciumlösungen geht die Chloroformdarstellung sowohl aus Aceton wie auch aus Alkohol gut, aber nur, wenn die von mir beschriebenen, geeignet präparierten Nickel- und Kupfer-Kathoden verwendet werden.

11. So wurde aus Aceton in Chlorcalciumlösung eine Materialausbeute von 80 % und eine Stromausbeute von 71 % bei einer anodischen Stromdichte von 2 bis 5 Amp. und einer kathodischen von 0,6—6 Amp. pro cm² erzielt.

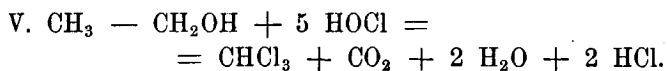
12. Desgleichen aus Alkohol in Chlorcalciumlösung eine Materialausbeute von 99 % und eine Stromausbeute von 90 % bei den entsprechenden Stromdichten.

13. Der Verlauf der Chloroformbildung aus Alkohol vollzieht sich in drei Stufen. Erstens einer Oxydation des Alkohols zu Aldehyd, zweitens einer Hypochloritbildung wie oben (vergl. sub. 5), drittens einer Einwirkung des Hypochlorits auf den Aldehyd. Der Vorgang vollzieht sich glatt nach folgenden Gleichungen:

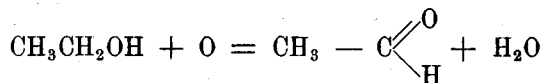




Summarische Gleichung:



Durch Gasanalyse wird gezeigt, daß Vorgang I teilweise durch den Vorgang:



ersetzt wird.