

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 280 120 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.07.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C25B 3/04**

(21) Anmeldenummer: **88102011.9**

(22) Anmeldetag: **11.02.88**

(54) **Elektrochemisches Verfahren zum Austausch von Halogenatomen in einer organischen Verbindung.**

(30) Priorität: **17.02.87 DE 3704915**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.88 Patentblatt 88/35

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
24.07.91 Patentblatt 91/30

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 100 498

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 4, 28.
Januar 1985, Seite 963, Zusammenfassung
Nr. 39280r, Columbus, Ohio, US; Z. WANG et
al.: "Oscillopolarography of
3-amino-alpha-ethyl-2,4,6-triodohydrocinnamic acid", & FENXI HUAXUE 1984, 12(10),
896-900

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Dapperheld, Steffen, Dr.**
Hofheimer Strasse 46
W-6239 Kriftel(DE)
Erfinder: **Heumüller, Rudolf, Dr.**
Sodener Weg 1
W-6232 Bad Soden am Taunus(DE)
Erfinder: **Wildt, Manfred**
Steinertsweg 9
W-6126 Brombachtal(DE)

EP 0 280 120 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein elektrochemisches Verfahren zum Austausch von Halogenatomen gegen Wasserstoff- oder Deuteriumatome in Halogen(meth)acrylsäuren und ihren Derivaten.

5 Acrylsäure- und Methacrylsäurederivate besitzen ein sehr breites Anwendungsfeld. Als organische Zwischenprodukte gestatten sie den Zugang zu einer Vielzahl von Produkten. Vor allen jedoch eignen sie sich zur Herstellung von Kunststoffen.

Seit einiger Zeit finden halogenierte und deuterierte Acryl- und Methacrylsäurederivate besonderes Interesse, da solche Stoffe zur Herstellung von Kunststoffen mit besonderen Eigenschaften herangezogen werden können.

10 So werden z.B. α -Halogenacrylsäureester für die Herstellung von strahlungsempfindlichen Schutzschichten in der Resisttechnik verwendet. Speziell α -Fluoracrylsäureester eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffgläsern für die Luftfahrttechnik und stellen geeignete Ausgangsmaterialien für polymere Lichtwellenleiter dar, wobei deuterierte Derivate aufgrund ihrer besseren optischen Eigenschaften von besonderem Interesse sind.

Synthesen für solche deuterierten und halogenierten Acrylsäurederivate sind kaum bekannt. Die deuterierten Derivate der α -Fluoracrylsäure z.B. lassen sich über das entsprechende Deutero- oder Dideuterotetrafluoroxetan herstellen, jedoch muß man bei der Synthese solcher Tetrafluoroxetane sehr teure deuterierte Reagenzien wie Mono- oder Dideuteroformaldehyd einsetzen und außerdem hohe Ausbeutever-
 20 lüste in Kauf nehmen. Zusätzlich sind Tetrafluoroxetane sehr giftige Chemikalien.

Es ist bekannt, daß sich in vielen organischen Halogenverbindungen die Halogenatome teilweise oder vollständig durch Wasserstoff- und in einigen Fällen auch durch Deuteriumatome durch elektrochemische Reduktion ersetzen lassen (vgl. The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond, S. Patai (Hrsg.), Wiley, New York (1973), S. 979). Die Wasserstoff- oder Deuteriumatome werden dabei im allgemeinen dem Lösungsmittel entnommen.

Die Abspaltung der Halogenatome gelingt besonders leicht, wenn sie sich in Nachbarschaft zu einer elektronenziehenden funktionellen Gruppe, beispielsweise einer Carbonylfunktion, befinden. So gelingt die elektrochemische Halogenabspaltung in α,β -ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise die Entbromierung von 2-Bromfumarsäure zu Fumarsäure, in wäßrigen Lösungen (J. Org. Chem. 34 (1969) 3359).

30 Schwierig ist allerdings die Enthalogenerung von Verbindungen, die eine Acrylsäure-Struktureinheit besitzen, weil in Konkurrenz zur gewünschten Enthalogenerung verschiedene Reaktionen ablaufen können, die die elektrochemische Umsetzung unselektiv und damit unwirtschaftlich machen.

Bekannt ist die elektrochemische Enthalogenerung von 2,3,3-Trichlorpropionsäure und deren Derivaten wie Amid, Nitril und Ester (vgl. JACS 80, (1958), 5402), allerdings zur Hilfe polarographischer
 35 Analysenmethoden. Am Beginn jeder Reaktionsfolge steht die Abspaltung zweier vicinaler Chloratome unter Ausbildung einer Doppelbindung. Die entstehenden halogenierten Acrylsäurederivate gehen jedoch Folgereaktionen ein, die bei einer präparativen Nutzung dieser Methode zu erheblichen Verlusten an Produkt führen, so daß dieses Verfahren unwirtschaftlich wird.

Beispielsweise entsteht durch elektrochemische Reduktion von 2,3,3-Trichlorpropionitril in einem Elektrolyten aus 0,05 m Tetramethylammoniumjodid in 60 %igem Ethanol unter den Bedingungen der polarographischen Analyse an einer Quecksilberkathode als intermediäres Produkt 2-Chloracrylnitril, das anschließend jedoch zuerst zu Acrylnitril und dann durch elektrochemische Hydrierung der C-C-Doppelbindung zu Propionitril weiterreduziert wird. Selbst Propionitril wird unter diesen Bedingungen noch reduktiv angegriffen. Eine selektive Bildung ungesättigter Produkte ist somit nach dieser Methode nicht möglich.

45 Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, daß polymerisationsempfindliche Produkte wie z.B. 2-Chloracrylsäure unter den beschriebenen Bedingungen offensichtlich nicht stabil sind, sondern polymerisieren. So kann man nach elektrochemischer Enthalogenerung von 2,3,3-Trichlorpropionsäure zu 2-Chloracrylsäure lediglich ein niedermolekulares polymeres Produkt isolieren. Zur Herstellung von 2-Halogenacrylsäuren ist dieses Verfahren also ungeeignet, und auch die Acrylsäure läßt sich unter diesen Bedingungen nicht
 50 erzeugen.

Außerdem ist die Verwendung von Quecksilber, wie dies in der oben beschriebenen Methode der Fall ist, wegen seiner physikalischen und toxikologischen Eigenschaften für eine technische Anwendung ungeeignet. Des weiteren werden an Quecksilberkathoden nur unbefriedigende Elektrolyseergebnisse erzielt.

55 Schließlich sind noch eine Reihe von (z.T. technisch genutzten) elektrochemischen Reaktionen von Acrylsäuren und -derivaten, die jedoch für eine gezielte selektive Enthalogenerung von Halogenacrylsäuren und -derivaten hinderlich sind, bekannt geworden:

a) die kathodische Hydrodimerisierung

(von z.B. Acrylnitril zu Adiponitril zur Herstellung von Zwischenprodukten für die Nylon-6,6-Produktion)

b) die Elektropolymerisation

(von Acrylsäure und -derivaten, die schon durch die kathodische Entladung von H^+ in schwefelsaurer Lösung initiiert werden kann)

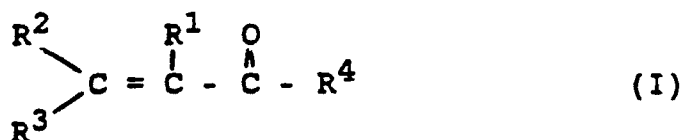
- 5 c) die Abspaltung von zwei vicinalen Halogenatomen in 2,3-Dihalogenacrylsäuren und -derivaten unter Ausbildung einer Dreifachbindung.

Aus dem Stand der Technik ergab sich daher die Aufgabe, in einem technisch durchführbaren und wirtschaftlichen Verfahren aus α,β -ungesättigten halogenierten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten elektrochemisch ein oder mehrere Halogenatome selektiv abzuspalten und durch Wasserstoff- oder Deuteriumatome zu ersetzen, ohne daß erhebliche Verluste durch die oben aufgeführten Konkurrenzreaktionen auftreten.

10 Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann, wenn die Elektrolyse gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1 durchgeführt wird. Vorteilhafte Weiterbildungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen 2-9 niedergelegt.

Die Erfindung betrifft somit das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren.

- 15 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Verbindungen der Formel I



20

einer Elektrolyse unterworfen. In dieser Formel ist

- 25 R^1 ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatom oder eine Methyl-, Deuteromethyl-, Nitril-, Halomethyl- oder Deuterohalomethylgruppe, vorzugsweise ein Halogenatom, insbesondere ein Fluoratom.

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatome, wobei die Halogenatome vorzugsweise Chloratome sind, und

- 30 R^4 Halogen, -OH, -OD, -OMe mit Me = Alkali-, Erdalkali-, oder NH_4^+ -Ion, C_1 - C_{12} -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkoxy, Nitril- oder - NR^5R^6 , worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und H, D, C_1 - C_{12} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkyl, oder Phenyl bedeuten. Vorzugsweise ist R^4 -OH, -OD oder -OMe mit Me = Alkali oder NH_4^+ -ion, insbesondere -OH oder OD.

Dabei ist mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 ein Halogenatom.

- 35 Als Ausgangssubstanzen geeignet sind unter anderem folgende Verbindungen sowie ihre Ester, Amide, Nitrile und Salze.

Perhalogenierte Acrylsäuren wie Trichlor-, Tribrom- und Trijodacrylsäure oder 2-Chlor-3,3-difluor-, 3,3-Dichlor-2-fluor-, 3,3-Dibrom-2-fluor-, 3,3-Dijod-2-fluor-, 2-Brom-3,3-dichlor-, 3,3-Dibrom-2-chlor-, 3,3-Dibrom-2-jod-, 3-Chlor-2,3-difluor-, 2-Chlor-3,3-dijod- und 2-Brom-3,3-dijodacrylsäure oder 3-Brom-2,3-dichlor-, 2,3-Dibrom-3-chlor-, 2,3-Dibrom-3-jod-, 3-Brom-2,3-difluor-, 3-Brom-2,3-dijod-, 3-Brom-2-chlor-3-jod-, 2-Brom-3-chlor-3-jod- und 3-Brom-3-chlor-2-jodacrylsäure, vorzugsweise 3,3-Dichlor-2-fluor-, Trichlor-, Tribrom-, Trijod-, 3-Chlor-2,3-difluor-, 3-Brom-2,3-difluor- oder 3,3-Dibrom-2-fluoracrylsäure, insbesondere 3,3-Dichlor-2-fluor- oder 3-Chlor-2,3-difluoracrylsäure.

45 Dihalogenierte Acrylsäuren wie 3,3-Dichlor-, 3,3-Dibrom- und 3,3-Dijodacrylsäure oder 3-Brom-3-chlor-, 3-Chlor-3-fluor-, 3-Brom-3-fluor- und 3-Brom-3-jodacrylsäure oder 2,3-Dichlor-, 2,3-Dibrom- und 2,3-Dijodacrylsäure oder 3-Chlor-2-fluor-, 3-Chlor-2-jod-, 2-Chlor-3-fluor-, 2-Chlor-3-jod-, 3-Brom-2-fluor-, 3-Brom-2-jod-, 2-Brom-3-fluor- und 2-Brom-3-jodacrylsäure, vorzugsweise 3-Chlor-2-fluor-, 3-Brom-2-fluor- und 2-Chlor-3-fluor- oder 2-Brom-3-fluoracrylsäure, insbesondere 3-Chlor-2-fluoracrylsäure.

50 Monohalogenierte Acrylsäuren wie 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodacrylsäure oder 3-Chlor-, 3-Brom- und 3-Jodacrylsäure.

Halogenierte Methacrylsäuren wie 2-Chlormethyl-, 2-Brommethyl- und 2-Jodmethylacrylsäure oder 2-Dichlormethyl-, 2-Dibrommethyl- und 2-Chlordifluormethylacrylsäure oder 3,3-Dibrom-2-methyl- und 3,3-Dichlor-2-methylacrylsäure oder 3-Chlor-2-methyl- und 3-Brom-2-methylacrylsäure, vorzugsweise 3-Brom-2-methyl-, 3,3-Dibrom-2-methyl-, 3,3-Dichlor-2-methyl- oder 2-Chlormethylacrylsäure, insbesondere 3,3-Dibrom-2-methyl- und 3,3-Dichlor-2-methylacrylsäure.

Halogenierte Cyanoacrylsäuren wie 3-Chlor-2-cyano-, 2-Chlor-3-cyano- und 3-Chlor-3-cyanoacrylsäure, vorzugsweise 3-Chlor-2-cyanoacrylsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in geteilten oder ungeteilten Zellen durchgeführt. Zur Teilung der

Zellen in Anoden- und Kathodenraum werden die üblichen im Elektrolyten stabilen Diaphragmen aus Polymeren, vorzugsweise perfluorierten Polymeren, oder anderen organischen oder anorganischen Werkstoffen, wie beispielsweise Glas oder Keramik, vorzugsweise aber Ionenaustauschermembranen, verwendet. Bevorzugte Ionenaustauschermembranen, sind Kationenaustauschermembranen aus Polymeren, vorzugsweise perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen. Die Verwendung von stabilen Anionenaustauschermembranen ist ebenfalls möglich.

Die Elektrolyse kann in allen üblichen Elektrolysezellen, wie beispielsweise in Becherglas- oder Platten- und Rahmenzellen oder Zellen mit Festbett- oder Fließbettelektroden, durchgeführt werden. Es ist sowohl die monopolare als auch die bipolare Schaltung der Elektroden anwendbar.

Es ist möglich, die Elektrolyse sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchzuführen. Besonders zweckmäßig ist eine Arbeitsweise in geteilten Elektrolysezellen mit diskontinuierlicher Ausführung der Kathodenreaktion und kontinuierlichem Betrieb der Anodenreaktion.

Die Elektrolyse kann an allen im Elektrolyten stabilen Kathoden durchgeführt werden. In Frage kommen insbesondere Materialien mit einer mittleren bis hohen Wasserstoffüberspannung wie beispielsweise Pb, Cd, Zn, Kohlenstoff, Cu, Sn, Zr und Quecksilberverbindungen wie Kupferamalgam, Bleiamalgam usw., aber auch Legierungen wie z.B. Blei-Zinn oder Zink-Cadmium. Bevorzugt ist die Verwendung von Kohlenstoffkathoden, insbesondere bei der Elektrolyse in saurem Elektrolyten, da einige der oben aufgeführten Elektrodenmaterialien, z.B. Zn, Sn, Cd und Pb, Korrosion erleiden können. Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle möglichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage, wie z.B. Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe, Kohlefilze und auch glasartiger Kohlenstoff.

Als Anodenmaterial können alle Materialien verwendet werden, an denen die an sich bekannten Anodenreaktionen ablaufen. Beispiele sind Blei, Bleidioxid auf Blei oder anderen Trägern, Platin, oder mit Edelmetalloxiden z.B. Platinoxid dotiertes Titandioxid auf Titan oder anderen Materialien für die Sauerstoffentwicklung aus verdünnter Schwefelsäure oder Kohlenstoff oder mit Edelmetalloxiden dotiertes Titandioxid auf Titan oder anderen Materialien zur Entwicklung von Chlor aus wäßrigen Alkalichlorid- oder Chlorwasserstoff-Lösungen.

Bevorzugte Anolytflüssigkeiten sind wäßrige Mineralsäuren oder Lösungen ihrer Salze, wie beispielsweise verdünnte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure, Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösungen.

Die Katholytflüssigkeiten enthalten Wasser oder Deuteriumoxid.

Bei der Elektrolyse in Gegenwart von Deuteriumoxid müssen im Elektrolyten oder im Katholyten und Anolyten sämtliche aktiven Protonen und enthaltenes Wasser, einschließlich des Kristallwassers, durch Deuteriumatome oder Deuteriumoxid ersetzt werden.

Dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle können ein oder mehrere Hilfslösungsmittel zugesetzt werden. Beispiele sind kurzkettige aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, Diöle wie Ethylenglykol, Propandiol, aber auch Polyethylenglykole und deren Ether, Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Amide wie N,N-Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Ketone wie Aceton und andere Lösungsmittel. Im Prinzip ist auch eine Zweiphasenelektrolyse unter Zusatz eines nicht wasserlöslichen organischen Lösungsmittels wie t-Butyl-methylether oder Methylenchlorid in Verbindung mit einem Phasentransferkatalysator möglich.

Der Anteil der Hilfslösungsmittel am Elektrolyten oder dem Katholyten kann 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, betragen.

Weiterhin können dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder dem Katholyten in der geteilten Zelle Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V (bezogen auf eine Stromdichte von 300 mA/cm²) und/oder enthalogenierenden Eigenschaften zugesetzt werden. Als Salze kommen hauptsächlich infrage die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Tl, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr oder Ni, vorzugsweise die löslichen Pb-, Zn-, Cd- und Cr-Salze. Die bevorzugten Anionen dieser Salze sind Cl⁻, SO₄⁻, NO₃⁻, und CH₃COO⁻.

Die Salze können der Elektrolyselösung direkt zugesetzt oder auch z.B. durch Zugabe von Oxiden, Carbonaten etc. - in einigen Fällen auch der Metalle selbst (sofern löslich) - in der Lösung erzeugt werden. Die Salzkonzentration im Elektrolyten der ungeteilten Zelle sowie im Katholyten der geteilten Zelle wird zweckmäßig auf etwa 10⁻⁵ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise auf etwa 10⁻³ bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, eingestellt.

Zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigsten pH-Wertes von 0 bis 11, vorzugsweise von 0,5 bis 9, und zur Erhöhung der Leitfähigkeit können dem Katholyten in der geteilten Zelle oder dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle anorganische oder organische Säuren zugesetzt werden, vorzugsweise Säuren wie Salz-, Bor-, Phosphor-, Schwefel- oder Tetrafluoroborsäure und/oder Ameisen-, Essig- oder Citronensäure

und/oder deren Salze.

Auch die Zugabe organischer Basen kann zur Einstellung des für die Elektrolyse günstigen pH-Wertes nötig sein und/oder den Verlauf der Elektrolyse günstig beeinflussen. Geeignet sind primäre, sekundäre oder tertiäre C₂-C₁₂-Alkyl- oder Cycloalkylamine, aromatische oder aliphatisch-aromatische Amine oder deren Salze, anorganische Basen wie Alkali- oder Erdalkalihydroxyde wie beispielsweise Li-, Na-, K-, Cs-, Mg-, Ca-, Ba-hydroxyd, quartäre Ammoniumsalze, mit Anionen, wie beispielsweise die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Acetate, Sulfate, Hydrogensulfate, Tetrafluoroborate, Phosphate oder Hydroxyde, und mit Kationen wie beispielsweise C₁-C₁₂-Tetraalkylammonium, C₁-C₁₂-Trialkylarylammonium oder C₁-C₁₂-Trialkylalkylarylammonium, aber auch anionische oder kationische Emulgatoren, in Mengen von 0,01 bis 25 Gewichtsprozenten, vorzugsweise 0,03 bis 20 Gewichtsprozenten, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten.

Bei der Elektrolyse in ungeteilter Zelle können dem Elektrolyten Verbindungen zugesetzt werden, die bei einem negativeren Potential oxidiert werden als die freigesetzten Halogenionen, um das Entstehen des freien Halogens zu vermeiden. Geeignet sind beispielsweise die Salze der Oxalsäure, der Methoxyessigsäure, der Glyoxylsäure, der Ameisensäure und/oder der Stickstoffwasserstoffsäure.

Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 1 bis 500 mA/cm², bevorzugt bei 10 bis 300 mA/cm².

Die Elektrolysetemperatur liegt im Bereich von -10 °C bis zur Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit, vorzugsweise von 10 ° bis 90 °C, insbesondere von 15 ° bis 80 °C.

Die Aufarbeitung des Elektrolyseprodukts erfolgt auf bekannte Weise, z.B. durch Extraktion oder Abdestillieren des Lösungsmittels. Die dem Katholyten zugesetzten Verbindungen können so dem Prozeß wieder zugeführt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, aus α,β -ungesättigten Carbonsäuren der Formel I oder ihren Derivaten elektrochemisch ein oder mehrere Halogenatome selektiv abzuspalten und durch Wasserstoff- oder Deuteriumatome zu ersetzen, ohne daß erhebliche Verluste durch die oben aufgeführten Konkurrenzreaktionen auftreten.

Anhand von Vergleichsbeispielen wird gezeigt, daß eine selektive Enthaloogenierung unter den in der Veröffentlichung JACS 80, 5402, 1958 beschriebenen Bedingungen nicht gelingt, die Ausbeuten gering sind und damit keine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erreicht werden kann.

Im Vergleichsbeispiel A kann in einer geteilten Zelle nur ein geringer Umsatz von 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure erreicht werden.

Im Vergleichsbeispiel B wird in ungeteilter Zelle an Quecksilber fast ausschließlich Polymeres und ein Gemisch aus einer Vielzahl unbekannter Produkte gebildet.

Im Vergleichsbeispiel C entsteht bei der Reduktion von 2,3,3-Trichloracrylsäure an einer Quecksilberkathode in geteilter Zelle keine Acrylsäure, sondern es werden zu mehr als 50 % hydrierte und unbekannte Produkte gebildet.

Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf den Umsatz des Ausgangsproduktes.

Beispiele 1 bis 11

Elektrolysebedingungen:

40	Elektrolysezelle:	Ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml
	Anode:	Platinnetz bzw. Bleiplatte (20 cm ²)
	Kathodenfläche:	38 cm ²
	Elektrodenabstand:	1,5 cm
45	Anolyt:	verdünnte wäßrige Schwefelsäure
	Kationenaustauschermembran:	Zweischichtenmembran aus einem Copolymerisat aus einem Perfluorsulfonylethoxyvinylether und Tetrafluorethylen
	Stofftransport:	durch Magnetührer
	Temperatur:	30 °C
50	Kathodische Stromdichte:	47 mA/cm ²
	Klemmenspannung:	20 V zu Beginn der Elektrolyse, dann abnehmend auf 5-7 V

Zur Aufarbeitung wurde der Katholyt mit Diethylether erschöpfend extrahiert und das Produktgemisch durch Einleiten von Ammoniak als Ammoniumsalz ausgefällt oder durch Destillation vom Lösungsmittel befreit.

55

Beispiel Nr. Kathode	1 Imprägn. Graphit	2 Imprägn. Graphit	3 Elektro- dengraph.	4 Elektro- dengraph.	5 Imprägn. Graphit	6 Imprägn. Graphit	7 Imprägn. Graphit	8 2) Imprägn. Graphit	9 Imprägn. Graphit	10 3) Imprägn. Graphit	11 Imprägn. Graphit
Ausgangselektrolyt (g)											
H ₂ O	-	200	90	75	5	100	100	250	120	200	120
D ₂ O	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	-	-	14,2	-	-	-	-	-	-	-
CH ₃ OH	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
ZnCl ₂	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-
Pb(OAc) ₂	0,6	0,6	0,6	0,6	0,2	-	-	0,6	-	0,6	0,6
CdCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-
Cr ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-
Dimethylanilin HCl	0,1	0,1	-	0,5	-	-	-	-	-	-	0,1
NaCl (konz.)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,73	-
NaOH (NaOD)	0,44	0,44	-	-	-	0,22	0,32	0,44	0,5	0,44	-
NaHCO ₃	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOAc/HOAc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,1/6
KH ₂ PO ₄ (K ₂ HPO ₄)	2,5	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ (C ₂ O ₄)	-	-	-	-	-	-	-	5,8	-	-	-

Beispiel Nr. Kathode	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Elektro- dengraph.	Elektro- dengraph.	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit	Imprägn. Graphit
CCl ₂ =CF-COOH (D)	9,15	5	2	2	2	2	2,5	5	2	5	2
pH	2,13	1,95	8,3	-1)	-1)	1,98	2,68	4,65	1,85	2,31	3,3
Stromver- brauch (Ah)	20,22	5,06	2,05	5,3	0,9	2,03	4,38	5,05	3,8	5,06	1,7
Elektrolyse- ergebnis (g)/(%)											
CCl ₂ =CF-COOH (D)	-	-	0,2	-	0,17	0,42	-	0,049	0,083	0,76	0,4
CHCl=CF-COOH (D)	1,08x)/ 15,1	0,32/8,3	0,884/ 62,8	0,84/17,4	0,61/41,9	0,61/49	0,33/17,2	2,07/ 52,7	0,679/ 45,5	1,22/ 36,7	0,9/ 77,5
CH ₂ =CF-COOH (D)	4,01x)/ 75,8	2,02/71,1	0,048/ 4,98	2,36/69	0,28/24,6	0,29/31,9	0,32/53,2	0,45/ 16,8	0,39/ 35,6	0,12/4,9	0,1/ 13,3
CH ₃ -CHF-COOH (D)	-	-	-	-	0,05/4	0,014/0,1	0,25/17,2	-	0,019/ 1,7	-	-
polymeres Produkt	-	-	-	-	-	-	-	-	0,027	0,31	-
pH	1,1	0,77	7,5	-1)	-1)	1,1	1,55	3,96	1,5	1,79	3,01

1) nicht bestimmt 2) ungeteilte Zelle 3) Anionenaustauschermembran

x) deuterierte Produkte

55 Beispiel 12

Elektrolysezelle:
Elektroden:

geteilte Platten- und Rahmen-Umlaufzelle
Elektrodengraphit EH (Sigri, Meitingen) Fläche: 200 cm²

Elektrodenabstand: 4 mm
 Kationenaustauschermembran: wie in den Beispielen 1 bis 11
 Turbulenzverstärker: Polyethylenetze
 Katholyt: 2,5 l Wasser
 11 g NaOH
 1 g $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
 114 g 3-Brommethacrylsäure
 Anolyt: konz. Salzsäure
 Klemmenspannung: 8 V zu Beginn, abnehmend auf 5,6 V
 Stromdichte: 120 mA/cm²
 Durchfluß: 800 l/h
 Temperatur: 30 - 36 °C

Nach einem Verbrauch von 40,6 Ah wurde der Katholyt erschöpfend mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers erhielt man 54 g Rohprodukt der Zusammensetzung:

11,93 g 3-Brommethacrylsäure
 34,5 g Methacrylsäure (65,8 %)
 3,5 g 3-Bromisobuttersäure (3,4 %)
 4,9 g Isobuttersäure (7,5 %)

Die Stromausbeute für die Methacrylsäure betrug 60 %.

Beispiele 13 - 15

Die Elektrolysebedingungen entsprechen denen des Beispiels 1

Ausgangselektrolyt (g)	13	14	15
H ₂ O	250	125	125
DMF	-	25	25
NaOH	-	-	0,05
KOH	3,4	-	-
KH ₂ PO ₄	-	-	0,5
HCl (konz.)	-	3	-
Pb(OAc) ₂	0,6	-	-
CCl ₂ =CCl-COOH	10	5	5
pH	3,22	0,9	3,5
Stromdichte (mA/cm ²)	90	50-25	50
Stromverbrauch (Ah)	8,03	6	6,9
Elektrolyseergebnis (g)/(%)			
CHCl=CCl-COOH (E,Z)	0,81/10	-	-
CH ₂ =CCl-COOH	3,39/55,8	2,553/83,5	0,324/8,1
CH ₂ =CHCOOH	-	0,11/5,4	1,89/62,3
CH≡C-COOH	0,122/3	-	-
CH ₃ -CHCl-COOH	-	0,056/1,8	0,11/4
CH ₃ -CH ₂ -COOH	0,044/0,7	-	0,074/3,5
pH	2,12	0,2	1,1

Beispiel 16

Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1

5	Ausgangselektrolyt (g)		
	H_2O	200	
	$Pb(CAc)_2$	0,6	
10	$NaOH$	0,44	
15	$CHBr=C(CH_3)-COOH$	4	(Verhältnis 1 : 1,34)
	$CH_2=C(CH_2Br)-COOH$		
20	Stromverbrauch (Ah)	4,86	
	Elektrolyseergebnis (g)		
25	$CHBr=C(CH_3)-COOH$	0,37	
	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	1,23	(65,6 %)
	$(CH_3)_2CHCOOH$	0,15	(10,4 %)

30

Beispiel 17

Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1

35

40

45

50

55

Ausgangselektrolyt

5	CH_3OH	150 ml
	H_2O	50 ml
	NaOH (5 %ig in H_2O)	1,2 ml
	$\text{CHBr}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	4 g
10	$\text{Pb}(\text{OAc})_2$	0,6 g
	pH	7,02
15	Stromdichte	70 mA/cm ²
	Stromverbrauch	6,55 Ah

20

Elektrolyseergebnis

(der Elektrolyt wurde mit Pentan erschöpfend extrahiert)

25

	$\text{CHBr}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	0,15 g
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	1,28 g (60,5 %)
	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	0,18 g (9,9 %)
30	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOCH}_3$	0,1 g (5,4 %)

Beispiel 18

35 Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1

40

45

50

55

Ausgangselektrolyt (g)

5	H₂O	200
	NaOH	0,44
	Pb(OAc)₂	0,6
10	CCl₂=CF-CN	2
	pH	11,93
15	Stromdichte (mA/cm²)	182
	Stromverbrauch (Ah)	2,3
20	Elektrolyseergebnis (g)	
	CHCl=CF-CN	0,094 (6,3 %)
25	CH₂=CF-CN	0,328 (32,2 %)
	CH₂Cl-CHF-CN	0,22 (14,7 %)
	CH₃-CHF-CN	0,207 (19,6 %)
30	pH	2,03

Vergleichsbeispiel A35 **Elektrolysebedingungen**

	Elektrolysezelle:	ummantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml, geteilt
	Anode:	Pt-Netz (20 cm ²)
	Kathode:	Quecksilbersee (ca. 60 cm ² Oberfläche)
40	Kationenaustauschermembran:	wie im Beispiel 1
	Elektrodenabstand:	1,5 cm
	Temperatur:	30 °C
	kathod. Stromdichte:	33 mA/cm ²
	Klemmenspannung:	50-9 V
45	Anolyt:	verd. H ₂ SO ₄
	Katholyt:	30 ml Ethanol
		70 ml Wasser
		1 g Tetramethylammoniumjodid
		2 g 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure
50	Stromverbrauch:	4,05

	CCl₂=CF-COOH	0,392 g
55	CHCl=CF-COOH	0,795 g (62,34 %)
	CH₂=CF-COOH	0,212 g (22,15 %)

Ah

Nach einem Stromverbrauch von ca. 2,5 Ah wurde nur noch Wasserstoff gebildet, die Zusammensetzung des Katholyten änderte sich nicht mehr. Nach Abdestillieren des Ethanol und Extraktion des Rückstands mit Diethylether resultierten 1,4 g Produkt der Zusammensetzung.

5

Vergleichsbeispiel B

Elektrolysebedingungen:

	Elektrolysezelle:	ummantelte Glaszelle mit einem Volumen von 350 ml, ungeteilt
10	Anode:	Platinnetz (20 cm ²)
	Kathode:	Quecksilbersee (ca. 60 cm ² Oberfläche)
	Elektrodenabstand:	1,5 cm
	Stofftransport:	durch Magnetrührer
	Temperatur:	30 °C
15	kathod. Stromdichte:	33 mA/cm ²
	Klemmenspannung:	10-6 V
	Elektrolyt:	30 g Ethanol
		70 g Wasser
		1 g Tetramethylammoniumjodid
20		2 g 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure
	Stromverbrauch:	4,05 Ah

Zur Aufarbeitung wurde das Ethanol abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers verblieben 1,5 g Produkt mit der Zusammensetzung:

25

ClHC=CF-COOH **0,297 g (18,9 %)**

H₂C=CF-COOH **0,008 g (0,7 %)**

Polymere und unbekannte Produkte: 1,195 g

30

Vergleichsbeispiel C

Elektrolysebedingungen wie im Vergleichsbeispiel A

35

Katholyt:	70 ml H ₂ O
	30 g Ethanol
	1 g Tetramethylammoniumjodid
	3 g 2,3,3-Trichloracrylsäure

40

Stromverbrauch: 2,75 Ah

Nach der Extraktion des Katholyten mit Diethylether wurden 1,9 g Produkt mit folgender Zusammensetzung erhalten:

45

CHCl=CCl-COOH **0,689 g (35,6 %)**

CH₂=CCl-COOH **0,173 g (9,1 %)**

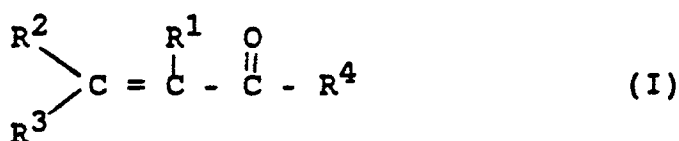
CH₃-CH₂-COOH **0,258 g (13,6 %)**

unbekannte Produkte **0,78 g (40,9 %)**

50

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zum Austausch von Halogenatomen gegen Wasserstoff- oder Deuteriumatome in einer organischen Verbindung der Formel I



5

worin

10 R^1 ein Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatom oder eine Methyl-, Deuteromethyl-, Nitril-, Halomethyl- oder Deuterohalomethylgruppe ist,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff-, Deuterium- oder Halogenatome, sind

R^4 Halogen, -OH, -OD, -OMe mit Me = Alkali-, Erdalkali-, oder NH_4^+ -Ion, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Nitril oder $-\text{NR}^5\text{R}^6$, worin R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und -H, -D, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl bedeuten, ist,

15 wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 ein Halogenatom ist, durch elektrochemische Reduktion, dadurch gekennzeichnet,

daß man die Verbindung der Formel I in einer ungeteilten Zelle oder einer geteilten Zelle in einer Elektrolyseflüssigkeit bestehend aus - jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder des Katholyten in der geteilten Zelle -

20

0 bis 100 Gew.-% Wasser oder Deuteriumoxid,

100 bis 0 Gew.-% eines Hilfslösungsmittels

0 bis 10 Gew.-% eines Salzes eines Metalls mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V (bezogen auf eine Stromdichte von 300 mA/cm²) und/oder enthalogenierenden Eigenschaften,

25 bei einer Temperatur von -10 °C bis zur Siedetemperatur der Elektrolyseflüssigkeit und einer Stromdichte von 1 bis 500 mA/cm² einer Elektrolyse unterwirft, wobei die Kathode aus Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Zinn, Zirkon oder Kohlenstoff besteht.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einem pH-Wert von 0 bis 11 im Elektrolyten in der ungeteilten Zelle oder im Katholyten in der geteilten Zelle durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,3-Dichlor-2-fluoracrylsäure, Trichloracrylsäure, Tribromacrylsäure,

35 Trijodacrylsäure,

3-Chlor-2,3-difluoracrylsäure,

3-Brom-2,3-difluoracrylsäure,

3,3-Dibrom-2-fluoracrylsäure,

3-Chlor-2-fluoracrylsäure,

40 3-Brom-2-fluoracrylsäure,

2-Chlor-3-fluoracrylsäure,

2-Brom-3-fluoracrylsäure,

3-Brom-2-methylacrylsäure,

3,3-Dibrom-2-methylacrylsäure,

45 3,3-Dichlor-2-methylacrylsäure

2-Chlor-2-methylacrylsäure oder

3-Chlor-2-cyanoacrylsäure

einer Elektrolyse unterwirft.

50 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Temperatur von 10 bis 90 °C durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei einer Stromdichte von 30 bis 300 mA/cm² durchführt.

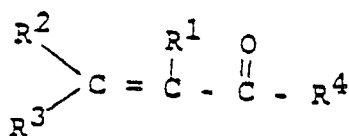
55

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in einer geteilten Zelle mit diskontinuierlicher Kathodenreaktion und kontinuierlicher Anodenreaktion durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse unter Verwendung einer Kathode aus Kohlenstoff durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein lösliches Salz von Kupfer, Silber, Gold, Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Thallium, Titan, Zirkon, Wismut, Vanadium, Tantal, Chrom, Cer, Kobalt oder Nickel in einer Konzentration von etwa 10^{-5} bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, zugegen ist.

Claims

1. A process for the replacement of halogen atoms by hydrogen or deuterium atoms in an organic compound of the formula I



(I)

25

in which

- R^1 is a hydrogen, deuterium or halogen atom or a methyl, deuteromethyl, nitrile, halogenomethyl or deuterohalogenomethyl group,
- R^2 and R^3 independently of one another are hydrogen, deuterium or halogen atoms, and
- R^4 is halogen, -OH, -OD, -OMe in which Me = an alkali metal ion, alkaline earth metal ion or NH_4^+ ion, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkoxy, nitrile or $\text{-NR}^5\text{R}^6$ in which R^5 and R^6 are identical or different and denote -H, -D, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyl or phenyl,

at least one of the radicals R^1 , R^2 or R^3 being a halogen atom, by means of electrochemical reduction, which comprises subjecting the compound of the formula I to electrolysis, in an undivided cell or a divided cell, in an electrolysis liquid composed of:

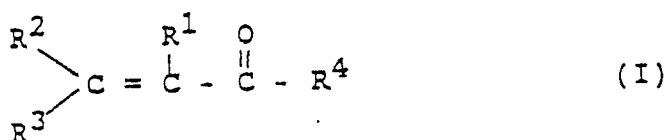
0 to 100% by weight of water or deuterium oxide,
 100 to 0% by weight of an auxiliary solvent and
 0 to 10% by weight of a salt of a metal having a hydrogen overvoltage of at least 0.25 volts relative to a current density of 300 mA/cm²) and/or having dehalogenating properties,
 relative in each case to the total amount of electrolyte in the undivided cell or of the catholyte in the divided cell, at a temperature from -10 °C up to the boiling point of the electrolysis liquid and at a current density of 1 to 500 mA/cm², the cathode being composed of lead, cadmium, zinc, copper, tin, zirconium or carbon.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis is carried out at a pH of 0 to 11 in the electrolyte in the undivided cell or in the catholyte in the divided cell.
3. The process as claimed in claim 1, wherein 3,3-dichloro-2-fluoroacrylic acid, trichloroacrylic acid, tribromoacrylic acid, triiodoacrylic acid, 3-chloro-2,3-difluoroacrylic acid, 3-bromo-2,3-difluoroacrylic acid, 3,3-dibromo-2-fluoroacrylic acid, 3-chloro-2-fluoroacrylic acid, 3-bromo-2-fluoroacrylic acid, 2-chloro-3-fluoroacrylic acid, 2-bromo-3-fluoroacrylic acid, 3-bromo-2-methylacrylic acid, 3,3-dibromo-2-methylacrylic acid, 3,3-dichloro-2-methylacrylic acid, 2-chloro-2-methylacrylic acid or 3-chloro-2-cyanoacrylic acid is subjected to electrolysis.
4. The process as claimed in claim 1 wherein the electrolysis is carried out at a temperature from 10 to 90 °C.

5. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis is carried out at a current density of 30 to 300 mA/cm².
6. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis is carried out in a divided cell with a discontinuous cathode reaction and a continuous anode reaction.
7. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis is carried out in an undivided cell.
8. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis is carried out using a cathode composed of carbon.
9. The process as claimed in claim 1, wherein a soluble salt of copper, silver, gold, zinc, cadmium, mercury, tin, lead, thallium, titanium, zirconium, bismuth, vanadium, tantalum, chromium, cerium, cobalt or nickel is present in a concentration of about 10⁻⁵ to 10% by weight, relative to the total amount of electrolyte or catholyte.

Revendications

1. Procédé d'échange par une réduction électrochimique d'atomes d'halogènes contre des atomes d'hydrogène ou de deutérium dans des composés organiques de formule I ci-dessous



dans laquelle

- R¹ représente un atome d'hydrogène, de deutérium ou d'halogène ou un groupe méthyle, deutérométhyle, nitrile, halométhyle ou deutérohalométhyle,
- R² et R³ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de deutérium ou d'halogène, et
- R⁴ représente un halogène, un groupe -OH, -OD ou -OMe, Me désignant un ion de métal alcalin ou alcalinoterreux ou l'ion NH₄⁺, ou encore un alcoxy en C₁-C₁₂, un groupe nitrile ou -NR⁵R⁶, R⁵ et R⁶ pouvant être identiques ou différents et étant chacun l'hydrogène ou le deutérium ou bien un alkyle en C₁-C₁₂ ou un phényle,
- l'un au moins des radicaux R¹, R² et R³ étant un atome d'halogène,
- procédé caractérisé en ce que l'on soumet à une électrolyse le composé de formule I dans une cellule non divisée ou divisée, dans un électrolyte liquide formé de (toutes les proportions étant rapportées à la quantité totale de l'électrolyte de la cellule non divisée ou du catholyte de la cellule divisée) :
- 0 à 100% en poids d'eau ou d'oxyde de deutérium
- 100 à 0% en poids d'un auxiliaire de dissolution et
- 0 à 10% en poids d'un sel d'un métal à surtension d'hydrogène d'au moins 0,25 V (rapportée à une densité de courant de 300 mA/cm²) et/ou ayant des propriétés de déshalogénéation,
- à une température comprise entre -10° C et la température d'ébullition du liquide d'électrolyse et à une densité de courant de 1 à 500 mA/cm², la cathode étant en plomb, cadmium, zinc, cuivre, étain, zirconium ou carbone.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse à un pH de 0 à 11, dans l'électrolyte dans la cellule non divisée ou dans le catholyte dans la cellule divisée.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet à l'électrolyse l'un des acides suivants :
- Acide
- 3,3-dichloro-2-fluoracrylique,
- trichloroacrylique,

- tribromoacrylique,
 triiodoacrylique,
 3-chloro-2,3-difluoracrylique,
 3-bromo-2,3-difluoracrylique,
 5 3,3-dibromo-2-fluoracrylique
 3-chloro-2-fluoracrylique,
 3-bromo-2-fluoracrylique,
 2-chloro-3-fluoracrylique,
 2-bromo-3-fluoracrylique,
 10 3-bromo-2-méthylacrylique,
 3,3-dibromo-2-méthylacrylique,
 3,3-dichloro-2-méthylacrylique,
 2-chloro-2-méthylacrylique,
 3-chloro-2-cyanoacrylique.
- 15 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse à une température de 10 à 90 ° C.
- 20 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse à une densité de courant de 30 à 300 mA /cm².
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse dans une cellule divisée avec réaction discontinue à la cathode et réaction continue à l'anode..
- 25 7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse dans une cellule non-divisée.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse avec une cathode en carbone.
- 30 9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue l'électrolyse en présence d'un sel soluble de cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, thallium, titane, zirconium, bismuth, vanadium, tantale, chrome, cérium, cobalt ou nickel, à une concentration d'environ 10⁻⁵ à 10% du poids total de l'électrolyte ou du catholyte.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55