



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorentwicklung

**Beitrag zur elektrochemischen
Reduktion von Formaldehyd
– Die Schlüsselreaktion eines
thermochemischen Kreisprozesses
zur Wasserstoffherzeugung –**

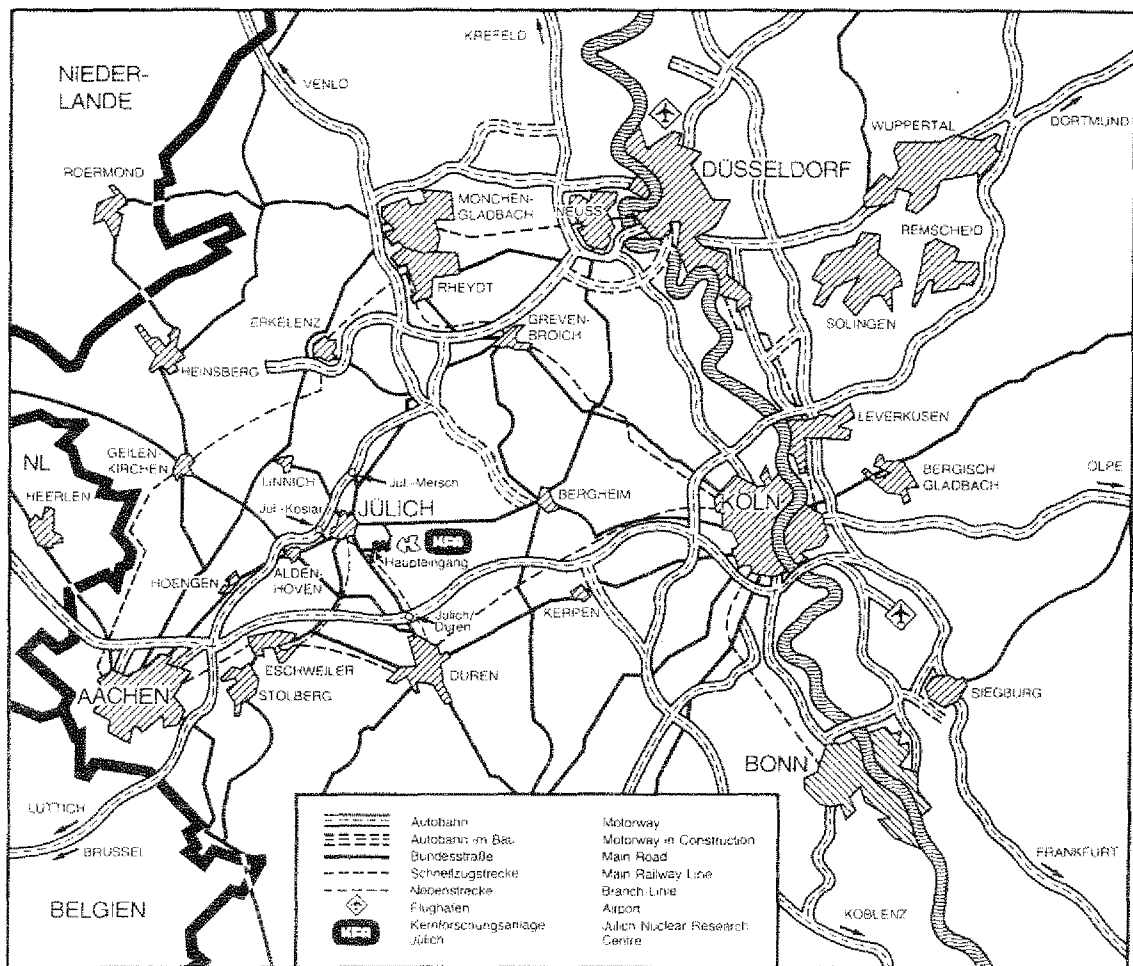
von

P. B. Kröhl

Jül - 1987

März 1985

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1987

Institut für Reaktorentwicklung Jül - 1987

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Beitrag zur elektrochemischen
Reduktion von Formaldehyd
– Die Schlüsselreaktion eines
thermochemischen Kreisprozesses
zur Wasserstoffherzeugung –**

von

P. B. Kröhl

Contribution on the Electrochemical Reduction of Formaldehyde

- The Key Reaction of a
Thermochemical Cycle
for Hydrogen Production -

by

P.B. Kröhl

ABSTRACT

The reduction of formaldehyde by electrolysis to methane is the key reaction of the hydrocarbon cycle.

In this report a systematic investigation with different electrodes was performed in aqueous and non-aqueous electrolytes. Energetic considerations of the reaction-mechanism, intermediate products and bonding energies led to a limited number of parameter combinations and showed the critical aspects.

The experiments only resulted in low current efficiency ($< 10\%$) and energy efficiency (high overvoltages). Favourable conditions are raised temperatures ($\sim 90^\circ$) and acidic, aqueous medium. Favourable electrodes are Raney-platinum, ruthenium coated platinum or palladium/silver (gas diffusion electrode) and zinc.

Beitrag zur elektrochemischen Reduktion
von Formaldehyd

- Die Schlüsselreaktion eines
thermochemischen Kreisprozesses
zur Wasserstofferzeugung -

von

P.B. Kröhl

KURZFASSUNG

Die Reduktion von Formaldehyd zu Methan durch Elektrolyse ist die Schlüsselreaktion des Kohlenwasserstoff-Kreisprozesses.

In dieser Arbeit wurde eine systematische Untersuchung mit verschiedenen Elektroden in wässrigen und nicht-wässrigen Elektrolyten durchgeführt. Die energetische Betrachtung der Reaktionsmechanismen, Zwischenprodukte und Bindungsenergien führte zu einer Eingrenzung der Parameterkombinationen und zeigte die kritischen Stellen auf.

Die Experimente ergaben nur geringe Stromausbeuten ($< 10\%$) und Energiewirkungsgrade (hohe Überspannungen). Günstige Bedingungen sind erhöhte Temperaturen ($\sim 90^\circ$) und saure, wässrige Elektrolyte. Günstige Elektroden sind Raney-Platin, ruthenisiertes Platin bzw. Palladium/Silber (Gasdiffusionselektrode) und Zink.

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	2
1. Ergebnisse	3
2. Einführung und Problemstellung	6
2.1 Wasserstoff als Energieträger	6
2.2 Verfahren zur Wasserstofferzeugung	6
2.3 Der Kohlenwasserstoff-Hybridprozeß	8
3. Übersicht über bisherige Arbeiten	10
3.1 Aliphatische Aldehyde und Ketone	10
3.1.1 Reduktion von Ketonen	11
3.1.2 Reduktion der höheren Aldehyde ($C_2 - C_4$)	12
3.2 Reduktion von Formaldehyd	14
3.3 Rückschlüsse für die eigene Arbeit	18
4. Kathodische Reduktion des Formaldehyd in wässrigen Lösungsmitteln	19
4.1. Kriterien zur Parameterauswahl	19
4.1.1 Elektrodenkombinationen	19
4.1.2 Auswahl der Elektrolytparameter	21
4.1.3 Auswahl des Elektrodenmaterials	23
4.1.4 Bezugselektrode	24
4.2 Experimenteller Teil	25
4.2.1 Versuchsdurchführung	25
4.2.2 Gasdiffusionselektrode als Kathode	25
4.2.3 Heterogener Katalysator als Kathode	29
4.2.3.1 Einfluß der Formaldehyd-Konzentration	29
4.2.3.2 Einfluß des pH-Wertes	29
4.2.3.3 Einfluß der Temperatur	34
4.2.3.4 Einfluß des Spülgases	34

4.2.3.5 Einfluß des Katalysatormaterials	37
5. Reaktionsmechanismus der Formaldehydreduktion	45
5.1 Chemisches Verhalten der Carbonylgruppe	46
5.2 Kathodische Reduktion organischer Substrate	47
5.3 Aufstellung möglicher Reaktionsfolgen	49
5.3.1 Bisherige polarographische Untersuchungen	49
5.3.2 Bildung der ersten Radikalzwischenstufe	52
5.3.3 Radikalische Folgereaktionen	53
5.3.3.1 Ionische Nachreaktionen	54
5.3.3.2 Radikalische Nachreaktion	55
5.3.3.3. Dissoziation	55
5.3.4 Ionische Folgereaktion	56
5.3.5 Dissoziation	57
5.3.6 Die Reduktion des Carbens	57
5.4 Bindungsenergien	58
5.4.1 Arten der Bindungsenergie	58
5.4.2 Einfluß auf die Reduzierbarkeit	61
5.4.2.1 Valenzstrukturenergie	61
5.4.2.2 Gesamtbindungsenergie und Reaktionsenthalpie	64
5.4.3 Energetische Beurteilung der Reduktionsmechanismen	66
5.5 Konsequenzen für die Elektrolyse	70
6. Kathodische Reduktion in organischen Lösungsmitteln	75
6.1 Festlegung der Parameter	75
6.1.1 Lösungsmittel	75
6.1.2 Leitsalz	78
6.1.3 Protonierung	79
6.1.4 Bezugselektrode	80
6.1.5 Lösungsvermögen für Formaldehyd	83
6.1.6 Elektrodenmaterial	84
6.2 Experimenteller Teil	84
6.2.1 Schwach protoniertes Lösungsmittel	84
6.2.1.1 Protonierung durch TEAP	85
6.2.1.2 Protonierung durch TEAP und Methanol	89

6.2.2 Stark protoniertes Lösungsmittel	93
6.2.2.1 Leitsalz TBAP	95
6.2.2.2 Leitsalz Natriumperchlorat	104
7. Folgerungen und Ausblick	112
7.1 Wässrige Elektrolyte	112
7.2 Gasdiffusionselektrode	112
7.3 Organische Lösungsmittel	113
7.4 Kreisprozeßvarianten	114
Literaturverzeichnis	117
Anhang	127
Gleichgewichtsaussagen mit Hilfe der Reaktionsenthalpie	127
Zusammenhang zwischen pH-Wert und H_2 -Potential	128
Strukturformeln	129
Zusammensetzung der organischen Elektrolyte	130
Voltammogramme in angesäuerten 0.1 m TBAP/Acetonitrillösungen (Sulfatfällung)	134
Versuchsaufbau	139

VORWORT

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an den Instituten für Reaktorentwicklung und für Angewandte Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich.

Herrn Professor Dr. R. Schulten danke ich für die Aufgabenstellung und die Förderung der Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Barnert danke ich für die Betreuung und sein stetes Interesse.

Herrn Professor Dr. H.W. Nürnberg danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Experimente in seinem Institut.

Den Herren Dr. B.D. Struck, Dr. H. Neumeister und Dr. C.B. Frischkorn danke ich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeitern, die mir im Laufe der Arbeit geholfen haben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. H. Neumeister, der mir durch zahlreiche Vorschläge und praktische Hinweise Unterstützung gegeben hat und Herrn Dipl.-Ing. B. Biallas, mit dessen Gasdiffusions-elektrolysezelle ich am Lehrstuhl für Reaktortechnik der RWTH Aachen Versuche durchführen konnte.

1. ERGEBNISSE

In dieser Arbeit wurde die elektrochemische Reduktion von Formaldehyd zu Methan untersucht. Diese Elektrolyse ist die Schlüsselreaktion des Kohlenwasserstoff-Kreisprozesses, welcher ein vielversprechender thermochemischer Hybridprozess zur Wasserstofferzeugung durch Wasserspaltung ist.

Ausgehend von den aus der Literatur bekannten Parametereinflüssen wurde eine systematische Untersuchung mit einer Vielzahl von Elektroden in wässrigen und nichtwässrigen Elektrolyten durchgeführt.

Die Aufstellung und Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen ergab weitere günstige Parameterkombinationen.

Die energetische Betrachtung der Reaktionsmechanismen und Zwischenprodukte sowie der Bindungsenergien führte zu einer Eingrenzung und zeigte die kritischen Stellen auf.

Die Versuche ergaben, daß sich Formaldehyd insgesamt nur schlecht zu Methan reduzieren läßt. Die Umsetzung erfolgte mit nur relativ geringen Methanansbeuten ($< 10\%$) und niedrigem energetischen Wirkungsgrad (Nebenprodukte, Überspannung bis -600 mV gegen Wasserstoff-Entwicklung). Die wichtigsten Ergebnisse sind wie folgt:

Elektrodenmaterial:

Die wegen ihrer Potentiallage gegenüber der Wasserstoffentwicklung energetisch günstigsten Elektroden waren die mit Ruthenium aktivierte Gasdiffusionselektrode ($+ 100\text{ mV}$, $1\text{--}2\%$ Methan-Ausbeute) und die Raney-Platin-Elektrode ($+ 50\text{ mV}$, $3,2\%$ Methan-Ausbeute). Die besten Ausbeuten wurden mit Zink (8% Methan bei $- 612\text{ mV}$), Raney-Platin und ruthenisiertem Platin (3% Methan bei $- 60\text{ mV}$) erzielt.

Elektrolyt:

Konzentrierte Säuren sind, wegen ihres Siedepunktes für höhere Elektrolysetemperaturen, die die Kinetik beschleunigen, geeignet.

Basische Elektrolyte können bei erhöhten Temperaturen nicht verwendet werden, da die dann beschleunigt ablaufende CANNIZZARO-Reaktion das Formaldehyd zu Ameisensäure und Methanol disproportioniert.

Organische Elektrolyte wie Acetonitril oder Methanol führen zu einer ungünstigen Potentiallage. Eine Umsetzung des Formaldehyd zu Methan findet nicht statt, dafür erfolgt eine Zersetzung zu organischen Nebenprodukten.

Homogenkatalysatoren wie Kronenäther (Kryptofix®) und quartäre Alkylammoniumsalze konnten die Umsetzung in organischen Lösungsmitteln nicht verbessern.

Die Hauptproblemzonen sind auf technischer Seite die Desaktivierung des Formaldehyds durch Bildung inerter Verbindungen mit dem Lösungsmittel (Hydrat und Acetal in Wasser bzw. Alkohol) und Polymerisierung (insbesondere in organischen Lösungsmitteln).

Desweiteren müssen Nebenreaktionen unterdrückt werden, insbesondere die gegenüber der Umsetzung zu Methan thermodynamisch begünstigte Methanolbildung.

Wie die thermodynamische Beurteilung der Reaktionsmechanismen zeigte, liegt die Schwierigkeit in der Aufbringung einer genügend hohen Aktivierungsenergie, um vom Zwischenprodukt $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (Methanolradikal) zur Methanvorstufe Carben ($:\text{CH}_2$) zu gelangen.

Bei der Suche nach Kreisprozeßvarianten ergab sich Jod als thermodynamisch günstiger Reaktionspartner. Seine Reaktivität und die verschiedenen Wertigkeitsstufen lassen es für Kreisprozeßreaktionen ge-

eignet erscheinen. Als Nachteil ergibt sich jedoch eine höhere Zahl von Reaktionen.

Handversuche zur Methyljodidreduktion lassen erkennen, daß diese Elektrolyse die kritische Schlüsselreaktion des entsprechenden Prozesses ist.

2. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Seit Anfang der siebziger Jahre, als die Begrenztheit der fossilen Brennstoffvorräte sehr deutlich zu Tage trat, wird verstärkt die Einführung neuer Energieträger diskutiert.

2.1 WASSERSTOFF ALS ENERGIETRÄGER

Dem Wasserstoff kommt dabei wegen seiner Vorteile gegenüber anderen Endenergieträgern (z.B. Elektrizität, Erdgas, Fernwärme) eine besondere Bedeutung zu:

- er liegt in quasi unbegrenzter Menge in Form von Wasser vor
- er verbrennt schadstofffrei zu Wasser (die NO_x -Bildung kann durch entsprechende Temperaturführung verhindert werden)
- er läßt sich speichern, so daß die Problematik der Spitzenbedarfsdeckung einfacher zu lösen ist
- er läßt sich verlustarm über große Entfernungen transportieren, die Herstellung kann deshalb auch verbraucherfern erfolgen.

2.2 VERFAHREN ZUR WASSERSTOFFERZEUGUNG

Die Wasserstofferzeugung dient gegenwärtig im wesentlichen zur Deckung des Rohstoffbedarfs der Industrie, der Anteil am Energiemarkt ist gering.

Die Produktion erfolgt durch chemische oder elektrochemische Reduktion von Wasser. Die chemischen Verfahren (z.B. Wassergasverfahren, Steamreforming, CO-Konvertierung) erfordern geeignete Reduktionsmittel (wie Fe, C, CH_4) und sind wegen ihrer Wirtschaftlichkeit derzeit gängig. Langfristig sind sie zur Erzeugung von Wasserstoff als zukünftigem Energieträger wegen ihres Verbrauchs an fossilen Brennstoffen wenig geeignet.

Die herkömmlichen Elektrolyseverfahren sind wegen der schlechten Ausnutzung ($\sim 70\%$) der teuren Elektrizität auch nicht in der Lage, Wasserstoff zu einem konkurrenzfähigen Energiepreis zu erzeugen. Mit fortgeschrittenen Verfahren (Hochtemperatur-Elektrolyse, alkalische Wasserelektrolyse), die z.T. kurz vor der Markteinführung stehen, lassen sich jedoch Wirkungsgrade von fast 100% erzielen. Damit wird die Primärenergie je nach Kraftwerkstyp (Leichtwasserreaktor bzw. Steinkohlekraftwerk) zu ca. 30 bis 40% ausgenutzt. Die obere Grenze ist durch den Dampfturbinenprozeß der Stromerzeugung bedingt, da aus Werkstoffgründen die optimale Arbeitstemperatur etwa 800°K beträgt.

Es wurden daher schon frühzeitig Überlegungen angestellt, die Wasserspaltung ohne den verlustreichen Umweg über die Stromerzeugung auf rein thermischem Weg durchzuführen.

Bei technisch beherrschbaren Temperaturen von 1000°C werden jedoch nur $0,5\%$ gespalten, nennenswerte Umsätze ergeben sich erst bei Temperaturen von über 2000°C .

Diese hohen Temperaturen können jedoch umgangen werden, wenn die zur Spaltung benötigte Energie nicht in einem, sondern in mehreren Schritten bei entsprechend niedrigeren Temperaturen übertragen wird. Dies hat zur Entwicklung von thermochemischen Kreisprozessen geführt, bei denen die für die Energieeinkopplung nötigen zusätzlichen Reaktionen derart gewählt sind, daß die Reaktionspartner regeneriert und im Kreis geführt werden können. Einem solchen Kreisprozeß werden das zu spaltende Wasser und Ener-

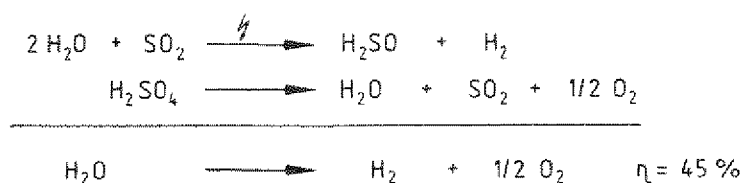
gie zugeführt, als einzige Produkte verlassen ihn Wasserstoff und Sauerstoff sowie Abwärme.

Bei Temperaturen von 1200 K, wie sie z.B. von einem HTR zur Verfügung gestellt werden können, ergibt sich ein theoretischer Wirkungsgrad von max. 77 % /KNO 2/. Dieser ideale Carnot Wirkungsgrad kann in technischen Prozessen wegen der auftretenden Irreversibilitäten (z.B. Wärmeübergang und Stofftrennung) nicht erreicht werden. Die Wirkungsgrade einiger erfolgversprechender Kreisprozesse liegen mit 40 bis 50 % (bezogen auf den oberen Heizwert von Wasserstoff) günstiger als die der Stromerzeugung.

2.3 DER KOHLENWASSERSTOFF-HYBRIDPROZEß

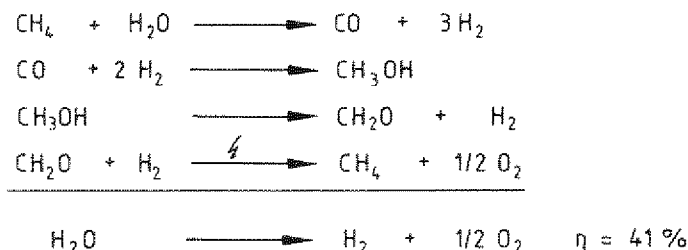
Neben den rein thermochemischen Prozessen werden auch Hybridverfahren diskutiert, bei denen ein (möglichst geringer) Teil der Spaltungsenergie in Form von Exergie einer elektrochemischen Reaktion zugeführt wird. Dadurch kann man mit weniger Teilschritten auskommen, was den Wirkungsgrad verbessert und vermeidet die i.a. problematischen (langsame Reaktionsgeschwindigkeit) exothermen Niedertemperaturreaktionen.

Von diesen Verfahren sind einige zumindest in Teilschritten in der Pilotanlagenerprobung. So der Schwefelsäure-Hybridprozeß der Firma Westinghouse /FA/:



Dieser Prozeß besticht durch die einfache Chemie, wirft aber erhebliche Probleme bei der Findung geeigneter korrosionsfester Werkstoffe für den Hochtemperaturschritt (Schwefelsäurespaltung) auf.

Ohne korrosive Kreislaufmittel arbeitet der von BARNERT et al /P1/ vorgeschlagene Kohlenwasserstoff-Hybrid-Prozeß:



Bis auf die den Kreis schließende Elektrolyse sind alle Reaktionen großtechnisch bekannt. In der KFA Jülich sind Pilotanlagen in Betrieb bzw. geplant, mit denen die Einkopplung von HTR-Prozeßwärme untersucht wird (EVA).

Dieser Hybrid-Prozeß ist daher sehr vielversprechend, zumal trotz der höheren Anzahl von Reaktionen der Wirkungsgrad nur geringfügig niedriger als beim Schwefelsäureprozeß ist.

In dieser Arbeit wird die bislang kaum erforschte Schlüsselreaktion des Prozesses, die elektrochemische Reduktion des Formaldehyd zu Methan untersucht, um Daten für die Auslegung und Anpassung der Anlagen zu erhalten.

Das Ziel der Arbeit ist es daher, geeignete Elektrodenmaterialien zu finden und die Elektrolyseparameter (Lösungsmittel, pH-Wert, Konzentration, Temperatur...) bezüglich der Methan-Ausbeute zu optimieren.

3. ÜBERSICHT ÜBER BISHERIGE ARBEITEN

Die elektrochemische Reduktion von Carbonylverbindungen (Aldehyde und Ketone) ist schon früh untersucht worden. Es wurden auch Patente auf Verfahren erteilt, die elektrochemische Produkte aus Aldehyden gewinnen können /P3,P4,P5/.

Als Produkte können bei der Reduktion prinzipiell entstehen:

- Alkohole
- Glykole (zweiwertige Alkohole, Dimere)
- Kohlenwasserstoffe

Überwiegend werden in der Literatur Alkohole und Glykole als Produkte der Reduktion genannt, wobei eine Beeinflussung durch die Elektrolyseparameter und das Kathodenmaterial möglich ist. Auch ist eine Abhängigkeit von der Größe des Alkylrests der Carbonylverbindung vorhanden.

3.1 ALIPHATISCHE ALDEHYDE UND KETONE

Nach polarographischen Untersuchungen an der Quecksilbertropfelektrode von WINKEL und PROSKE /WIN/ über den Einfluß funktioneller Gruppen erschweren Methylgruppen die Reduktion der Carbonylgruppen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von EPIMAKHOV und CHUPROVA /EKV 2/, nach denen die aliphatischen Aldehyde (Acet-, Propion-, Butyraldehyd) polarographisch inaktiv sind.

Durch Verwendung anderer Elektroden und Veränderung der Elektrolyseparameter ist jedoch eine Reduktion dieser höheren

Carbonylverbindungen sogar zu entsprechenden Kohlenwasserstoffen möglich. Dies gilt insbesondere für Ketone.

Diese Carbonylverbindungen wurden recherchiert, um Hinweise auf Reaktionsbedingungen zu erhalten, die sich gegebenenfalls auch für die Formaldehyd-Elektrolyse verwenden lassen können.

3.1.1 REDUKTION VON KETONEN

Kathodenmaterial:

Generell gilt, daß zur Reduktion einer C=O-Gruppe zu Kohlenwasserstoff hohe Potentiale erforderlich sind /TOM 2/. Um die in den fast ausschließlich verwendeten wässrigen Lösungsmitteln früh einsetzende Wasserstoff-Entwicklung zu vermeiden, sind daher Materialien mit hoher Wasserstoff-Überspannung erforderlich. Nach SEKINE et al /SEK/ ist auch das Standardpotential wichtig: je negativer es ist, desto eher setzt Kohlenwasserstoff-Bildung ein. Solche Materialien sind im wesentlichen Quecksilber, Amalgame, Cadmium, Blei, Zink und Graphit (vgl. Tab. 4.3 und 4.5, Kapitel 4). So wird Aceton zu Propan an Cadmium, Zink und Zinkamalgame mit hohen Stromausbeuten (70 - 94 %) reduziert /MÜ 3, SEK, TAF 1/ und 2-Pentanon zu Pentan an Cadmium und Quecksilber zu 100 % bzw. 25 % /SWN1/. Eine Abnahme der Ausbeute geht mit abnehmender Wasserstoff-Überspannung einher /SWN 1, SWN 3, TAF 1/. Dieses Bild ist jedoch nicht einheitlich, so sind neben dem erreichbaren Potential auch katalytische Effekte von Bedeutung /MÜ 3/. Insbesondere spielt bei Blei und Quecksilber die Bildung organometallischer Zwischenprodukte eine Rolle, welche von SEKINE et al /SEK/ isoliert werden konnten.

Konkurrenzprodukte sind neben Wasserstoff die entsprechenden Alkohole und Glykole /SEK, CS, TAF 1/. An Elektroden mit niedriger Wasser-

stoff-Überspannung (Platin, Nickel, Zinn, Kupfer) wird nur Wasserstoff entwickelt /SEK, MÜ 3/.

Elektrolyt:

Kohlenwasserstoffbildung findet im sauren Milieu statt /MÜ 3, SEK, AL, TOM 2/. Nach SWANN und FELDMAN /SWN 2/ sind 30 wt% Schwefelsäure für Cadmium optimal, während sich im basischen überwiegend Alkohole und Glykole bilden /SMI, HAB/. Ein Zusatz von Essigsäure wirkt sich nicht aus /SWN 3/, wohingegen quartäre Ammoniumsalze (Tetraäthylammoniumfluorid) das Reduktionspotential bis zu 120 mV positiv verschieben können /TBG/.

Temperatur und Stromdichte haben geringen Einfluß, optimale Werte für Cadmium sind 60°C und 50 - 150 mA/cm² /SWN 2, SWN 4/.

Das Reduktionspotential liegt für Aceton je nach Metall zwischen - 0,5 und -1,25 V /SCE/. Bei Zugabe des Ketons verschieben sich die Potentiale gegenüber der "leeren" Lösung um 50 - 100 mV in positive Richtung bei Quecksilber, Zink, Zinn, Kupfer und Nickel und um bis zu 0.5 V in negative Richtung bei Blei und Cadmium /AL//SEK/. Nach längerer Elektrolyse (0,5 - 1 h) tritt eine zunehmende Verschlechterung der Ausbeute an Kohlenwasserstoff ein /TAF 1/.

3.1.2 REDUKTION DER HÖHEREN ALDEHYDE (C₂ - C₄)

Obwohl sich bei den Aldehyden nur noch ein Alkylrest als Substituent an der Carbonylgruppe befindet und die Reduktion nach WINKEL und PROSKE /WIN/ also eigentlich leichter vonstatten gehen sollte, finden sich in der Literatur kaum Hinweise über Kohlenwasserstoff als elektrochemisches Reduktionsprodukt.

Unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Ketonreduktion erhält man aus den Aldehyden nur Alkohole und mit zunehmender Länge des Alkylrests die entsprechenden Dimere (Glykole) als Reduktionsprodukt /P3,P4,P5, KHO/. Die Ursache dieser Abhängigkeit liegt in der Behinderung der Dimerisierung durch die mit abnehmender Kettenlänge zunehmende Hydratbildung /KHO/. Diese Abhängigkeit fand sich allerdings nur an Zinn-Kathoden und im basischen Milieu (pH 9). Dies läßt auf einen Reaktionsmechanismus über organometallische Zwischenprodukte schließen, die ebenfalls nachgewiesen werden konnten /KHO/.

An Blei-Kathoden in zweinormaler Schwefelsäure fanden HIBBERT und READ /HIB/ lediglich eine Abnahme der Alkoholausbeute in der Reihe Acet- (94 %), Propion- (85 %) und Butyraldehyd (26 %). Eine Dimerisierung zu den entsprechenden Glykolen fand nicht statt. Dies unterstützt die Theorie von WINKEL und PROSKE /WIN/ über den Einfluß der Methylgruppen auf die Reduzierbarkeit.

Kathodenmaterial:

Mit sinkender Wasserstoff-Überspannung sinkt die Ausbeute an Alkohol zugunsten der Wasserstoff-Entwicklung (Blei, Cadmium, Zink, Graphit: von 97 % auf 50 % in neutraler Lösung /KHO/).

Im sauren Milieu (pH 2-5) konnten TOMILOV et. al. /TOM/ jedoch an Graphit ca. 70 % Glykol produzieren. Nach TOMILOV et.al. /TOM 2/ sind auch Zink und Amalgame für die Dimerisierung geeignet, während für die Reduktion zu Alkoholen im sauren Milieu Quecksilber und Blei, im basischen Kupfer und Silber besser geeignet sind.

Im Gegensatz zu den bislang vertretenen Anschauungen und Ergebnissen, nach denen hohe Überspannungen und Stromdichten für die Reduktion zu Kohlenwasserstoffen erforderlich sind (u.a. /TOM 2, AL/), konnte HORANYI /HOR/ an platinisiertem Platin bei niedrigen Stromdichten Äthan und Propan aus den entsprechenden Aldehyden erzeugen. Konkurrenzprodukte der Reduktion waren die Alkohole. Unter optimalen Bedingungen (u.a. frisch

präparierte Elektroden und Lösungen) konnte die Ausbeute auf 100 % Propan gesteigert werden, allerdings bei rasch fallendem Umsatz (vermutlich Inhibition der Elektroden). Das dazu nötige Potential war etwa 60 mV positiver als das für die Wasserstoff-Entwicklung /HOR 2/.

Elektrolyt:

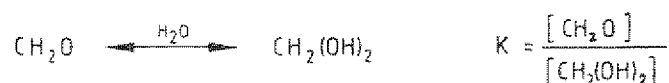
Stark saure Katholyte fördern die Kohlenwasserstoff-Bildung, im sauren bis neutralen Bereich herrscht die Alkoholbildung vor /TOM 2/, während basische Elektrolyte günstige Bedingungen für die Dimerisierung schaffen /TOM 2, KHO/. Hohe Aldehydkonzentrationen erhöhen die Ausbeute an dimeren Produkten /KHO/.

Niedrige Temperaturen ($5-20^{\circ}\text{C}$) fördern die Kohlenwasserstoff-Bildung und die Dimerisierung /KHO, TOM 2/. Da sich Stromdichte und Potential bzw. Überspannung gegenseitig beeinflussen, ergibt sich in der Literatur bezüglich der Stromdichte ein ähnlich uneinheitliches Bild wie bei den Kathodenmaterialien. So fördern sowohl sehr hohe als auch sehr niedrige ($> 100 \text{ mA/cm}^2$; $< 1 \text{ mA/cm}^2$) Stromdichten die Kohlenwasserstoff-Bildung /HOR, TOM 2, KHO/, bei moderaten ($60-100 \text{ mA/cm}^2$) herrscht Alkoholbildung vor und bei niedrigen Stromdichten ($< 60 \text{ mA/cm}^2$) setzt Dimerisierung ein /TOM 2/.

3.2 REDUKTION VON FORMALDEHYD

Das Verhalten dieser einfachsten Carbonylverbindung wird wesentlich beeinflusst durch die in wässrigen Lösungen zu fast 100 % erfolgende Hydratisierung und die starke Polymerisationsneigung.

Die Gleichgewichtskonstante der Hydratisierung



beträgt zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $8,33 \cdot 10^{-4}$ /BT6, VAL, LEZ, LOS 2, SHO/, wobei der Wert von LOS et al /LOS 2/ als sehr präzise angesehen wird: $K^{20^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-4}$. Die Temperaturabhängigkeit wurde von BIEBER und TRÜMLER /BT6/ bestimmt, der Wert für 90°C beträgt $140 \cdot 10^{-4}$.

Die Polymerisation hängt stark vom Formaldehydgehalt der Lösung ab:

bei 3 wt% Formaldehyd	4,3 % Oligomere
bei 30 wt% Formaldehyd	62,6 % Oligomere ($n \leq 10$) /LEZ/.

Da sowohl Hydrat als auch Polymer elektrochemisch inert sind, wird die Reduktion des Formaldehyds überwiegend durch die Kinetik der Dehydratation und Depolymerisation bestimmt.

Das Hauptprodukt der Reduktion ist Methanol /BT 1, WIN/, in einigen Fällen wurde Dimerisation /TOM, AL, CLA/ und Kohlenwasserstoff-Bildung /SHI/ beobachtet.

Kathodenmaterial:

Nach ALLEN /AL/ fördern Metalle mit niedriger Wasserstoff-Überspannung die Alkoholbildung, während hohe Überspannung die Dimerisierung zu Glykol unterstützt. So ergeben Platin, Kupfer und Silber im basischen Elektrolyt zu fast 100 % Methanol /AL, IW/, Graphit im leicht sauren (pH 2-5) zu 25 % Glykol /TOM/.

Dies steht im Widerspruch zu anderen Autoren. SHIMA /SHI/ konnte bei der Parameteroptimierung zur Methanolproduktion keine Abhängigkeit von der Wasserstoff-Überspannung finden.

BOUDIN et.al. /BOU/ reduzierten Formaldehyd an Platin-Iridium zu 23,5 % zu Methanol, an Blei ergaben sich immer noch 12,5 %. Auch KNUDSEN /KNU/ fand Methanol bei der Elektrolyse mit Blei-Kathoden.

Bei der Verwendung von Kupfer-Amalgam bzw. Quecksilber, das wie Blei eine sehr hohe Überspannung für Wasserstoff besitzt, wurde keine bzw. so gut wie keine Dimerisation festgestellt /CLA, PUS/.

An Quecksilber betrug die Methanolausbeute 90 % /RUS/, an Zink und Cadmium unter optimierten Bedingungen 84 bzw. 54 % /SHI/. An Cadmium-beschichteten Kupferkathoden wurde im sauren Milieu (17 wt% Schwefelsäure) außerdem zu 2,8 % Methan gewonnen (Materialausbeute, dagegen Stromausbeute 5 %) /SHI/.

Eine von vielen Autoren zitierte Quelle (Müller, Dissertation Dresden 1921) konnte nicht beschafft werden. In ihr finden sich Hinweise auf Methanbildung mit "ausreichendem Umsatz" an Cadmiumkathoden (u.a. /TOM 2, AL/).

Nach ALLEN /Al/ zeigt sich an Kupfer und Silber im sauren Milieu neben der Methanolbildung auch eine Tendenz zur Methanerzeugung. Ebenfalls eine Elektrode mit sehr niedriger Überspannung (Raney-Platin) verwendete RÖTHEL /RÖT/. Bei seinen präparativen Elektrolysen bei Potentialen nahe der Wasserstoff-Entwicklung (-44 bis -144 mV vs DHE) erhielt er Methan und Methanol als Hauptprodukte. Mit fallendem Potential nahm die Methanausbeute von 98 % auf 36 % zugunsten der Methanolbildung ab.

Aus der heterogenen Katalyse (ohne äußeren Stromfluß) sind Hydrierkatalysatoren bekannt, die Formaldehyd zersetzen. Zersetzungsprodukte sind hauptsächlich CO_2 , CO , H_2 und Ameisensäure. Dies gilt für Raney-Nickel mit Platin-Zusatz /DEL/ so wie Ruthenium, Palladium, Iridium, Platin, Platinoxid /MÜ 2/. An Aktivkohle und Chromat (Cr_2O_3) fanden TROPSCHE und ROELEN /TRO/ jedoch 8-9 % Methan neben hochmolekularen organischen Produkten. Osmium und Rhodium geben 4,5 bzw 2,7 % Methan /MÜ 2/, und an Raney-Nickel ohne Platin-Zusatz entstehen bei 90 bar ca. 75 % Methan (der Kontakt befand sich in Methanol, welches zu Formaldehyd und Kohlenmonoxid zersetzt wird, die weiter zu Methan hydriert werden). Bei 1 bar entsteht kein Methan.

Elektrolyt:

Die Dehydratation zu elektrochemisch aktivem Formaldehyd ist der Reaktion vorgelagert und bestimmt die Kinetik /VAL, BRD, BRD 3, VES, TUR, BT 1-4 u.a./.

Sie ist Säure-Base katalysiert und die deswegen zu erwartende pH-Abhängigkeit wurde polarographisch vielfach bestätigt /LOS 1, EKV 2, EKV 3, BAR, u.a./. Die Geschwindigkeit der Dehydratation durchläuft ein Minimum zwischen pH 4 und 8 und steigt im basischen schneller an als im sauren Milieu /BT 1/.

Im sauren Milieu ist die Materialabhängigkeit stärker als der pH-Einfluß /MAN/.

Die Abhängigkeit der Produktart vom pH-Wert /TOM 2, siehe "höhere Aldehyde"/ trifft hier nicht zu. Lediglich die Kohlenwasserstoff-Bildung scheint nur im Säuren bevorzugt zu sein /SHI, RÖT/. Die Alkoholbildung findet vom sauren bis zum basischen Milieu statt, Dimerisierung wurde im leicht Säuren beobachtet /TOM/.

Die Abhängigkeit von der Stromdichte ist gering, 30-35 mA/cm² ergeben die höchste Ausbeute an Methanol /Shi/, nach KNUDSEN /KNU/ sind hohe Stromdichten günstig (300-400 mA/cm²). Höhere Temperaturen erhöhen allgemein die Stromausbeute wobei die Wasserstoff-Entwicklung zurückgeht.

Der energetische Wirkungsgrad ist trotz hoher Stromausbeuten schlecht, die Überspannung beträgt z.T. bis zu 1.2 V /RUS/ mehr, als thermodynamisch erforderlich wäre.

3.3 RÜCKSCHLÜSSE FÜR DIE EIGENE ARBEIT

Die Carbonylgruppe in Ketonen läßt sich relativ leicht zum Kohlenwasserstoff reduzieren. Am besten gelingt dies mit Kathoden von hoher Wasserstoffüberspannung wie Cadmium, Zink, Blei, Graphit, Glaskohle.

Bei den höheren Aldehyden sind dagegen Materialien mit niedriger Überspannung (Platin, Silber, Kupfer) und katalytischen Effekten besser geeignet.

Formaldehyd läßt sich sowohl von Metallen mit hoher als auch mit niedriger Überspannung zu Methan reduzieren, so daß beide Materialgruppen untersucht werden müssen.

Die Formaldehyd-Reduktion wird durch Hydratbildung gehemmt. Eine günstige Beeinflussung der Dehydratation kann erfolgen über

- Veränderung des Gleichgewichts (durch Temperaturerhöhung und Verringerung der H_2O -Konzentration mittels wasserbindender bzw. verdrängender Salze und wasserarmer Lösungsmittel)
- Verbesserung der Kinetik (Temperaturerhöhung, optimaler pH-Wert).

Die Dehydratation verläuft am stärksten im basischen Milieu (pH 13), dies steht im Gegensatz zu den Literaturhinweisen, nach denen bei allen hier betrachteten Carbonylverbindungen die Reduktion zu Kohlenwasserstoffen im Sauren abläuft. Eine Untersuchung der pH-Abhängigkeit ist also erforderlich.

Eine Untersuchung des Temperatureinflusses sollte mit einbezogen werden, da auch hier die Literaturaussagen divergieren.

Diese Untersuchungen sind erforderlich, um Parameter zu finden, die den schlechten Energiewirkungsgrad (die erforderliche Reduktionsspannung ist viel größer als die theoretisch nötige) verbessern.

4. KATHODISCHE REDUKTION DES FORMALDEHYD IN WÄSSRIGEN LÖSUNGSMITTELN

4.1. KRITERIEN ZUR PARAMETERAUSWAHL

4.1.1 ELEKTRODENKOMBINATIONEN

Die Bruttoreaktion läßt sich formal durch 3 verschiedene Elektrodenkombinationen verwirklichen (vgl. Tab. 4.1), wobei jeweils Kathoden- und Anodenraum voneinander getrennt sind (Membran, Diaphragma) und nur dem wässrigen Katholyten Formaldehyd zugesetzt wird. Die Membran muß protonen- und wasserdurchlässig sein.

Die Reaktionsprodukte an der Kathode sind im Idealfall Methan und Wasser. Das zur Anode übergetretene Wasser wird dort (ggf. mit Wasserstoff) zu Protonen und Sauerstoff umgesetzt /BA/.

Die Kombinationen A-C unterscheiden sich durch die pro Formelumsatz von den *Elektroden* übertragene Elektronenzahl z , wodurch sich gemäß $\Delta E = -\Delta G/(z \cdot F)$ unterschiedliche Zellspannungen ergeben.

Zur Reduktion von Formaldehyd zu Methan benötigt man 4 Elektronen, wobei im Fall A) die fehlenden 2 Elektronen vom Wasserstoff geliefert werden und im Fall C) die zusätzlichen 2 Elektronen zur Reduktion des Sauerstoffs benötigt werden.

Experimentell wurde die Reaktion mit Kombinationen gemäß A und B untersucht. Der Reduktionsmechanismus von Formaldehyd im Fall C) dürfte der gleiche sein wie in den beiden ersten Fällen, es kommt lediglich eine pa-

parallel laufende Reduktion des Sauerstoffs zu Wasser hinzu (gemäß $1/2 \text{ O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOH}$) und wurde daher nicht betrachtet.

Tab. 4.1: Teilreaktionen bei verschiedenen Elektrodenkombinationen

KATHODE	ANODE	ELEKTROKEN- ANZAHL z	STANDARDPOTENTIAL	
			KATHODE [mV]	ZELLE [mV]
A) GASDIFFUSIONSELEKTRODE, BRENNSTOFF H_2 $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	HETEROGENER KATALYSATOR $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 1/2 \text{ O}_2$	2	829	400
B) HETEROGENER KATALYSATOR $\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	GASDIFFUSIONSELEKTRODE, BRENNSTOFF H_2 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + 1/2 \text{ O}_2$	4	414	200
C) GASDIFFUSIONSELEKTRODE, BRENNSTOFF O_2 $\text{CH}_2\text{O} + 1/2 \text{ O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	GASDIFFUSIONSELEKTRODE, BRENNSTOFF H_2 $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{O}_2$	6	686	133
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \quad \Delta G_R = - 77,1 \text{ kJ/mol}$				

4.1.2 AUSWAHL DER ELEKTROLYTPARAMETER

Lösungsmittleinfluß

In wässrigen Lösungen liegt Formaldehyd als teilweise polymerisiertes Hydrat vor. Dieses sogenannte Methylenglykol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) und seine Oligomere lassen sich elektrochemisch nicht reduzieren. Im Gleichgewicht sind bei 0°C nur 0,01% unhydratisiert und damit aktiv, bei 64°C ca. 0,3% /WAL, S. 62/ (vgl. auch Kap. 3.2).

Die Kinetik der Depolymerisation und Dehydratation ist im pH-Bereich von 4-8 am langsamsten. Das bedeutet, daß frisch hergestellte Lösung (durch Einleiten von Formaldehyd-Gas) relativ viel monomeres Formaldehyd aufweisen sollte, da sich das Polymerisationsgleichgewicht nicht sofort einstellt.

Die Dehydratation verläuft schnell im stark sauren ($\text{pH} < 1$) und im stark basischen Milieu ($\text{pH} > 13$). Bei hohen elektrochemischen Umsätzen kommt es zu einer starken Abreicherung von unhydratisiertem Formaldehyd, die durch die schnelle Dehydratationskinetik wieder ausgeglichen werden kann (eine starke Abreicherung führt zur Polarisierung durch Überspannungen und damit zur Wirkungsgradverschlechterung der Zelle).

Dem Vorteil der schnellen Dehydratation steht der Nachteil des ebenfalls schnell eingestellten, ungünstigen Gleichgewichts gegenüber.

Ebenfalls gegenläufig ist der Einfluß der Formaldehyd-Konzentration. Mit steigender Konzentration nehmen sowohl der Anteil an unhydratisiertem Formaldehyd als auch die Polymerisationsneigung zu.

In aprotischen Lösungsmitteln (wie z.B. Äthyläther, Chloroform, Toluol, Hexan) liegt Formaldehyd als unhydratisiertes Monomer vor, allerdings findet selbst bei -80°C allmähliche Polymerisation statt /WAL, S. 52/.

Temperatureinfluß

Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht zu höheren Konzentrationen an unhydratisiertem Formaldehyd und steigern die Depolymerisations- und Dehydratationskinetik. Außerdem fällt das Standardpotential (Zellspannung) in erster Näherung mit 50 mV/100°C. Mit zunehmender Temperatur verringert sich auch die Adsorptionsneigung und Inhibitierung der Kathode durch Zwischenprodukte (vgl. /BT 4/).

Die Experimente in wässrigen Lösungsmitteln wurden überwiegend im pH-Bereich mit schneller Kinetik durchgeführt, lediglich ein Kontrollversuch fand im neutralen Bereich mit langsamer Kinetik statt (vgl. Tab. 4.2).

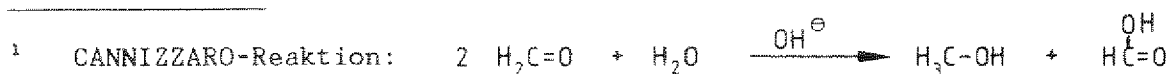
BASISCH	1 N NaOH	pH 14
	0.1 N NaOH	pH 13
NEUTRAL	10 WT% CH ₃ OH	pH 7
SAUER	0.1 M H ₂ SO ₄	pH 0.5
	0.46 M H ₃ PO ₄	
	50 WT% H ₃ PO ₄	
	85 WT% H ₃ PO ₄	

Tab. 4.2:

Liste der verwendeten wässrigen Elektrolyte

Die hohen Säurekonzentrationen waren erforderlich, um bei Temperaturen bis zu 180°C arbeiten zu können. Ortho-Phosphorsäure wurde gewählt, weil sie bei diesen hohen Temperaturen keine Reaktionen mit Methan eingeht.

Als wenig geeignet erwiesen sich die starken Basen, da bei höheren Temperaturen (~ 90°C) die CANNIZZARO-Reaktion¹ (Disproportionierung des Formaldehyds zu Methanol und Ameisensäure) erheblich beschleunigt wird



und der pH-Wert ins Neutrale verschoben wird. Ein basischer Elektrolyt ist allerdings zur Untersuchung der Nickel-Katalysatoren erforderlich.

Die Formaldehyd-Konzentrationen waren bei 1-4 mol/l (3-10 wt%).

Die Temperatur wurde möglichst hoch gewählt und lag meist bei 90°C.

4.1.3 AUSWAHL DES ELEKTRODENMATERIALS

a) Gasdiffusionselektrode

Die Membran der Gasdiffusionselektrode muß eine Dreiphasengrenze zwischen Elektrolyt, Elektrode und Brennstoff (H_2) ausbilden können. Als gut geeignet erwies sich eine Membran aus Palladium/Silber (75/25) Folie, auf deren einer Seite elektrolytisch Wasserstoff erzeugt wurde. Dieser atomare Wasserstoff diffundierte durch die Membran und trat an der anderen Seite aus, wodurch auf einfache Weise eine Dreiphasengrenze entstand. Diese kathodische Seite der Membran wurde zusätzlich mit Ruthenium als Katalysator galvanisch beschichtet.

b) Heterogene Katalysatoren

In der Literatur sind viele, teilweise widersprüchliche Hinweise auf geeignete Katalysatoren zu finden. Eine grobe Einteilung läßt sich nach der Wasserstoff-Überspannung vornehmen. Demnach sollen bei der Formaldehyd-Reduktion Kohlenwasserstoff entstehen bei Materialien mit niedriger Wasserstoff-Überspannung bzw. hydrierenden Eigenschaften, wie Platin, Raney-Platin, Ruthenium, Nickel, Palladium, Gold, Wolframcarbid aber auch bei Materialien mit hoher Überspannung, wie Blei, Cadmium, Zink, Graphit, Glaskohle (Tab. 4.3). Daher wurden alle diese Katalysatoren elektrochemisch untersucht und bei den meisten wurde eine präparative Elektrolyse mit Gasanalyse durchgeführt.

Tab. 4.3: Wasserstoffüberspannung einiger Elektrodenmaterialien

[V]	[1 mA/cm ²]	[10 mA/cm ²]	/ FIC /
	/ VET / *	/ SWA / *	
Hg	1.05	1.04	0.8 - 1.3
Cd	1.0		0.5 - 1.2
Pb	0.85	1.08	0.6 - 1.3
Zn			0.7
C		0.7	
Ni	0.33	0.75	
Pt	0.14	0.1	
Au, W	0.12	0.39	
Pd	0.05	0.3	

* 1 n HCl, 25° C

* 25° C

4.1.4 BEZUGSELEKTRODE

In allen Versuchen mit wässrigen Lösungsmitteln wurden GINER-Referenzelektroden (DHE) verwendet. Der Elektrolyt der Referenzelektrode war gleich dem der Arbeitselektrode, enthielt jedoch kein Formaldehyd. Durch die Zellenkonstruktion bedingt arbeiteten die Referenzelektroden der Versuchsreihen R, B, NM, W7 - 14 und G bei Raumtemperatur. Über die Stromdichte (1 - 1,5 mA/cm²) wurden die Elektroden auf $\pm$ 3 mV abgeglichen.

4.2 EXPERIMENTELLER TEIL

4.2.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Es wurden Strom-Spannungs-Kurven (quasistationäre mit 1-2 mV/s und schnelle mit bis zu 100 mV/s) der Kathode aufgenommen, jeweils mit dem reinen Elektrolyten als auch nach Formaldehyd-Zugabe. Im reinen Lösungsmittel stellt sich je nach Überspannung des Katalysators ein Reduktionsstrom (hervorgerufen durch $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) bei Potentialen kleiner als -600 bis + 80 mV gegen DHE Referenzelektrode ein.

Nach Zugabe des Formaldehyds sollte sich ein Reduktionsstrom (hervorgerufen durch die Reduktion des Formaldehyds zu Methan z.B.) bei Potentialen einstellen, die bis zu 400 bzw. 800 mV positiver liegen.

4.2.2 GASDIFFUSIONSELEKTRODE ALS KATHODE

Die wasserstoffdurchlässige Membran aus Palladium/Silber (75/25) wurde kathodenseitig mit Ruthenium beschichtet, das für seine hydrierenden Eigenschaften bekannt ist /EX/. Als Elektrolyt wurde 50 bzw. 80 wt% Phosphorsäure verwendet, die Zugabe an Formaldehyd betrug 4,2 bzw. 1,2 mol/l.

Beide Strom-Spannungs-Kurven wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb. 4.1 und 4.2). Das Ruhepotential verschob sich in beiden Fällen nur um 20 bzw. 40 mV in positiver Richtung nach Formaldehyd-Zugabe. Auch wurden die Kurven flacher, ein Effekt, der bei fast allen Katalysatormaterialien zu beobachten ist und sich durch Inhibition der aktiven, wasserstoffentwickelnden Zentren deuten lässt. Die die Inhibition verursa-

chenden Spezies sind adsorbierte Polymere und Zwischenprodukte /RUS, BT 4, EKV/. Mit der 4,2 molaren Formaldehyd-Lösung (50 wt% Phosphorsäure) wurden präparative Elektrolysen bei Raumtemperatur und Potentialen zwischen -20 und -100 mV vs DHE (Stromstärken zwischen 1 und 8 mA/cm²) durchgeführt. Es konnte kein Methan bei der GC-Analyse des Produktgases nachgewiesen werden.

Mit 85 wt% Phosphorsäure und 1,2 m Formaldehyd konnte bei Temperaturen bis zu 150°C elektrolysiert werden. Bei +100 mV vs DHE ergab sich ein kathodischer Strom von ~ 4 mA/cm². Das Produktgas enthielt außer Wasserstoff ca. 1-2% Methan.

Die Verschiebung des Ruhepotentials um ~ 100 mV bei hohen Temperaturen (4 mA/cm² erfordern bei 25°C ein Potential von ~ 0 V vs DHE, vgl. Abb. 4.2) kann teilweise durch Temperaturunterschiede zur Bezugselektrode erklärt werden (Unterschiede im Wasserstoff-Partialdruck). Wahrscheinlich ist aber auch eine Beschleunigung der Formaldehyd-Reduktionskinetik durch Verminderung der Durchtrittsüberspannung eingetreten (da im Gegensatz zum Niedertemperatur-Versuch Methan gefunden worden ist).

Um abzuschätzen, inwieweit die Reaktion durch elektrochemische Katalyse beeinflusst wird, wurde die reine Gasphasenreduktion betrachtet. Dazu wurde der Katholyt durch gasförmiges Formaldehyd ersetzt (~ 2 bar, 130°C) und die Anode entfernt. Durch die -diesmal unbeschichtete- Palladiummembran diffundierte wie vorher der Wasserstoff, so daß in dem ca. 140 ml großen Reaktionsraum die Gasphasenreaktion gemäß



ablaufen sollte. Obwohl die Produkte thermodynamisch favorisiert sind (ΔG_R (400°C) = -952 kJ/mol) konnte bei der Gasanalyse kein Methan nachgewiesen werden. Lediglich die Ausgangsstoffe sowie Wasser und Spuren von Kohlenmonoxid konnten nach 155 min Reaktionszeit identifiziert werden.

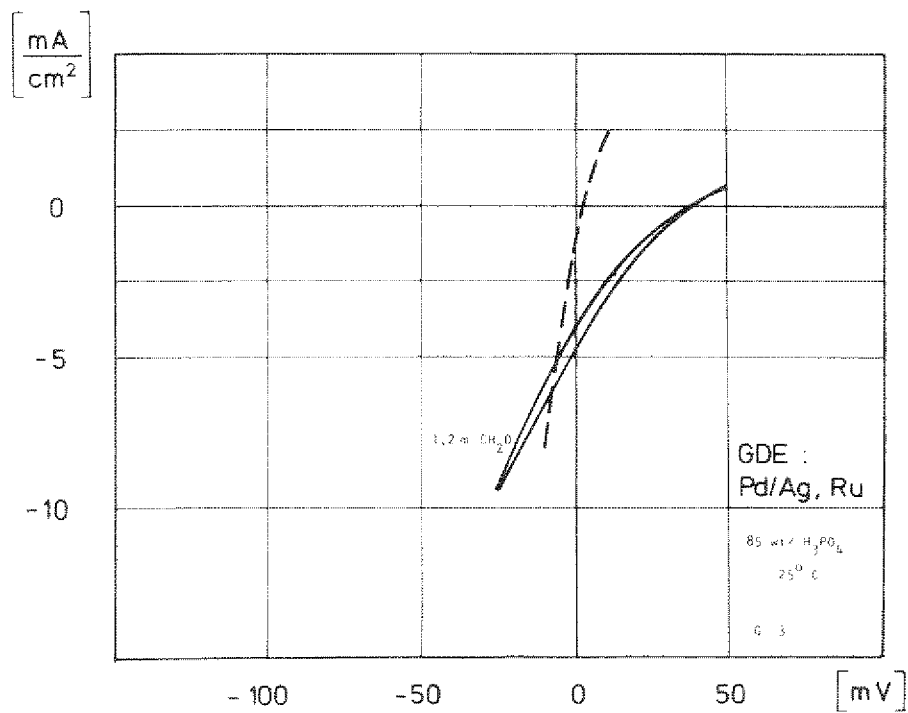
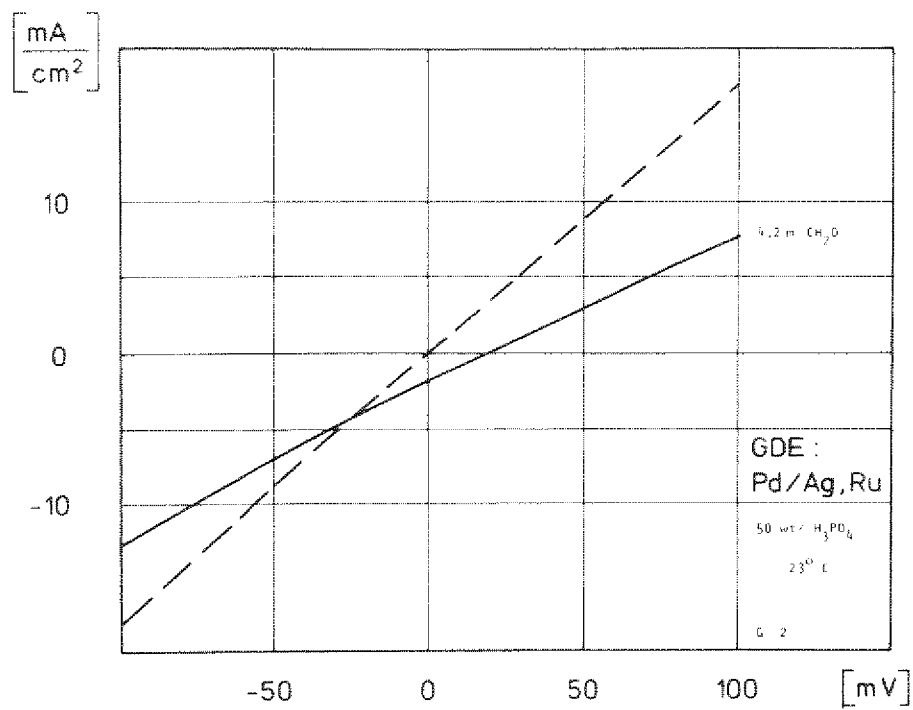
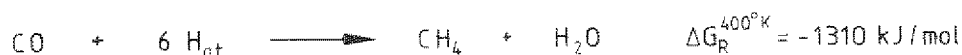
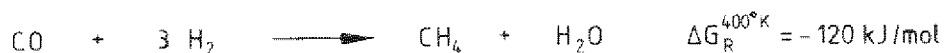


Abb. 4.1 und 4.2: Stromspannungskurven an der rutheniumbeschichteten Gasdiffusionselektrode, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 1 mV/s

Die Zersetzungsreaktion:



ergibt ein $\Delta G_R(400^\circ\text{K})$ von nur -39 kJ/mol, ist aber offensichtlich weniger stark gehemmt als die Methan-Bildung. Für die starke Hemmung der Methanbildung spricht auch, daß die Folgereaktion aus den Formaldehyd-Zersetzungsprodukten:



nicht abläuft.

Atomarer Wasserstoff ohne Elektrokatalyse bewirkt offenbar keine Reduktion des Formaldehyd. Da die Membran diesmal allerdings nicht mit Ruthenium beschichtet war, kann das Ausbleiben der Hydrierung durch die fehlende katalytische Aktivität des Rutheniums verursacht worden sein.

In einem ähnlichen Experiment zur Methanolhydrierung wurde gefunden, daß sowohl atomarer Wasserstoff ohne Katalysator als auch molekularer Wasserstoff mit und ohne Katalysator nicht zur Hydrierung führen /P2/.

4.2.3 HETEROGENER KATALYSATOR ALS KATHODE

4.2.3.1 EINFLUß DER FORMALDEHYD-KONZENTRATION

In Abb. 4.3 und 4.4 sind die Stromspannungskurven für Platinkathoden im sauren bzw. basischen Milieu (0.1 m) bei verschiedenen Konzentrationen an Formaldehyd aufgezeichnet. Sowohl im sauren als auch im basischen Elektrolyten nimmt mit zunehmender Formaldehydkonzentration die Stromdichte ab, ohne daß eine Verschiebung zu positiveren Potentialen gegenüber dem reinen Elektrolyten zu beobachten ist. Eine Reaktion des Formaldehyd findet offensichtlich nicht statt, es wird lediglich die Wasserstoffentwicklung inhibiert.

4.2.3.2 EINFLUß DES PH-WERTES

Die Abb. 4.5 bis 4.9 zeigen die Stromspannungskurven an platiniierten Platinkathoden bei verschiedenen pH-Werten des Elektrolyten. Die Formaldehydkonzentration liegt mit 1,7 - 2,5 m Formaldehyd im mittleren Bereich (Ausnahme: neutraler Elektrolyt 35 wt% Formaldehyd-Lösung mit 13,3 mol Formaldehyd/l).

Bei allen Elektrolyten zeigt die Verflachung der Stromspannungskurve bei Formaldehydzugabe die Inhibition der Wasserstoffentwicklung an. Bei positiven Potentialen (vs DHE) um + 200 mV beginnt bereits die Oxidation des Formaldehyds zu Ameisensäure, die jedoch bei stark sauren bzw. basischen Elektrolyten verzögert zu sein scheint.

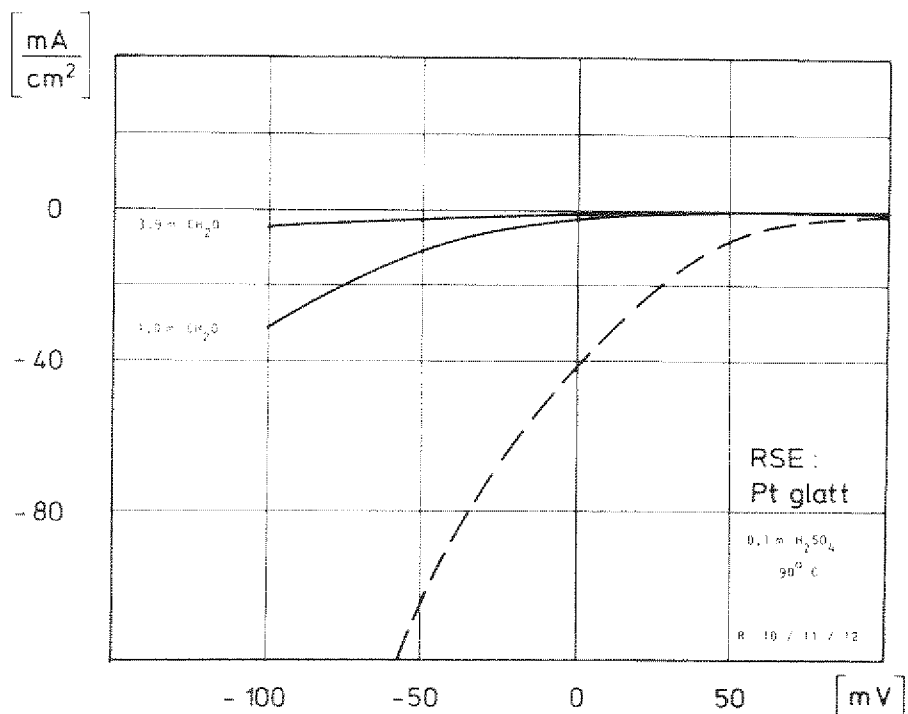


Abb. 4.3: Einfluß der Formaldehyd-Konzentration im sauren Milieu. Messung an rotierender Scheiben-Elektrode aus poliertem Platin, $f = 50 \text{ Hz}$, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 5 mV/s

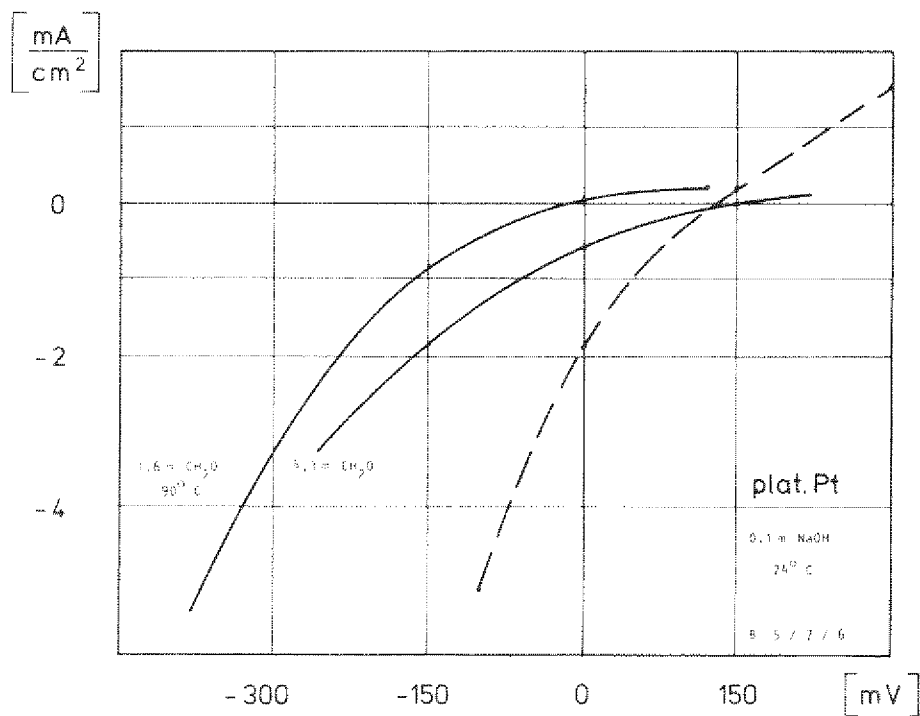


Abb. 4.4: Einfluß der Formaldehyd-Konzentration in basischem Milieu. Messungen an platinisiertem Platin, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 2 mV/s

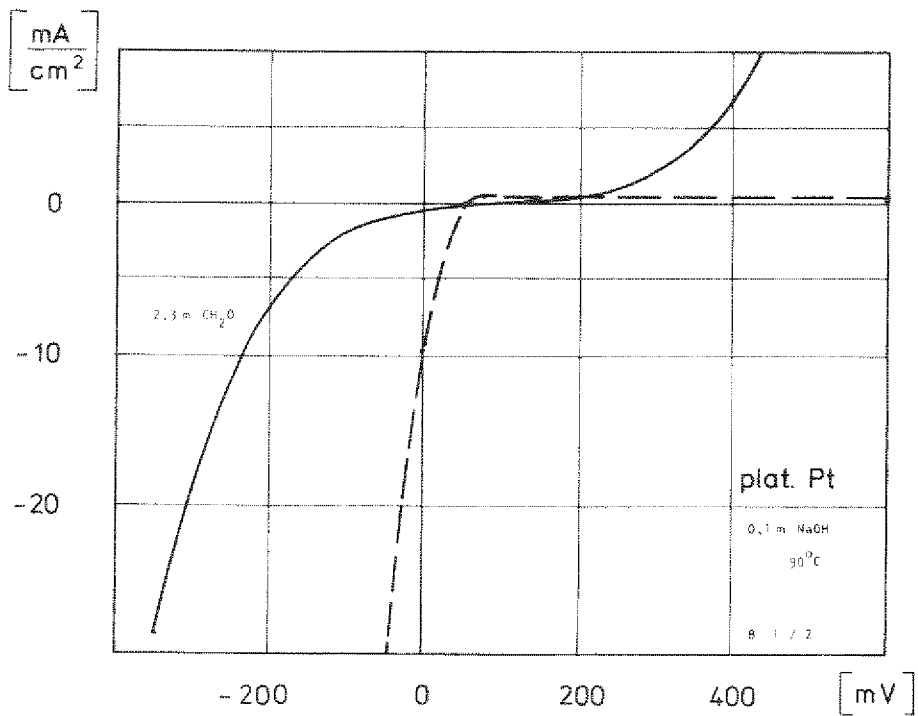
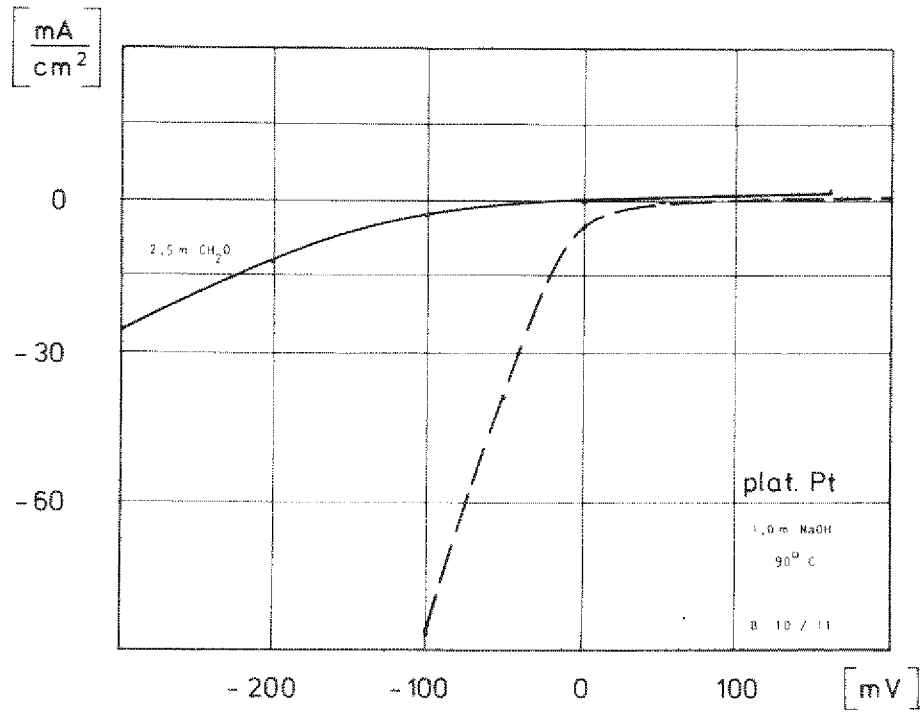


Abb. 4.5 und 4.6: Einfluß des pH-Wertes. Messungen an platinisiertem Platin, Potential vs DHE und korrigiert für die pH-Wert-Verschiebung infolge CANNIZZARO, Potentialgeschwindigkeit 2 mV/s

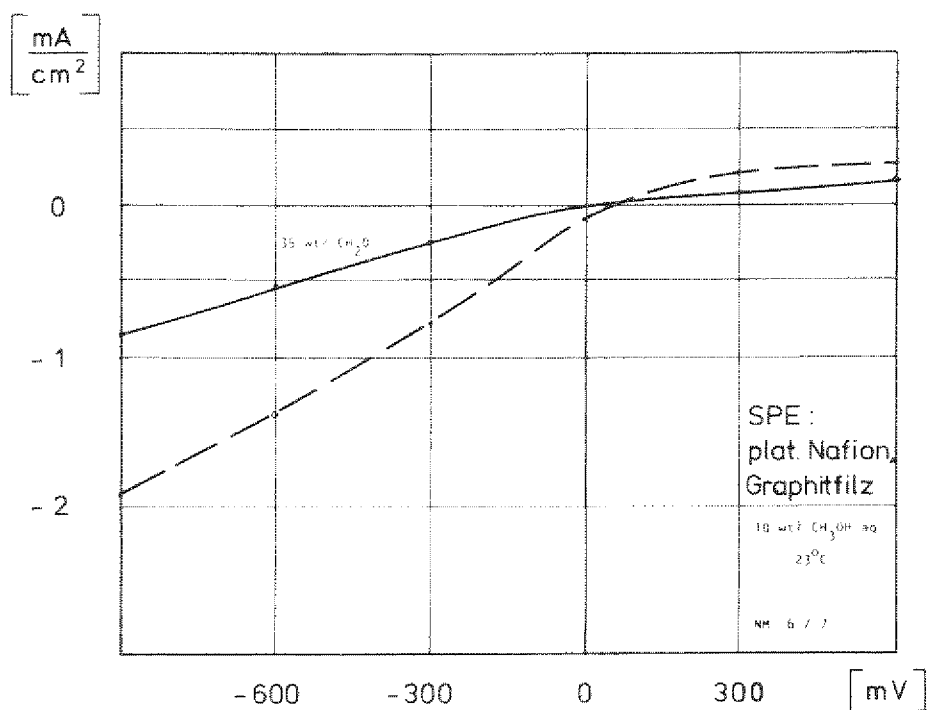


Abb. 4.7: Einfluß des pH-Wertes. Messung in PVDF-Zelle mit einer platiniierten NAFION-Membran als "Solid Polymer Electrolyte" und Graphitfilz als Stützgitter. Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 10 mV/s

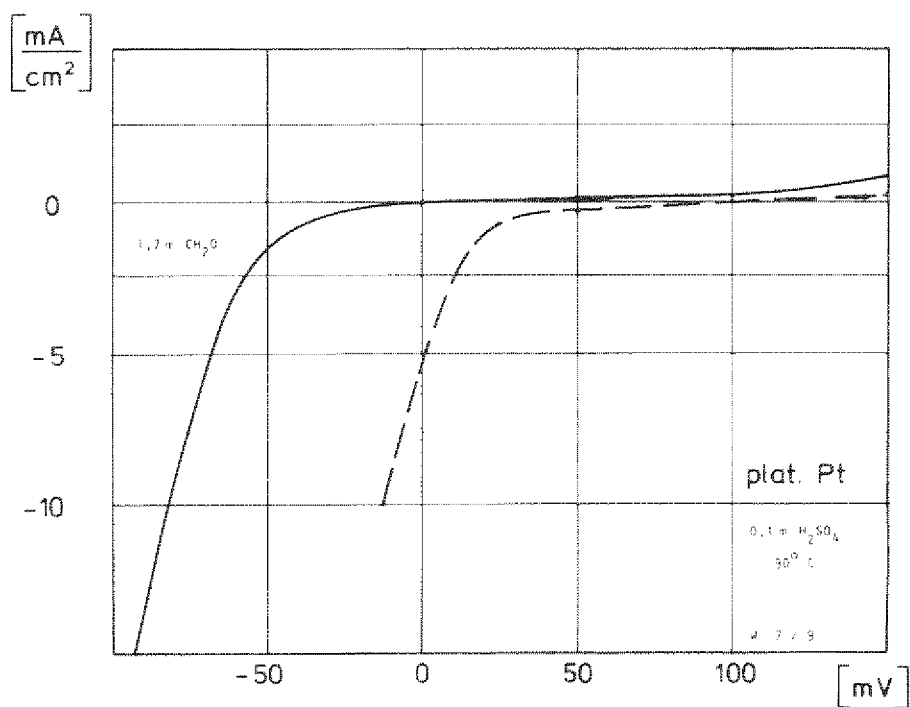


Abb. 4.8: Einfluß des pH-Wertes. Messungen an platiniiertem Platin. Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 1 mV/s

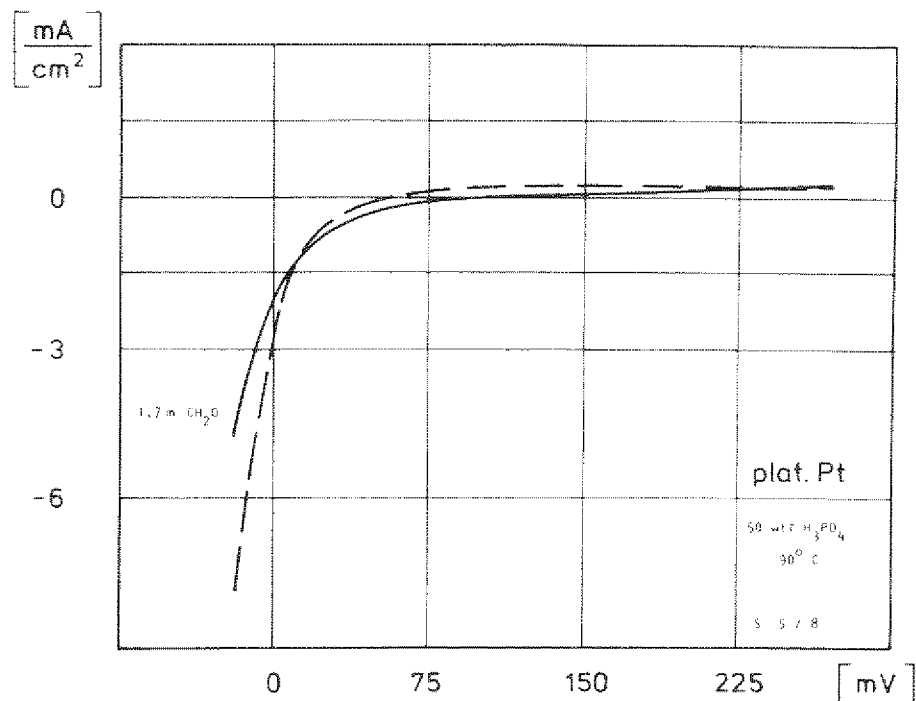


Abb. 4.9: Einfluß des pH-Wertes. Messungen an platinisiertem Platin
Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 10 mV/s

Die von polarographischen Untersuchungen bekannte pH-Abhängigkeit der Kinetik wird hier deutlich durch die unterschiedliche Steilheit der Stromspannungskurven im kathodischen Bereich. Die wünschenswerte Verschiebung in Richtung positiver Potentiale tritt allerdings nicht ein.

Die stärkere Reduktion in den Bereichen schneller Kinetik (pH 13-14 sowie pH 1) führt jedoch nur zur vermehrten Bildung flüssiger Produkte (Methanol) (vgl. Tab. 4.4).

Bei den basischen Elektrolyten verursacht die durch die stark einsetzende CANNIZZARO-Reaktion (siehe Kap. 4.1.2) gebildete Ameisensäure eine pH-Wert-Verschiebung. Da sich die Bezugselektrode im reinen Elektrolyten mit konstanter Protonenkonzentration befindet, äußert sich diese pH-Wert-Differenz in einer entsprechenden Verschiebung des Potentials zu positiveren Werten. Die Potentialverschiebung wurde mit Hilfe des gemessenen pH-Wertes errechnet und als Korrektur in die Strom-Spannungskurven

eingearbeitet (siehe Anhang), so daß ein direkter Vergleich der Kurven möglich ist.

4.2.3.3 EINFLUß DER TEMPERATUR

Die günstige Verschiebung des Gleichgewichts ($\text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2$) und die Verbesserung der Kinetik durch höhere Temperaturen machen sich im untersuchten Bereich (bis 90°C) elektrochemisch kaum bemerkbar (Abb. 4.10, 4.11). An den Stromspannungskurven des reinen Elektrolyten erkennt man die Verbesserung der Kinetik (steilere Flanke) und Reversibilität (Ruhepotentialverschiebung) der Protonen-Reduktion durch die Temperaturerhöhung.

4.2.3.4 EINFLUß DES SPÜLGASES

Die Verwendung von Wasserstoff statt eines Inertgases zur Begasung der Zellen führt bei saurem Elektrolyten (Abb. 4.12, 4.13) zu geringfügig höheren kathodischen Stromdichten, beim basischen Elektrolyt ergeben sich niedrigere Werte (Abb. 4.14) Die Änderungen liegen allerdings in einer Größenordnung, die auch durch Variieren der Rührintensität (= Gasdurchsatz) hervorgerufen werden kann.

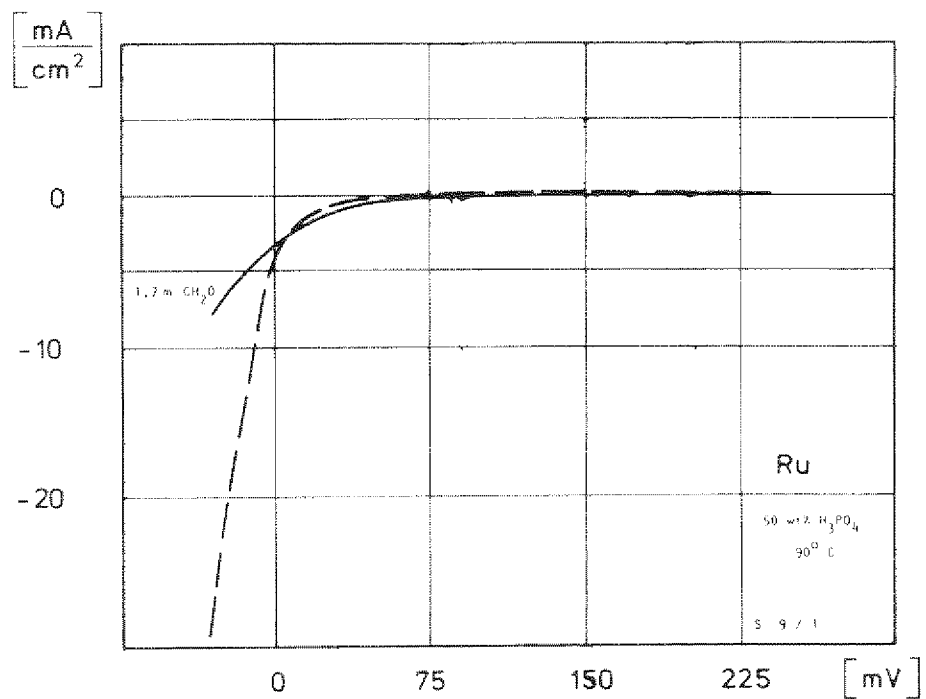
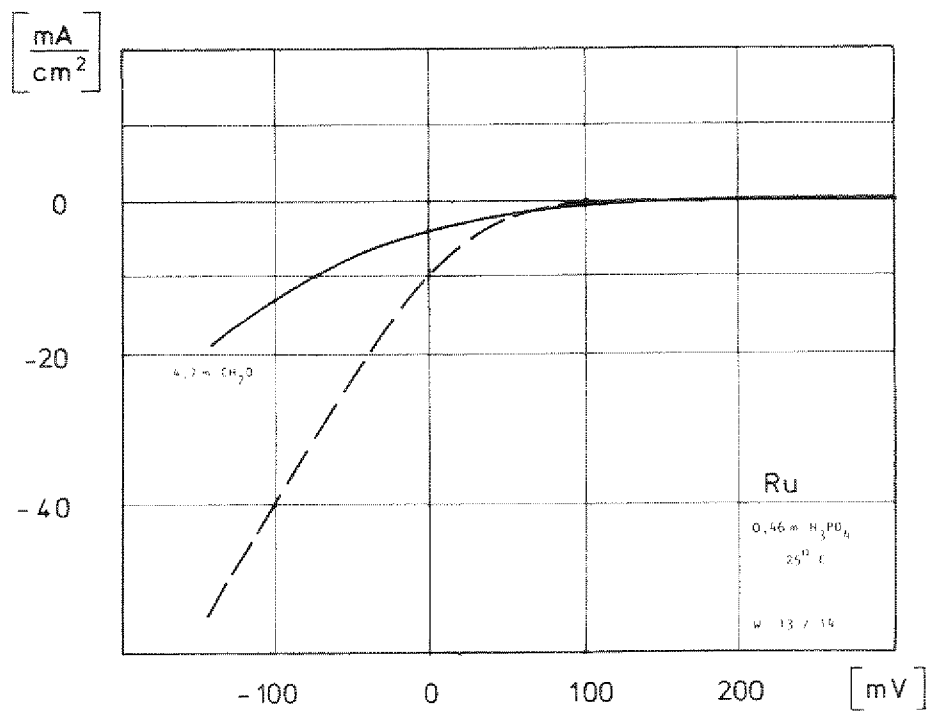


Abb. 4.10 und 4.11: Einfluß der Temperatur. Messungen an ruthenisiertem Platin. Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 2 mV/s (4.10) bzw. 10 mV/s

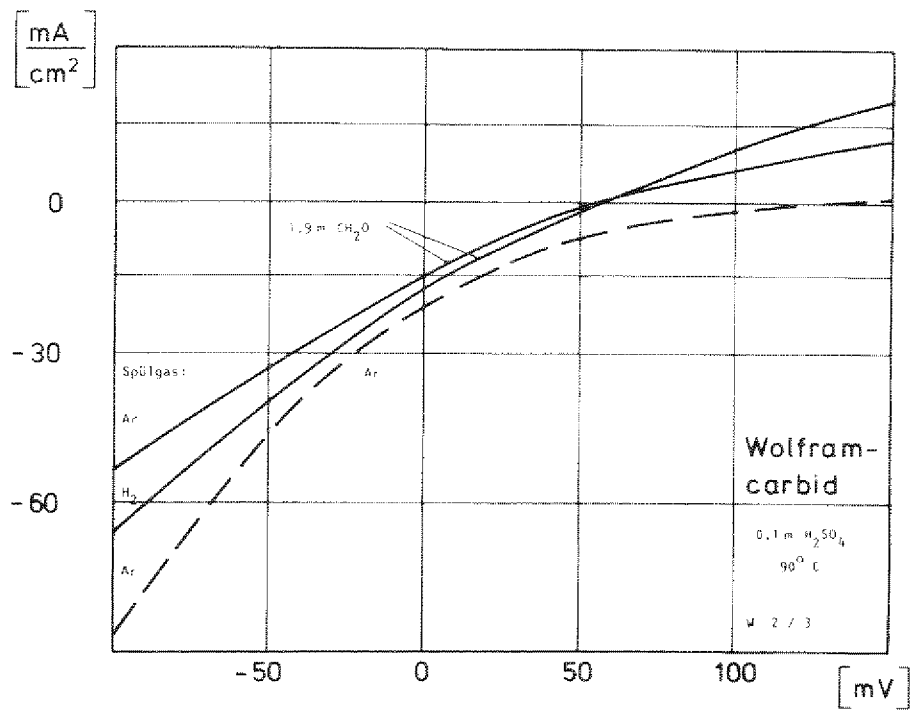


Abb. 4.12: Einfluß des Spülgases. Messung an Wolframcarbid. Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 0,5 mV/s

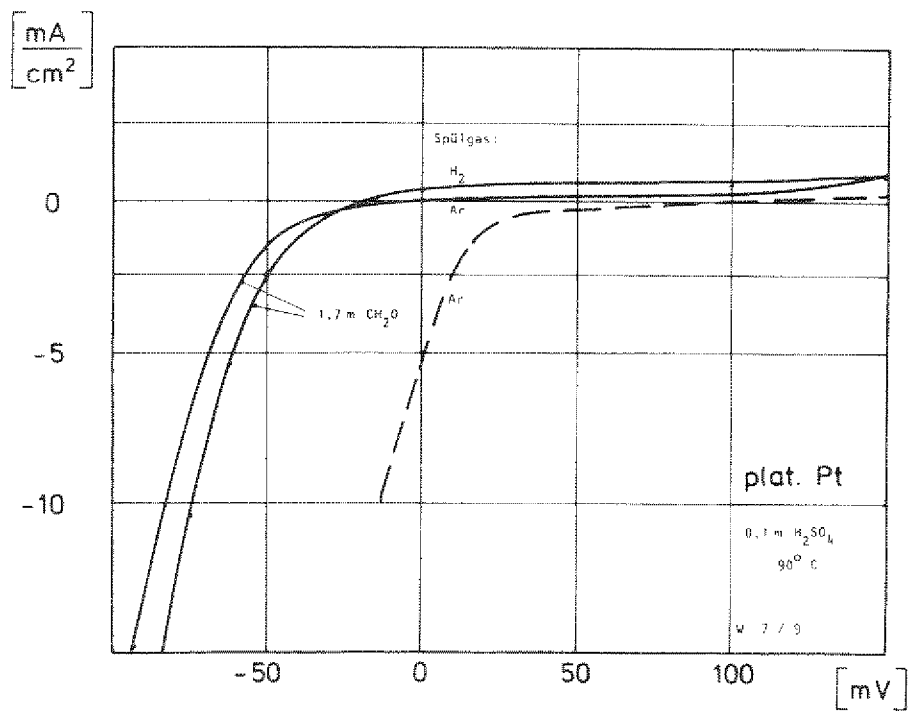


Abb. 4.13: Einfluß des Spülgases. Messungen an platinisiertem Platin, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 1 mV/s

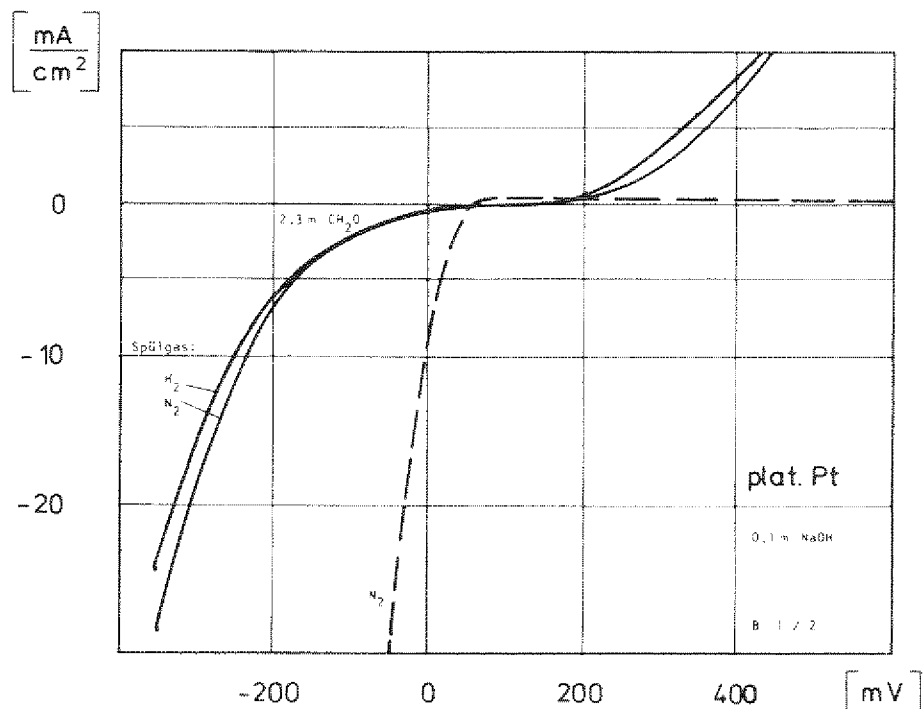


Abb. 4.14: Einfluß des Spülgases. Messungen an platinisiertem Platin
Potential vs DHE, korrigiert für pH-Verschiebung infolge
CANNIZZARO, Potentialgeschwindigkeit 2 mV/s

4.2.3.5 EINFLUß DES KATALYSATORMATERIALIALS

Um die Widersprüche in der Literatur bezüglich des geeigneten Katalysators zu klären, wurden elektrochemische und gaschromatographische Analysen gemacht. Als Elektrolyt wurde einheitlich 50 wt% Phosphorsäure (Ausnahme: Raney-Nickel (0.1 m NaOH) und Wolframcarbid (0.1 m H_2SO_4)) bei einer Temperatur von 90°C verwendet, sowie Formaldehyd in Konzentrationen von 1-2 m eingesetzt.

In Abb. 4.15 - 4.19 sind die Stromspannungskurven der Materialien mit niedriger Wasserstoff-Überspannung zusammengestellt. Allen gemeinsam ist der flachere Verlauf bei Formaldehyd-Zugabe und eine Ruhepotentialverschiebung in positiver Richtung um 50 mV (Ausnahme: Wolframcarbid (Verschiebung in negativer Richtung) und Gold (langsamer, schleifender Übergang mit geringem kathodischem Reststrom)).

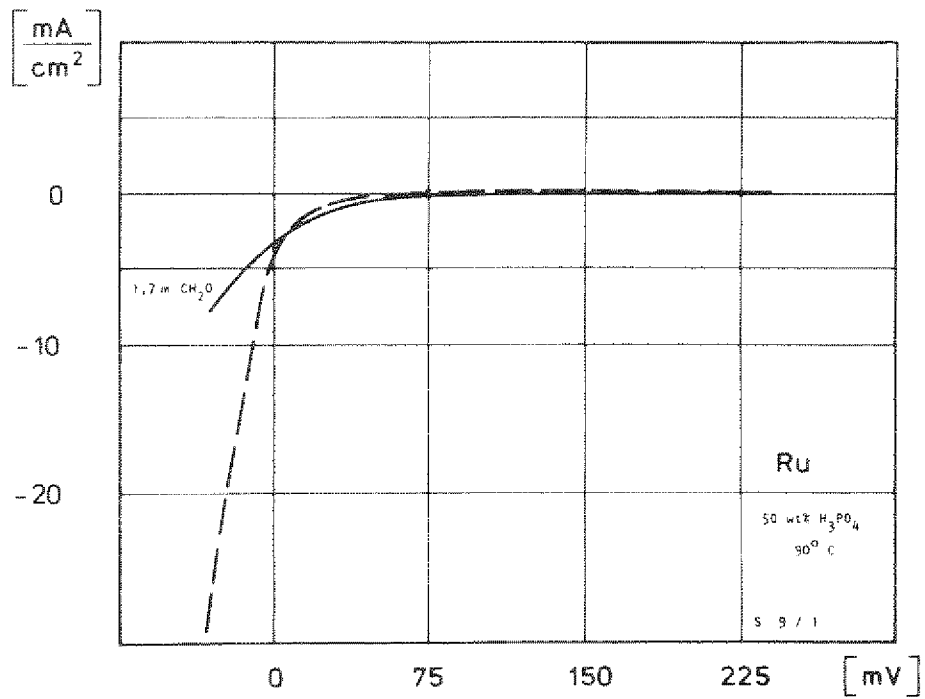
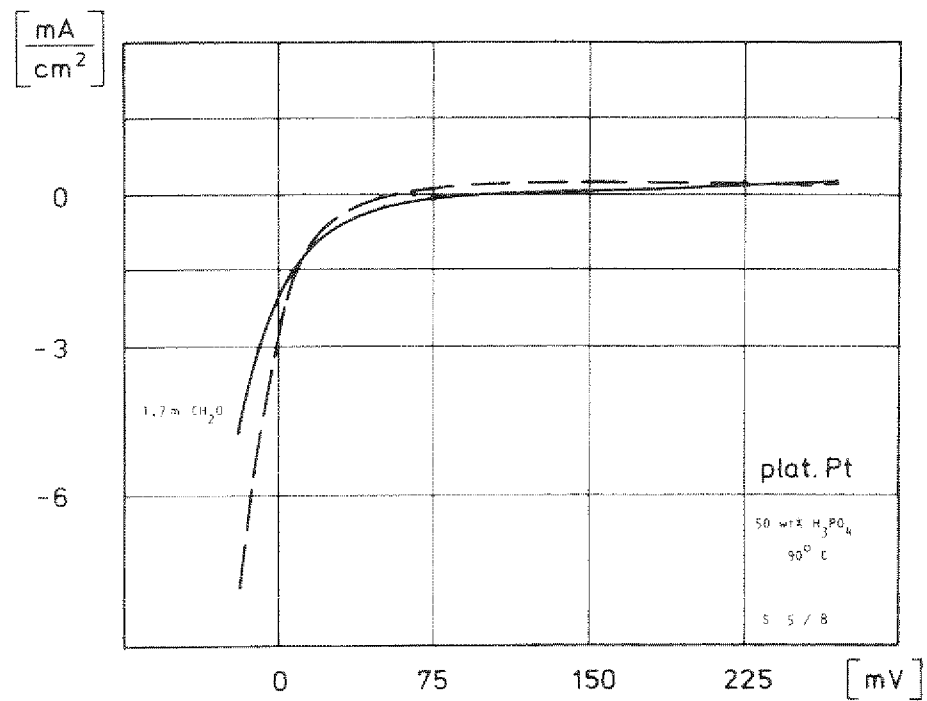


Abb. 4.15 und 4.16: Einfluß des Katalysator-Materials. Messungen an platinisiertem und ruthenisiertem Platin, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 10 mV/s

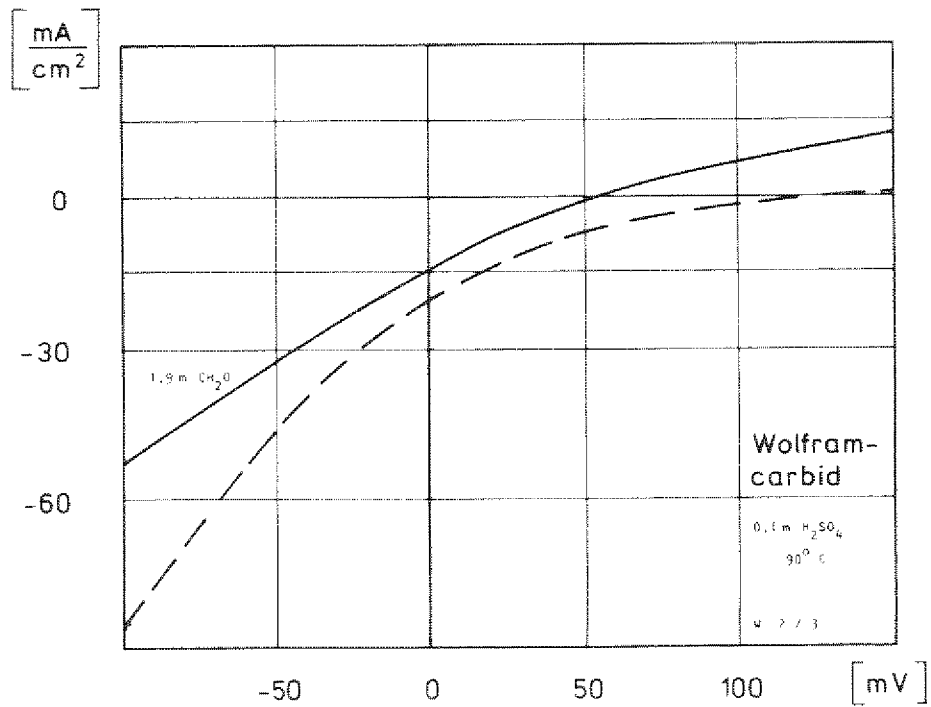


Abb. 4.17: Einfluß des Katalysator-Materials. Messungen an Wolframcarbid, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 0,5 mV/s

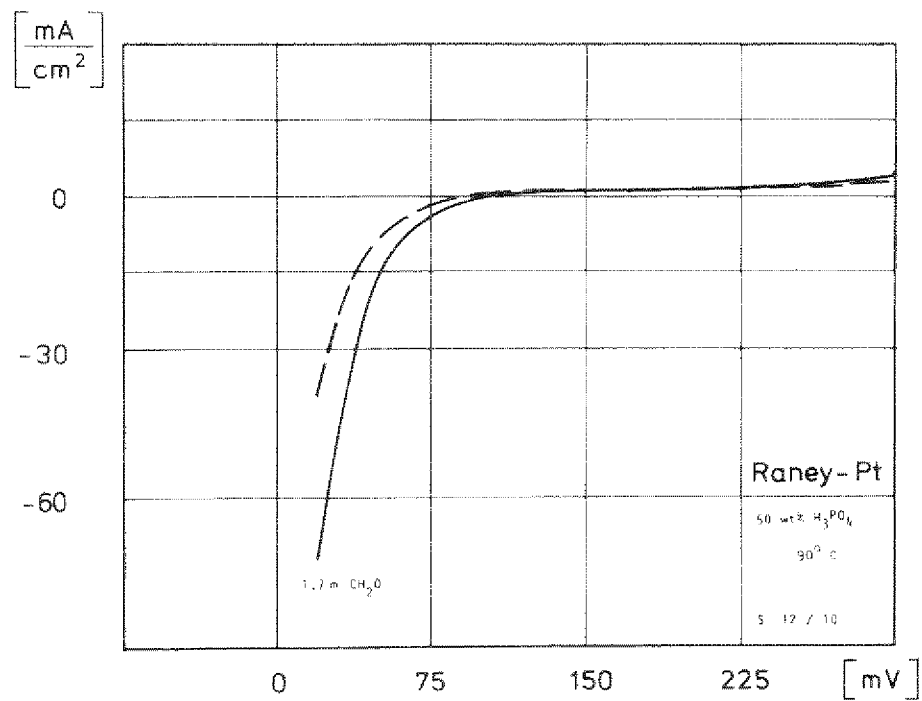


Abb. 4.18: Einfluß des Katalysator-Materials. Messungen an Raney-Platin, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 1 mV/s

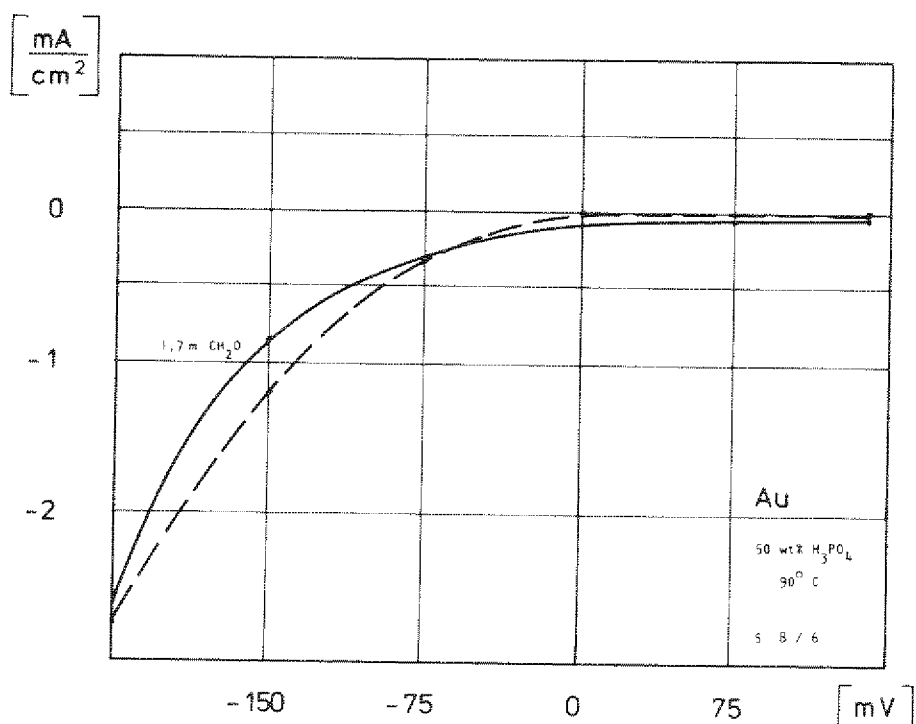


Abb. 4.19: Einfluß des Katalysator-Materials. Messungen an Gold,
Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 10 mV/s

Diese Potentialverschiebung bei Wolframkarbid deutet auf eine Reduktion des Formaldehyds hin. Daher wurden die präparativen Elektrolysen zur Gewinnung des Analysengases möglichst nahe an diesem Bereich betrieben, was wegen der manchmal sehr niedrigen Reduktionsströme ($\ll 10$ mA) nicht immer möglich war (vgl. Tab. 4.4).

Als gasförmiges Produkt entstand hauptsächlich Wasserstoff, die Stromausbeute η_{H_2} gibt den für seine Erzeugung benötigten Ladungsanteil an der gesamten, während der Elektrolyse geflossenen Ladung an.

Ruthenisiertes und platinisiertes Platin sowie Gold haben 85 - 100 % Gasausbeute (H_2 , CH_4), während an Raney-Platin zu 65 % nichtgasförmige Produkte entstehen. Der Methananteil im Produktgas ist mit < 0.2 vol % bei platinisiertem Platin gering, steigt auf 3 % bei ruthenisiertem Platin sowie Raney-Platin an. Bei Gold konnte kein Methan in der Gasphase nachgewiesen werden.

Abb. 4.20 - 4.23 zeigen die Stromspannungskurven der Kathodenmaterialien mit hoher Wasserstoff-Überspannung (0.7 - 1 V). An Glaskohle verhalten sich reiner und Formaldehyd-haltiger Elektrolyt annähernd gleich, weshalb auf eine präparative Elektrolyse verzichtet wurde.

Bei Blei und Cadmium stellt sich eine Potentialverschiebung von + 40 mV nach Formaldehydzugabe ein, die auf eine elektrochemische Reaktion deutet. Auch steigt im Gegensatz zu den bisher untersuchten Katalysatoren der Reduktionsstrom nach Formaldehydzugabe deutlich an, die Gasanalyse (FID) erbrachte jedoch nur nichtquantifizierbare Spuren von Methan. Die Ausbeute von 120 % Wasserstoff entsteht durch die Korrosion von Blei bei gleichzeitiger Wasserstoff-Abscheidung.

Zink zeigt beim Eintauchen auffallende Gasblasenentwicklung, die ebenfalls auf Mischpotentialeinstellung unter Auflösen von Zinkkationen und Abscheiden von Wasserstoff zurückzuführen ist (vgl. Tab. 4.4). Die Stromausbeute von 90 % bezogen auf Gas liegt damit sicher zu hoch, da nicht zwischen elektrolytisch und chemisch abgeschiedenem Wasserstoff unterschieden wurde. Interessant ist die hohe Ausbeute (8 vol %) an Methan, die höher liegt als bei Raney-Platin.

Die Korrosionsfestigkeit kann sicher verbessert werden durch Verwendung weniger aggressiver Elektrolyte, der prinzipielle Nachteil dieser relativ unedlen Metalle liegt in dem sehr negativen Reduktionspotential (-200 bis -600 mV), welches die Formaldehyd-Elektrolyse im Vergleich zur Wasserelektrolyse unwirtschaftlich werden läßt.

Bei den Edelmetallen liegen die Potentiale günstiger (-60 bis +50 mV), allerdings ist die Methanausbeute, bezogen auf den Gesamtladungseinsatz, mit weniger als 1 % sehr gering.

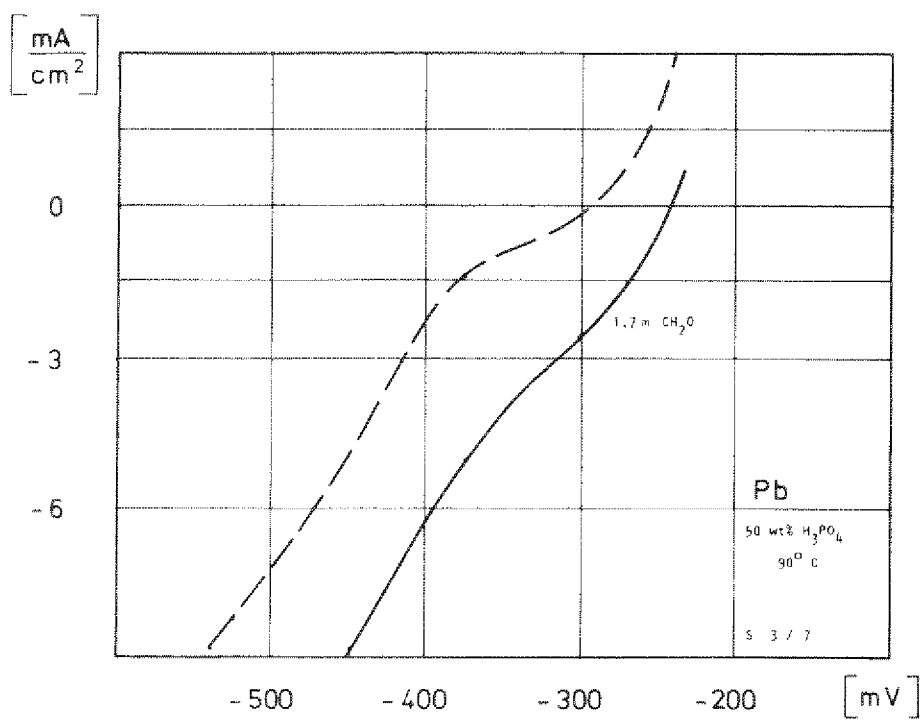
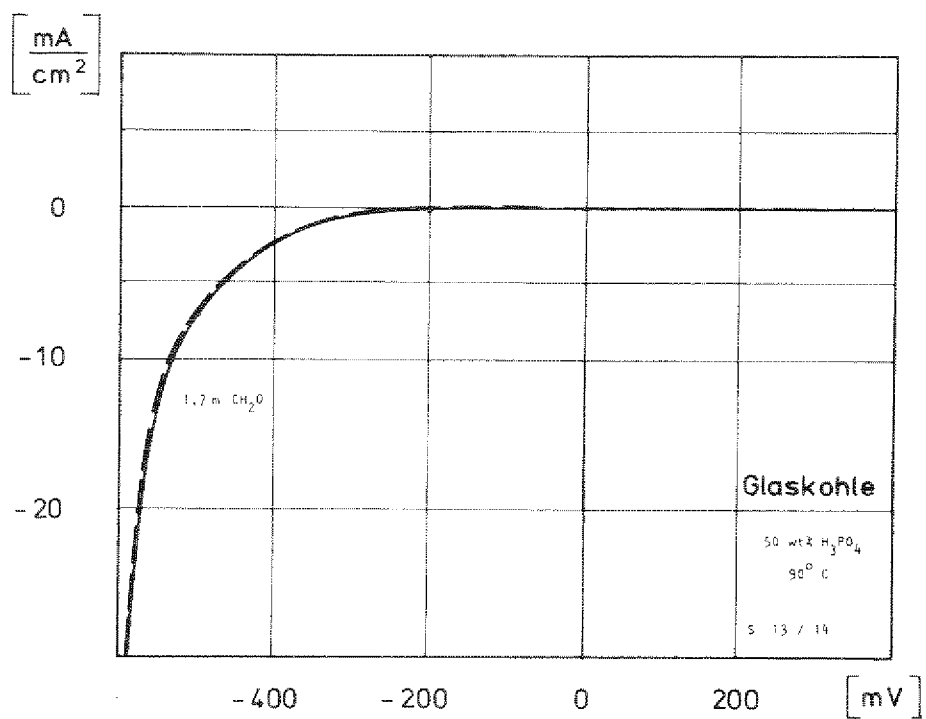


Abb. 4.20 und 4.21: Einfluß des Katalysator-Materials. Messungen
an Glaskohle und Blei, Potential vs DHE,
Potentialgeschwindigkeit 10 mV/s

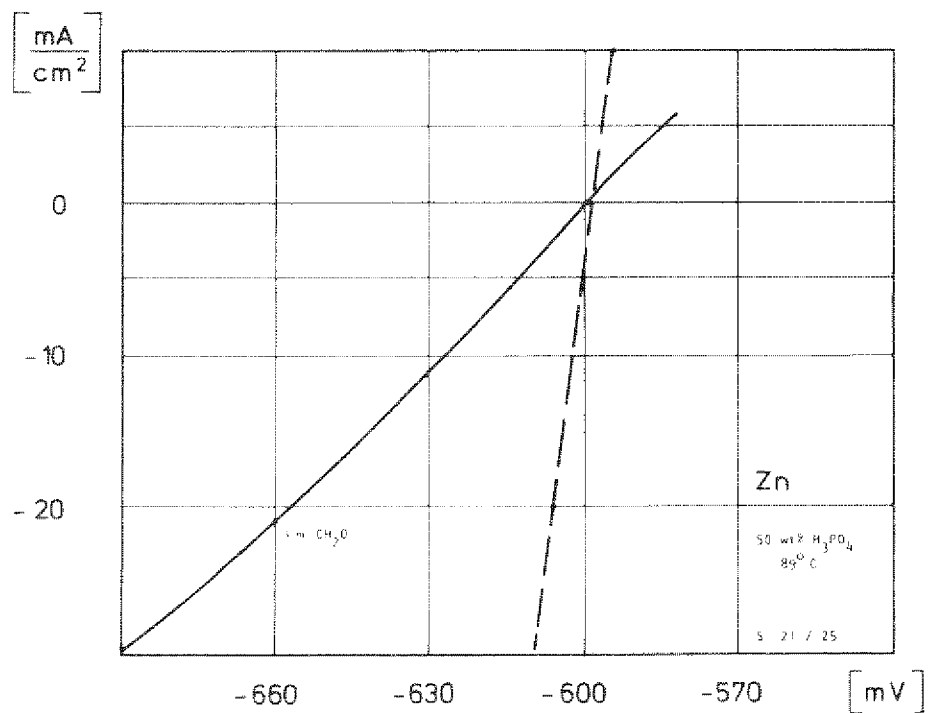
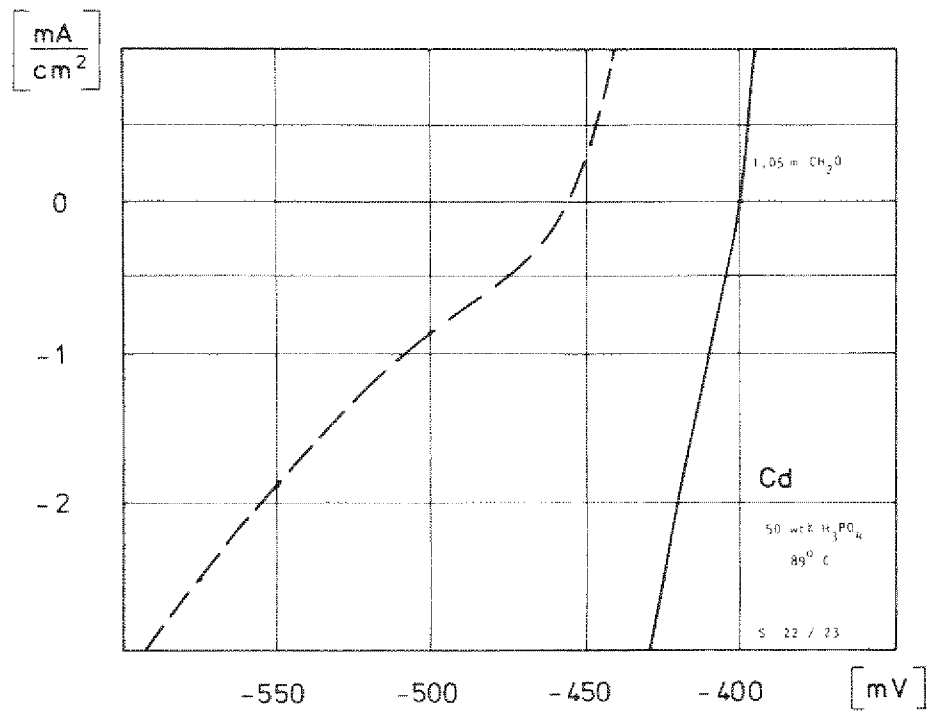


Abb. 4.22 und 4.23: Einfluß des Katalysator-Materials. Messungen an Cadmium und Zink, Potential vs DHE, Potentialgeschwindigkeit 2 mV/s

Tab. 4.4: Ergebnisse der präparativen Elektrolysen

KATHODE		ELEKTROLYT		U vs DHE	I	$\bar{I}$	STROMAUSBEUTE	
		CH ₂ O	T				CH ₄	H ₂
		MOL/L	°C				%	%
RUTHENISIERTES Pt	0.46 M H ₃ PO ₄	4.1	21	- 60 **	7	2	3	97
PLATINIERTES Pt	0.1 M NaOH	1.6	90	- 220 **	6	0.6	SPUREN	REST ⁺
PLATINIERTES Pt	1.0 M NaOH	1.0	90	- 200 **	60	6	0.1	85
RANEY - PLATIN	50 WT% H ₃ PO ₄	1.0	90	+ 50	30	20	3.2	32
GOLD	50 WT% H ₃ PO ₄	1.0	90	- 40	1	0.2	0	100
RANEY - NICKEL	0.1 M NaOH	3.4	90	- 300 **	17	4	SPUREN	REST ⁺
BLEI	50 WT% H ₃ PO ₄	1.0	90	- 210	25	1.5	SPUREN	120
CADMIUM	50 WT% H ₃ PO ₄	1.0	90	- 408	80	10	SPUREN	4
ZINK	50 WT% H ₃ PO ₄	1.0	90	- 612	200	25	8	80

* NUR QUALITATIVE GC-MESSUNG

** DHE BEI RAUMTEMPERATUR

METALL	[V]
ZN	- 0.763
CD	- 0.403
PB	- 0.130
H ₂	0
Cu ^{II}	+ 0.357
Cu ^I	+ 0.521

Tab. 4.5:

Standardpotential für die Metall-
auflösung $Me \rightarrow Me^+ + e^-$ (nach /BET/)

5. REAKTIONSMECHANISMUS DER FORMALDEHYDREDUKTION

Bei der kathodischen Reduktion des Formaldehyds können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen im wesentlichen drei Produktgruppen entstehen:

- Alkohole (Methanol)
- Diole (Äthylenglykol, $C_2H_4(OH)_2$)
- Kohlenwasserstoffe (CH_4)

Zur Abschätzung der Reaktionsparameter, die eine hohe Selektivität für eine bestimmte Produktgruppe erwarten lassen, ist eine Betrachtung der möglichen Reaktionsmechanismen sinnvoll.

Kathodische Reduktionen lassen sich in zwei Teilschritte gliedern, in die rein elektrochemische Reaktion (Elektronenübergang an der Kathode "e") und die chemischen Folgereaktionen des Moleküls (meist Protonierung, "h"), die die Ladung wieder neutralisieren.

Um das gewünschte Endprodukt zu erhalten, sind mehrere Elektronenübergänge erforderlich, die Reduktion des Formaldehyds zu Alkoholen erfordert z.B. zwei Elektronen, für Methan als Produkt sind vier Elektronen nötig.

Welche Kombinationen von "e"- und "h"-Reaktionen zum gewünschten Produkt führen können und inwieweit sich der Reaktionsablauf durch die Elektrolyseparameter beeinflussen läßt, soll im folgenden abgeschätzt werden.

Zum besseren Verständnis der Folgereaktionen wird zunächst das chemische Verhalten des Formaldehyds betrachtet.

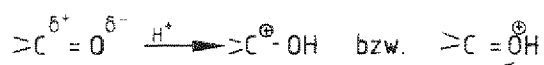
5.1 CHEMISCHES VERHALTEN DER CARBONYLGRUPPE

Formaldehyd steht in der homologen Reihe der Carbonylverbindungen an erster Stelle, sein chemisches Verhalten wird daher im wesentlichen von der Carbonylgruppe bestimmt.

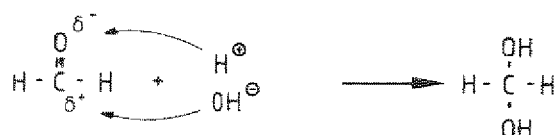
Die Carbonylgruppe ($\text{C}=\text{O}$) wird als elektrophiles Reagenz eingestuft, wobei wegen der polarisierten Doppelbindung $\text{C}=\text{O}$ das Kohlenstoffatom der Elektronenakzeptor ist /SYK 1, 33/. Diese Polarisation ist auch der Grund für den heterolytischen (ionischen) Charakter der Reaktion, die prinzipiell auf zwei Wegen eingeleitet werden kann:

- a) durch die Anlagerung eines geladenen oder ungeladenen nucleophilen Teilchens (Elektronenlieferant, z.B. e^- , Y^- , $\text{Y}:$) an das Kohlenstoffatom oder
- b) durch die Reaktion des Sauerstoffs mit einem Elektronenakzeptor (elektrophiles Teilchen, X^+ , X) /SYK 1/.

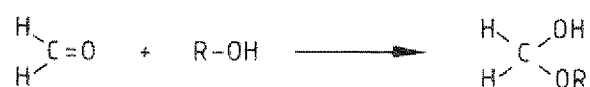
Der Mechanismus gemäß b) ist selten, es sei denn, das elektrophile Teilchen ist ein Proton (H^+). Dann ist diese Reaktion schneller und reversibler als ein nucleophiler Angriff auf das Kohlenstoffatom und läuft zuerst ab. Durch diesen Protonierungsschritt wird die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung noch stärker polarisiert und damit die Anlagerung eines elektronenliefernden Teilchens gemäß a) erleichtert:



Der stark positive Charakter des Kohlenstoffatoms im Formaldehyd wird auch daran deutlich, daß in wässrigen Lösungen diese einfachste Carbonylverbindung am stärksten hydratisiert ist (99,99 %) (z. Vergleich: Acetaldehyd H_3CCHO 58 % und Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 0 %). Die $\text{C}=\text{O}$ Doppelbindung wird dabei durch den Ionenangriff gespalten:



und die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffatoms wird durch die starke Bindung an die elektronegativen OH-Gruppen praktisch aufgehoben. Dies deckt sich mit der Beobachtung von BIEBER und TRÜMPLE /BT 1/ und anderen, nämlich daß sich das Hydrat (Methylenglykol) elektrochemisch nicht reduzieren läßt. Entsprechende Überlegungen gelten für die Acetal-Bildung (Addition von Alkoholen) in alkoholischen Lösungen:



5.2 KATHODISCHE REDUKTION ORGANISCHER SUBSTRATE

Bei der kathodischen Reduktion organischer Substrate ist das primäre Reaktionsprodukt das durch die Aufnahme eines Elektrons gebildete Radikalanion. Die frühere Anschauung, daß primär gebildete (naszierende) Wasserstoffatome im nachfolgenden Schritt das Substrat reduzieren (entsprechendes gilt für Oxidationen), ist heute widerlegt /BEK/.

Das Radikalanion reagiert nun in Folgereaktionen zum Endprodukt. Je nach Lebensdauer der Zwischenprodukte finden die Reaktionen im Lösungsmittel oder noch in der elektrochemischen Doppelschicht statt.

Die Folgereaktion kann ionischen (hier: nucleophilen, da Reduktion) oder radikalischen Charakter haben. Im Falle ionischer Reaktionen kommen als Partner in Frage:

- Protonen
- weitere Substratmoleküle mit elektrophiler Gruppe
- Kationen, sonstige Elektrophile

und radikalische Verbindungen werden eingegangen

- durch Aufnahme eines weiteren Elektrons
- mit an der Kathode adsorbierten H-Atomen
- mit dem Kathodenmetall
- mit einem weiteren Radikalanion (z.B. Dimerisierung)

Einen wesentlichen Einfluß auf die Art der Folgereaktion hat das Lösungsmittel. In polaren Lösungsmitteln (wie z.B. allen wässrigen Elektrolyten) entscheidet die Größe der Kationen über den Charakter der Folgereaktion.

Im Falle großer Kationen, wie z.B. quartären Alkyl-Ammoniumsalzen (NR_4^+ , R = Alkylrest) entstehen durch die Anlagerung an das Radikalanion quasifreie Radikalanionen, die bevorzugt ionische Folgereaktionen eingehen, da ihre Ladung nicht beeinflusst wird.

Kleine Kationen wie Li^+ , Na^+ , H^+ sind wegen ihrer spezifisch größeren Ladung stärker gebunden und schirmen die Ladung des Radikalanions ab, so daß radikalische Reaktionen leichter eingegangen werden können.

Da große Kationen auch keine bzw. nur schwach ausgeprägte Hydrathüllen haben, können sie in der elektrochemischen Doppelschicht an der Kathode die Wassermoleküle verdrängen. Dadurch werden in dieser Zone die Folgereaktionen der Radikalanionen mit Wassermolekülen stark vermindert, was z.B. erwünscht sein kann, um die Bildung des elektrochemisch inaktiven Methylenglykols ($\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$) zu unterdrücken.

Bei der Reduktion von Ketonen wurde nachgewiesen, daß die Tetraäthylammonium-Kationen an der Elektrode adsorbiert sind und die Reduktion zu Carbanionen auf dieser Grenzschicht stattfindet /TBG/.

5.3 AUFSTELLUNG MÖGLICHER REAKTIONSFOLGEN

5.3.1 BISHERIGE POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Reduktion des Formaldehyds ist polarographisch von zahlreichen Autoren untersucht worden. Die Erklärung der starken pH-Abhängigkeit ist in der Säure-Base-Katalyse vorgelagerter chemischer Reaktionen zu suchen. Elektrochemisch reduzierbare Formen sind nur unhydratisiertes oder protoniertes Formaldehyd. Diese reduzierbaren Moleküle entstehen je nach pH-Wert nach verschiedenen Mechanismen (vgl. Abb. 5.1). Ausgangsprodukt ist Methylenglykol, da Formaldehyd fast vollständig hydratisiert ist.

Im Neutralen ist nach VALENTA /VAL/ die Bildung der aktiven Form nur durch die Dehydratation bestimmt. Im Basischen werden zwei Mechanismen diskutiert. VESELY und BRDICKA /VES/ halten das Dehydratationsgleichgewicht für bestimmend. Diese Theorie wurde in neuerer Zeit von TURRYAN /TUR/ bestätigt. BIEBER und TRÜMLER /BT 1/ u.a. (/RUS, LOS 1, BAR/) unterstützen eine Theorie, nach der die Säuredissoziation des Methylenglykols zum entsprechenden Anion die begrenzende Reaktion darstellt. Dieses Anion konnte spektroskopisch nachgewiesen werden /BAR/. Die nachlassende Reduktion im stark basischen Milieu ($\text{pH} > 13$) läßt sich nach dieser Theorie gut durch die Verschiebung des Gleichgewichts zum nicht reduzierbaren Methylenglykolanion ($\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$) erklären.

Im Säuren findet die Basendissoziation des Methylenglykols zur protonierten Formaldehyd-Form (I_1) statt /BT 1, BT 4, EKV 3/, während im stark sauren Milieu dieses Kation auch durch direkte Protonierung unhydratisierten Formaldehyds entstehen kann /EKV 2, EKV 3/.

Diese protonierte Form (I_1) ist sehr stark an der Elektrode adsorbiert /BT 4, EKV 1/. Nicht nur an Quecksilber, auch an platinisiertem Platin wurde Chemisorption beobachtet /KUL/, so daß die bei kathodischem Strom konkur-

rierende Wasserstoff-Entwicklung durch diese Bedeckung und Inaktivierung der Elektroden geschwächt wurde.

Über die nachfolgenden elektrochemischen Reaktionsfolgen liegen nur wenig gesicherte Erkenntnisse vor. Im Säuren bildet sich aus der aktiven protonierten Form (I_1) nach einem Elektronenübergang das Methanolradikal (II), welches weiter zu Methanol reagiert /EVK 2/ (vgl. Abb. 5.2).

Im Neutralen erfolgt ein langsamer Elektronenübergang auf unhydratisiertes Formaldehyd, es bildet sich das Carbanion (I_2) und nach schneller Protonierung das Radikal (II), mit Methanol als Endprodukt /CLA, RUS/.

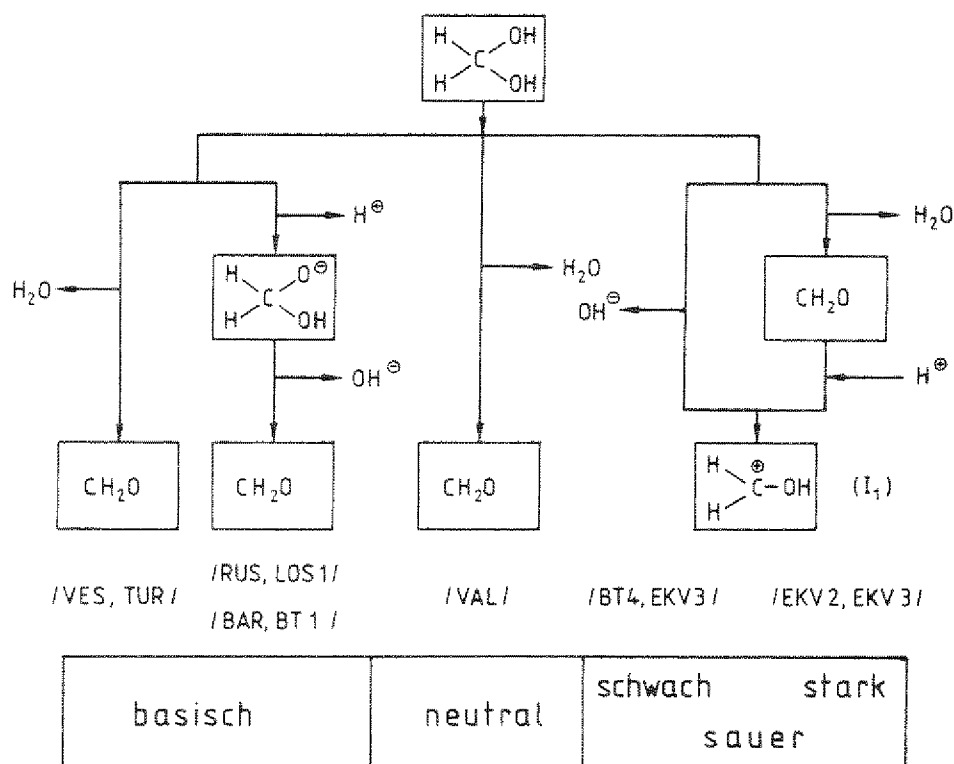


Abb. 5.1: Bildung von elektrochemisch aktivem Formaldehyd aus inaktivem Hydrat durch vorgelagerte Gleichgewichtsreaktionen

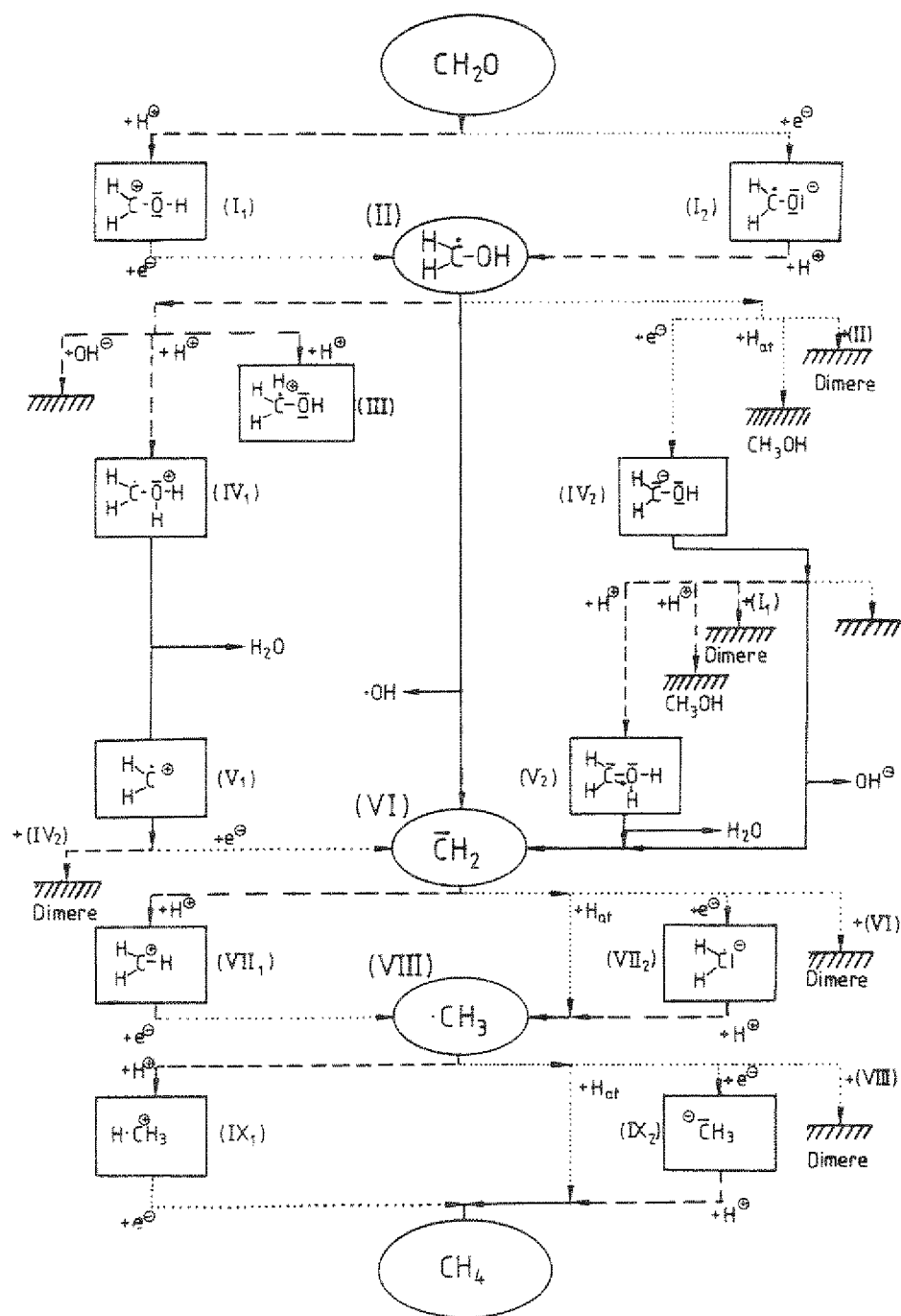


Abb. 5.2: Prinzipielle Reaktionsfolgen bei der kathodischen Reduktion des Formaldehyds zu Methan

----- ionische Folgereaktion; radikalische Folgereaktion

Im basischen Milieu erfolgt ebenfalls ein Elektronenübergang auf Formaldehyd mit anschließender Protonenanlagerung aus der Lösung /BT 4/. Das dabei gebildete Radikal (II) wird nach der langsamen Durchtrittsreaktion (IV_2) schnell zu Methanol protoniert /KIR/.

Im Gegensatz dazu wird ein eehh-Mechanismus im basischen /RUS/ und schwach sauren Milieu /VAL/ vermutet, obwohl aus elektrostatischen Gründen eeh bzw. hehe Folgen wahrscheinlicher sind.

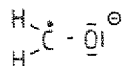
Trotzdem die Reduktion zu Methanol insgesamt irreversibel ist, sind Hinweise auf reversible Zwischenprodukte gefunden worden (möglicherweise $H_2CO^-(I_2)$)/BT 2, VAL/.

Im folgenden sollen nun die Kombinationen der möglichen Reaktionsfolgen (Elektronierung, Protonierung, Dissoziation) diskutiert werden, die zur Methanbildung führen. Dabei muß der Sauerstoff im Formaldehyd durch zwei Wasserstoffatome substituiert werden.

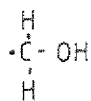
Dies führt zu zwei zentralen Zwischenprodukten, dem Methanolradikal $\cdot CH_2OH$ und dem Carben $:CH_2$ (VI) (vgl. Abb. 5.2).

5.3.2 BILDUNG DER ERSTEN RADIKALZWISCHENSTUFE

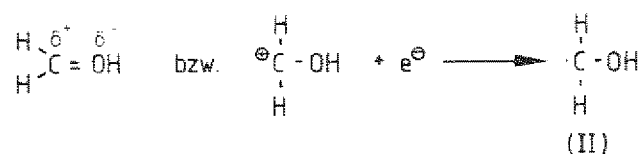
In Lösungsmitteln mit niedriger Protonenaktivität wird der erste Schritt ein Elektronenübergang von der Kathode auf das C-Atom sein. Die C=O Doppelbindung geht dabei auf und es entsteht das Radikalanion (I_2)



welches wegen der starken Polarisierung sehr schnell ein Proton aus dem Lösungsmittel anlagert und das Methanolradikal (II) bildet:



Bei hoher Protonenaktivität wird der Weg zum Radikal (II) über einen he-Mechanismus führen (vgl. Kap. 5.1). Durch die Anlagerung des Protons an den Sauerstoff und der damit verbundenen starken Polarisierung bzw. Auflösung der C=O Doppelbindung wird der nachfolgende Elektronenübergang auf das C-Atom erleichtert:

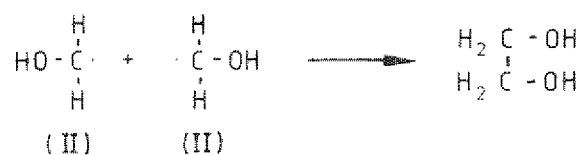


Die Folgereaktionen dieser Radikalzwischenstufe (II) sind von zentraler Bedeutung für die Art des Endprodukts. Zunächst sollen die Reaktionen mit radikalischem Charakter betrachtet werden.

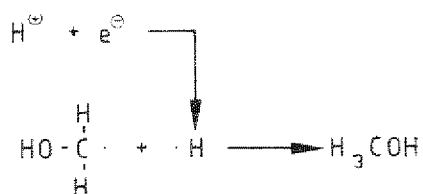
5.3.3 RADIKALISCHE FOLGEREAKTIONEN

Dies sind im wesentlichen Reaktionen mit einem zweiten Radikal, atomarem Wasserstoff und die Elektronenaufnahme an der Kathode.

Bei Kombination mit einem zweiten Radikal (II) entsteht das stabile Dimer, Äthylenglykol:



Bei Addition von atomarem Wasserstoff, der an der Kathode durch Reduktion von Protonen entstanden ist, entsteht Methanol als Endprodukt

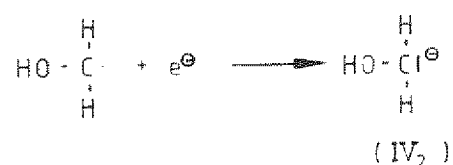


Durch die Bindung an die elektronegative OH-Gruppe erhält das C-Atom auch im Radikal (II) eine positive Polarisierung, die einen weiteren Elektronenübergang erleichtert. Eine Verstärkung der Polarisierung, z.B. durch Absättigung der negativen δ^- -Ladung des Sauerstoffs mit Hilfe kleiner Kationen (Na^+ , Li^+) unterstützt den Elektronen-Übergang auf das C-Atom.

Damit der Übergang erfolgen kann, muß das C-Atom an der Kathode adsorbiert bleiben. Dies wird durch zwei Faktoren begünstigt.

1. Das Radikal besitzt ein freies Elektron, welches die Adsorptionsbindung vermittelt.
2. Das Bestreben, in Lösung zu gehen, ist wegen der im Vergleich zu geladenen Molekülen niedrigen Solvationsenergie gering /LAN, 167/.

Während die ersten beiden Reaktionswege zu stabilen Endprodukten führen (Dimer, Methanol) erhält man bei der dritten noch verbleibenden radikalischen Folgereaktion, der Elektronendurchtrittsreaktion, ein reaktives Radikalanion:



5.3.3.1 IONISCHE NACHREAKTIONEN

Bei den ionischen Folgereaktionen dieses Radikalanions mit Protonen bzw. protoniertem Formaldehyd (I_1) aus der Lösung (vgl. Abb. 5.2) entstehen wieder die stabilen Endprodukte Methanol bzw. Äthylenglykol, wenn die Anlagerung an das geladene C-Atom erfolgt.

Das reaktive Carben (:CH_2), welches das Ausgangsprodukt für die Methanbildung ist, kann jedoch nur entstehen, wenn die Protonanlagerung an das Sauerstoffatom erfolgt. Die C-O-Bindung wäre dabei so instabil, daß das Molekül (V_2) sofort zu Wasser und Carben dissoziieren sollte. Diese Anlagerung an das Sauerstoffatom ist jedoch wenig wahrscheinlich, da die negative Ladung tatsächlich am C-Atom sitzt (dadurch erhält es die stabile Oktett-Konfiguration). Der Protonen-Angriff könnte jedoch erleichtert werden, wenn die Ladung des C-Atoms abgeschirmt wird, z.B. durch Absorption an der Kathode oder durch kleine Kationen.

5.3.3.2 RADIKALISCHE NACHREAKTION

Radikalische Reaktionen des Radikalanions (IV_2) ($+ \text{H}_{\text{at}}, + \text{e}^-$) sind wenig wahrscheinlich, da die in Frage kommenden Orbitale bereits besetzt sind (Oktettkonfiguration) und es nicht mehr zu einer Elektronenpaarbindung kommen kann.

5.3.3.3. DISSOZIATION

Die dritte prinzipielle Reaktionsmöglichkeit des Radikalanions (IV_2) ist die direkte Dissoziation in Carben und Hydroxylanion (OH^-). Diese Dissoziation wird nur ablaufen, wenn sich dadurch ein energetisch stabilerer Zustand einstellt (s. auch Kap. 5.4). Durch eine niedrige OH^- -Konzentration (z.B. wegen rascher Folgereaktion mit H^+ zu H_2O in protischen Lösungsmitteln) wird das Gleichgewicht günstig beeinflusst.

5.3.4 IONISCHE FOLGEREAKTION

Geht man nun davon aus, daß nicht eine radikalische, sondern eine ionische Reaktion die erste Folgereaktion ist, kommen als Reaktionspartner für das Radikal (II) nur Kationen (Protonen und andere Elektrophile) in Frage. Eine Anlagerung von Anionen (z.B. OH^-) ist wenig wahrscheinlich, da auch hier die Orbitale der Partner bereits besetzt sind. Eine Anlagerung wäre zwar denkbar, wenn sich gleichzeitig Protonen abspalteten. Da jedoch nur Reaktionswege von Interesse sind, die zu einer Abtrennung des Sauerstoffs führen, wird diese ionische Anlagerungsreaktion nicht weiter verfolgt.

Wegen der Orbitalbesetzung des Kohlenstoffs (nur 1 Bindungselektron vorhanden) wird sich das Proton nicht am C-Atom anlagern (III), sondern unter gleichzeitiger Wasserbildung die OH-Gruppe abspalten. Durch Elektronenübergang wird dann aus dem Carbokation (CH_2^+ (V_1)) das ungeladene Carben. Dieser Reaktionspfad wird begünstigt durch lange Adsorptionszeiten des C-Atoms an der Kathode, stark protische Lösung und geringe Wasseraktivität in der Doppelschicht an der Elektrode.

Die lange Adsorptionszeit verhindert die Anlagerung von Ionen aus der Lösung an das C-Atom (da das Molekül nicht in die Lösung diffundiert) und ermöglicht einen Ladungsausgleich durch mehrfachen Elektronenübergang.

Eine stark protische Lösung sowie eine wasserarme Grenzschicht verschieben das Gleichgewicht in Richtung auf die gewünschte Carbenbildung. Dies kann erreicht werden durch Zugabe eines Leitsalzes mit großen Kationen.

Ausgehend vom Carbokation (V_1) führen ionische Mechanismen (Anlagerung von z.B. OH^- , Carbanionen) zur Bildung von Di- oder Oligomeren bzw. zurück zu sauerstoffhaltigen Radikalen, also unerwünschten Produkten, weswegen dieser Reaktionszweig nicht weiter verfolgt wird.

5.3.5 DISSOZIATION

Der letzte zu betrachtende Reaktionspfad, der zur Carbenbildung führt, ist die direkte Dissoziation des Radikals (II) in Carben und Hydroxylradikal $\cdot\text{OH}$, die ablaufen kann, wenn der neue Energiezustand günstiger ist.

Das OH-Radikal kann mit anderen Radikalen (z.B. H_{at}) rekombinieren oder sich an der Elektrode zu OH^- reduzieren (was allerdings den Wirkungsgrad verschlechtert (geringere Stromausbeute)), um mit Protonen zu reagieren (zu Wasser).

Eine spontane Dissoziation erscheint aber wenig wahrscheinlich (auch aus energetischen Gründen, vgl. Kap. 5.4) und wird am ehesten durch einen Elektronenübergang ausgelöst werden können (Änderung der Ladungsverteilung) und über eine Carbanionbildung als Zwischenprodukt ablaufen (vgl. Kap. 5.3.3.1).

Nicht aufgeführt ist aus diesem Grund auch die Dissoziation in CH_2^+ und OH^- , die energetisch noch stärker benachteiligt ist.

5.3.6 DIE REDUKTION DES CARBENS

Das Carben ist das zentrale Zwischenprodukt für die Methanbildung.

Durch Anlagerung von H-Atomen oder Folgen von Protonierungs- und Elektronierungsschritten erhält man über die Zwischenstufe Methylenradikal (VIII) schließlich Methan als Endprodukt. In Konkurrenz dazu können sich auch höhere Kohlenwasserstoffe durch Dimerisation bilden.

Als günstige Reaktionsbedingungen ergeben sich daher hohe Protonenaktivität, lange Adsorptionszeiten und niedrige Stromdichten sowie hohe Belegung mit H_{at} .

Die langen Adsorptionszeiten verringern die Anzahl freibeweglicher Radikale und ermöglichen einen mehrfachen Elektronenübergang. Der dabei entstandene Ladungsüberschuß wird durch Protonenanlagerung ausgeglichen, so daß keine Valenzen für eine Dimerisation freibleiben.

Bei niedrigen Stromdichten ist die Belegung der Oberfläche mit Radikalen geringer, so daß bevorzugt Protonen angelagert werden können.

Da das Carben elektrophil ist, wird der bevorzugte Mechanismus eine eheh- bzw. H_{at} , H_{at} -Folge sein.

5.4 BINDUNGSENERGIEN

Um die in den vorherigen Abschnitten aufgezeigten prinzipiellen Reaktionswege besser beurteilen zu können, ist eine Betrachtung der Bindungsenergien und Bindungsarten hilfreich.

5.4.1 ARTEN DER BINDUNGSENERGIE

a) Gesamtbindungsenergie

Die Gesamtbindungsenergie ΔH_R^{At} eines Moleküls ist gleich der Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung des Moleküls aus den Atomen (alle im gasförmigen Zustand) frei wird (Atomisierungsenergie):

$$\Delta H_R^{At} = \sum_{\text{Atome}} v_i H_{f_i} + \Delta H_{f_{\text{Molekül}}}$$

Sie setzt sich zusammen aus der eigentlichen Bindungsenergie und destabilisierenden (wie sterischer Behinderung, Spannungen durch Winkelstruktur) und stabilisierenden Effekten (z.B. Resonanzen /CO, 525/).

b) Valenzstrukturenergie

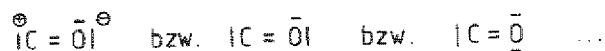
Die tatsächliche Energie einzelner Bindungen (Valenzstrukturen) kann nur durch Moleküle bestimmt werden, bei denen stabilisierende und destabilisierende Effekte weitgehend auszuschließen sind (z.B. diatomige Verbindungen). Aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindung erhält man den durchschnittlichen Wert der Bindungsenergie bestimmter Valenzstrukturen (C-O, C=C etc, vgl. Tab. 5.1).

c) Resonanzenergie

Bei vielen Verbindungen ist die Gesamtbindungsenergie, die man aus der Summe der Valenzstrukturen errechnet, kleiner als die tatsächliche, aus der Atomisierungsenergie ermittelte. Das Molekül ist also stabiler als es der Strukturformel entspricht. Dieser Gewinn an Bindungsenergie läßt sich durch die stabilisierend wirkende Resonanz der Molekülstruktur zwischen anderen möglichen Grenzstrukturen erklären, kann jedoch nicht auf eine einzelne Bindung bezogen werden. Ein Beispiel hierfür sind z.B. der Benzolring, der u.a. durch die Kékulé Grenzstrukturen



dargestellt werden kann, oder die Grenzstrukturen der C=O Bindung /PAU/:



Tab. 5.1: Energie einiger Valenzstrukturen in Abhängigkeit vom Auftreten in verschiedenen Molekülen

VALENZSTRUKTUR	BINDUNGSENERGIE		LITERATUR
	MOLEKOL	[kJ / mol]	
C — C	GEMITTELT	348	/ PAU /
	RH ₂ C — CH ₂ R'	247	/ FIE /
	C — C	607	/ CRC /
C — H	GEMITTELT	414	/ PAU /
	H — C	337	/ CRC /
	H — CH	427	/ CRC /
	H — CH ₂	460	/ CRC /
	H — CH ₃	435	/ CRC /
	H — CHO , H — R	364	/ CRC / , / FIE /
	H — CH ₂ O	393	/ CRC /
C — O	GEMITTELT	352	/ PAU /
	H ₃ C — OH	381	/ CRC /
C = O	H ₂ C = O	686	/ PAU /
H — O	GEMITTELT	463	/ PAU /
	H — OCH ₃	437	/ CRC /
	H — O	428	/ CRC /
	H — OH	498	/ CRC / , / PAU /
C — X	J — CH ₃	234	/ CRC /
	Br — CH ₃	293	/ CRC /
	Cl — CH ₃	352	/ CRC /

d) Trennungsenergie

In den durchschnittlichen Energien der Valenzstrukturen sind die stabilisierenden und destabilisierenden Effekte nicht enthalten. Deshalb benötigt man für die Auftrennung einer einzelnen Valenzstruktur abweichende Energiebeträge, die je nach Molekülstruktur in der die Bindung vorliegt, größer oder kleiner sein können. So ist die Trennungsenergie für die Abtrennung des 1. H-Atoms im H-O-H 498 kJ, die des 2. im verbleibenden OH-Radikal nur noch ca. 428 kJ. Die Differenz entspricht der Stabilisierungsenergie des Sauerstoffs der aus dem angeregten Zustand im OH-Radikal in seinen Grundzustand ($O, 3p$) unter Energieabgabe zurückfällt, wenn das letzte H-Atom abgetrennt wird. Eine ähnliche Resonanzstabilisierung findet sich bei der Wasserstoffabtrennung aus der Methylgruppe des Toluols. Während bei der Abtrennung eines H-Atoms aus Methan 435 kJ benötigt werden, genügen beim Toluol 327 kJ. Die Energiedifferenz wird durch die Resonanzstabilisierung des freien Valenzelektrons im verbleibenden Benzylradikal gewonnen /PAU/. Der Energiebetrag, der zur Auftrennung einer einzelnen Bindung erforderlich ist, ist also größer, als es der betreffenden Valenzstruktur im Durchschnitt entspricht, wenn das Ausgangsmolekül resonanzstabilisiert ist und kleiner, wenn die entstandenen Produkte stabilisiert sind.

5.4.2 EINFLUß AUF DIE REDUZIERBARKEIT

5.4.2.1 VALENZSTRUKTURENERGIE

Einen Vergleich der Bindungsenergie einiger organischer Verbindungen, die für thermochemische Kreisprozesse von Interesse sind, zeigt Tabelle 5.2. Die Valenzstrukturenergien wurden aus Tabelle 5.1 entnommen. Die Resonanzenergie ergibt sich aus der Differenz der summierten

Valenzstrukturenergien zur Gesamtbindungsenergie (s.a. Tab. 5.3). Sie wurde der Energie der aufzusplittenden Bindung (Kohlenstoff-Sauerstoff, Kohlenstoff-Halogen) zugerechnet.

Tab. 5.2: Vergleich der Bindungsenergie einiger für Kreisprozesse interessante Verbindungen

MOLEKÜL	VALENZSTRUK- TURENERGIE [kJ / mol]	RESONANZ- ENERGIE [kJ / mol]	BINDUNGS- ENERGIE * [kJ / mol]
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	1415	105	791
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	1996	42	423
$\text{H}_3\text{C}-\text{J}$	1415	46	280
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	1473	46	339
$\text{HO}-\text{CO}$ ** COOH_{aq}	3436	255	636
$\text{HO}-\text{COH}$ H_2	2419	80	460

* ENERGIE DER DURCH EINEN STRICH HERVORGEHOBENEN BINDUNG

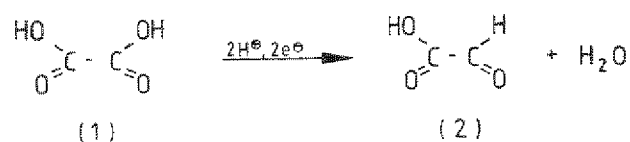
** OXALSÄURE, ZUSTAND AQUEOUS

Bei Oxalsäure liegen keine Daten für die Gasphase vor. Der Unterschied dürfte in der Größenordnung von 40 kJ/mol liegen. So erhöht sich zum Beispiel die Resonanzstabilisierung formal um 45.2 kJ/mol bei CH_3OH , wenn bei der Berechnung vom Zustand "aqueous" statt "gasförmig" ausgegangen wird.

Tab. 5.3: Veränderung der Bindungsenergie einiger Moleküle bei Reduktion zum Produkt Methan bzw. Glyoxylsäure

MOLEKÜL	BINDUNGSENERGIE		
	GESAMT	DIFFERENZ ZUM PRODUKT	
	[kJ / MOL]	[kJ / MOL]	[%]
CH ₂ O	1519	- 146	- 8.8
CH ₃ J	1416	- 205	- 12.3
CH ₃ OH	2038	+ 373	+ 22.4
CH ₂ (OH) ₂	2499	+ 833	+ 50.0
CH ₄	1666	-	-
OXALSÄURE (COOH) ₂ (aq)	3692	+ 239	+ 6.9
GLYOXYLSÄURE OHCCOOH (c)	3453	-	-

Ein Vergleich mit dem Verhalten bei elektrochemischer Reduktion zeigt, daß offenbar kein Zusammenhang zwischen Stärke der Bindung und Reduzierbarkeit besteht. So wird z.B. Oxalsäure (1) zu Glyoxylsäure (2) in technischem Maßstab kathodisch reduziert:



dabei werden Stromausbeuten von ca. 70 % erreicht /BEK/. Die Energie der zu spaltenden C-O-Bindung liegt mit 636 kJ/mol (381 kJ + Resonanzenergie) ca. doppelt so hoch wie die C-J-Bindung im schwer reduzierbaren Methyljodid.

Ähnliches gilt für die Alkohole Methanol (CH_3OH) und Methylenglykol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$), die bisher nicht kathodisch reduziert werden konnten. Die Energie der C-O-Bindung beträgt in ihnen jedoch nur 2/3 derjenigen in Oxalsäure (vgl. Tabelle 5.2).

Die Bindungsstärke, die sich aufgrund der doch recht formalen Valenzstruktur- und Resonanzenergie errechnet, ist offenbar nicht das entscheidende Kriterium für Reduzierbarkeit.

Strukturspezifische Eigenschaften, wie z.B. sterische Effekte, Polarisierbarkeit etc. beeinflussen die Reduzierbarkeit stärker.

5.4.2.2 GESAMTBINDUNGSENERGIE UND REAKTIONSENTHALPIE

Vergleicht man den Gesamtgehalt an Bindungsenergien der Ausgangsstoffe mit dem der Produkte bei der kathodischen Reduktion, so ergibt sich folgendes Bild (vgl. Tab. 5.3):

Bezüglich Methan als Produkt fallen Formaldehyd und Methyljodid bildlich gesprochen bei der Reduktion in ein Energietal, sie erreichen einen stabileren Bindungszustand.

Die beiden Alkohole Methanol und Methylenglykol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) benötigen eine Energiezufuhr von fast 1/4 bzw. 1/2 der Bindungsenergie von Methan, um den Bindungszustand desselben zu erreichen.

Allerdings muß auch die gut reduzierbare Oxalsäure einen Energieberg überwinden, jedoch nur in Höhe von knapp 7 % der Bindungsenergie des Produktes Glyoxylsäure.

Da bei diesen Reaktionen auch andere Moleküle beteiligt sind, die einen Energiebeitrag liefern können, muß die Reaktionsenthalpie mit in den Vergleich einbezogen werden. Es zeigt sich, daß alle Reaktionen bis auf die Methylenglykolreduktion (5) exotherm sind (vgl. Tab. 5.4). Diese Energiezufuhr unterstützt die Methanbildung bei Formaldehyd und Methyljodid (Reaktion 1 und 3) noch stärker und bei der Oxalsäurereduktion (Reaktion 2) übersteigt die freiwerdende Reaktionswärme die noch aufzubringende Bindungsenergiedifferenz. Leidglich bei der Methanolreduktion (4) reicht die freiwerdende Energie nicht aus, um die Bindungsenergiedifferenz zum Produkt auszugleichen. Wegen der endothermen Wärmetönung der Methylenglykolreduktion (5) wird der ohnehin energetisch ungünstige Übergang zum Methan weiter erschwert.

Diese Überlegungen decken sich qualitativ mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen zur Reduzierbarkeit, wenn auch aufgrund der Höhe der Energiebeträge zumindest für Formaldehyd eine quantitativ bessere Ausbeute zu erwarten wäre.

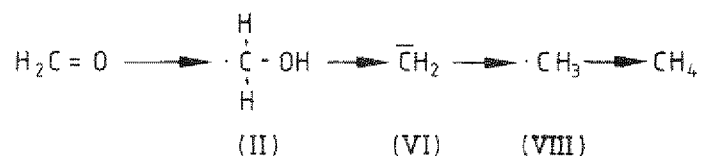
Gesamtbindungsenergie und Reaktionsenthalpie können also offenbar im Gegensatz zur Valenzstrukturenergie zur Beurteilung der Reduzierbarkeit herangezogen werden.

Tab. 5.4: Standardreaktionsenthalpien einiger kathodischer Reduktionen
(Protonen in Zustand aqueous)

	BRUTTOKATHODENREAKTION	$\Delta H_R^{298^\circ}$ [KJ / MOL]
1	$\text{CH}_2\text{O (G)} + 4 \text{H}^\oplus + 4 \text{E}^\ominus \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O (L)}$	- 465
2	$(\text{COOH})_2 (\text{AQ}) + 2 \text{H}^\oplus + 2 \text{E}^\ominus \longrightarrow \text{OHCCOOH (c)} + \text{H}_2\text{O (L)}$	- 297
3	$\text{CH}_3\text{I (G)} + 2 \text{H}^\oplus + 2 \text{E}^\ominus \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HI (AQ)}$	- 146
4	$\text{CH}_3\text{OH (G)} + 2 \text{H}^\oplus + 2 \text{E}^\ominus \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O (L)}$	- 159
5	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + 4 \text{H}^\oplus + 4 \text{E}^\ominus \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O (L)}$	+ 50

5.4.3 ENERGETISCHE BEURTEILUNG DER REDUKTIONSMEECHANISMEN

Wie in den vorigen Abschnitten näher ausgeführt, läßt sich die Reduktion des Formaldehyds zum Methan über drei Radikalzwischenstufen darstellen:



Die Bildung der Radikale (II) und (VI) läuft bei dieser Modellvorstellung über Zwischenprodukte, die extrem kurzlebig sind bzw. nur den Reaktionsweg verdeutlichen sollen (so insbesondere $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\dot{\text{O}}\text{H}_2$ (IV₁), $\text{H}_2\bar{\text{C}}-\text{OH}_2$ (V₂)),

so daß sich dafür keine thermodynamischen Daten anführen lassen.

Um beurteilen zu können, welcher Carbenbildungsmechanismus (Radikal (VI)) thermodynamisch begünstigt ist, werden daher wie im vorherigen Abschnitt die Gesamtbindungsenergie und die Reaktionsenthalpie herangezogen, da Werte für die Reaktionsfreienthalpie nicht vorhanden sind.

Die Freienthalpie ΔG_R ist das eigentliche Kriterium für die thermodynamische Möglichkeit eines Reaktionsablaufs, da durch sie die Gleichgewichtskonstante bestimmt wird. Allerdings kann für sehr viele Reaktionen auf die leichter zugängliche Reaktionsenthalpie ΔH_R zurückgegriffen werden, wenn man zur Abschätzung annimmt, daß auch exotherme Reaktionen mit einer Wärmetönung ΔH_R größer als 40 kJ/mol von der Gleichgewichtslage her thermodynamisch günstig liegen (zur Herleitung siehe Anhang).

Vergleicht man die Energieinhalte der Zwischenprodukte (Tab. 5.5) so erkennt man, daß der kritische Schritt die Bildung des Carbens ($:CH_2$ (VI)) aus dem Radikal (II) ($\bullet CH_2OH$) ist. Während beim ersten Schritt ($CH_2O \rightarrow \bullet CH_2OH$) sogar noch Bindungsenergie gewonnen wird (126 kJ/mol), müssen in folgendem Schritt 875 kJ/mol Anregungsenergie aufgebracht werden. Ist das Carben gebildet, führen die Folgereaktionen über das Methylradikal (VIII) zu jeweils stabileren Energiezuständen. Bildlich gesprochen, besteht das Problem also im Anheben des Formaldehyds über den durch das Carben gebildeten Potentialberg.

MOLEKÜL	BINDUNGSENERGIE	
	GESAMT	DIFFERENZ
	[KJ / MOL]	[KJ / MOL]
CH ₂ O	1519	- 126
·CH ₂ OH (II)	1645	
·CH ₂ (VI)	770	+ 875
·CH ₃ (VIII)	1231	- 46
CH ₄	1666	- 435

Tab. 5.5:

Veränderung der Bindungsenergie bei der Reduktion von Formaldehyd zu Methan

Diese Betrachtung wird unterstützt durch Heranziehung der Reaktionsenthalpien (Tab. 5.6). Die Reaktionen vom Formaldehyd bis zum Carben (1, 2a - 2d) sind alle endotherm und liefern keinen Beitrag zur Anregungsenergie, allerdings wird auch bei Reaktion 1) der Bindungsenergiegewinn durch den Wärmebedarf nicht überkompensiert, so daß auch aufgrund der Reaktionsenthalpien die Carbenbildung aus dem Radikal (II) der bestimmende Schritt ist.

Vergleicht man die Höhe des Wärmebedarfs der möglichen Reaktionsmechanismen (2a - 2d), erscheint die Bildung des Carbens durch direkte Dissoziation (2b) wenig wahrscheinlich.

Bei den Folgereaktionen des Carbens sind die radikalischen Mechanismen (3b → 4b, 7a, sowie 5b → 6b, 7b) über Carbanionbildung als auch mit atomarem Wasserstoff energetisch günstiger als die ionischen Reaktionen (3a, 5a).

Tab. 5.6: Standardreaktionsenthalpien für die Bildung von Zwischenprodukten bei der Formaldehyd-Reduktion zu Methan (vgl. a. Abb. 5.1)

REAKTION		$\Delta H_R^{298^\circ}$ [KJ / MOL]
1	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH}$	+ 90
2A	$\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus \longrightarrow \bar{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O (L)}$	+ 126
B	$\cdot\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \bar{\text{C}}\text{H}_2 + \text{OH (G)}$	+ 448
C	$\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus \longrightarrow \bar{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O (L)}$	+ 126
D	$\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{e}^\ominus \longrightarrow \bar{\text{C}}\text{H}_2 + \text{OH}^\ominus (\text{AQ})$	+ 180
3A	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}^\oplus \longrightarrow \text{CH}_3^\oplus$	+ 699
B	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 + \text{e}^\ominus \longrightarrow \text{CH}_2^\ominus$	- 38
4A	$\text{CH}_3^\oplus + \text{e}^\ominus \longrightarrow \cdot\text{CH}_3$	- 942
B	$\text{CH}_2^\ominus + \text{H}^\oplus \longrightarrow \cdot\text{CH}_3$	- 205
5A	$\cdot\text{CH}_3 + \text{H}^\oplus \longrightarrow \text{CH}_4^\oplus$	+ 1005
B	$\cdot\text{CH}_3 + \text{e}^\ominus \longrightarrow \bar{\text{C}}\text{H}_3^\ominus$	- 113
6A	$\text{CH}_4^\oplus + \text{e}^\ominus \longrightarrow \text{CH}_4$	- 1214
B	$\bar{\text{C}}\text{H}_3^\ominus + \text{H}^\oplus \longrightarrow \text{CH}_4$	- 96
7A	$\bar{\text{C}}\text{H}_2 + \cdot\text{H} \longrightarrow \cdot\text{CH}_3$	- 460
B	$\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{H} \longrightarrow \text{CH}_4$	- 427

5.5 KONSEQUENZEN FÜR DIE ELEKTROLYSE

Die Bildung des Carbens ist der kritische Schritt bei der Formaldehyd-Reduktion. Carben ist ein sehr reaktives Radikal und wie eine Betrachtung der Energiezustände zeigt, ist die Reduktion des Carbens zu Methan auch energetisch begünstigt, so daß diese Reaktion (leicht) ablaufen sollte.

Die Vorstufe, $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (II), hat ebenfalls ein günstiges Energieniveau und wegen der Polarisierung von Formaldehyd und der damit verbundenen chemischen Reaktivität ist die Bildung des Radikals (II) als nicht problematisch anzusehen.

Dies wird experimentell unterstützt durch die relativ einfache Reduzierbarkeit des Formaldehyds zu Methanol und Äthylenglykol (vgl. Abb. 5.1, radikalischer Reaktionspfad).

Aus dem Vorangegangenen ergeben sich vier Reaktionsfolgen, die vom Radikal (II) zum Carben führen:

a) Ionische Folgereaktion über (IV_1) und (V_1) .

Günstige Bedingungen sind:

- eine hohe Protonenkonzentration, die ein schnelles Protonieren ermöglicht
- Leitelektrolyt mit großen Kationen verringert die Wasseraktivität in der Doppelschicht und fördert den Übergang $(\text{IV}_1) \rightarrow (\text{V}_1)$
- Elektrodenmaterial mit starkem Adsorptionsvermögen für Kohlenstoff (z.B. Graphit) ermöglicht bevorzugtes Anlagern von Protonen an das Sauerstoffatom

b) Direkte Dissoziation des Radikals (II).

Eine günstige Beeinflussung durch Verschiebung des Gleichgewichts ist möglich, indem für rasche Reaktion des entstandenen OH-Radikals gesorgt wird (Wasserbildung) und zwar durch

- hohe H_{at} -Konzentration (katalytisch(Elektrodenmaterial,

- z.B. Platin-, Gasdiffusionselektrode) oder elektrolytisch (energetisch ungünstig) erzeugt) oder
- hohe Protonenaktivität (wenn das OH-Radikal vorher an der Kathode zu OH^- gemäß $\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$ reduziert wurde (energetisch ungünstig)).
- c) Radikalische Folgereaktion über (IV_2) und (V_2).
- Die günstigen Parameter widersprechen sich teilweise:
- hohe Protonenaktivität und
 - niedrige H_{at} -Konzentration (Unterdrückung der CH_3OH -Bildung) und
 - lange Adsorptionszeiten zur Verhinderung der Dimerisierung und zur Erleichterung der Protonierung des Sauerstoffs und entweder
 - ein Leitelektrolyt mit kleinen Kationen zur Unterstützung des Elektronenübergangs auf den Kohlenstoff und der Protonierung des Sauerstoffs oder
 - ein Leitelektrolyt mit großen Kationen, um das Gleichgewicht durch die Verringerung der Wasseraktivität zu beeinflussen.
- d) Die Dissoziation des Carbanions (IV_2) wird unterstützt durch eine das Gleichgewicht beeinflussende
- niedrige OH^- -Konzentration und
 - hohe Protonenaktivität.

Als günstige Elektrolysebedingungen für die Reaktionsfolgen von Carben zum Methan ergeben sich:

- hohe H_{at} -Konzentration (Förderung der Hydrierung) oder
- hohe Protonenaktivität in Verbindung mit langen Adsorptionszeiten (zweifacher Elektronenübergang, Unterdrückung der Dimerbildung).

Als weitere übergeordnete Forderung kommt hinzu, daß die Konzentration an elektrochemisch aktivem Formaldehyd möglichst groß ist. Dies erfordert ein wasserfreies bzw. wasserarmes Lösungsmittel, um die Hydratation zu inaktivem Methylenglykol zu unterbinden. Im wässrigen Medium wäre eine Beeinflussung des Gleichgewichts denkbar durch die Verwendung von Leitelektrolyten mit großen Kationen, die für eine wasserarme Doppel-

schicht an der Kathode sorgen und damit die Dehydratation des Formaldehyds fördern können.

ELEKTROLYSEPARAMETER:

Es lassen sich unter Berücksichtigung der übergeordneten Forderungen drei Parameterkombinationen finden, die jeweils einen Reaktionsmechanismus der Methan-Bildung bevorzugen. Allen gemeinsam ist eine hohe Protonenaktivität:

Für den Reaktionspfad mit ionischer Folgereaktion gemäß a) kommen Wasser oder nichtwässrige organische Lösungsmittel in Frage, denen Leitelektrolyte mit großen Kationen (NR_4^+ z.B.) zugesetzt werden. Die Kathode sollte lange Adsorptionszeiten ermöglichen.

Die direkte Dissoziation des Radikals (II) gemäß b) wird gefördert durch eine Gasdiffusionselektrode mit Wasserstoff als Brennstoff, wobei Materialien wie Platin, Palladium, Ruthenium eine hohe Konzentration atomaren Wasserstoffs ermöglichen.

Radikalische Folgereaktionen gemäß c) und d) können bevorzugt in nichtwässrigen org. Lösungsmitteln mit kleinen Kationen (Na^+ , Li^+) als Leitelektrolyt ablaufen. Für die Kathode kommen wieder Materialien mit starkem Adsorptionsvermögen in Betracht. Dem Einfluß des Elektrolyten mit kleinen Kationen wird hier die größere Bedeutung gegenüber der gleichgewichtsverschiebenden Wirkung von großen Kationen beigemessen. Ebenso wird der niedrigen Konzentration von atomarem Wasserstoff der Vorzug gegeben.

Eine hohe Konzentration von atomarem Wasserstoff wirkt zwar positiv auf die energetisch ohnehin favorisierte Reaktion des Carbens zu Methan, führt jedoch die radikalischen Folgereaktionen zu unerwünschten Endprodukten bzw. verhält sich indifferent bei ionischen Reaktionen. Die Anwendung einer Gasdiffusionselektrode mit Wasserstoff als Brennstoff verspricht also lediglich bei der Annahme eines Dissoziationsmechanismus

als carbenbildenden Schritt erfolgreich zu sein, so daß hier zur Unterstützung radikalischer wie ionischer Folgereaktionen nur die Verwendung heterogener Katalysatoren in Frage kommt.

ELEKTRODENMATERIAL:

Lange Adsorptionszeiten lassen sich durch Verwendung von Katalysatormaterialien mit starkem Adsorptionsvermögen (Übergang von physikalischem zu chemischem Adsorptionsmechanismus) verwirklichen. So sind z.B. an der Oberfläche des Graphitgitters Kohlenstoffatome mit freien Radikalbindungen eingebaut, an die sich Moleküle anlagern können. Moleküle, die ebenfalls C-Atome mit freier Radikalbindung enthalten, lagern sich wegen der chemischen Ähnlichkeit bevorzugt an /FRI/. Durch Ausnutzung der Affinität einiger Metalle (Na, K, Mg, Li, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb /BEY/) organometallische Verbindung einzugehen, läßt sich der chemische Adsorptionsmechanismus unterstützen /NM/.

Metalle mit niedriger Wasserstoff-Überspannung (Platin, Nickel, ...) besitzen ein starkes, zum Teil irreversibles Adsorptionsverhalten. Beim Adsorptionsvorgang werden Molekülbruchstücke abgespalten /PAR/, im Fall von Formaldehyd erfolgt an platinisiertem Platin eine Dehydrogenation zu CO bzw. COH /KUL/. Diese Metalle ermöglichen einen zweifachen Elektronenübergang, der allerdings nach ALLEN /AL/ zur Methanolbildung führt.

Bei Metallen mit hoher Überspannung für die Wasserstoff-Entwicklung (Cadmium, Zink, Quecksilber,...) kommt es zu schwacher, reversibler Adsorption. Dies trifft insbesondere für "soft metals" wie Quecksilber, Blei und Gold zu, die sich daher gut für Elektrosynthesen eignen sollen /PAR/.

Bevorzugte Produkte bei schwacher Adsorption sind Dimere (Glykole), da sich infolge des dann nur möglichen 1-Elektronenübergangs Radikale bilden, die miteinander reagieren /AL/.

Bei der Auswahl eines stark adsorbierenden Katalysators ist zu beachten, daß es nicht zu einer Belegung und damit einem Inaktivwerden des Katalysators durch zu starke Adsorption kommt. Insbesondere Formaldehyd wird stark adsorbiert /EKV/. Adsorbiert werden die Polymere /RUS/ bzw. im sauren Milieu protoniertes Formaldehyd ($^+\text{CH}_2\text{OH}$) /BT 4/.

Wegen all dieser Effekte ist es sinnvoll, auch andere, nicht stark adsorbierende Materialien zu untersuchen, denn mit dem Adsorptionsverhalten allein können die katalytischen Eigenschaften offenbar nicht vollständig beschrieben werden.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG:

In den vorangegangenen Versuchen mit wässrigem Elektrolyt erfolgte eine systematische Untersuchung der aus der Literatur bekannten Parametereinflüsse. Dabei wurden bereits einige Reaktionsbedingungen erfüllt, die sich jetzt aus den Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus ergeben haben:

Die Verwendung der Gasdiffusionselektrode sowie der Platinelektroden mit Wasserstoffbespülung ermöglichte eine hohe Konzentration atomaren Wasserstoffs zur Unterstützung der direkten Dissoziation des Radikals (II) zu Carben. Der Einfluß des Adsorptionsverhaltens (stark-schwach) wurde durch die Verwendung verschiedener edler und unedler Elektrodenmaterialien untersucht.

Hohe Säurekonzentrationen ergaben die erforderliche große Protonenaktivität und bezüglich des Abschirmeffektes an Radikalanionen ähnliche Verhältnisse wie die Verwendung von Leitsalz mit kleinen Kationen.

Als noch verbleibende Parameter wurden daher im folgenden untersucht:

- Lösungsmittel mit großen Kationen,
- nichtwässrige Lösungsmittel mit kleinen Kationen sowie
- der Einfluß des Adsorptionsverhaltens in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

6. KATHODISCHE REDUKTION IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

Bei der Betrachtung der möglichen Reaktionsfolgen haben sich einige günstige Elektrolysebedingungen für die Reduktion des Formaldehyds ergeben (vgl. Kap. 5.5), so unter anderem wasserarmes Lösungsmittel und Leitsalz mit großen oder kleinen Kationen.

6.1 FESTLEGUNG DER PARAMETER

6.1.1 LÖSUNGSMITTEL

Hauptaufgabe des Lösungsmittels ist es, das Formaldehyd in einer elektrochemisch aktiven Form in Lösung zu halten. Wässrige Lösungsmittel sind weniger geeignet, da Formaldehyd zu fast 100 % hydratisiert wird und damit elektrochemisch inert wird. Durch Auswahl eines geeigneten nichtwässrigen Lösungsmittels kann dieser Effekt vermieden werden. Neben Salzschnmelzen bieten sich vor allem organische Lösungsmittel als Elektrolyt an.

Die nichtwässrigen organischen Lösungsmittel lassen sich aufgrund ihrer Polarität und der Dielektrizitätskonstanten in drei Klassen einteilen /RD/:

- Unpolare Lösungsmittel ($\epsilon < 15$)

Dazu gehören Kohlenwasserstoff und halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Äther. Sie zeichnen sich durch ein geringes Solvatationsvermögen und schwache Wechselwirkungen mit dem Gelösten aus.

- Dipolare Lösungsmittel ($\epsilon > 15$)

Die wichtigsten Vertreter sind Nitrile, substituierte Amide, Sulfoxide und Ketone. Sie können aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration (einsame Elektronenpaare) koordinative Bindungen eingehen, was zu einer selektiven Ionensolvatation führt. Dadurch kann es bei entsprechenden Reaktionsmechanismen zu einer Beschleunigung der Kinetik um mehrere Größenordnungen gegenüber protonischen Lösungsmitteln kommen.

- Protonische Lösungsmittel (Alkohole, Carbonsäuren, Amide)

Sie besitzen acide Wasserstoffatome, welche zur Brückenbildung befähigt sind und daher ein starkes Solvationsvermögen aufweisen.

In Tab. 6.1 sind einige der in der Elektrochemie meistverwendeten Lösungsmittel nach ihrer Polarität geordnet aufgeführt. Die Polarität E_T als Maß für das Solvationsvermögen ist ein wichtiges Kriterium für die Lösungsmittelauswahl. Es sollte möglichst groß sein, da Formaldehyd und Leitsalz in ausreichenden Konzentrationen eingebracht werden müssen.

Tab. 6.1: Einteilung der Lösungsmittel nach ihrer Polarität
(nach /RD/)

LÖSUNGSMITTEL	ABKÜRZUNG ⁺	POLARITÄT $E_T^{25^\circ}$ [KJ/MOL]	DIELEKTRIZITÄTS- KONSTANTE ϵ^{25° [-]
WASSER	H ₂ O	264	78,5
METHANOL	CH ₃ OH	232	32,6
ACETONITRIL	ACN	193	35,5
DIMETHYLSULFOXID	DMSO	188	48,9
DIMETHYLFORMAMID	DMF	183	36,7
TRIÄTHYLENGLYKOL- DIMETHYLÄTHER	TRIGLYME	163	7,5
TETRAHYDROFURAN	THF	157	7,4
DIOXAN	C ₄ H ₈ O ₂	151	2,2
HEXAN	C ₆ H ₁₄	129	1,9

⁺ STRUKTURFORMELN SIEHE ANHANG

Wegen des geringen Solvatationsvermögens ist die Gruppe der unpolaren Lösungsmittel wenig geeignet. Hinzu kommen Probleme bei der Handhabung, wie teilweise hohe Flüchtigkeit, Toxizität und Explosionsgefahr durch Peroxidbildung.

Methanol aus der Gruppe der protischen Lösungsmittel hat wie Wasser die Eigenschaft, mit Formaldehyd eine elektrochemisch inerte Verbindung (Acetal) einzugehen /BT 5/ und erscheint bei alleiniger Anwendung ebenfalls wenig vorteilhaft zu sein.

Um zu erreichen, daß das organische Substrat nicht mit dem Lösungsmittel reagiert, sondern primär an der Elektrode, müssen für den kathodischen Prozeß nucleophile Lösungsmittel verwendet werden /SAV/. Diese erhalten

die Reaktionsfähigkeit der gebildeten Anionen aufgrund des selektiven Solvatationsvermögens. Die dipolaren Lösungsmittel weisen solche Eigenschaften auf und sind daher besonders geeignet. Die drei wichtigsten Vertreter ACN, DMF, DMSO weisen einen gleichgroßen kathodischen Arbeitsbereich auf, allerdings zersetzt sich DMF zu Methan. DMSO und ACN sind gleich geeignet, im Hinblick auf eine spätere großtechnische Anwendung ist allerdings ACN wegen des niedrigeren Siedepunktes günstiger (82° gegenüber 189°) und wurde daher für die Versuche ausgewählt.

6.1.2 LEITSALZ

Für die Untersuchungen mit kleinen Kationen kommen Natrium- oder Lithiumsalze in Frage. Als Anion eignet sich das Perchlorat, weil es zu einer weitgehenden Dissoziation führt und stabil ist ($\rightarrow 2.6$ V/SCE kathodisch, vgl. Tab. 6.8) /BEK, 109/. Aus Untersuchungen zum Lösungsvermögen für Formaldehyd ergab sich, daß mit Natriumperchlorat ein höherer Formaldehydgehalt erzielt werden konnte als mit dem entsprechenden Lithiumsalz.

Die großen Kationen werden durch quartäre Alkylammoniumperchlorate ($[\text{NR}_4]\text{ClO}_4$) geliefert, die in Acetonitril vollständig dissoziieren /JT/. Der Alkylrest sollte mindestens eine Äthyl- besser jedoch eine Butylgruppe sein. Tetramethylammoniumperchlorat ist ungeeignet, da bei seiner Zersetzung (≤ -2.4 V/SCE) Methan gebildet wird /BEK/.

6.1.3 PROTONIERUNG

Da Acetonitril ein aprotisches Lösungsmittel ist, müssen die für die Reaktion erforderlichen Protonen zusätzlich eingebracht werden.

Schwache Protonierungsmittel sind:

- quartäre Ammoniumsalze (TEAP, TBAP)
- niedere Alkohole (CH_3OH ...)

und zu den stärkeren zählen

- Supersäuren ("magic acid") ($\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$)
- Antimonfluoride ($\text{SbF}_3 \cdot \text{HF}$)
- anorganische Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4 ...)

Die Versuche ergaben, daß eine starke Protonierung nötig ist, um ausreichende Stromdichten im Milliampere-Bereich zu erzielen. Zur Protonierung wurde Perchlorsäure (HClO_4) gewählt, die als einzige anorganische Säure auch in Acetonitril weitgehend dissoziiert ist /CHT, POV/.

Da das Lösungsmittel wasserfrei bzw. wasserarm bleiben soll und der Umgang mit wasserfreier Perchlorsäure nicht ganz unproblematisch ist (Explosionsgefahr), wurde zunächst die bei KOLTHOFF /KOL 3/ beschriebene Methode zur Herstellung wasserfreier HClO_4 -ACN-Lösungen benutzt. Sie beruht auf Protonierung mit wasserfreier Schwefelsäure und Fällung des Sulfats mit Bariumperchlorat.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß die Methode wegen der nur unvollständig verlaufenden Fällung des Sulfats hier nicht angewendet werden konnte (vgl. Voltammogramme).

Als besser geeignet erwies sich die Ansäuerung des Acetonitrils mit 70 wt% Perchlorsäure und anschließender Trocknung der Lösung mittels einer

Molsiebkolonne ($3 \text{ \AA}$), weshalb diese Methode im folgenden zur Anwendung kam.

6.1.4 BEZUGSELEKTRODE

Die häufig verwendete gesättigte Kalomelelektrode SCE ($\text{Hg}||\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ges. KCl in H}_2\text{O}$, vgl. Tab. 6.2) ist für Acetonitril nicht geeignet wegen der Disproportionierung von Hg_2Cl_2 bzw. des Ausfällens von KCl an der Phasengrenze organisch/wässrig. Die dynamische Wasserstoffelektrode (DHE, GINER-Elektrode) läßt sich nur in stark angesäuerten Acetonitril-Lösungen betreiben und ist nicht sehr stabil, wie Vergleichsmessungen gegen die Silberelektrode zeigten ($-2.0 \text{ V} \pm 100 \text{ mV}$).

Tab. 6.2: Liste der verwendeten Bezugselektroden

NAME	HALBZELLE
RHE	$(\text{Pt}) \text{ H}_2, 1 \text{ BAR} / [\text{H}^+] = 1 \text{ M} //$
DHE AQ.	$(\text{Pt}) \text{ H}_2, 1.07 \text{ MA/CM}^2 / [\text{H}^+] = 1 \text{ M} //$
SCE	$\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{SAT. KCL} //$
DHE ORG.	$(\text{Pt}) \text{ H}_2, 1.07 \text{ MA/CM}^2 / \text{H}^+, \text{CH}_3\text{CN, LEITSALZ} //$
AG 2	$\text{Ag} / 0.01 \text{ M AgNO}_3 + 0.1 \text{ M TEAP, CH}_3\text{CN} //$
AG 3	$\text{Ag} / 0.10 \text{ M AgNO}_3 + 0.1 \text{ M TBAP, CH}_3\text{CN} //$
AG 4	$\text{Ag} / 0.10 \text{ M AgNO}_3 + 0.2 \text{ M NaClO}_4, \text{CH}_3\text{CN} //$

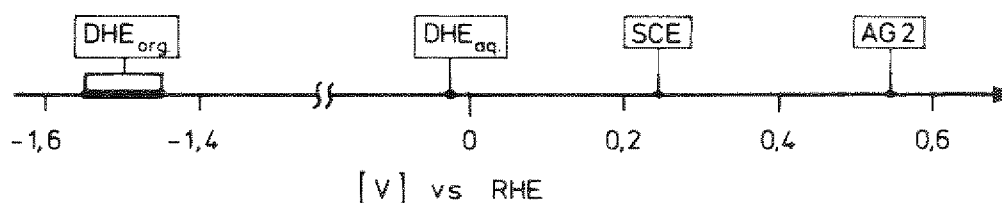


Abb. 6.1: Potentiallage der Bezugselektroden

Die Silberelektrode, eine Elektrode erster Art, hat sich als am besten geeignet erwiesen. Hierbei taucht ein Silberdraht in eine 0.1 bzw. 0.01 molare Lösung von Silbernitrat in Acetonitril. Dieser Lösung wurde auch das entsprechende Leitsalz zugesetzt (NaClO_4 bzw. TBAP). Der potentialbildende Vorgang ist der Übergang $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$ und gegen die gesättigte Kalomelelektrode ergibt sich eine Differenz von -291 mV (AG 2 - SCE).

Gegen die GINER-Elektrode in protoniertem Acetonitril stellt sich eine Differenz von $+2,0 \text{ V} \pm 100 \text{ mV}$ (AG 2 - $\text{DHE}_{\text{org.}}$) ein (vgl. Tab. 6.3).

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, um die bei höheren Temperaturen beschleunigt ablaufenden Nebenreaktionen zu unterdrücken. Außerdem ist dadurch gewährleistet, daß sowohl die Bezugselektroden als auch die Arbeitselektroden der späteren voltammetrischen Untersuchungen auf gleichem Temperaturniveau betrieben werden.

Tab. 6.3: Potentialdifferenzen der Bezugselektroden

REF 1			REF 2	$\bar{\Phi}_1 - \bar{\Phi}_2$ [V]	LITERATUR
DHE AQ	//	$c_{H^+} = 1 \text{ M, AQ,}$	// RHE	-0.026 ± 0.0005	++
SCE	//	AQ.	// RHE	0.244	/ IJ. 161/
AG 2	//	CH ₃ CN, 0.1 M TEAP	// SCE	0.291	/ MNN 2, 64 /
AG 2	//	CH ₃ CN, 0.2 M NaClO ₄	// SCE	0.232	++
AG 2	//	CH ₃ CN, 0.2 M NaClO ₄	// DHE AQ.	0.623	++
AG 2	//	CH ₃ CN, 0.1 M TBAP, $0 \leq \text{CH}_2\text{O} \leq 0.1 \text{ M}$ $1.3 \leq \text{pH} \leq 1.9$	// DHE ORG.	$2.04 \pm 0.1^*$	++
AG 3	//	CH ₃ CN, 0.2 M NaClO ₄	// AG 2	0.053	++
AG 3	//	CH ₃ CN, 0.2 M NaClO ₄	// SCE	0.286	++
AG 3	//	CH ₃ CN, 0.1 M TBAP $0.07 \leq \text{CH}_2\text{O} \leq 0.05 \text{ M}$ $1.6 \leq \text{pH} \leq 2.4$	// DHE ORG.	$2.07 \pm 0.08^*$	++
AG 4	//	CH ₃ CN, 0.2 M NaClO ₄	// AG 3	0.014	++
AG 4	//	CH ₃ CN, 0.2 M NaClO ₄	// SCE	0.300	++

* KEIN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN PH - WERT UND CH₂O - KONZENTRATION

++ EIGENE MESSUNG

6.1.5 LÖSUNGSVERMÖGEN FÜR FORMALDEHYD

Die maximale Löslichkeit für Formaldehyd hängt vom Wassergehalt und dem verwendeten Salz ab (vgl. Tab. 6.4). Während sich die Formaldehyd-gesättigten Lösungen mit TBAP-Zusatz nicht verändern, polymerisiert Formaldehyd in den Natrium- bzw. Lithiumperchlorathaltigen Lösungen langsam weiter aus, bis ein stabiler Zustand erreicht wird. Die erreichbare Konzentration ist bei Natriumperchloratzusatz mit 0.1 - 0.15 mol Formaldehyd/l am höchsten und liegt ebenso wie bei TBAP-Zusatz in der gleichen Größenordnung wie der Wassergehalt der Lösung.

Tab. 6.4: Löslichkeit für Formaldehyd bei Zusatz verschiedener Leitsalze
(Lösungsmittel: mit HClO_4 angesäuertes Acetonitril)

LEITSALZ		H_2O [MOL/L]	pH	CH_2O [MOL/L]
0,2 M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	FRISCH	0,21	1,8	0,37
	NACH 2 H			0,3
	1 D			0,14
0,2 M LiClO_4	FRISCH	0,15	2	0,13
	NACH 1 D			0,04
0,2 M TBAP	BLEIBT STABIL	0,04	2	0,05
0,1 M TBAP	BLEIBT STABIL	0,05	1,6	0,05

6.1.6 ELEKTRODENMATERIAL

In jeder Elektrolytkombination wurde ein Satz von Elektroden vermessen, um Effekte durch Katalyse bzw. Adsorption zu ermitteln. Da selbst angesäuerte organische Lösungsmittel nicht bzw. nur schwach korrosiv sind, können auch die unedlen Metalle untersucht werden.

Als Vertreter der stark adsorbierenden Materialien kamen zur Anwendung: Platin, Ruthenium, Raney-Platin, Rhodium, Palladium, Raney-Nickel, Graphit sowie Glaskohle. Als Vertreter für schwache Adsorption wurden Gold, Silber, Blei, Kupfer, Cadmium und Zink ausgewählt.

6.2 EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden zunächst wieder Stromspannungskurven aufgenommen (diesmal ausschließlich bei Raumtemperatur), um zu ermitteln, bei welchen Potentialen und Parameterkombinationen mit einer Formaldehyd-Reaktion zu rechnen ist. Ließ sich durch einen Vergleich der Kurvenformen auf eine mögliche Formaldehyd-Reduktion schließen, wurde eine präparative Elektrolyse mit Gasanalyse durchgeführt.

6.2.1 SCHWACH PROTONIERTES LÖSUNGSMITTEL

Im aprotischen bzw. schwach protonierten Acetonitril sind die Reduktionszwischenprodukte, die Ionenradikale, stabiler als in wässrigen, stark protischen Lösungsmitteln /BEK/. Zur weiteren Unterstützung der ionischen Folgereaktionen wurde ein Leitsalz mit großen Kationen, TEAP, zugesetzt.

Die Referenzelektrode war eine Ag/Ag^+ -Elektrode (AG 2) (zur Potentiallage gegen andere Elektroden siehe Tab. 6.3 und Abb. 6.1).

Es wurden quasistationäre Stromspannungskurven aufgenommen mit einer Rate von 2 mV/s und zwar jeweils mit bzw. ohne Formaldehyd-Zusatz.

Da auch bei dieser langsamen Potentialgeschwindigkeit noch eine Abhängigkeit der Kurvenverläufe von Potentialbereich und -lage festzustellen ist, wurden wegen der Vergleichbarkeit innerhalb einer Meßreihe diese Werte nach Möglichkeit nicht verändert.

6.2.1.1 PROTONIERUNG DURCH TEAP

Da Acetonitril aprotisch ist, zur Reduktion des Formaldehyds zu Methan jedoch Protonen erforderlich sind, müssen dem Lösungsmittel Protonendonatoren zugesetzt werden. Da quartäre Ammoniumsalze auch Protonen abspalten können, wurde für die erste Meßreihe kein weiterer protonenaktiver Stoff zugesetzt.

Untersucht wurden die Edelmetalle Raney-Platin, platinisiertes Platin, ruthenisiertes Platin und Gold sowie Glaskohle und Graphit. Nachdem die Strom-Spannungskurven ohne bzw. mit Formaldehydzusatz aufgenommen worden waren, wurde der Formaldehyd-haltigen Lösung der Phasentransferkatalysator Kryptofix® zugesetzt (zur Struktur siehe Anhang). Dadurch sollte unter anderem untersucht werden, ob die aus der organischen Chemie bekannten katalytischen Effekte dieser Kronenäther (u.a./MAK, FED, MOS/) auch hier wirksam werden.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 6.2 - 6.7 zusammengefaßt. Die gestrichelte Kurve zeigt auch hier wieder die zur Standardisierung aufgenommenen Voltammogramme des Lösungsmittels ohne Formaldehyd-Zusatz. Das Potential ist gegen die AG2-Elektrode aufgetragen. Die maximale Löslichkeit für

Formaldehyd ist mit ca. 0.1 m gering und liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wassergehalt der Lösungen ($0.12 \pm 0.08 \text{ m H}_2\text{O}$).

Die erreichbaren Stromdichten liegen bei allen untersuchten Elektrodenmaterialien im Mikroampere-Bereich. Lediglich bei Raney-Platin kommt man auf knapp 0.5 mA/cm^2 , die aber immer noch als technisch bedeutungslos anzusehen sind.

Durch die Zugabe von Formaldehyd ergeben sich folgende Veränderungen:

- Inhibitierung (Verminderung des Grundstroms) (Ausnahmen: Graphit, Raney-Platin)
- Ruhepotentialverschiebung zu negativeren Potentialen (Ausnahme: Gold).

Bei Graphit ist ein geringfügig steilerer Verlauf im kathodischen Bereich zu erkennen, der sich aber durch eine Reduktion der anodisch gebildeten Oxidationsprodukte erklären läßt. Bei Raney-Platin ergibt sich durch die Formaldehyd-Zugabe keinerlei Veränderung. Die wünschenswerte positive Ruhepotentialverschiebung geht bei Gold leider mit einem sehr niedrigen Grenzstrom einher.

Anhand der potentiokinetischen Untersuchungen läßt sich also kein Hinweis auf eine Formaldehyd-Reduktion erkennen. Da außerdem keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte und die Produktkonzentration wegen der niedrigen Stromdichten unterhalb der Nachweisgrenzen des Gaschromatographen liegen würde, wurde auf präparative Elektrolysen verzichtet.

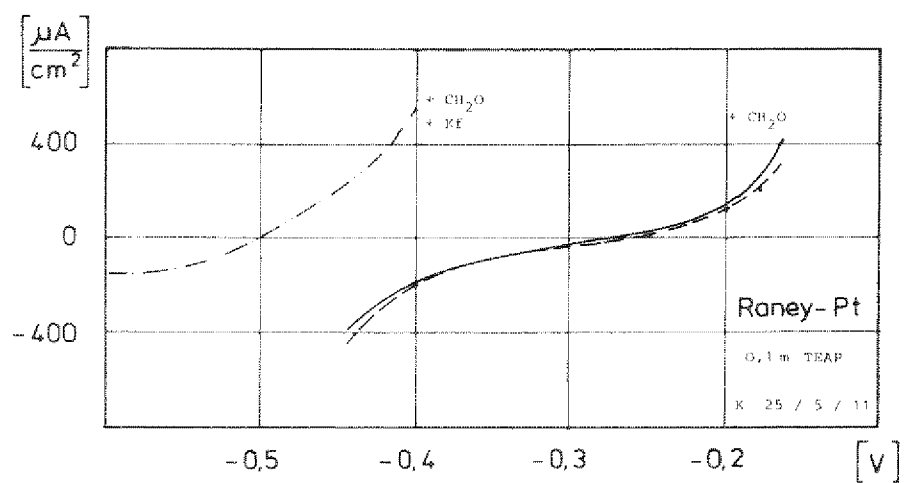
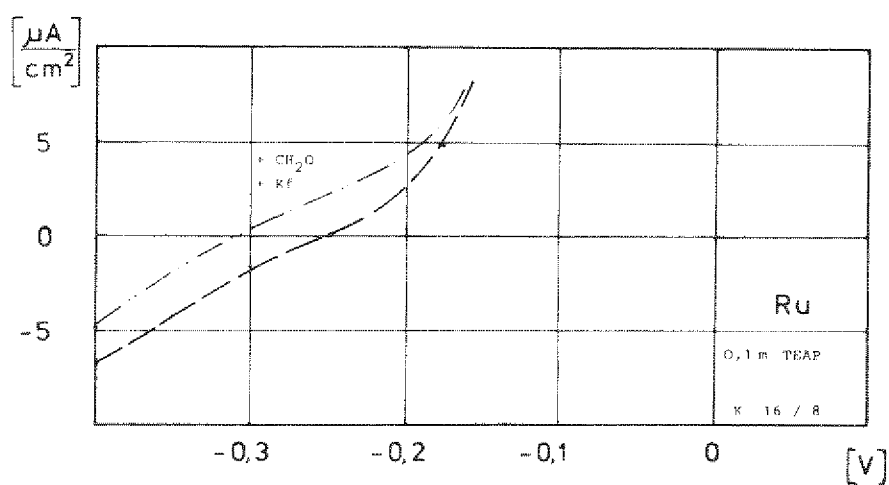
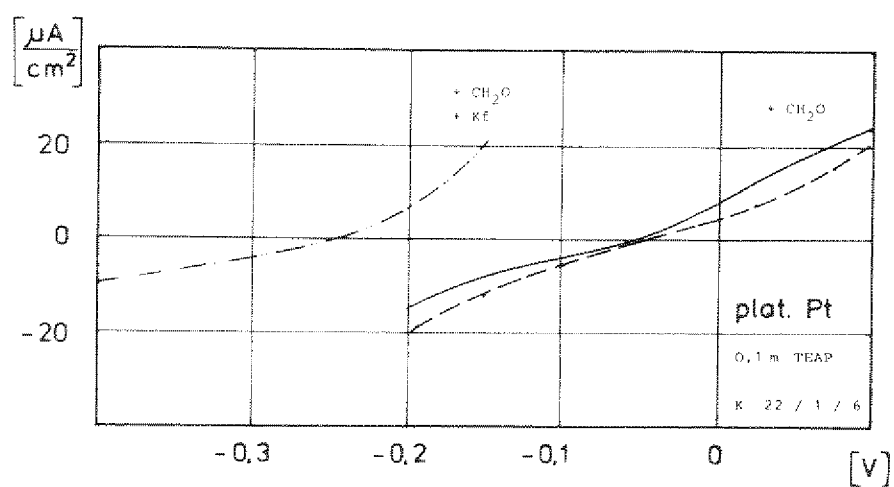


Abb. 6.2 - 6.4: Voltammogramme von platinisiertem Platin, ruthenisiertem Platin und Raney-Platin in 0.1 m TEAP/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A2), Potential vs AG 2
(Kf: Kryptofix®, siehe Anhang)

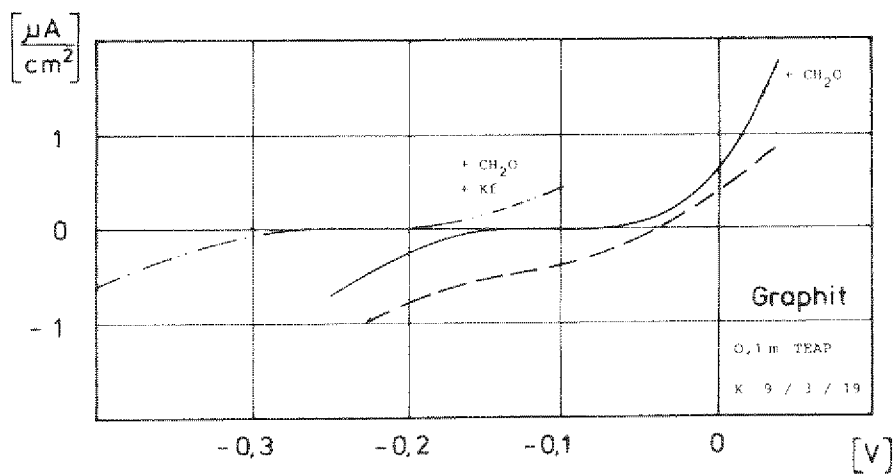
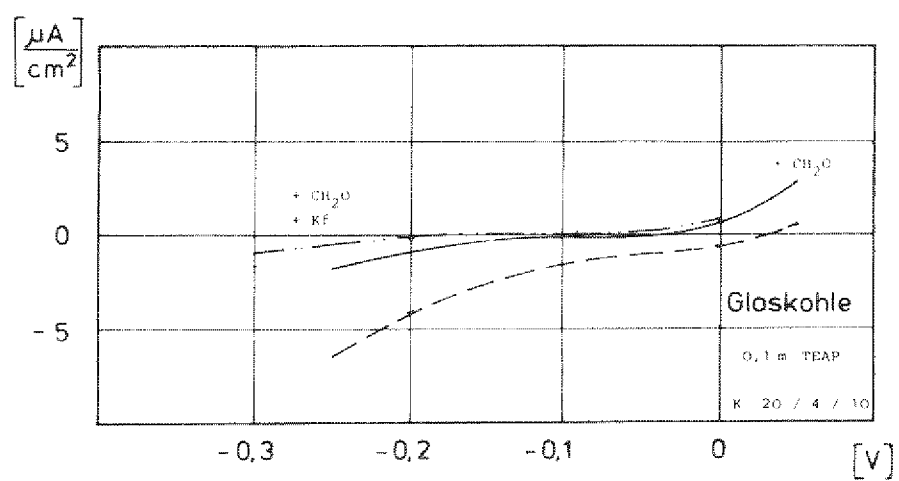
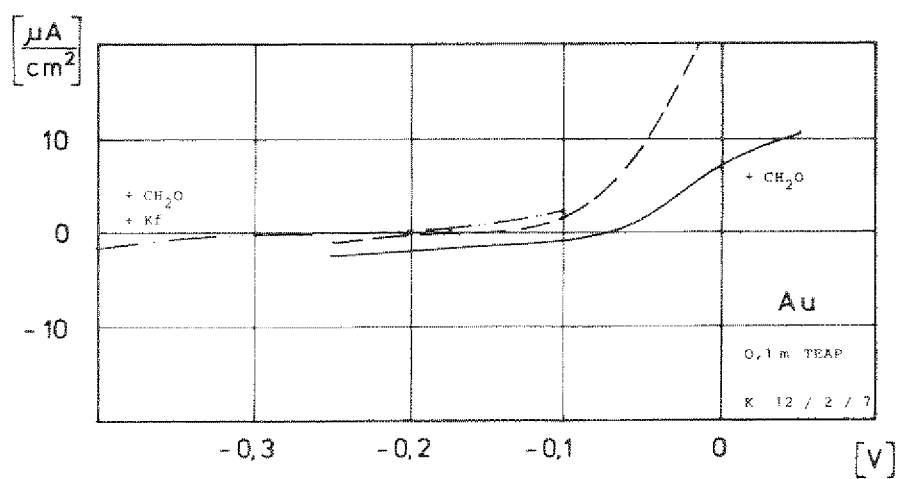


Abb. 6.5 - 6.7: Voltammogramme von Gold, Glaskohle und Graphit in 0.1 m TEAP/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A2), Potential vs AG 2 (Kf: Kryptofix®, siehe Anhang)

Die Ruhepotentiale verschoben sich um bis zu 250 mV in kathodische Richtung. Damit die Oxidationsströme nicht zu groß wurden, mußte der Potentialbereich der voltammetrischen Untersuchungen entsprechend angepaßt werden, was einen direkten Vergleich erschwert.

Man erkennt jedoch, daß durch Kryptofix® eine weitere Inhibition des Grundstromes erfolgt und die wünschenswerte katalytische Beeinflussung ausbleibt. Auch hier wurden keine präparativen Elektrolysen durchgeführt.

6.2.1.2 PROTONIERUNG DURCH TEAP UND METHANOL

Da die alleinige Protonierung durch TEAP und die Unterstützung durch Kryptofix® nicht zum gewünschten Ergebnis führten, wurde eine stärkere Protonierung durch Methanol untersucht.

Es wurde ein Verhältnis von 1+10 Gewichtsteilen entsprechend 2,2 mol % Methanol gewählt. Durch den Alkoholanteil wurde die Löslichkeit für Formaldehyd auf ~ 1 mol Formaldehyd/l gesteigert.

Untersucht wurden platinisiertes Platin und Raney-Platin sowie Kupfer, Blei, Cadmium und Zink. Auch hier liegen die Reduktionsströme deutlich unter 1 mA/cm^2 .

Die Platinmetalle werden durch Formaldehyd-Zusatz wieder inhibitiert, während sich bei den Nichtedelmetallen deutliche Stufen und Grenzströme ergeben.

Bei unedlen Metallen stellt sich häufig der Übergang $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{e}^-$ als zweiter, potentialbeeinflussender Vorgang ein. Zwischen diesem und dem ersten potentialbildenden Vorgang (Formaldehyd-Reduktion bzw. $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$) bildet sich ein Mischpotential aus, dessen Lage durch die Kinetik der einzelnen Vorgänge bestimmt wird.

Ag / Ag ⁺	+ 0.23 V
H ₂ / H ⁺	0
Pb / Pb ⁺⁺	- 0.12 V
Cu / Cu ⁺⁺	- 0.28 V
Cd / Cd ⁺⁺	- 0.47 V
Zn / Zn ⁺⁺	- 0.74 V
Na / Na ⁺	- 2.87 V

Tab. 6.5:

Standardpotentiale in Acetonitril
(nach /CHT/)

Wie Tab. 6.5 zeigt, liegen die Standardpotentiale für die Metallauflösung/-abscheidung weit im kathodischen Bereich. Durch die Ausbildung eines Mischpotentials läßt sich die negative Lage der Ruhepotentiale (zwischen -750 und -1000 mV) bei den unedlen Metallen erklären.

Die Oxidation des Formaldehyds wird stark katalysiert, eine katalytische Verstärkung der Reduktion läßt sich jedoch allenfalls bei Kupfer und Blei vermuten (vgl. Abb. 6.8 - 13). Da jedoch keine Gasentwicklung zu beobachten war und bei allen Nichtedelmetallelektroden dunkelbraune bis schwarze Niederschläge auftraten, läßt sich lediglich auf eine Reduktion zu nichtgasförmigen Produkten schließen. Daher wurden keine präparativen Elektrolysen durchgeführt.

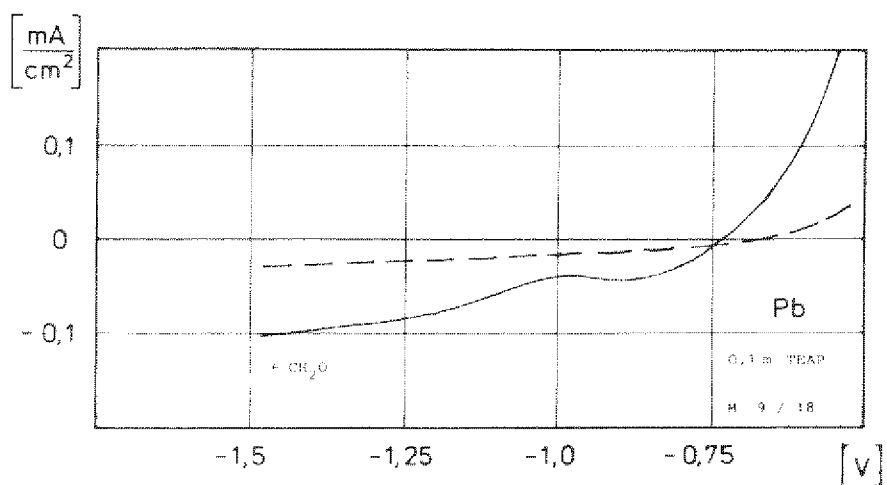
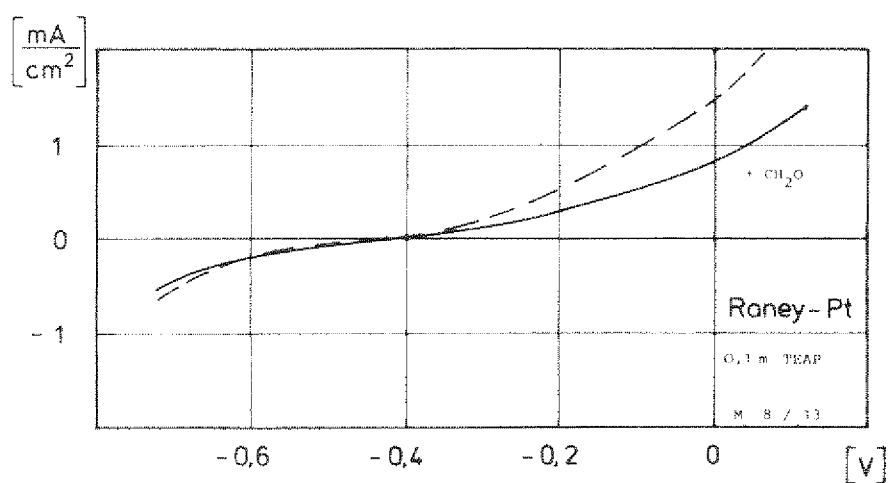
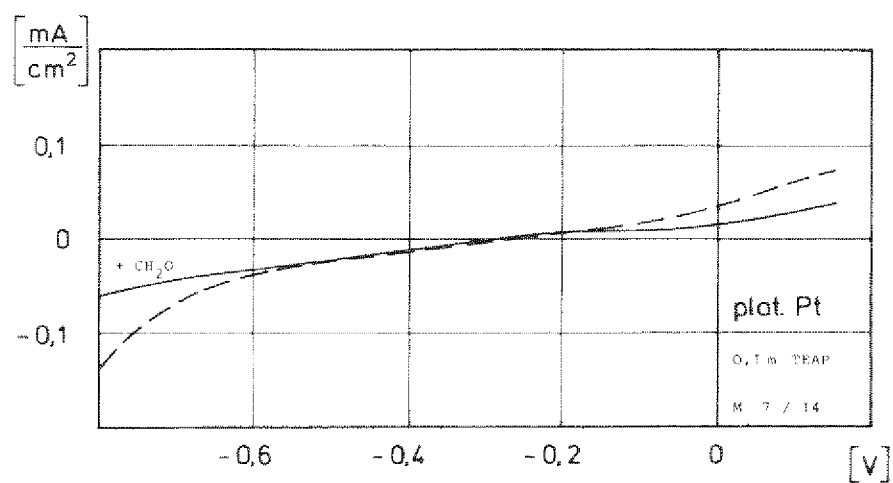


Abb. 6.8 - 6.10: Voltammogramme von platinisiertem Platin, Raney-Platin und Blei in 0.1 m TEAP/Acetonitrillösungen mit Methanolzusatz (s.a. Tab. A2), Potential vs AG 2

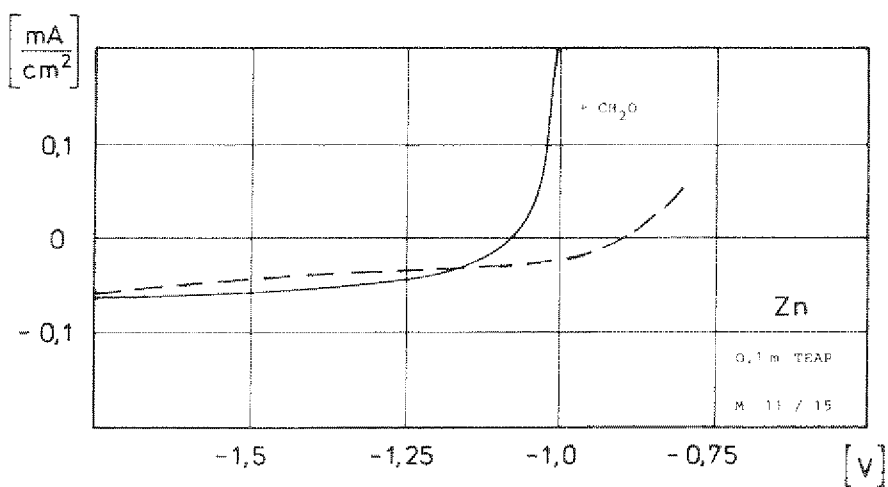
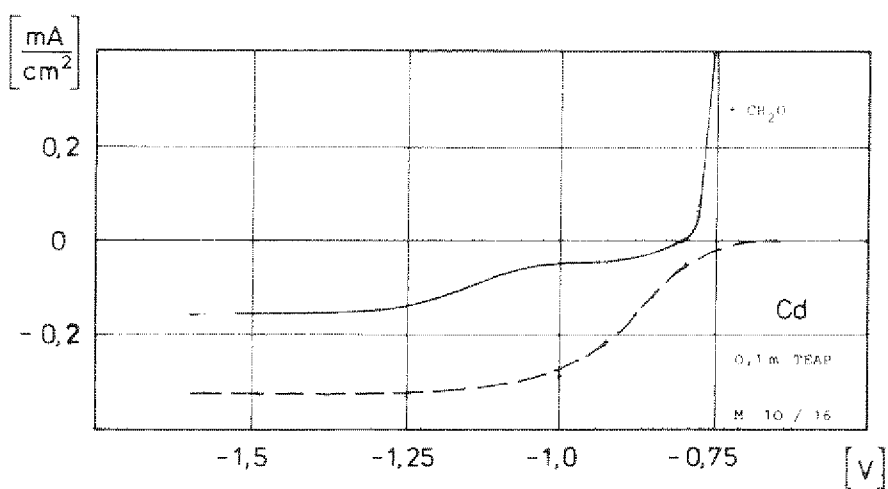
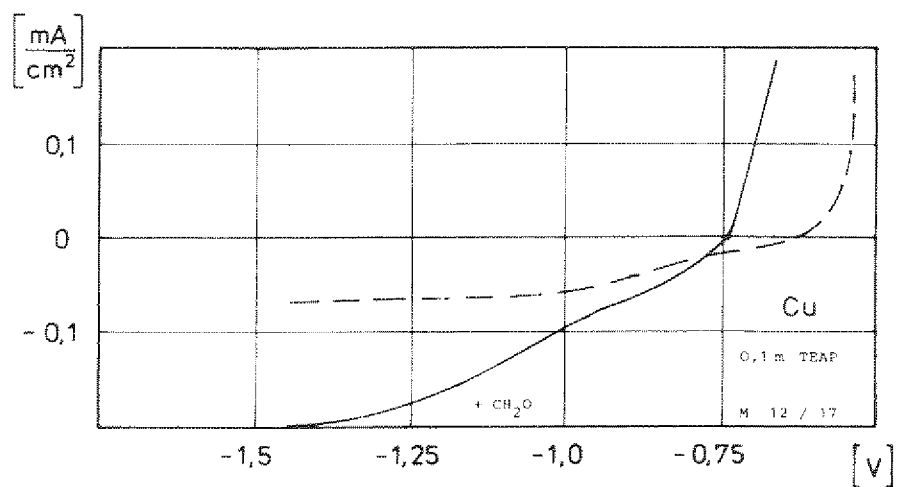


Abb. 6.11 - 6.13: Voltammogramme von Kupfer, Cadmium und Zink in 0.1 m TEAP/Acetonitrillösungen mit Methanolzusatz (s.a.Tab. A2), Potentiale vs AG 2

6.2.2 STARK PROTONIERTES LÖSUNGSMITTEL

Eine Gasentwicklung konnte bei den schwach protonierten Lösungsmitteln auch bei sehr negativen Potentialen nicht festgestellt werden. Offensichtlich ist die Protonenkonzentration selbst für eine Wasserstoff-Entwicklung noch zu niedrig. Durch eine noch stärkere Protonierung könnte man also auch günstig auf die Methan-Bildung einwirken (vgl. Kap. 5.5.).

Die ursprünglich nach der Methode von KOLTHOFF angesäuerten Lösungen erwiesen sich als instabil und damit nicht geeignet. Die Analysen ergaben, daß die Bariumsulfat-Fällung nicht vollständig durchführbar war. Diese in der Lösung verbliebenen Fremdionen haben offenbar eine inhibierende Wirkung auf die Elektrodenvorgänge und verursachen die ausgeprägte Stufenbildung in den voltametrischen Kurven (vgl. auch Anhang Abb. A1-A9).

In Abb. 6.14 ist exemplarisch ein an Gold aufgenommenes Voltammogramm dieser Lösung dargestellt. Bei einem Vergleich mit dem Voltammogramm einer Bariumsulfat-freien Lösung (Molsiebentwässerung) wird der störende Einfluß dieser Ionen deutlich (Abb. 6.15). Als Nachteil der Molsiebentwässerung muß der etwas höhere Wassergehalt (statt 20 ca. 40 - 80 mmol/l) in Kauf genommen werden.

Gegenüber den schwach protonierten Lösungen kommt es durch die starke Protonierung zu einer Ruhepotentialverschiebung von ca. -2V. Da in diesen Lösungen jetzt auch eine GINER-Elektrode (dyn. Wasserstoffelektrode) betrieben werden kann, wird der allgemeinen Konvention zufolge ihr Potential (Wasserstoffentwicklung) als Bezugspotential bei den graphischen Darstellungen verwendet. Die Messungen wurden jedoch, wenn nicht anders vermerkt, gegen die stabilere Ag/Ag^+ Elektrode durchgeführt (AG 3 bzw. AG 4). Das in den Abbildungen 6.14 ff angegebene Bezugspotential ist also

$$\varnothing_{\text{DHE org.}} = \varnothing_{\text{AG}} - 2.0 \text{ V} \quad (\text{vgl. Abb. 6.1}).$$

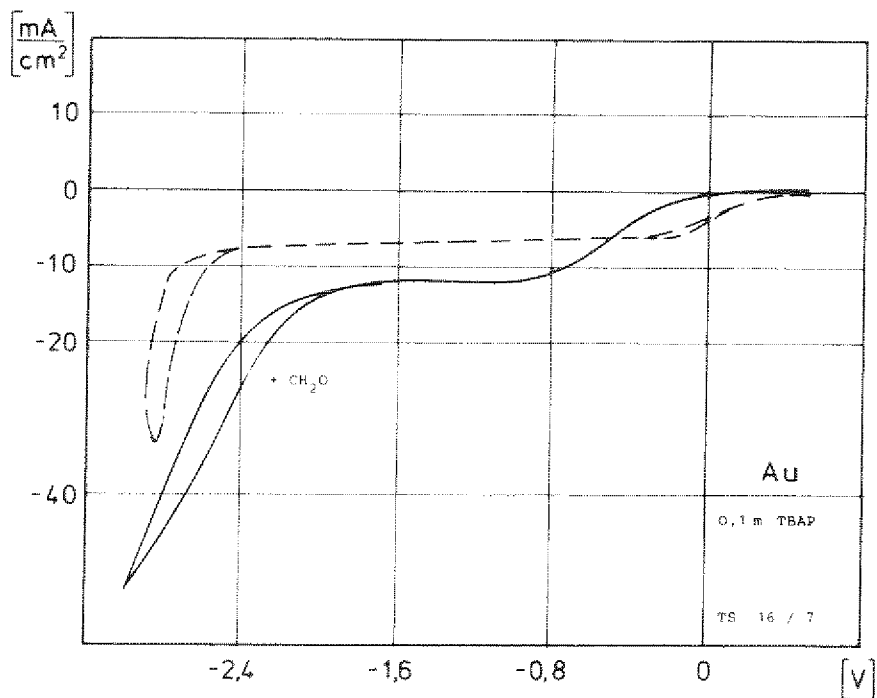


Abb. 6.14: Voltammogramme von Gold in einer 0.1 m TBAP/Acetonitrillösung (s.a.Tab. A4). Ansäuerung mit 100 wt% H_2SO_4 , Sulfatfällung mit Barium. Potential und Messung gegen DHE org.

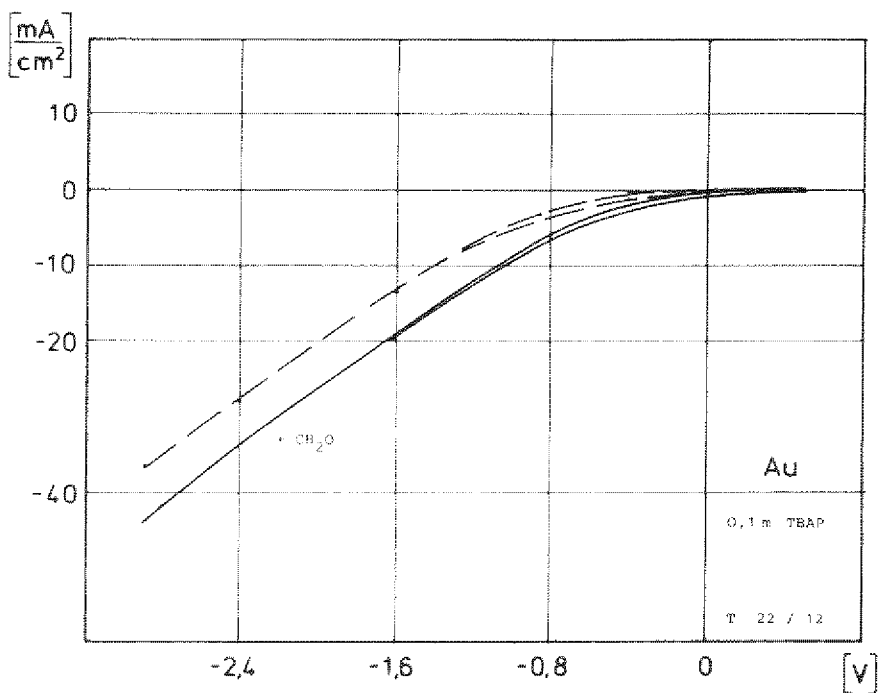


Abb. 6.15: Voltammogramm von Gold in einer 0.1 m TBAP/Acetonitrillösung (s.a. Tab. A4). Ansäuerung mit 70 wt% HClO_4 , Entwässerung über Molsiebkolonne, Potential vs DHE org.

Die Potentialgeschwindigkeit betrug diesmal 50 mV/s. Es wurden auch Voltammogramme mit 200 mV/s aufgenommen, die jedoch eine ähnliche Form hatten und sich nur durch etwas höhere Stromdichten von den "langsamen" Kurven unterschieden. Da aus ihnen keine zusätzliche Information gewonnen werden konnte, wurde auf eine graphische Darstellung verzichtet.

Die hohe Potentialgeschwindigkeit wurde gewählt, um auch Elektrodenvorgänge mit kleinem Umsatzgrad erkennen zu können (z.B. Bildung und Adsorption von Zwischenprodukten). Weiterhin lassen sich die Katalysatoren durch die Lage dieser Peaks besser auf ihre reduzierende Wirkung hin klassifizieren.

Die Elektroden wurden dabei zunächst in den Formaldehyd-haltigen Lösungen untersucht, und zwar vom ersten Auftreten eines Oxidationsstroms bis weit in den kathodischen Bereich. Zur Standardisierung wurde danach die Formaldehyd-freie Lösung in dem gleichen Potentialintervall durchfahren.

Da sowohl radikalische als auch ionische Folgereaktionen zur Methanbildung führen können, wurden Leitsalze untersucht, die entweder den radikalischen (NaClO_4) oder den ionischen (TBAP, TEAP) Mechanismus unterstützen.

6.2.2.1 LEITSALZ TBAP

Es wurden 0.1 molare TBAP-Lösungen hergestellt mit einem Wassergehalt von 40 mmol/l und einem pH-Wert von ~ 1.6 .

Durch das Lösen des Formaldehyds stieg der Wassergehalt auf 0.08 m bei einer Formaldehyd-Konzentration von 0.07 m.

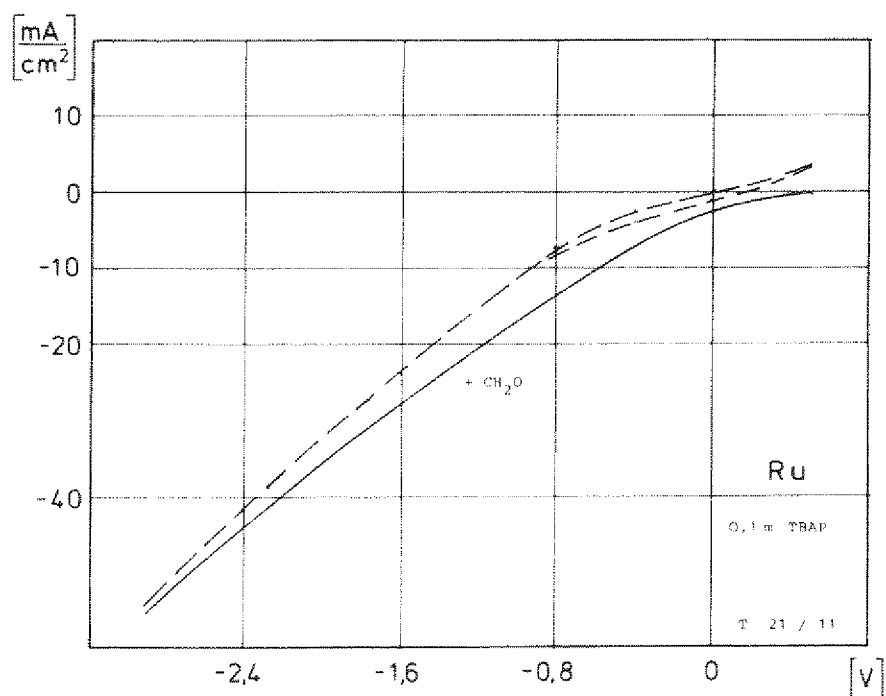
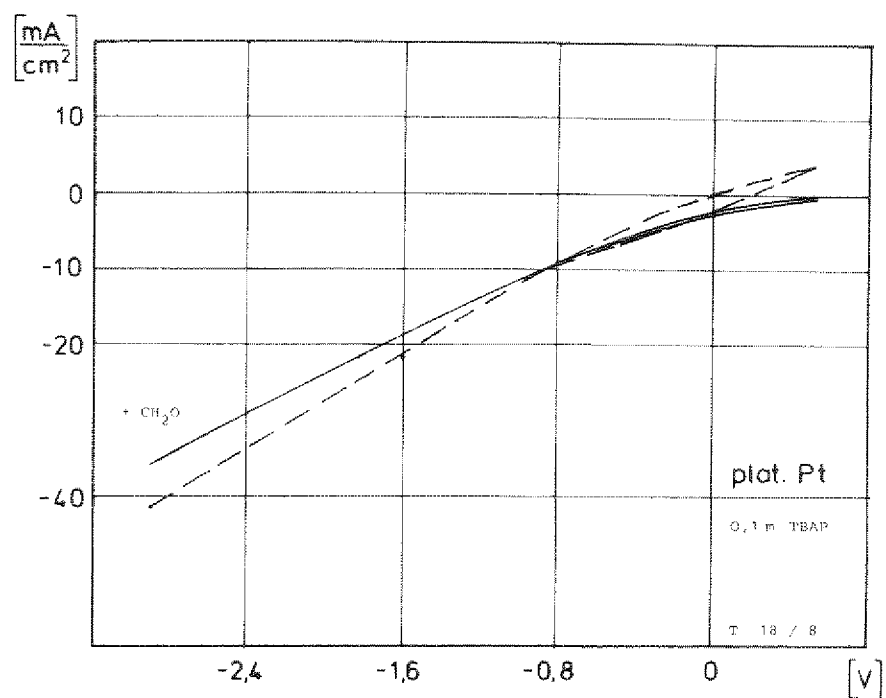


Abb. 6.16 u. 6.17: Voltammogramme von platinisiertem Platin und ruthenisiertem Platin in angesäuerten 0.1 m TBAP/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A4). Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

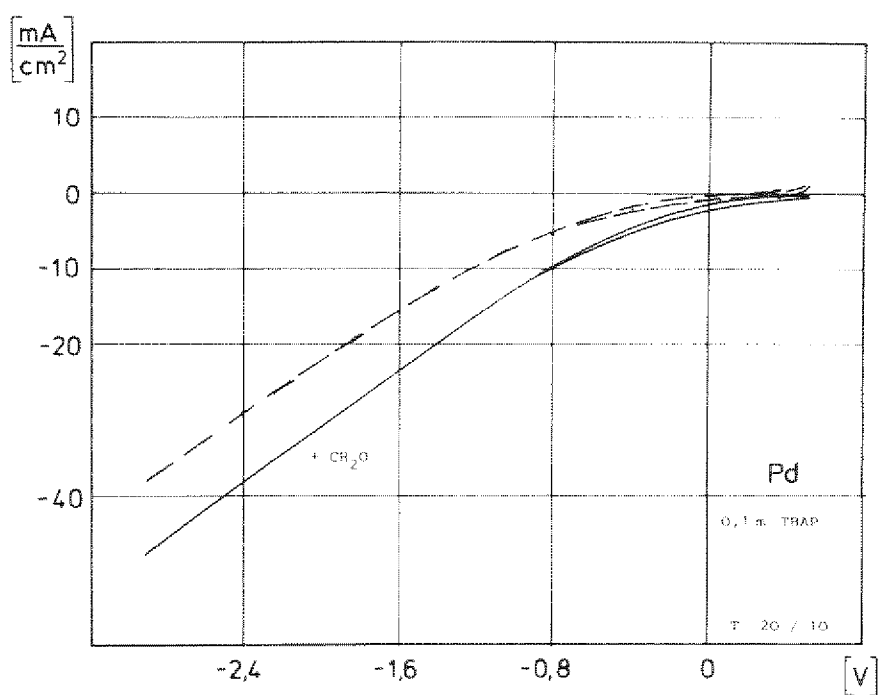
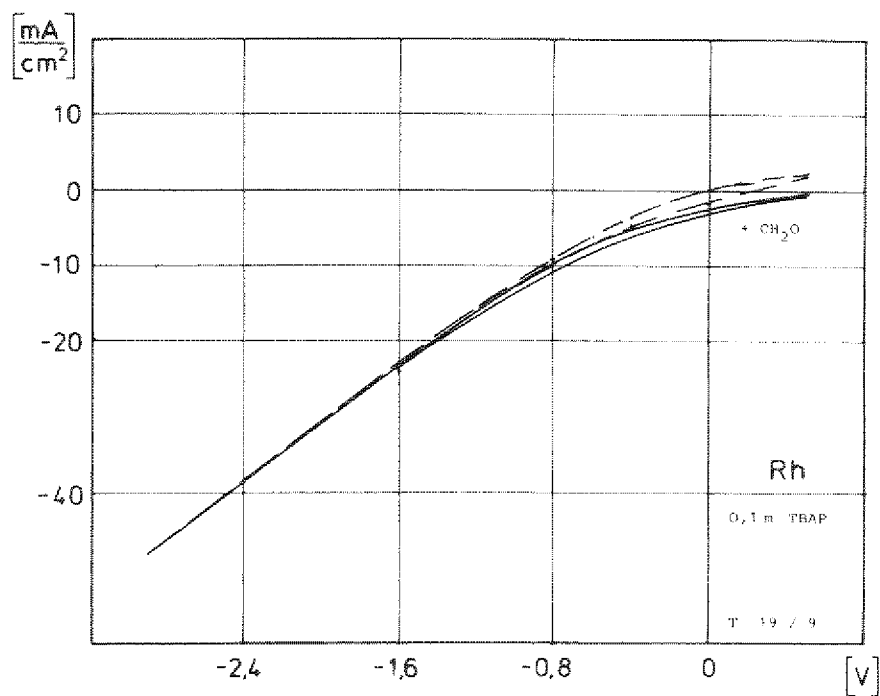


Abb. 6.18 u. 6.19: Voltammogramme von Rhodium- und Palladium-beschichtetem Platin in angesäuerten 0.1 m TBAP/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A4), Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

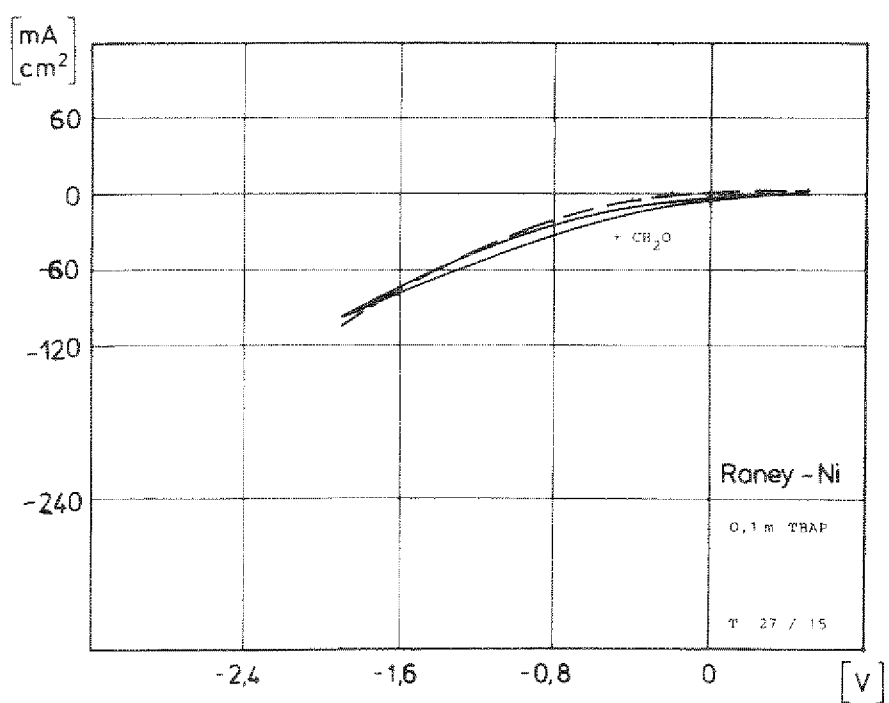
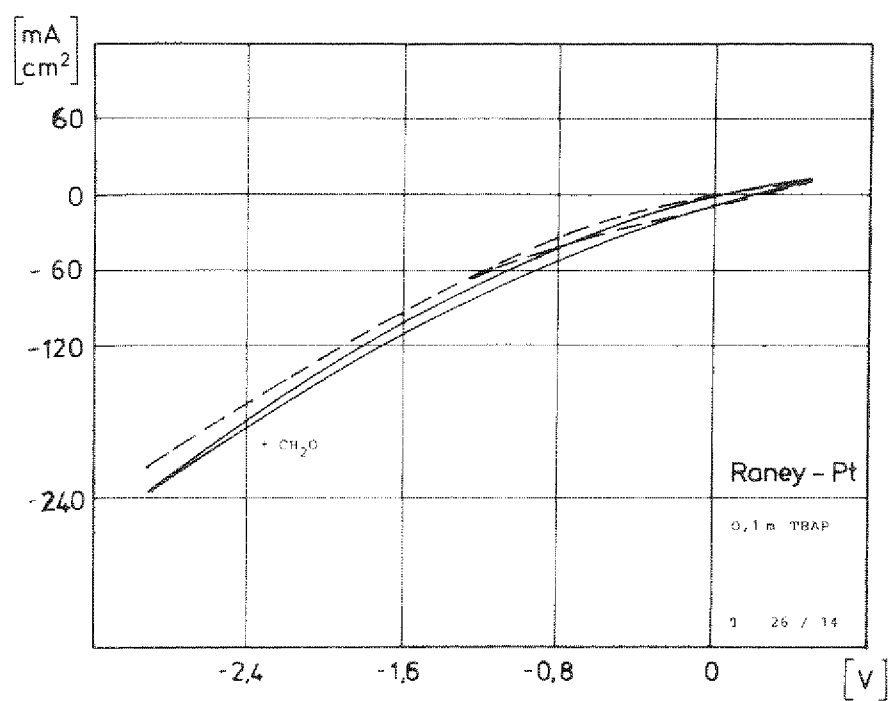


Abb. 6.20 u. 6.21: Voltammogramme von Raney-Platin und Raney-Nickel in angesäuerten 0.1 m TBAP/Acetonitrillösungen (s.a.Tab. A4), Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

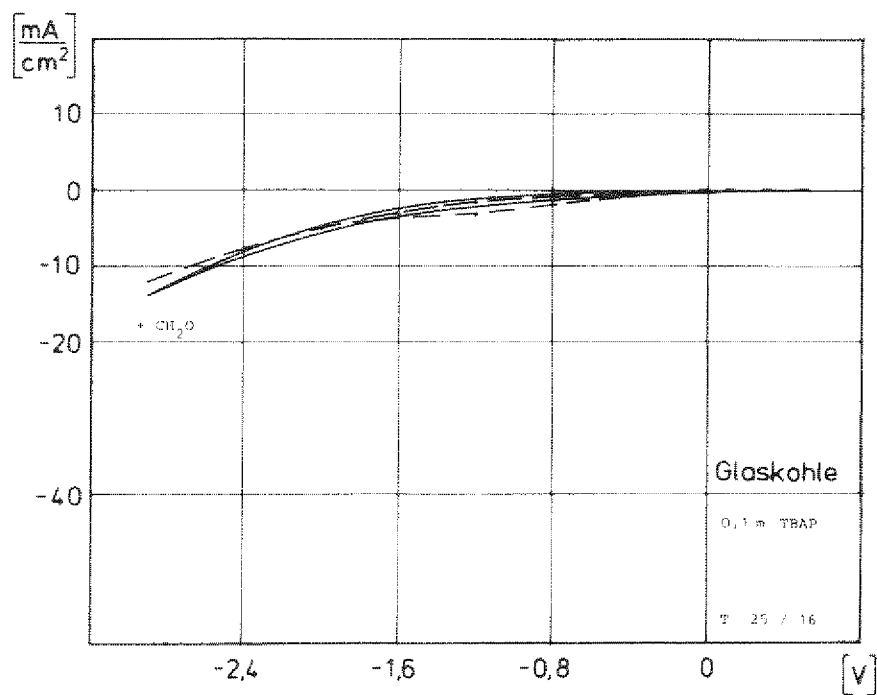
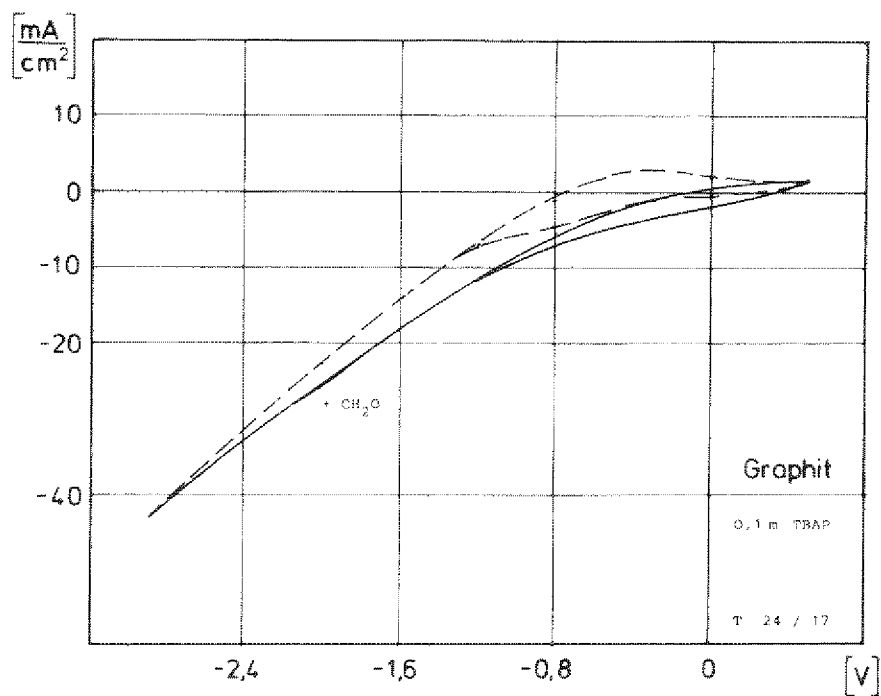


Abb. 6.22 u. 6.23: Voltammogramme von Graphit und Glaskohle in angesäuerten 0.1 m TBAP/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A4), Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

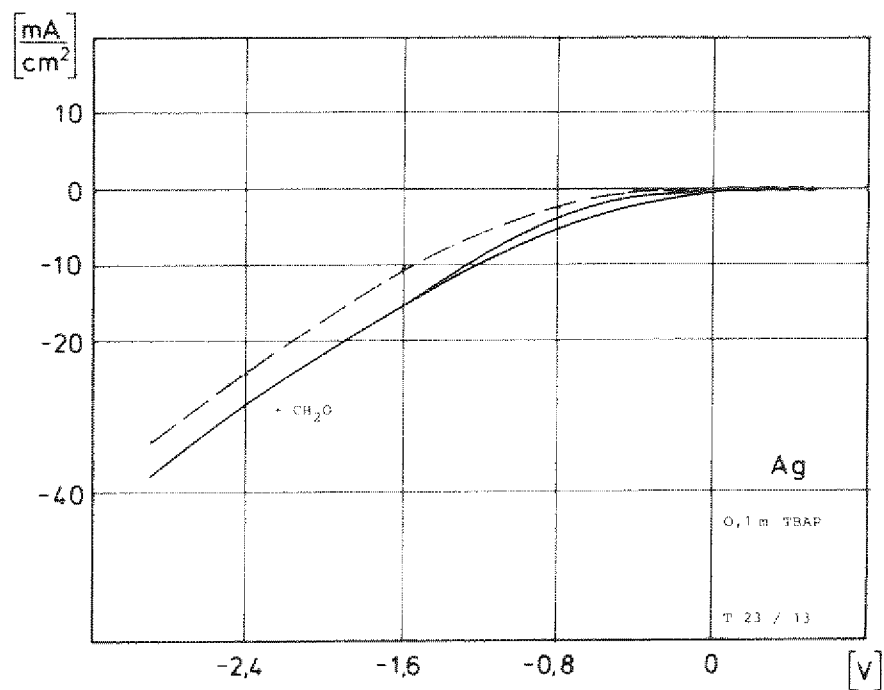
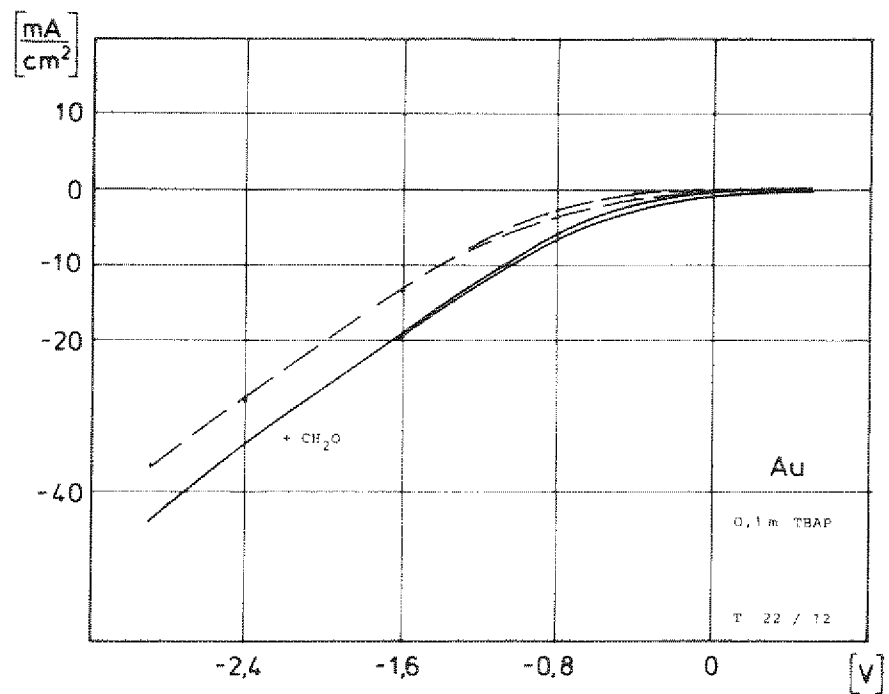


Abb. 6.24 u. 6.25: Voltammogramme von Gold und Silber in angesäuerten 0.1 m TBAP/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A4), Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

Die untersuchten Elektroden waren: platinisiertes Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Gold, Silber, Graphit, Glaskohle, Raney-Platin und Raney-Nickel. Es traten bei keiner Elektrode charakteristische Peaks auf, die auf eine durch Formaldehyd-bedingte Zwischenproduktbildung deuten.

Lediglich die Edelmetalle Palladium, Ruthenium, Gold und Silber sowie Graphit zeigen bei Formaldehyd-Zugabe größere Reduktionsströme (vgl. Abb. 6.16 - 6.25). Daher wurden exemplarisch mit Gold und Graphit präparative Elektrolysen durchgeführt. Da Glaskohle bei den nach der KOLTHOFF-Methode hergestellten Lösungen katalytische Effekte zeigte, wurden diese Elektrode ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen.

Als gasförmige Produkte konnten nur Wasserstoff und Methan nachgewiesen werden (vgl. Tab. 6.6).

Wie in Abb. 6.26 deutlich wird, beginnt an Graphitelektroden ab -1.0 V die Methanbildung, die bis -2.0 V auf ca. 60 % Stromausbeute ansteigt.

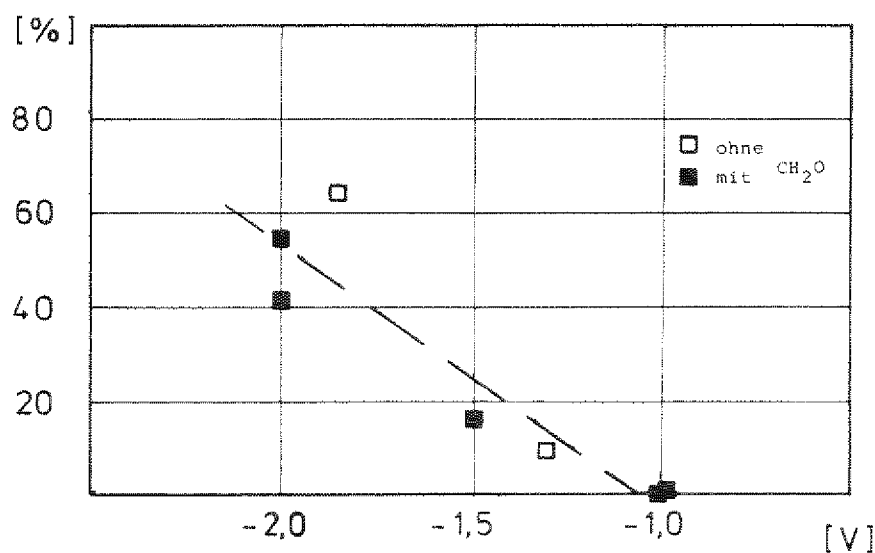


Abb.6.26: Stromausbeute an Methan bei präparativen Elektrolysen mit Graphitelektroden in Acetonitrillösungen (s.a. Tab. 6.6)

Bei Gold findet man in der Gasphase bei -1.0 V nur Wasserstoff (76 % Stromausbeute) und an Glaskohle entstehen auch bei -1.5 V kaum gasförmige Produkte, es waren qualitativ nur Spuren an Wasserstoff und Methan nachzuweisen.

Trotz des unterschiedlichen potentiokinetischen Verhaltens der Elektroden bei Formaldehyd-Zugabe wird die Methanbildung offensichtlich nicht durch das Formaldehyd beeinflusst (Abb. 6.26). Die Erhöhung des Reduktionsstromes bei Formaldehyd-Zugabe ist vielmehr auf die Bildung fester bzw. flüssiger Produkte aus Folgereaktionen zurückzuführen, wie Polymere, sek. Amine (aus der Reduktion von Schiff'schen Basen (Iminen)) etc. (vgl. Tab. 6.7). Daraufhin deuten auch die Verfärbung der Lösungen sowie die Bildung eines hellen Niederschlags auf den Elektroden.

Tab. 6.6: Ergebnisse der präparativen Elektrolysen (Elektrolyt: 0.1 m TBAP in angesäuertem Acetonitril, s.a. Tab.A5)

ELEKTRODE	POTENTIAL vs (AG 3 - 2.0 V) [V]	STROMAUSBEUTE [%]		$\bar{i}$ [mA/cm ²]	ELEKTROLYT	
		H ₂	CH ₄		Nr	CH ₂ O [MOL/L]
GRAPHIT	- 1.3	SPUREN	8,7	15	T 3	-
	- 1.85	SPUREN	64	95	T 3	-
	- 1.0	56	SPUREN	15	T 17	0.07
	- 1.0	34	SPUREN	5	T 29	0.05
	- 1.5	38,7	15,7	25	T 30	0.02
	- 2.0	3,4	54,6	59	T 29	0.05
	- 2.0	2,8	41,1	45	T 30	0.02
GOLD	- 1.0	76	0	5	T 6	0.1
GLASKOHLE	- 1.5	SPUREN	SPUREN	3	T 7	0.07

Die Bildung von Methan findet in einem Potentialbereich statt, wo die Zersetzung von Lösungsmitteln und Leitsalz beginnt (vgl. Tab. 6.8) Der Zersetzungsspannung von ~ -2.6 V vs SCE entsprechen -2.9 V vs AG 2 und -0.9 V vs DHE_{org.}. Diese Werte gelten für reines Acetonitril mit Leitsalz, durch die Protonierung setzt die Reduktion des Acetonitril zum Amin bzw. die Dealkylierung des TBAP möglicherweise schon früher ein.

Tab. 6.7: Zersetzungs- und Folgereaktionen des Elektrolyten

$\text{CH}_3\text{CN} \xrightarrow{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} \text{HCN} + \text{CH}_4$	REDUKTION
$\text{CH}_3\text{CN} \xrightarrow{4\text{H}^+ + 4\text{e}^-} \text{EtNH}_2 \text{ (1)}$	REDUKTION /TOM 2, 272/
(1) + $\text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{EtN=CH}_2 \text{ (2)}$	KONDENSATION
(2) + (2) $\xrightarrow{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} \text{EtNH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH Et (3)}$	HYDRODIMERISIERUNG /BAI, 699/
(2) $\xrightarrow{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} \text{EtNH-CH}_3 \text{ (4)}$	REDUKTION
(4) $\xrightarrow{2\text{H}^+ + 2\text{e}^-} \text{(1)} + \text{CH}_4$	DEALKYLIERUNG
$\text{Et}_4\text{N}^+ \xrightarrow{\text{H}^+, \text{e}^-} \text{Et}_3\text{N (5)} + \text{H}_2, \text{CH}_4$	DEALKYLIERUNG /MNN 2, 62/
Et : $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C-}$ (1) ÄTHYLAMIN (2) IMIN (SCHIFF'SCHE BASE) (3) HYDRODIMER (4) SEK. AMIN (5) TERT. AMIN	

Die Methanbildung in dem untersuchten Potentialbereich kann also durch Reaktionen des dann nicht mehr stabilen Lösungsmittels bzw. Leitsalzes erklärt werden.

Der Einsatz von großen Kationen zur Unterstützung ionischer Folgereaktionen bei der Formaldehyd-Reduktion führt demnach auch bei stärkerer Protonierung nicht zum gewünschten Produkt Methan.

Tab. 6.8: Elektrochemische Stabilität von Acetonitrillösungen
(Spannung in Volt)

LEITSALZ	BEZUGSELEKTRODE	$U_{\text{KATHODISCH}}$	LITERATUR
0,1 m TEAP	SCE	- 3,0	BAI , 29
0,1 m TBAP	SCE	- 2,6	BEK , 109
0,5 m TBAP	SCE	- 2,77	HOU
TEAP	SCE	- 2,8	MNN 2, 65
NaClO_4	SCE	- 2,3	MNN 2, 65

6.2.2.2 LEITSALZ NATRIUMPERCHLORAT

Die 0,2 molaren Natriumperchlorat-Lösungen hatten einen Wassergehalt von 0,17 m bei einem pH-Wert von ~ 2 . Die Formaldehyd-Konzentration betrug 0,2 mol/l. In diesen Lösungen wurden Ruthenium, Rhodium, Palladium, Glas-kohle, Graphit, Silber und Gold-Elektroden untersucht. Die Edelmetalle platinisiertes Platin, Raney-Platin sowie Raney-Nickel wurden in bezüglich Formaldehyd 0,07 m-Lösungen eingesetzt. Bei diesen Metallen wurde auch statt der Silberbezugselektrode eine GINER-Elektrode (DHE) verwendet.

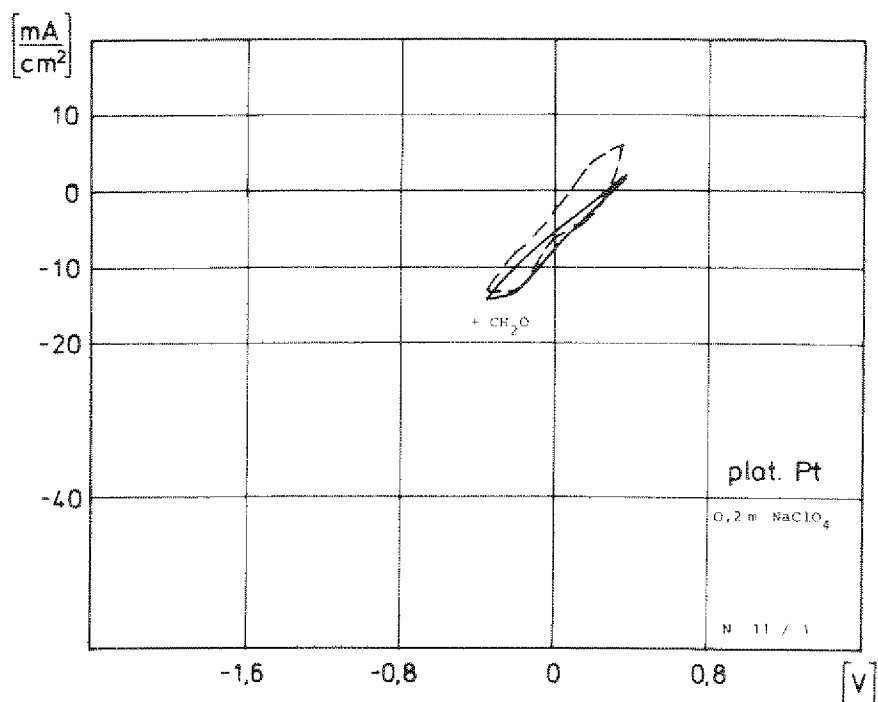


Abb. 6.27: Voltammogramm von platinisiertem Platin in angesäuerten 0,2 molaren NaClO₄/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A3), Potential und Messung vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

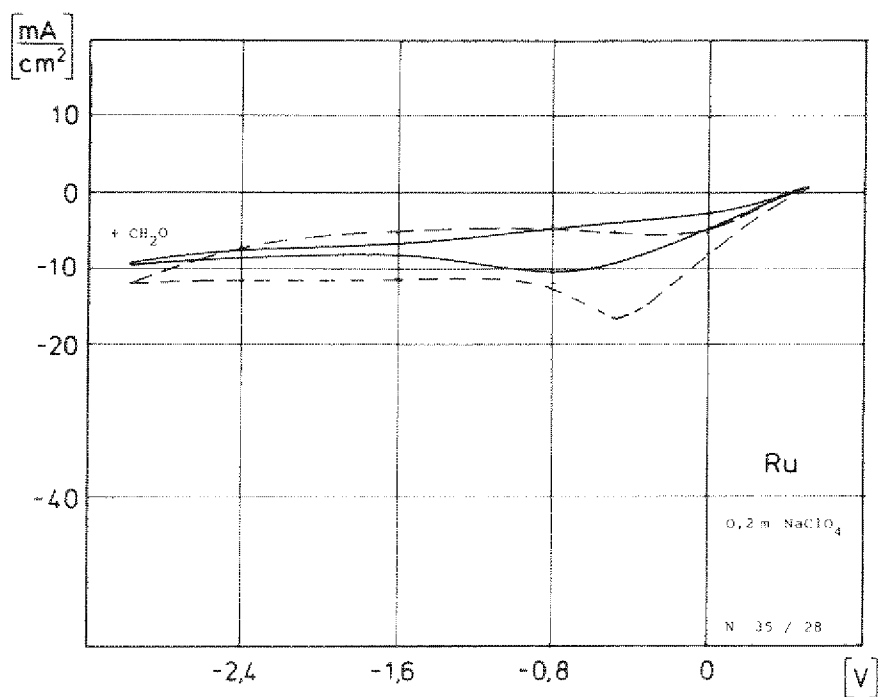


Abb. 6.28: Voltammogramme von ruthenisiertem Platin in angesäuerten 0,2 molaren NaClO₄/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A3) Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

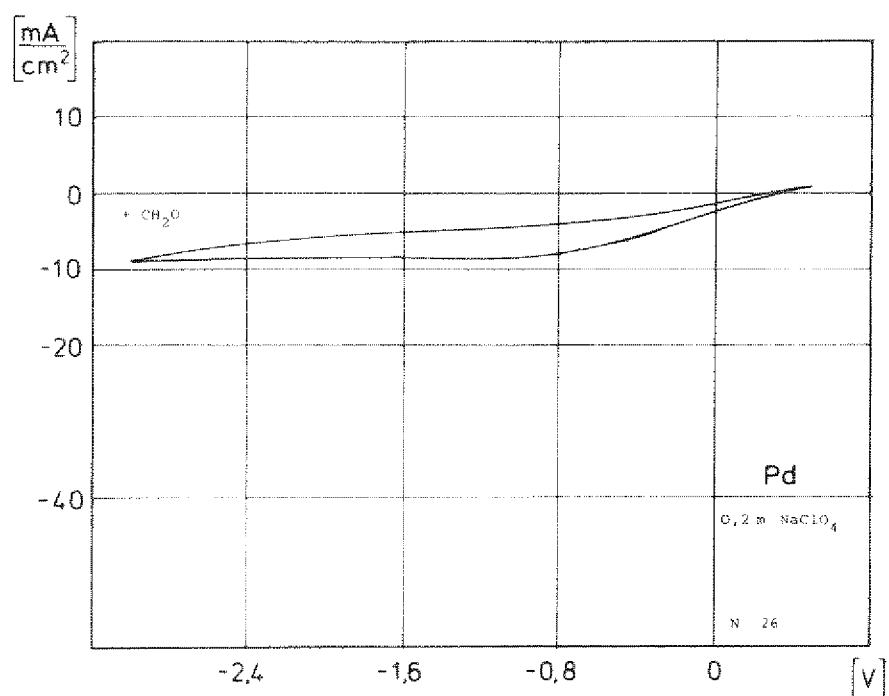
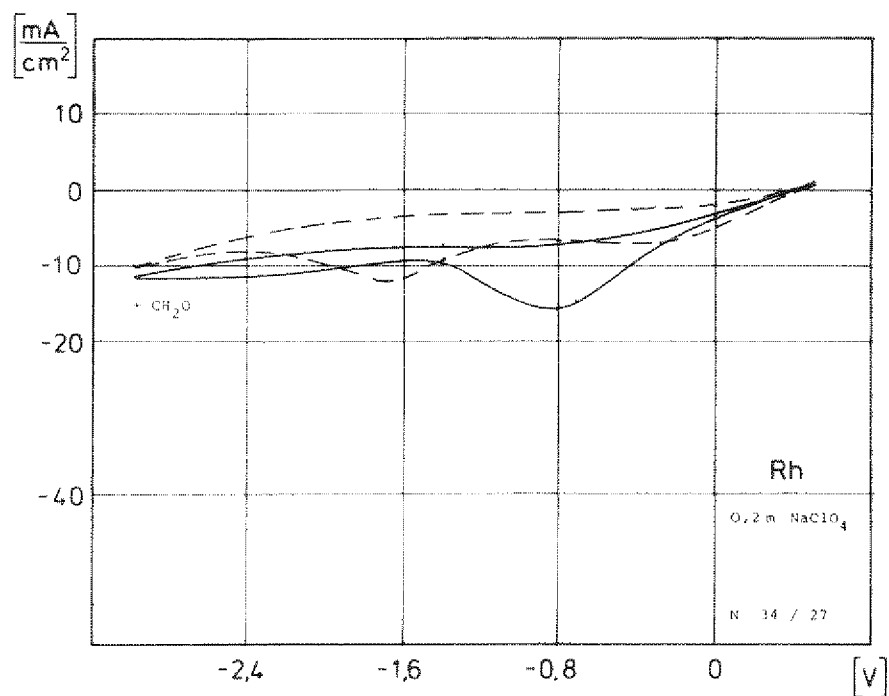


Abb. 6.29 u. 6.30: Voltammogramme von Rhodium- und Palladium-beschichtetem Platin in angesäuerten 0,2 molaren NaClO₄/Acetonitrillösungen (s.a.Tab. A3), Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

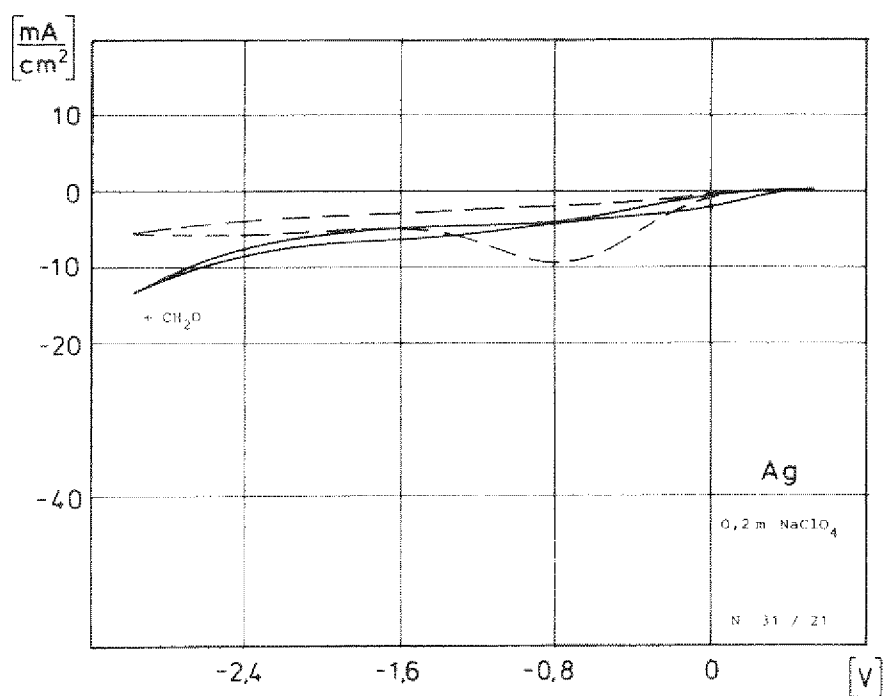
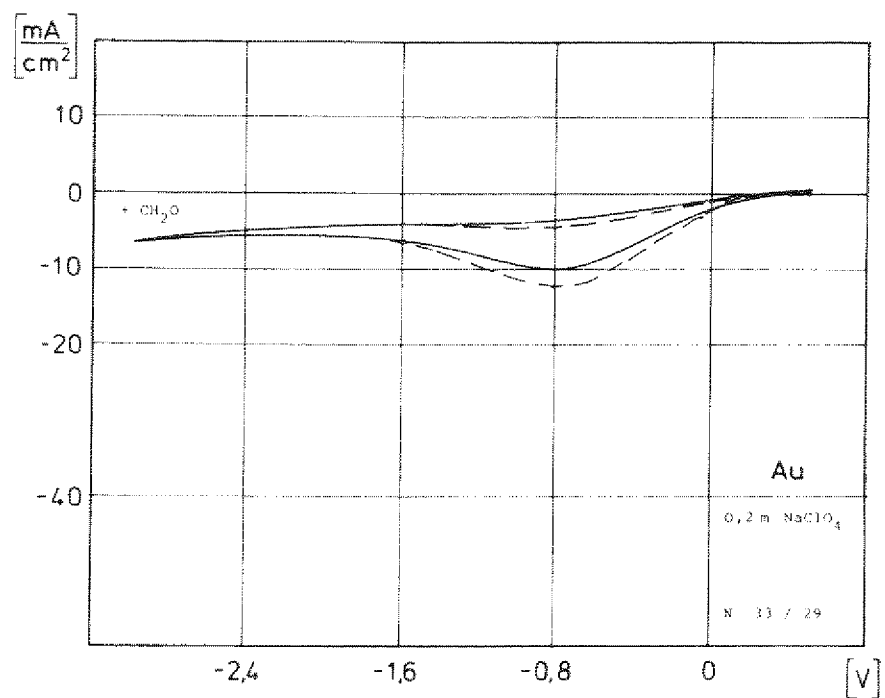


Abb. 6.31 u. 6.32: Voltammogramme von Gold und Silber in angesäuerten
 0,2 molaren NaClO₄/Acetonitrillösungen
 (s.a. Tab. A3), Potential vs DHE org., Potentialge-
 schwindigkeit 50 mV/s

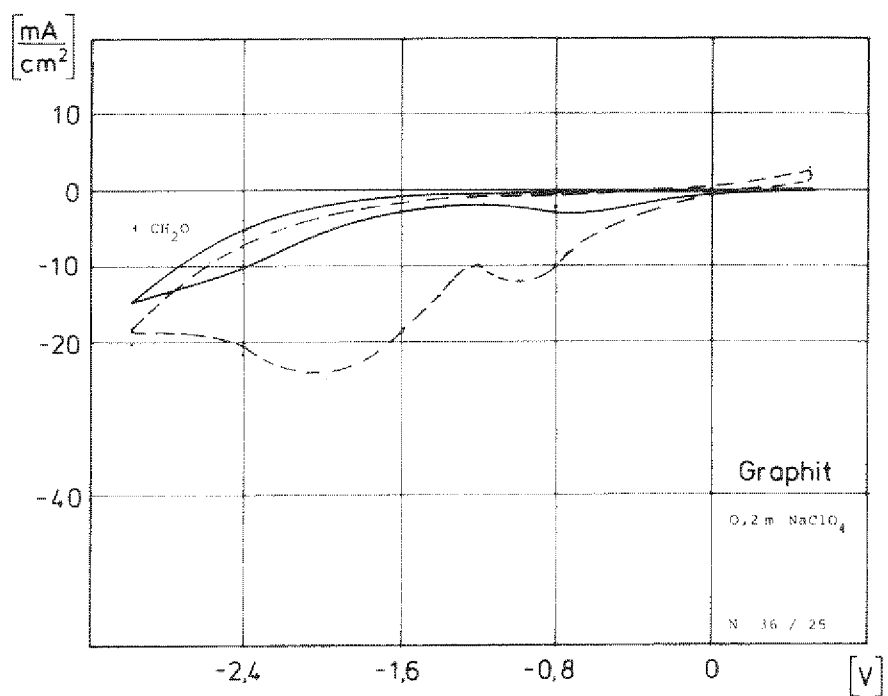
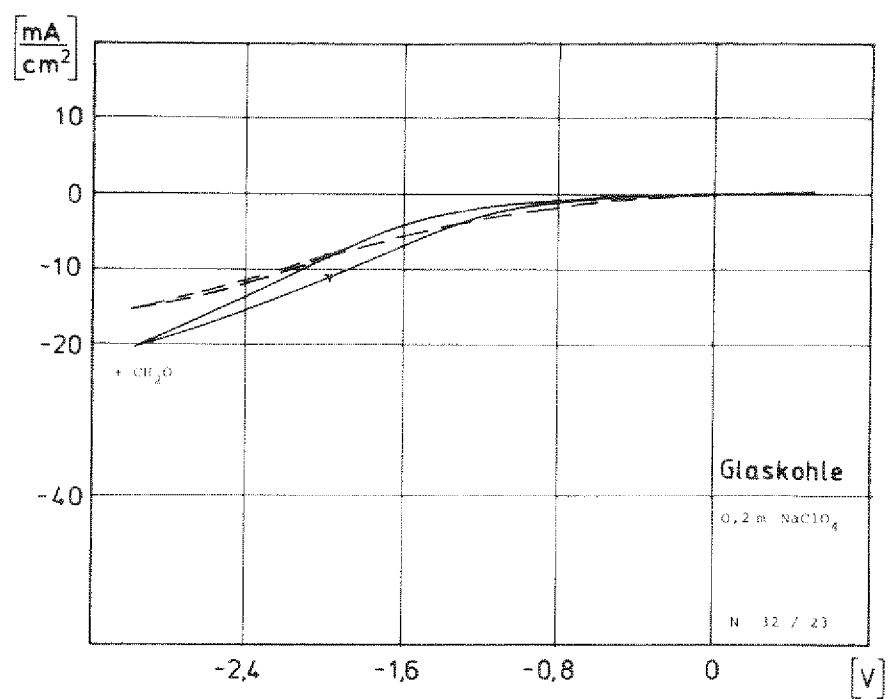


Abb. 6.33 u. 6.34: Voltammogramme von Glaskohle und Graphit in angesäuerten 0,2 molaren NaClO₄/Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A3), Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

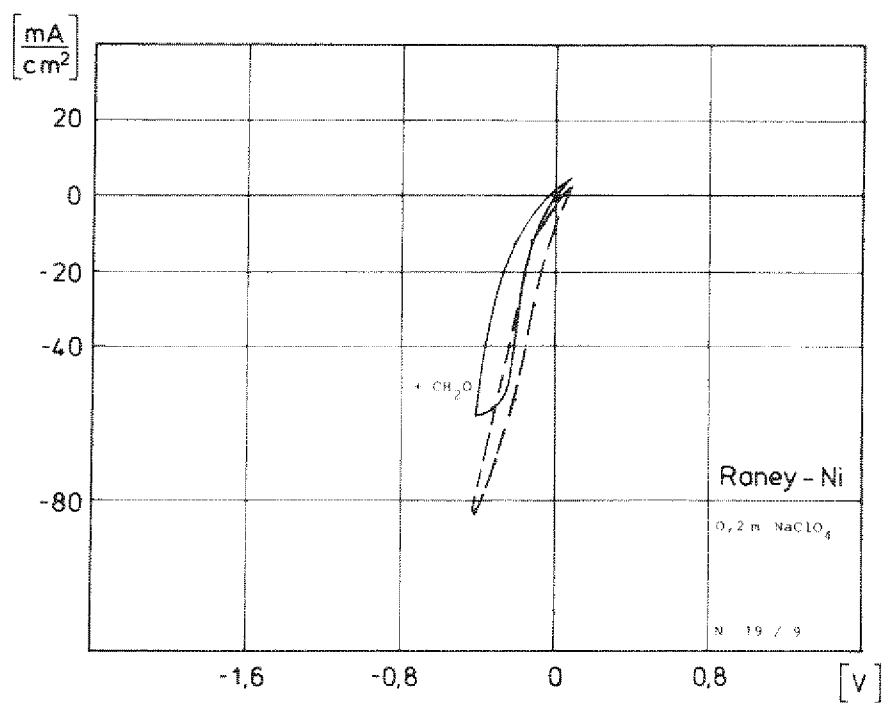
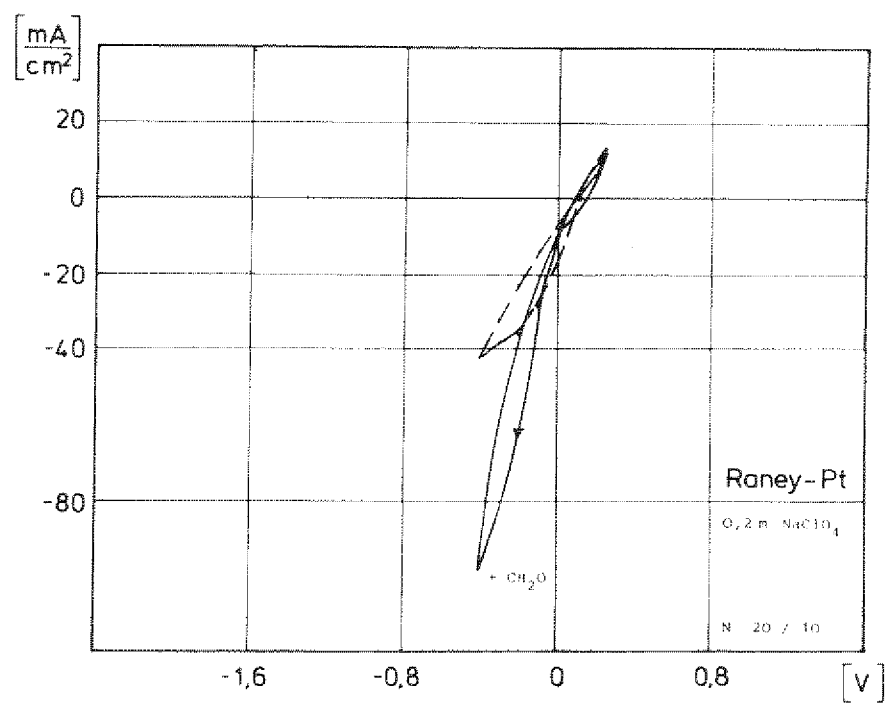


Abb. 6.35 u. 6.36: Voltammogramme von Raney-Platin und Raney-Nickel in angesäuerten 0,2 molaren NaClO_4 /Acetonitrillösungen (s.a. Tab. A3), Potential und Messung vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

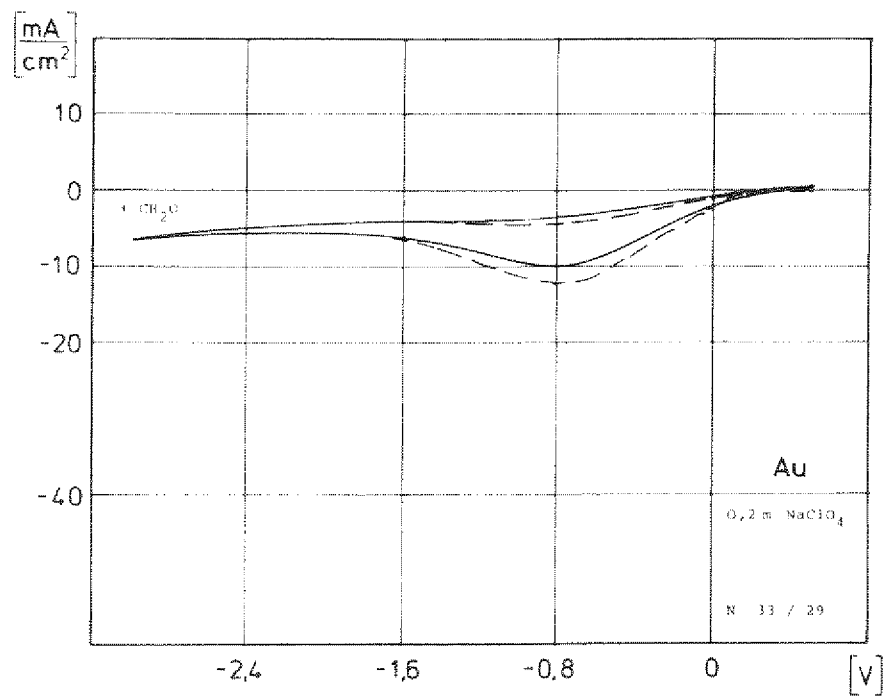
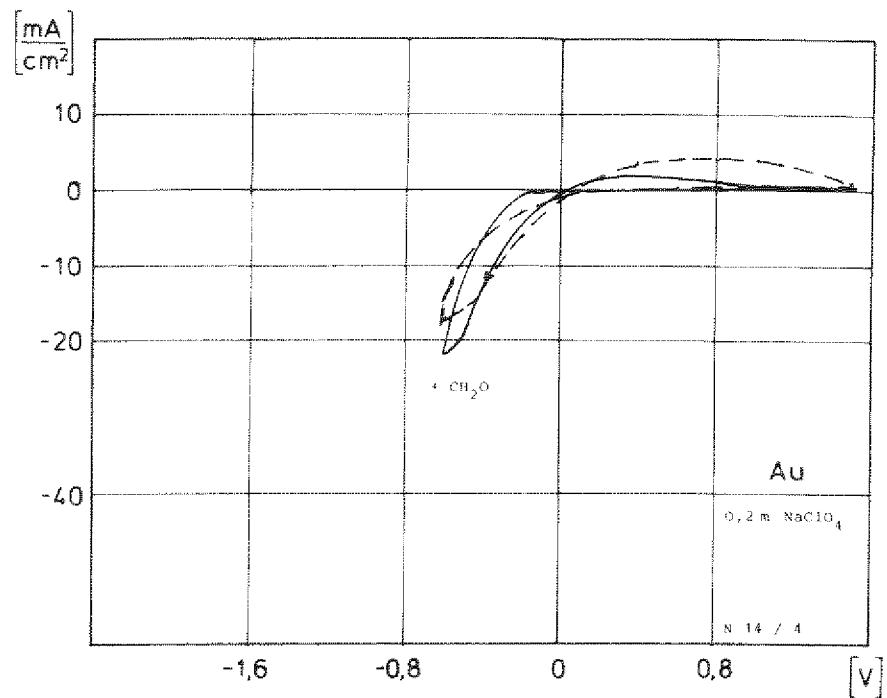


Abb. 6.37 u. 6.38: Einfluß des Potentialbereichs bei potentiometrischen Untersuchungen. Elektrolyt: angesäuerte 0,2 molare NaClO_4 /Acetonitrillösungen, Potential vs DHE org., Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s

An allen Elektroden war neben einer Niederschlagsbildung auch eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Niederschläge waren weiß in den Lösungen ohne Formaldehyd und dunkel in den Formaldehyd-haltigen Lösungen. Beim anschließenden Erhitzen in der Flamme schmolzen und verkohlten sie, was auf organische Substanzen schließen läßt (z.B. Aminsalze $R-NH_3ClO_4$, Polymere, ...).

Im Gegensatz zu den Lösungen mit Ammoniumsalzen zeigt sich hier ein typisches Grenzstromverhalten (mit und ohne Formaldehyd) mit deutlich niedrigeren Stromdichten (vgl. Abb. 6.27 - 6.36). Eine Ausnahme bilden lediglich die C-haltigen Elektroden sowie Platin und die Raney-Metalle. Bei letzteren wurde jedoch in einem anderen Potentialbereich gearbeitet, so daß das abweichende Verhalten dadurch erklärbar wird. In Abb. 6.37 und 6.38 ist der Einfluß des Potentialbereichs auf die Kurvenverläufe der Voltammogramme exemplarisch für Gold dargestellt.

Bei Formaldehyd-Zugabe läßt sich an Silber, Glaskohle, Rhodium und Raney-Platin ein geringer katalytischer Effekt beobachten. Für Silber und Glaskohle wurden präparative Elektrolysen durchgeführt (vgl. Tab. 6.9). Die Analyse der Gasphase ergab Wasserstoff als einziges Produkt.

Die Verwendung kleiner Kationen zur Unterstützung radikalischer Foglereaktionen im Verlauf der Reduktion des Formaldehyds zu Methan führt leider nicht zum gewünschten Erfolg.

Tab. 6.9: Ergebnisse der präparativen Elektrolysen (Elektrolyt: 0,2 m $NaClO_4$ in angesäuertem Acetonitril, s.a. Tab. A4)

ELEKTRODE	POTENTIAL vs (AG 4 - 2,0 V) [V]	STROMAUSBEUTE [%]		$\bar{i}$ [mA/cm ²]	ELEKTROLYT	
		H ₂	CH ₄		NR	CH ₂ O [MOL/L]
SILBER	- 1,0	75	0	1,3	N 22	0,18
GLASKOHLE	- 2,0	89	0	7,8	N 24	0,18

7. FOLGERUNGEN UND AUSBLICK

7.1 WÄSSRIGE ELEKTROLYTE

Die Untersuchungen in wässrigen Elektrolyten ergaben, daß sowohl Elektrodenmaterialien mit hoher als auch mit niedriger Wasserstoff-Überspannung Formaldehyd zu Methan umsetzen können, allerdings mit niedriger Stromausbeute ($< 10\%$).

Die Reaktion läuft dabei in Potentialbereichen ab, in denen Wasserstoff entwickelt bzw. atomarer Wasserstoff adsorbiert wird. Das läßt vermuten, daß eine Aktivierung des Formaldehyds durch Metallhydride bzw. aktivem Wasserstoff erfolgt (vgl./ULL 1/ S. 658/). Unterstützt wird diese Hypothese durch die Ergebnisse der Elektrolyse mit einer Goldkathode, bei der kein Methan entstand (Gold ist bekannt für seine Eigenschaft, keine Hydride auszubilden). Das bedeutet, daß die Reduktion von Formaldehyd nur mit Überspannungen von 400-800 mV (je nach Elektrodenkombination, vgl. Tab. 4.1) abläuft. Experimentell erfolgt die Bestätigung dadurch, daß bei Anlegen des theoretisch erforderlichen Potentials kein Reduktions-, sondern bereits ein Oxidationsstrom fließt.

7.2 GASDIFFUSIONSELEKTRODE

Kinetische Hemmungen können durch höhere Temperaturen vermindert werden. Wie bei den Versuchen mit der Wasserstoff-Gasdiffusionselektrode festgestellt wurde, stieg die Methanausbeute von 0 auf ca. 2 % bei Temperaturerhöhung auf 150°C .

Durch Elektrolyse in einer Salzschnmelze, bei der neben Wasserstoff auch Formaldehyd gasförmig einer Gasdiffusionselektrode zugeführt wird, könnten die Temperaturen noch weiter gesteigert werden. Weiterhin liegt Formaldehyd dann in einer elektrochemisch aktiven Form vor, wodurch die Schwierigkeiten mit dem ungünstigen Hydratgleichgewicht vermieden werden.

Es muß jedoch unbedingt die Mindesttemperatur von $\sim 130^{\circ}\text{C}$ eingehalten werden, um eine Kondensation und Polymerisation des Formaldehyds zu verhindern. Die obere Grenze der Temperaturerhöhung ist durch die Zersetzung des Formaldehyds zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei $350 - 400^{\circ}\text{C}$ gegeben. (An anderer Stelle /WAL/ wird jedoch von einer Zersetzung zu Methanol und Kohlenmonoxid bei Temperaturen unter 150°C berichtet).

Diese Anordnung verspricht eine Verbesserung der Methanausbeute und hätte den verfahrenstechnischen Vorteil, daß das Produktgas der Methanoloxydation ($\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$) mehr oder weniger direkt in die Elektrolyse eingespeist werden kann.

7.3 ORGANISCHE LÖSUNGSMITTEL

Die Verwendung organischer Lösungsmittel führte nicht zum gewünschten Ergebnis.

Eine Ursache für das recht inerte Verhalten des Formaldehyds in organischen Lösungsmitteln ist darin zu sehen, daß sich trotz des geringen Wassergehalts die Bildung des inaktiven Methylenglykols nicht unterdrücken läßt. Die Abhängigkeit des Lösungsvermögens für Formaldehyd vom Wasser- bzw. Alkoholgehalt ist ein Hinweis darauf, daß der Lösungsvorgang über die Hydrat- bzw. Acetalbildung abläuft. Die Verschiebung dieser Gleichgewichte aufgrund des niedrigen Wasser-Gehalts zu einem höheren Anteil an elektrochemisch aktivem Formaldehyd bleibt ohne Einfluß.

Der Einsatz verschiedener Leitsalze und Homogenkatalysatoren unterstützt die selektive Reduktion zu Methan nicht. Ein prinzipieller Nachteil ist der Verlust von Formaldehyd durch unerwünschte Nebenreaktionen. Die für technische Anwendungen erforderlichen Stromdichten ($> 100 \text{ mA/cm}^2$) werden erst bei hohen Überspannungen erreicht.

Es gibt zur Zeit keine technischen Elektrolysen in reinen organischen Lösungsmitteln. Die bekannten Verfahren arbeiten alle mit wässrigen Systemen, denen organische Lösungsmittel zugesetzt werden (z.B. Alkohole, Dioxan) /BEK/.

Die weitere Untersuchung der Formaldehyd-Reduktion zu Methan in organischen Lösungsmitteln erscheint daher aus heutiger Sicht wenig erfolgversprechend.

7.4 KREISPROZESSVARIANTEN

Aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Formaldehyd-Elektrolyse auftraten, wurde nach Möglichkeiten gesucht, die Formaldehyd-Reduktion durch andere Reaktionen bzw. Reaktionsfolgen zu ersetzen, um den Kohlenwasserstoff-Kreisprozeß zu schließen.

Die stöchiometrischen Gleichungen wurden dann mit Hilfe eines Rechenprogramms auf ihre thermodynamische Realisierbarkeit untersucht.

Eine Vielzahl von Reaktionen erwies sich wegen ungünstiger Gleichgewichtslage bzw. zu hoher Zellspannung als ungeeignet.

Dabei wurde immer wieder die Erfahrung gemacht, daß der Vorteil gut ablaufender Reaktionen durch Schwierigkeiten bei den anderen Reaktionen mindestens kompensiert wurde. Die Erklärung ist, daß solche Reaktionen zu stabilen Produkten führen, die ihrerseits nur schwer zu zerlegen sind.

Dennoch erwies sich Jod aufgrund seiner Reaktivität und der verschiedenen Wertigkeitsstufen bei den thermodynamischen Untersuchungen als geeigneter Reaktionsmittler.

Von verschiedenen Autoren wurden Prozesse mit vier und mehr Reaktionen vorgeschlagen, die ausgehend von Methanol über Jodverbindungen Methan und Sauerstoff freisetzen.

Wegen der Vielzahl der Reaktionen und Stofftrennungen scheint jedoch die Wirtschaftlichkeit und der Wirkungsgrad dieser Prozesse nicht befriedigend zu sein.

Die von SCHULTEN sowie STRUCK /SCH,STR/ vorgeschlagenen Varianten haben die (funktionierende) Jodelektrolyse gemeinsam, über die Schlüsselreaktion (57) (vgl. Tab. 7.1) liegen jedoch keine experimentellen Ergebnisse vor. Die Vereinfachung der Jod/Jodid Variante 3 durch direkte Elektrolysierung des Methyljodids /STR/ bietet sich an, erste Handversuche lassen allerdings erkennen, daß sie die kritische Schlüsselreaktion dieser Prozeßvariante ist.

In Tab. 7.1 sind die Zustandsgrößen der Reaktionen einiger Kreisprozesse zusammengestellt. Man erkennt, daß zur Herabsetzung der Zersetzungsspannung von Wasser mittels Wärmeeinkopplung in thermochemische Kreisprozesse einiger Aufwand betrieben werden muß, oder wie es BAMBERGER und RICHARDSON /BAM/ in Anlehnung an den 1. Hauptsatz und MURPHYS LAW etwas salopp formulieren: von nichts kommt nichts (bzw. die Summe der Schwierigkeiten bleibt konstant).

Im Vergleich zur Wasserelektrolyse, die einen thermomechanischen Kreisprozeß darstellt, hat die Wasserstofferzeugung durch thermochemische Kreisprozesse das bessere Wirtschaftlichkeitspotential /BA/.

Die auftretenden Schwierigkeiten sind daher eine Herausforderung zur Optimierung der bisher bekannten Kreisprozesse und zur Suche nach neuen Prozeßvarianten.

Tab. 7.1: Thermodynamische Zustandsgrößen der Reaktionen einiger Kreisprozesse

	REAKTION	Nr	T °K	ΔS_R J / MOL °K	ΔH_R kJ / MOL	ΔG_R kJ / MOL
HT-SCHRITT	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	1	1200	+ 254	+ 228	- 77
ÜBER FORMALDEHYD / BA /	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	2	500	- 238	- 97	+ 21
	$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O (g)} + \text{H}_2$	4	800	+ 123	+ 91	- 7
	$\text{CH}_2\text{O (aq)} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2$	6	350	+ 95	+ 105	375 mV
Jod/JODID VARIANTE 1 / SCH /	$\text{CO} + 6 \text{HJ} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{J}_2$	57	500	- 290	- 181	- 36
	$3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{J}_2 \text{ (aq)} \longrightarrow 6 \text{HJ (aq)} + 1/2 \text{O}_2$	35	350	+ 188	+ 405	586 mV
Jod/JODID VARIANTE 2	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	2	500	- 238	- 97	+ 21
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{HJ} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$	65	400	- 16	- 106	- 100
	$\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 \text{ (aq)} \longrightarrow 2 \text{HJ (aq)} + 1/2 \text{O}_2$	35	350	+ 63	+ 135	586 mV
Jod/JODID VARIANTE 3 / STR /	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	2	500	- 238	- 97	+ 21
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HJ} \longrightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$	25	400	- 3	- 50	- 49
	$\text{CH}_3\text{J} + \text{HJ} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{J}_2$	16	400	- 13	- 56	- 51
	$\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 \text{ (aq)} \longrightarrow 2 \text{HJ (aq)} + 1/2 \text{O}_2$	35	350	+ 63	+ 135	586 mV
CH ₃ J - ELEKTROLYSE / STR /	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	2	500	- 238	- 97	+ 21
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HJ} \longrightarrow \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$	25	400	- 3	- 50	- 49
	$\text{CH}_3\text{J (L)} + \text{H}_2\text{O (L)} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HJ (aq)} + 1/2 \text{O}_2$	47.1	350	+ 120	+ 156	592 mV
H ₂ SO ₄ - HYBRID- PROZESS / FA /	$2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + \text{H}_2$	56.1	350	- 310	- 64	230 mV
	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	54	700	+ 758	+ 429	- 102
	$\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	55	1200	+ 91	+ 96	- 13
WASSER- ELEKTROLYSE	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	64	350	+ 158	+ 284	1.19 V

LITERATURVERZEICHNIS

- /AL/ M.J. Allen
Organic Electrode Processes
Chapman & Hall Ltd., London 1958
- /BA/ Heiko Barnert
Anmerkungen zur thermochemischen Produktion von
Wasserstoff aus Wasser mit HTR-Wärme
Habil. Schrift RWTH Aachen, 1980
- /BAI/ M.M. Baizer
Organic Electrochemistry
Marcel Dekker Inc., New York 1973
- /BAM/ C.E. Bamberger, D.M. Richardson
Cryogenics 16 (1976) 197
- /BAR/ D. Barnes, P. Zuman
J. Elektroanal Chem. Interfacial
Electrochem. 46 (1973) 323-342
- /BEK/ F. Beck
Elektroorganische Chemie
Weinheim 1974
- /BET/ A.J. de Bethune, N.A. Swendeman Loud.
Standard aqueous electrode potentials
and temperature coefficients at 25°
C.A. Hampel, Skokie, IU, USA 1964

- /BEY/ H. Beyer, W. Walter
Organische Chemie
Hirzel Verlag, Stuttgart 1981
- /BOU/ A. Boudin, et al
Entropie 98 (1981) 99
- /BRD/ R. Brdicka
Z. Elektrochem. 59 (1955) 787
- /BRD 3/ R. Brdicka
Coll. Czech. Chem. Comm.
20 (1955) 387
- /BT 1-5/ R. Bieber, G. Trümpler
Helv. Chim. Acta 30 (1947)
706, 971, 1109, 1286, 1534
- /BT 6/ R. Bieber, G. Trümpler
Helv. Chim. Acta 30 (1947) 1860
- /CHT/ G. Charlot, B. Tremillon
Chemical reactions in solvents and melts
Pergamon Press, Oxford 1969
- /CLA/ S. Clarke, J.A. Harrison
J. Electroanal. Chem. 36 (1972) 109
- /CO/ J. D. Cox, G. Pilcher
Thermochemistry of Organic and Organometallic
Compounds
Academic Press London, New York 1970

- /CRC/ Handbook of Chemistry and Physics, 57th Ed.
Hrsg.: R.C.Weast
CRC-Press, Cleveland, Ohio, USA 1976/77
- /CS/ T.S.Chambers, O.C. Slotterbeck
Chem. Abstr. 44 (1950) 4807
- /DEL/ M. Delepine, A. Horeau
Memoires soc. chim. 5^e Ser. T 4 (1937) 31
- /EKV 2/ V.N. Epimakhov, A.N. Chuprova
Zh. Anal. Khim. 27 (1972) 2271
- /EKV 3/ V.N. Epimakhov
Elektrokhimiya 6 (1970) 322
- /EX/ Dr. P.J. Lucchesi, Esso AG
Vortrag auf: Energy Research and Development
Symposium, 28.05.1980, Bonn
- /FA/ G.H. Farbman
The conceptual design of an integrated nuclear-hydrogen
production plant using the sulfur cycle water decomposition
system
NASA CR 134976, 4.1976
- /FED/ M. Fedorynski
Synthesis (1977) 783
- /FIC/ Fr. Fichter
Organische Elektrochemie
Steinkopff Verlag, Dresden, Leipzig, 1942

- /FIE/ L.F. Fieser, M.Fieser
Organische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1968
- /FRI/ C.B. Frischkorn
Persönliche Mitteilung 13.07.1983
ICH 4, KFA Jülich GmbH, Jülich
- /HAB/ H. Haberland, Bayer AG
Deutsches Patent Nr. 890 643
Chem. Abstr. 50 (1956) 12100
- /HIB/ H. Hibbert, R.R. Read
J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 983
- /HOR/ G. Horanyi
J. Electroanal. Chem. 91 (1978) 287
- /HOR 2/ G. Horanyi, M. Novak
Z. Phys. Chem. NF 75 (1971) 323
- /HOU/ H.O. House, E.Feng, N.P. Peet
J. Org. Chem. 36 (1971) 16
- /IJ/ D.J.G. Ives, G.J. Janz
Reference Elektrodes
Academic Press, New York, London 1961
- /IW/ N.S. Iwanowa
Effect of the pH of the medium on the catalytic
reduction of formaldehyde on platinum
Vekotroye voprosy sovremennos elektrokhimicheskoy
kinetiki 1 (1976) 23

- /JT/ G.J. Janz, R.P.T. Tomkins
Nonaqueous Electrolytes Handbook
Academic Press, New York 1972
- /KHO/ V.G. Khomyakov, A.P. Tomilov, B.G. Soldatov
Elektrokhimiya 5 (1969) 850
- /KNO 2/ K.F. Knoche, H. Cremer
BWK 28 (1976) 48
- /KNU/ P. Knudsen
Ber. Dt. chem. Ges. 42 (1909) 3994
- /KOL 3/ I.M. Kolthoff, S. Ikeda
J. phys. Chem. 65 (1961) 1020
- /KUL/ S.A. Kuliev et al
Elektrokhimiya 16 (1980) 1091-1095
- /LAN/ R. Landsberg, H. Bartelt
Elektrochemische Reaktionen und Prozesse
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin 1977
- /LEZ/ A. Lezovic, M. Singliar
Chem. Prum. 27 (1977) 25
- /LOS 1/ J.M. Los, A.A.A. Brinkman, B.J.C. Wetsema
J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem. 56 (1974) 187
- /LOS 2/ J.M. Los, L.F. Roeleveld, B.J.C. Wetsema
J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem.
75 (1977) 819

- /MAK/ M. Makosza, M. Ludwikow
Angew. Chem. 86 (1974) 744
- /MAN/ S.K. Manjrekar, S.V. Soman
Ind. Journal of Chem., Sect. A, 16 A (1978), 136-138
- /MNN 2/ C.K. Mann
in: Elektroanalytical Chemistry, Vol. 3
Hrsg.: A.J. Bard
M. Dekker Inc., New York 1969
- /MOS/ R.A. Moss, F.G. Pilkiewicz
J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 5632
- /MÜ 2/ E. Müller, F. Müller
Z. Elektrochem. 31 (1925) 41
- /MÜ 3/ E. Müller
Z. Elektrochem. 33 (1927) 253
- /NM/ Dr. H. Neumeister
Persönliche Mitteilung 8.83, KFA Jülich, Jülich
- /P 1/ Deutsches Patent 275 8119, 1979
- /P 2/ Offenlegungsschrift DE 323 5578
- /P 3/ Brit Pat 140 115, 1918
- /P 4/ Deutsches Patent 274 201, 1912
- /P 5/ Deutsches Patent 328 342, 1917

- /PAR/ R. Parsons
aus Tagungsbericht "Elektrokatalyse" 14.-16.9.1984
Nachr. Chem. Techn. Lab. 32 (1984) 222
- /PAU/ L. Pauling
Die Natur der chem. Bindung
Verlag Chemie Weinheim 1973
- /POV/ O. Popovych, R.P.T. Tomkins
Nonaqueous Solution Chem.
J. Wiley Verlag, New York 1981
- /RD/ CH. Reichhardt, K.Dimroth
Fortschr. chem. Forschung II (1968)
- /RÖT/ G. Röthel
Ingenieurarbeit Fachhochschule Aachen-Jülich
Fachbereich Chemie, 1977
- /RUS/ P.G. Russell
J. Elektrochem. Soc. 124 (1977) 9, 1329-1338
- /SCH/ Prof. R. Schulten
Persönliche Mitteilung, KFA Jülich, Jülich
November 1980
- /SEK/ T. Sekine, A. Yamura, K. Sugino
J. Elektrochem. Soc.
112 (1965) 439
- /SHI/ G.Shima
Chem.Zentralblatt 1926 I S. 1634 f. und
Memoirs College of Science Kyoto Univ. Ser. A :
9 (1927) 184

- /SHO/ S.A. Schou
C.r. 184 (1927) 1453, 1684,
J. chim. phys. 26 (1929) 72
- /SMI/ M.G.Smirnova, V.A. Smirnov, L.I. Antropov
Chem. Abstr. 54 (1960) 24011
- /STR/ Dr. B.D. Struck
Persönliche Mitteilung, KFA Jülich, Jülich
- /SWA/ U.Schwabe
Physikalische Chemie, Bd. II: Elektrochemie
Akademie Verlag, Berlin 1974
- /SWN 1/ S.Swann jr., J.J. Read, F.C. Howard
Trans. Elektrochem. Soc. 69 (1936) 345
- /SWN 2/ S. Swann jr., J. Feldman
Trans. Elektrochem. Soc. 69 (1936) 195
- /SWN 3/ S. Swann jr., L.F. Deditius, W.A. Pyhrr
Trans. Elektrochem. Soc. 68 (1936) 321
- /SWN 4/ S. Swann jr.
Trans. Elektrochem. Soc. 62 (1932) 177
- /SYK 1/ P.Sykes
Reaktionsmechanismen der organischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1972
- /TAF/ J. Tafel
Z. Elektrochem. 17 (1911) 972

- /TBG/ W.J.M. van Tilborg et al
Rec. trav. chim. Pays bas 97 (1978) 12
- /TOM/ A.P. Tomilov, B.L. Klyuev, V.D. Nechepurnoi
J. General Chem. USSR 43 (1973) 2769
- /TOM 2/ A.P. Tomilov et al
Electrochemistry of Organic Compounds
Halsted Press, New York 1972
- /TRO/ H. Tropsch, O. Roehlen
s.a. (Chemisches Zentralblatt 1926 I 3298)
Abhdlg. zur Kenntnis der Kohle 7 (1925) 15
- /TUR/ Ya. J. Turyan
Translated from: Zhurnal Obshchei Khimii 50 (1980) 1929
- /ULL 1/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage
Hrsg.: Dr. W. Foerst
Urban & Schwarzenberg, München, Berlin 1964
- /VAL/ P. Valenta
Coll.Czech. Chem. Commun. 26 (1960) 853
- /VES/ K. Vesely, R. Brdicka
Coll. Czech. chem. Comm. 12 (1947) 313
- /VET/ K.J. Vetter
Elektrochemische Kinetik
Springer Verlag, Berlin 1961

/WAL/ J.I. Walker
Formaldehyde
R.E. Krieger Publishing Company, Huntington,
New York, 1975

/WIN/ A. Winkel, G. Proske
Ber. Dt. Chem. Ges. 69 (1936) 693

ANHANG

GLEICHGEWICHTSAUSSAGEN MIT HILFE DER REAKTIONSENTHALPIE

Dies Gleichgewicht einer chemischen Reaktion ist durch die Gleichgewichtskonstante vorgegeben:

$$K = \prod (a_j)^{\nu_j}$$

a_j = Aktivität
 ν_j = stöchiometrischer Koeffizient

Sie ist bestimmt durch die Reaktionsfreienthalpie gemäß

$$\Delta G_R(p,T) = - RT \ln K$$

mit

$$\Delta G_R(p,T) = \Delta G_{Ro}(T) + RT \ln p/p_o$$

Ist ΔG_R negativ, liegt das Gleichgewicht auf Seite der Produkte, d.h. die Reaktion läuft ab. Bei $p = p_o$ hängt die Gleichgewichtskonstante K nur von der Standard-Reaktionsenthalpie ab.

Für viele Stoffe ist jedoch nur die einfacher zu messende Standardreaktionsenthalpie ΔH_{Ro} bekannt. Da bei vielen Reaktionen die Entropieabnahme ΔS_{Ro} nicht größer als $|-140 \text{ J/mol K}|$ ist (Ausnahme: Reaktionen mit starker Erhöhung der Ordnung, z.B. Polymerisation, Verringerung der Molekülzahl (Gase).... /CO, 496/).

Daraus ergibt sich ein Grenzwert für ΔH_{Ro} von -40 kJ/mol von dem an ΔG_{Ro} ebenfalls negativ wird.

$$0 \geq \Delta G_{Ro} = \Delta H_{Ro} - T_o \Delta S_{Ro} \quad T_o = 298^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_{Ro} \leq T_o \Delta S_{Ro} = -41.7 \text{ kJ/mol}$$

Bei stark exothermen Reaktionen mit $\Delta H_R \ll 40 \text{ KJ/mol}$ liegt das Gleichgewicht also auf der Seite der Produkte.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN PH-WERT UND H_2 -POTENTIAL

In den Versuchen mit wässrigen Elektrolyten war der GINER-Bezugselektrodenraum (DHE) über eine Kapillare mit dem Kathodenraum verbunden. Bei gleichen Elektrolytflüssigkeiten sind die Potentiale gleich. Durch die Formaldehyd-Zugabe, die nur beim Katholyten erfolgt, ändert sich durch die CANNIZZARO-Reaktion der pH-Wert. Durch diese pH-Differenz zwischen Katholyt und Elektrolyt der Bezugselektroden ergibt sich bezüglich der Wasserstoffentwicklung eine Potentialdifferenz von :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a_{H^+}]_2}{[a_{H^+}]_1}$$

'1': Katholyt

'2': Elektrolyt der
Bezugselektrode

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} 2,303 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

Für 90°C gilt:

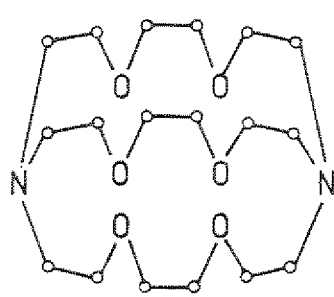
$$\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} \approx 36 \text{ mV}$$

STRUKTURFORMELN

Tab. A1: Strukturformeln einiger organischer Lösungsmittel

NAME		STRUKTURFORMEL
TRIATHYLENGLYKOL - DIMETHYLÄTHER	TRIGLYME	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H}_3\text{C} & -\text{O}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{O}- & \text{C}- & \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \end{array} $
FORMAMID		$ \begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array} $
DIMETHYLFORMAMID	DMF	$ \begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} $
DIOXAN		$ \begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & \text{O} & \end{array} $
TETRAHYDROFURAN	THF	$ \begin{array}{ccc} & \text{O} & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & & \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \end{array} $
DIMETHYLSULFOXID	DMSO	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{S} = \text{O} \end{array} $

Tab. A2: IUPAC-Bezeichnung und Struktur des Kronenäthers Kryptofix®

KRYPTOFIX® 222 (KF) [2.2.2] - CRYPTAT 4.7.13.16.21.24 - HEXAOXA - 1.10 - DIAZABICYCLO - [8.8.8] HEXACOSAN	
--	--

ZUSAMMENSETZUNG DER ORGANISCHEN ELEKTROLYTE

Tab. A3: Zusammensetzung der organischen Elektrolyte mit TEAP als Leitsalz
(Zusätze von nur 1 mol % Kronenäther bezogen auf den Substrat
einsatz sind schon ausreichend für die Katalyse /STK, MAK/

VERSUCH NR.	T °C	LEITSALZ MOL/L	CH ₂ O MOL/L	H ₂ O MOL/L	PH	SONSTIGE ZUSÄTZE
K	1	20.2	TEAP 0.1	0.09	*	-
	2	20.2				
	3	20.6				
	4	20.8				
	5	21.1				
	6	20.5	TEAP 0.1	0.09	*	KRYPTOFIX 0.84 MMOL/L
	7	20.2				
	8	21.1				
	9	21.5				
	10	21.5				
	11	20.5	TEAP 0.1	-	*	-
	12	18.9				
	16	19.5				
	19	20.0				
	20	20.3				
	22	20.4	TEAP 0.1	0.09	*	-
	25	19.1				
M	7	17.5	TEAP 0.1	-	*	CH ₃ OH 2.22 MOL/L
	8	17.5				
	9	*				
	10	17.8				
	11	21.2				
	12	21.7	TEAP 0.1	1.05	*	CH ₃ OH 2.22 MOL/L
	13	*				
	14	22.0				
	15	22.7				
	16	22.5				
	17	22.5				
	18	22.4				

* : NICHT GEMESSEN

Tab. A4: Zusammensetzung der organischen Elektrolyte mit Natriumperchlorat als Leitsalz

VERSUCH NR.	T °C	LEITSALZ MOL/L	CH ₂ O MOL/L	H ₂ O MOL/L	PH	BEMERKUNGEN
N 1	22,6	NaClO ₄ 0,2	0,1	0,18	5,3	MOLSIEB- TROCKNUNG, DHE ALS BEZUGSELEKTR.
4	23,7					
9	23,1					
10	25,1					
11	20,3	NaClO ₄ 0,2	-	0,2	*	WIE N 1-10
14	19,5					
19	19,1					
20	20,3					
21	23,5	NaClO ₄ 0,2	VON 0,2 AUF 0,14	0,17	2	MOLSIEB- TROCKNUNG, AG 4 ALS BEZUGSELEKTR.
22	24,5					
23	25,4					
24	25,5					
25	25,7					
26	26,0					
27	22,0					
28	22,5					
29	22,7					
31	23,2	NaClO ₄ 0,2	-	0,2	2,1	WIE N 21-29
32	*					
33	23,3					
34	23,4					
35	23,5					
36	23,7					

* : NICHT GEMESSEN

Tab. A5: Zusammensetzung der organischen Elektrolyte mit TBAP als Leitsalz

VERSUCH NR.	T °C	LEITSALZ MOL/L	CH ₂ O MOL/L	H ₂ O MOL/L	PH	BEMERKUNGEN	
T 3	25,0	TBAP 0.1	-	0.10	*	TBAP VON FLUKA AG MOLSIEB- TROCKNUNG	
6	24,0		0.15	0.07	1,6		
7	24,6						
8	23,8	TBAP 0.1	0.07	0.08	1,6		
9	24,0						
10	25,0						
11	25,5						
12	25,8						
13	26,0						
14	27,0						
15	26,8						
16	27,6						
17	26,4						
18	27,7	TBAP 0.1	-	0.04	*		WIE T 3-17
19	27,4						
20	22,8						
21	27,1						
22	27,5						
23	27,5						
24	27,8						
25	27,2						
26	27,5						
27	29,3						
29	22,0	TBAP	0.05	0.05	1,8	WIE T 3-17	
30	24,0	0.1	0.02	0.06	2,1		

* : NICHT GEMESSEN

Tab. A6: Zusammensetzung der durch Sulfatfällung getrockneten organischen Elektrolyte

VERSUCH NR.	T °C	LEITSALZ MOL/L	CH ₂ O MOL/L	H ₂ O MOL/L	pH	BEMERKUNGEN
TS 5	25,0	TBAP 0,1	0,006	0,017	1,5	SULFATFÄLLUNG
6	25,8					
7	25,7					
8	27,0					
9	27,3					
10	31,0					
11	29,7					
12	29,7					
13	30,0	TBAP 0,1	-	0,04	*	SULFATFÄLLUNG
14	22,8					
15	23,0					
16	24,9					
17	24,7					
18	24,5					
19	26,4					
20	26,4					
21	25,6					
22	25,1					

* : NICHT GEMESSEN

VOLTAMMOGRAMME IN ANGESÄUERTEN 0.1 M TBAP/ACETONITRILLÖSUNGEN (SULFATFÄLLUNG)

Ansäuerung nach KOLTHOFF (vgl. Kap. 6.1.3), Potentialgeschwindigkeit 50 mV/s, Potentialmessung gegen AG 3, Potentialauftragung gegen DHE org..

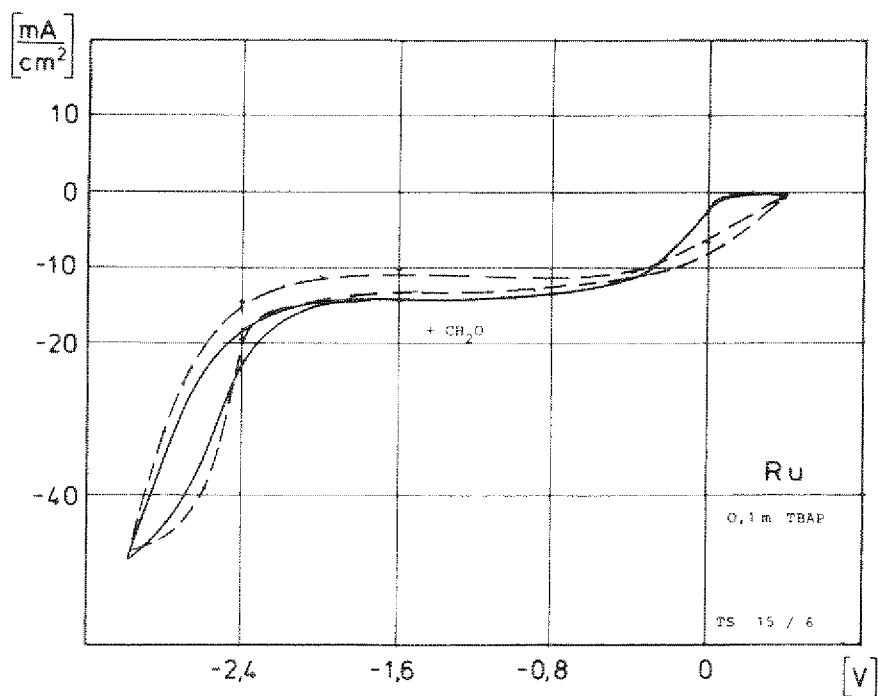
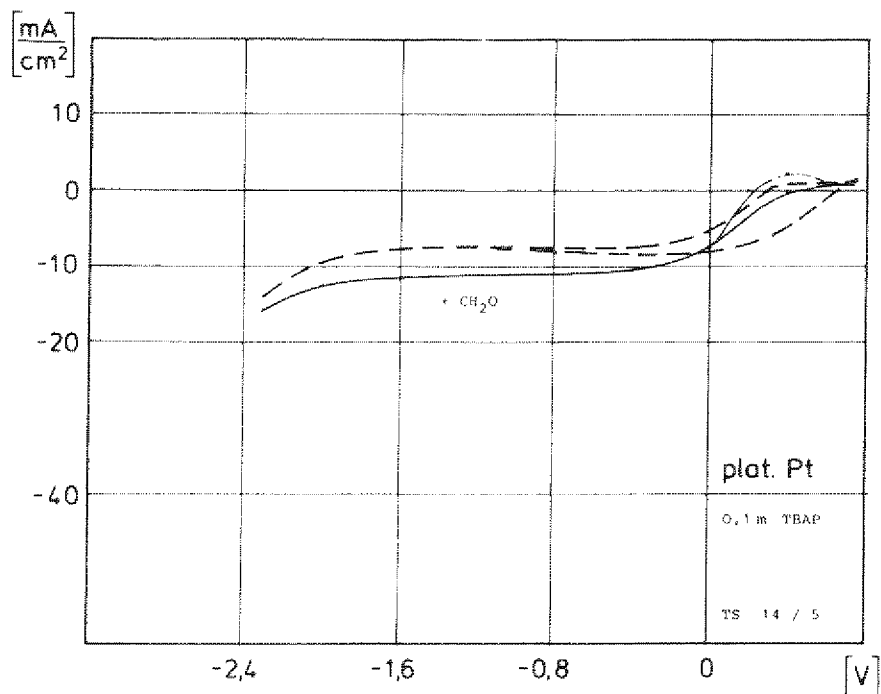


Abb. A1 u. A2: Voltammogramme an platinisiertem und ruthenisiertem Platin

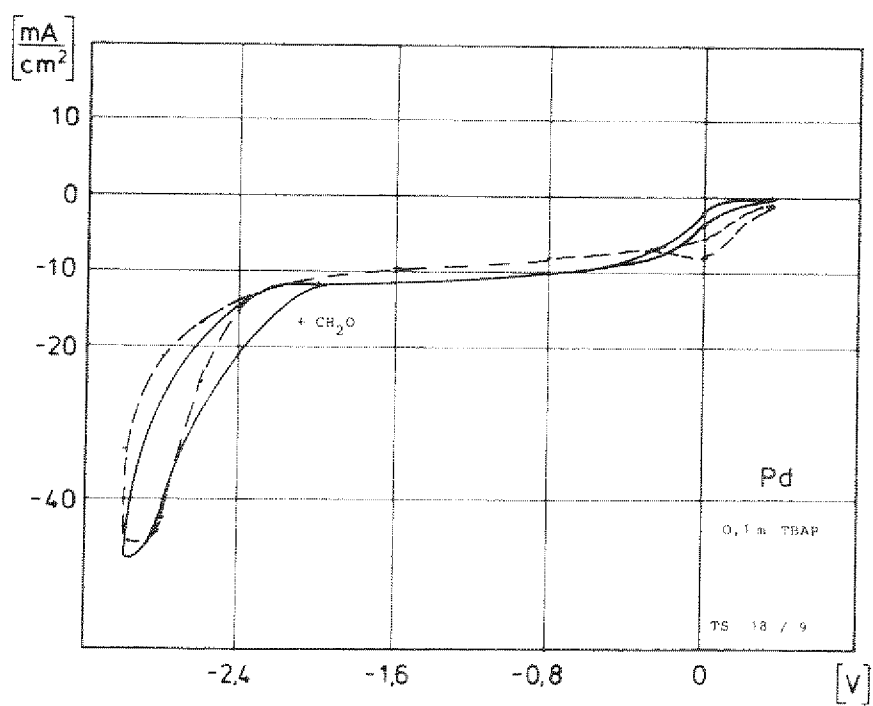
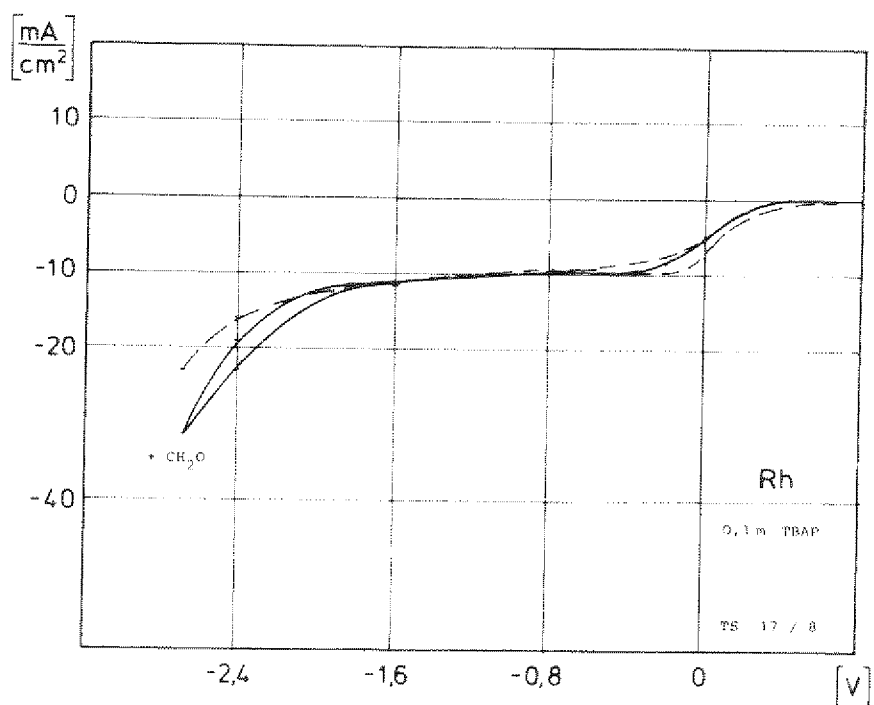


Abb. A3 u. A4: Voltammogramme an Rhodium- und Palladium-beschichtetem Platin

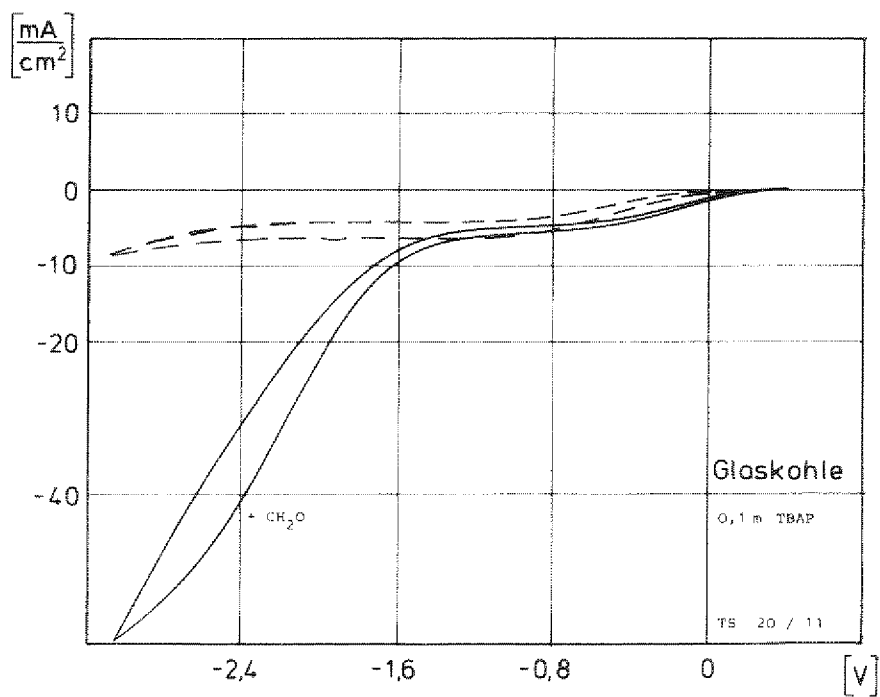
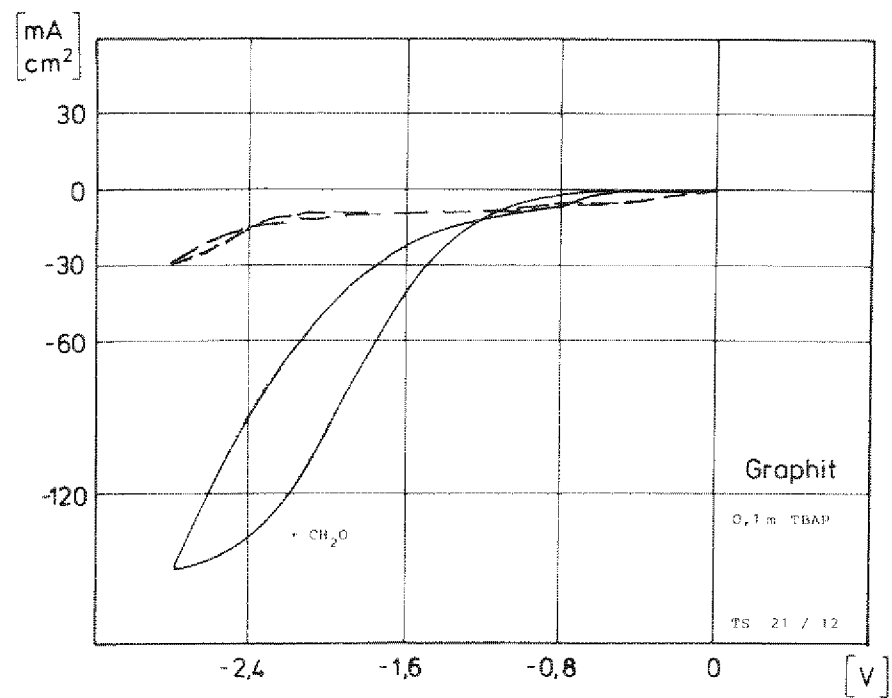


Abb. A5 u. A6: Voltammogramme an Graphit und Glaskohle

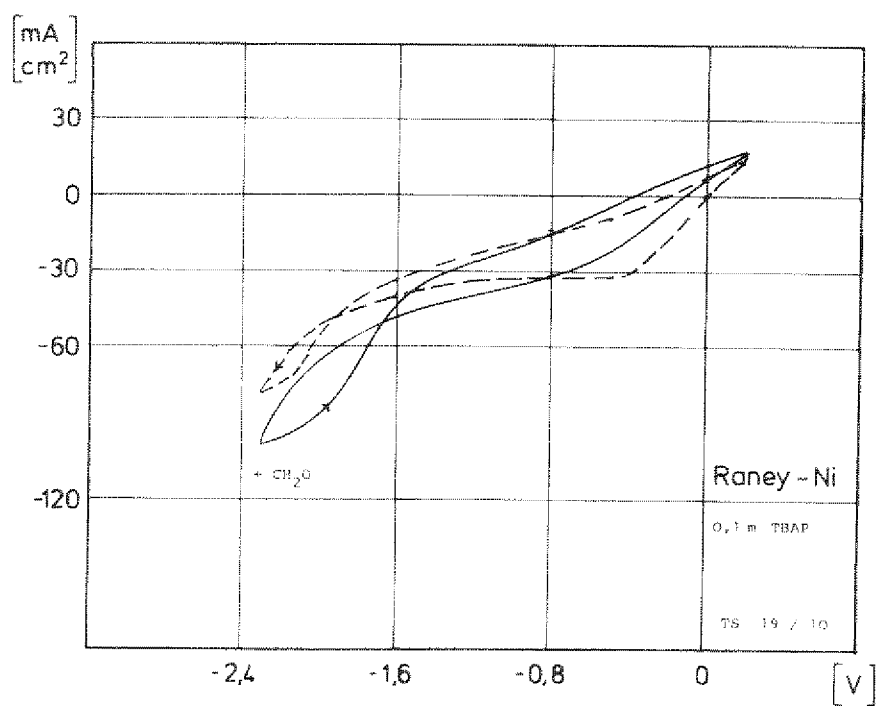
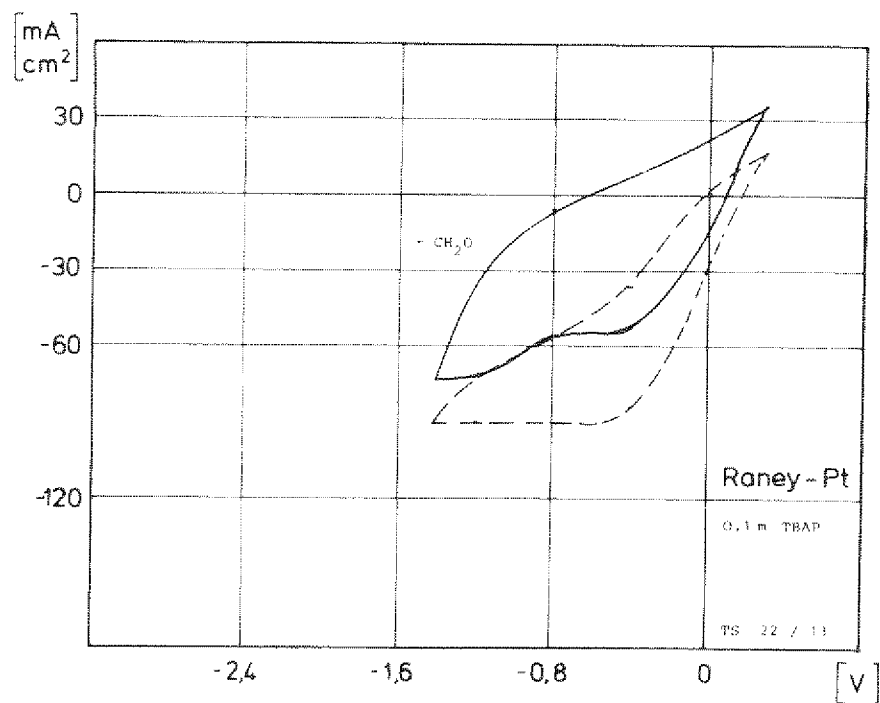


Abb. A7 u. A8: Voltammogramme an Raney-Platin und Raney-Nickel

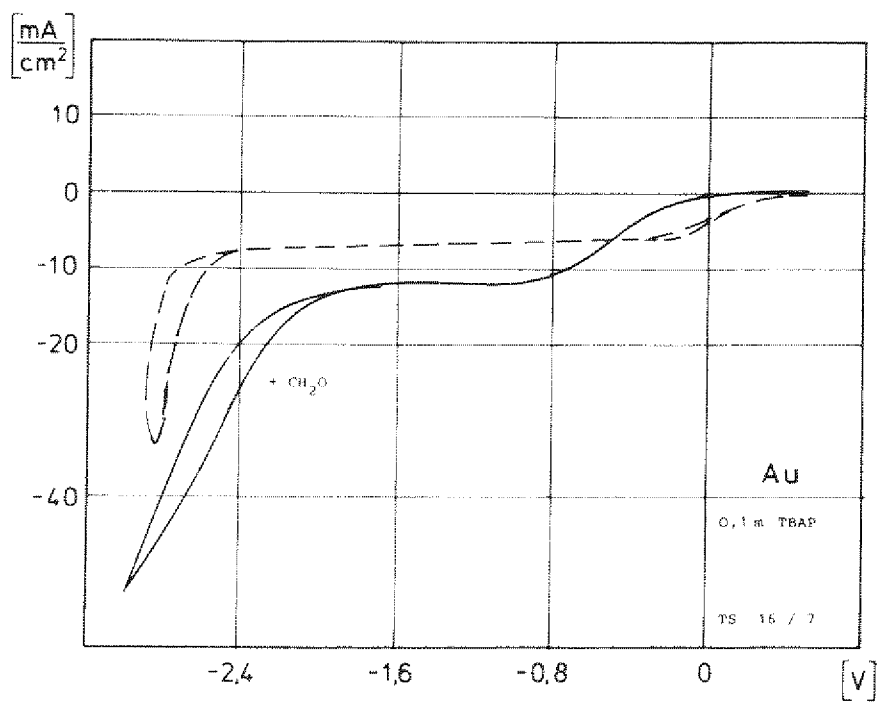


Abb. A9: Voltammogramm an Gold

VERSUCHSAUFBAU

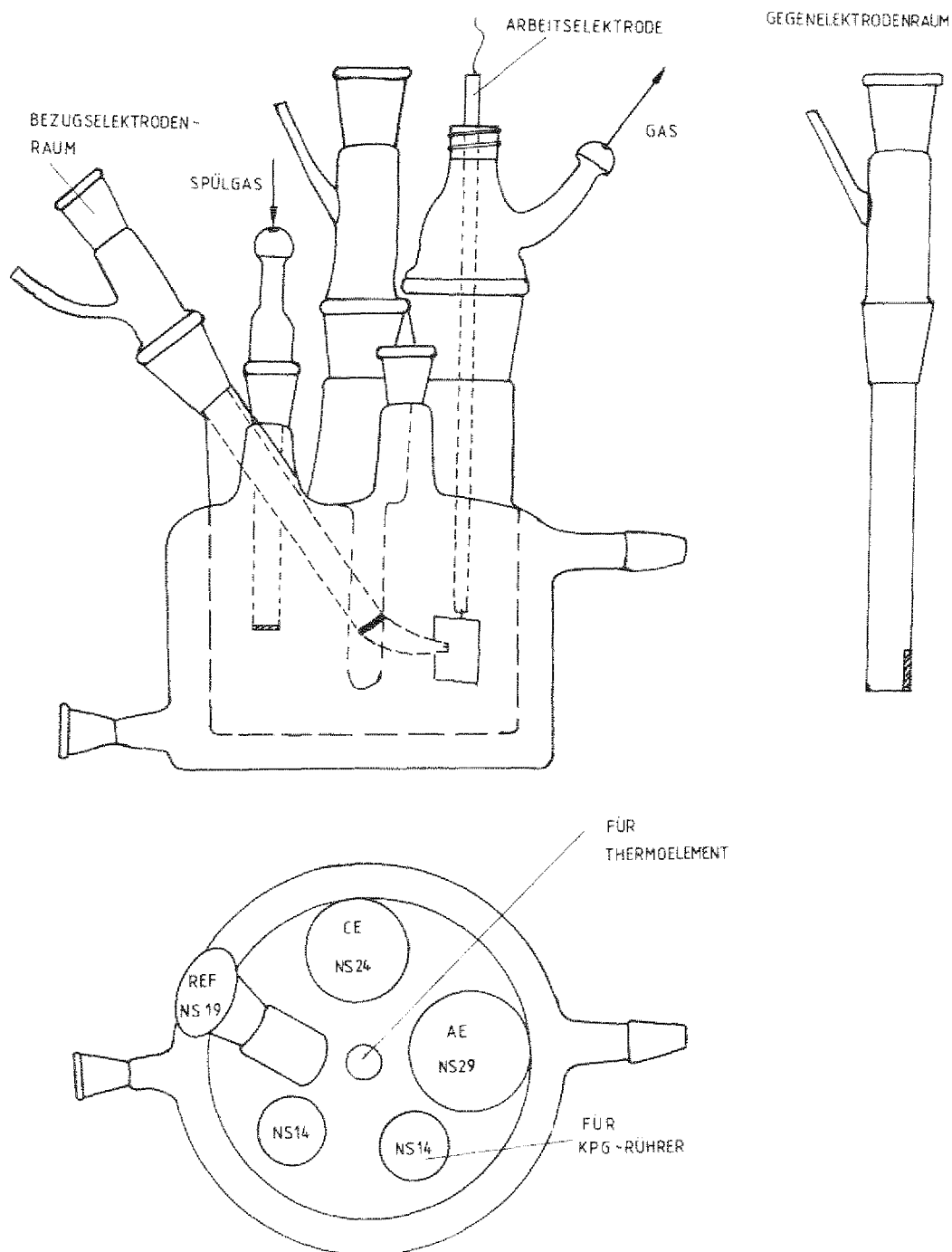


Abb. A10: Elektrolysezelle für heterogene Katalysatoren
Versuchsreihen K, M, N, S, T, TS

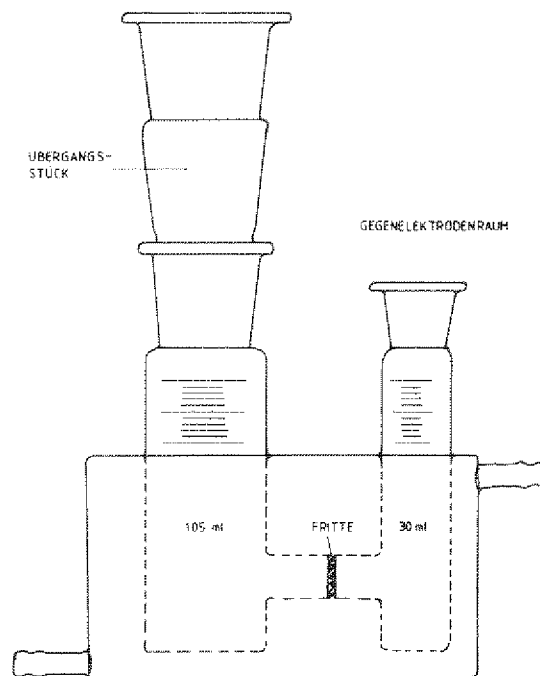
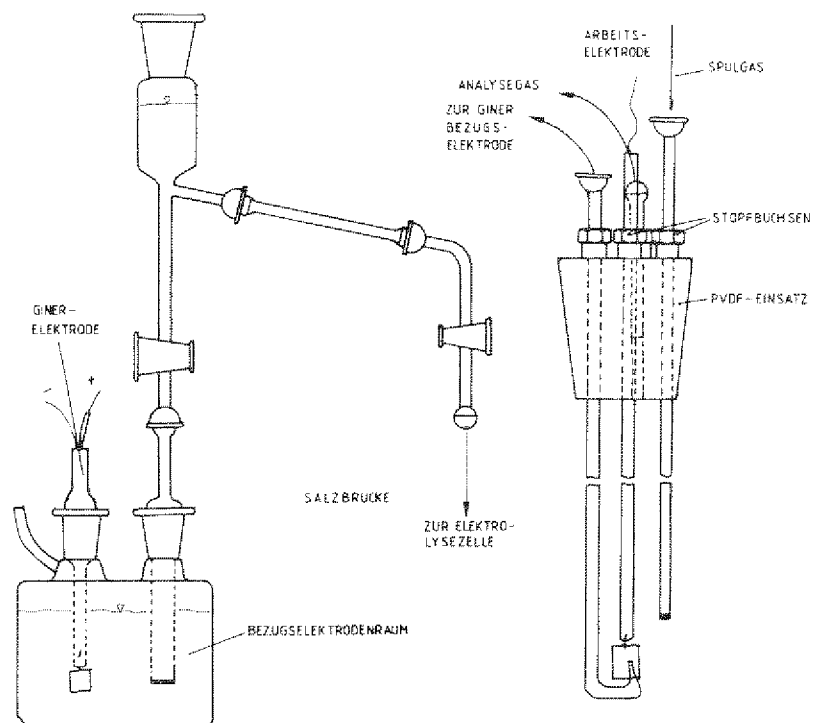


Abb. A11: Elektrolysezelle für heterogene Katalysatoren
Versuchsreihen B, W

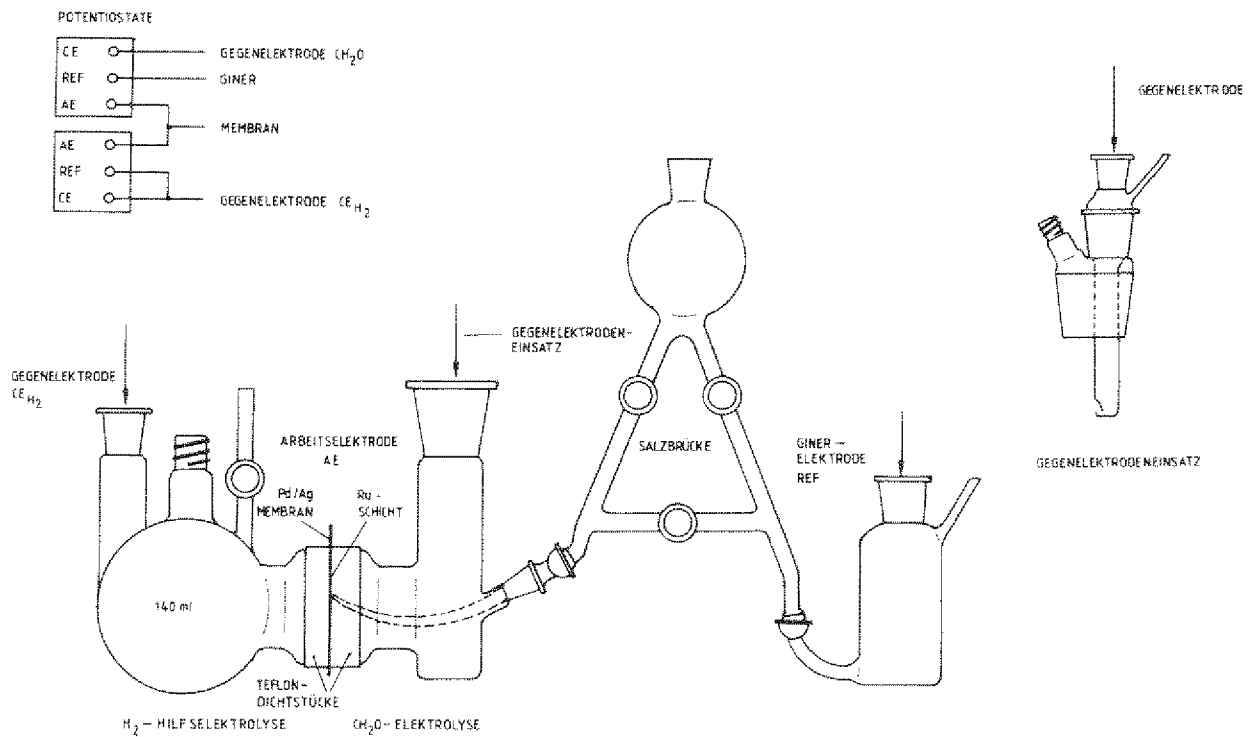


Abb. A12: Elektrolysezelle für Gasdiffusionselektrode
Versuchsreihen G

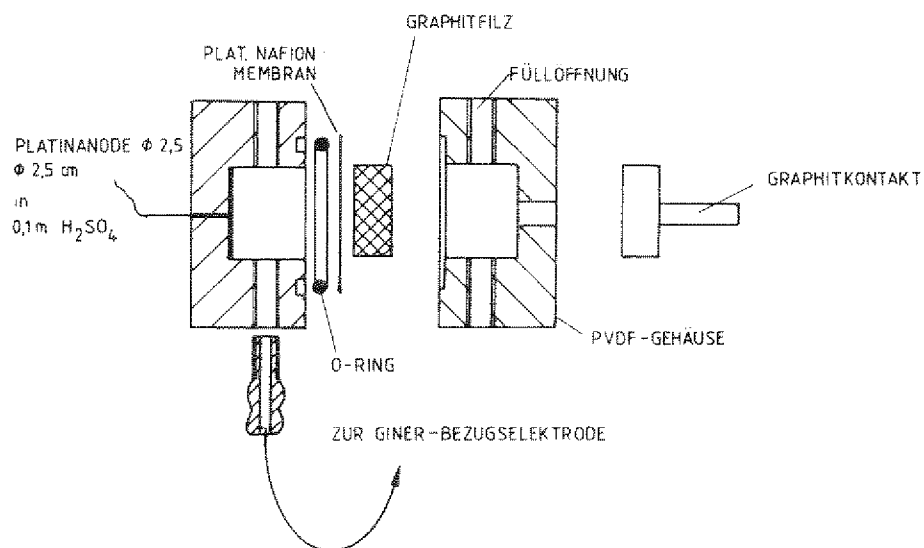


Abb. A13: Elektrolysezelle für Solid-Polymer-Elektrolyte (SPE, Nafionmembran) Versuchsreihen NM

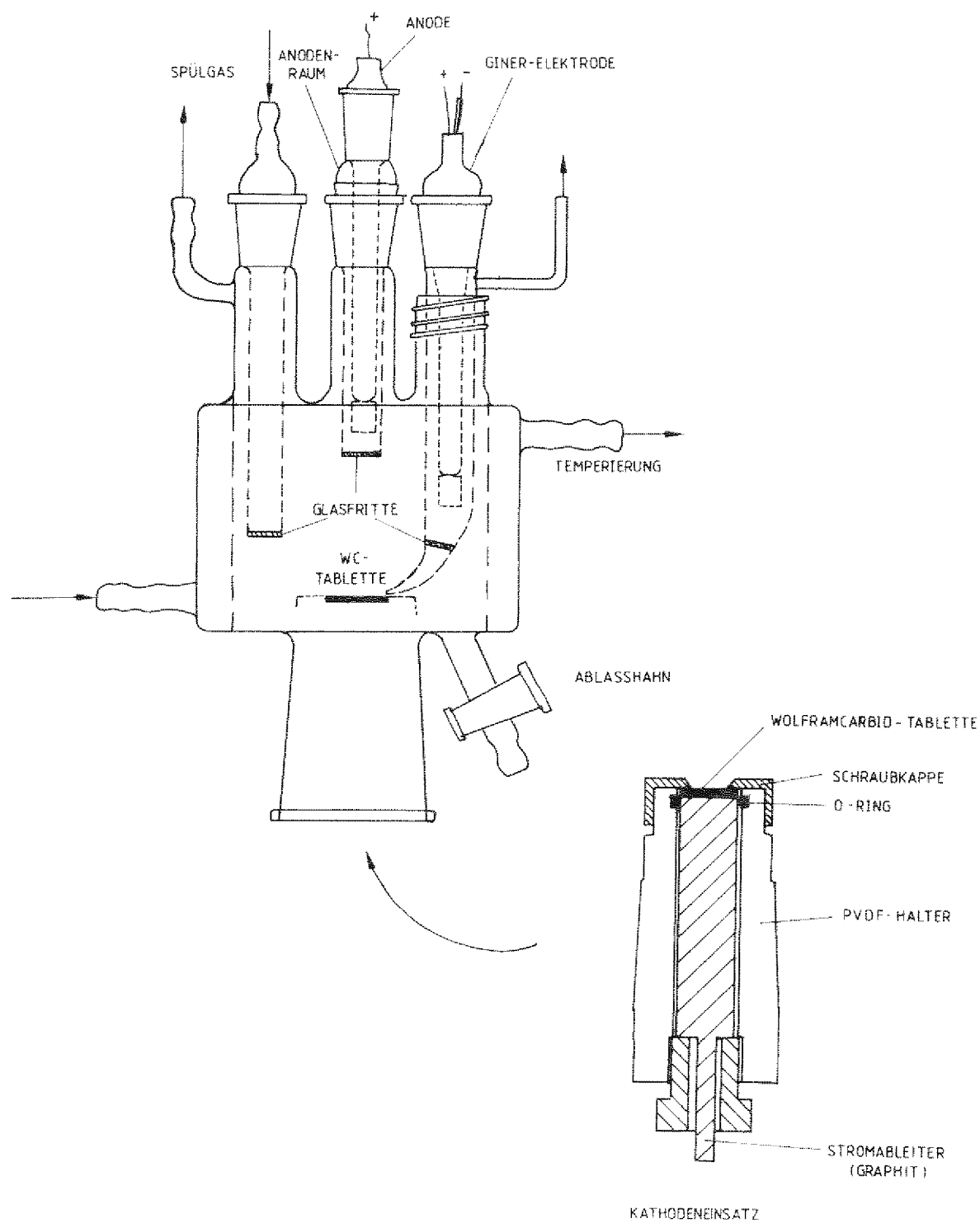


Abb. A14: Elektrolysezelle für Wolfram-Carbid Elektroden in Tabletten-
form (Versuchsreihen W)

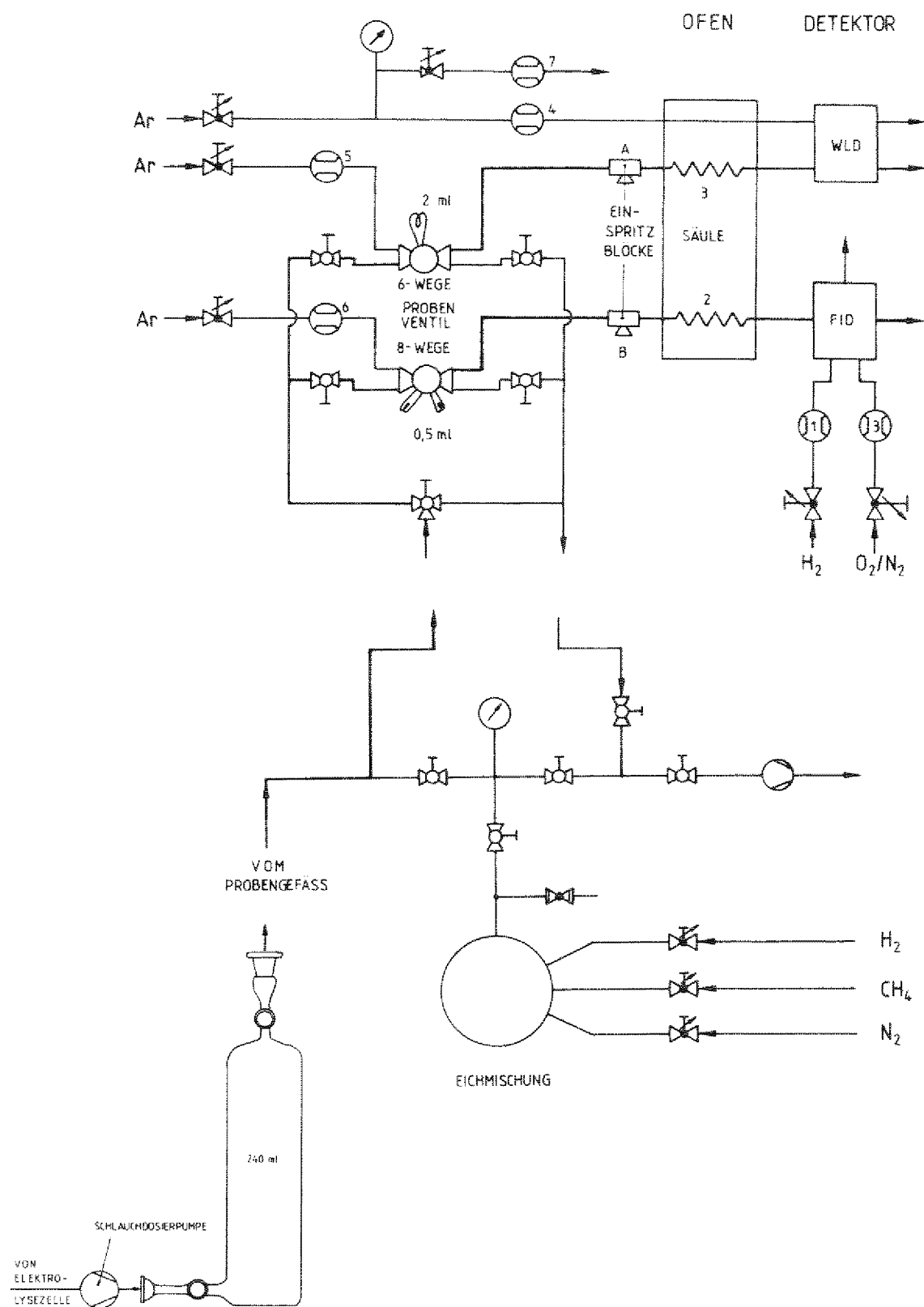


Abb. A15: Apparatur für die quantitative GC-Analyse

I N T E G R A T O R			
OUTPUT [mV/FS]	1000		
INPUT FID	1		
INPUT WLD	3		
NOISE SUPPRESSION	MIR		
REC. PRESENT. mV/FS			
SLOPE UP	3		
mV/MIN DOWN	10		
BASELINE RESET [MIN]	0.05		
AREA THRESHOLD [FE]	1		
SHOULDER FRONT	0		
SHOULDER REAR	0.1		

S C H R E I B E R			
60	[MM/MIN]	PAPIER	
80	[MM/H]		
[mV/FS]	[0.1 V/FS]	SIGNAL	KANAL
			LILA
10		WLD	ROT
	105	FID	GRÜN
	8/10	INT	SCHWARZ

G A S E					
VORDRUCK [BAR]	AR : 5		H ₂ : 1	LUFT : 5	
	UNTERKANTE KUG.		ML/MIN		SAULE
DURCHFLUSS-MESSER :	1	H ₂	1,3	25	FID A 2
	3	LUFT	2,55	300	
KREIS B	6	AR	2,0	35	
KREIS A	5	AR	1,75	30	WLD A 3
	4	AR	0,3	10	WLD B -
	7	AR	0	0	
GEGENDRUCK		AR		[PSI]	

T E M P E R A T U R E N °C			
EINSPRITZBLOCK	160	173	WLD
SÄULEN	100	175	WLD - OFEN
FID	160	162	VORHEIZSTRECKE
SAULE 2	2,90m, 6x1 VA, 37,8 g Al ₂ O ₃ I		
3	2,40m, 6x1 VA, 9,9g POROPAK R 50-80		
SCHALTUNG VOM	2.2.83		
FID RANGE (LG)	3	100	[MA] WLD
ATTENUATION	1	1	ATTENUATION

RETENTIONSZEITEN UND EICHFAKTOREN		
	T _R [SEC]	α _j [VOL%/10 ⁶ FE]
WLD : SÄULE 3		
H ₂	61	20,0 ± 4%
O ₂ /N ₂	66	-
CH ₄	79	72,0 ± 4%
FID : SÄULE 2		
CH ₄	166	2,15 ± 4%

$$x_j [\text{VOL}\%] = \alpha_j \frac{p^0}{p_F} \text{ FE}$$

p⁰ = 1 BAR

p_F = FÜLLDRUCK DES
PROBENVOLUMENS

FE = FLÄCHENEINHEITEN
DES INTEGRATORS

Tab. A7: Hauptparameter des HP 5750 B Gaschromatographen

