Zur Homepage der Dissertation

Untersuchungen zu Verfahrenstechnik und Mechanismus der Elektrosynthese von D-Glucit

Vom Fachbereich Chemie
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

von

Dipl.-Chem. Thorsten Röpke
geboren am 25. November 1969
in Leer

Erstreferent: Prof. Dr. Carl Heinz Hamann
Korreferentin: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

Oldenburg, März 2002
Tag der Disputation: 26. Juni 2002

Teile dieser Arbeit sind als Posterbeitrag
auf folgender Tagung präsentiert worden:

Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie

7. Symposium 2001

Dresden, 20. bis 22. März 2001

In der Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ (Bd. 18)
ist des Weiteren unter dem Titel
„Zur Herstellung von D-Glucit in technischen Elektrolysen“
der Posterbeitrag veröffentlicht worden.
ISBN 3-7843-3126-2

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1998 bis März 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Carl Heinz Hamann am Lehrstuhl für Angewandte Physikalische Chemie im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Mein erster Dank gebührt meiner lieben Familie, die mich stets moralisch unterstützt hat.

Herrn Prof. Dr. Carl Heinz Hamann danke ich an dieser Stelle für die Bereitstellung des interessanten Themas und aller Arbeitsgeräte. Seine ständige Bereitschaft zur Diskussion und seine konstruktiven Kritiken trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren danke ich Herrn Thilo Manske für die Programmierung der Software zum Auslesen der Impedanzdaten.

Herrn Dr. Rainer Koch danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ferner danke ich Frau Dr. Susanne Pleus, Frau Dipl.-Ing. (FH) Ehrentraud Schneider-Hassel und Herrn Richard Kaupass für hilfreiche Tipps und Anregungen zur praktischen Durchführung der Experimente.

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**1**
2	**Einführung**	**3**
2.1	Produktionsverfahren zur Darstellung von D-Glucit aus Glucose	4
2.1.1	Die klassische Elektrosynthese	4
2.1.1.1	Technische Durchführung	7
2.1.1.2	Betriebsdaten	10
2.1.1.3	Produktspektrum und Ausbeuten	15
2.1.2	Die katalytische Hochdruckhydrierung	20
2.1.3	Elektrosynthesen nach 1950	23
2.2	Der Mechanismus der Elektrosynthese	27
2.2.1	Grundlegendes elektrochemisches Verhalten der D-Glucose an Quecksilber	27
2.2.1.1	Die Konstitution des Eduktes der Elektrosynthese in wässriger Lösung	27
2.2.1.2	Die elektrochemisch aktive Form der D-Glucose	28
2.2.1.3	Konzentration aktiver γ-D-Glucose in Abhängigkeit von der Konzentration des Eduktes und des pH-Wertes	29
2.2.2	Mögliche Mechanismen bei der elektrochemischen Hydrierung von D-Glucose zu D-Glucit	32
3	**Eigene Arbeiten**	**36**
3.1	Die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute der Elektrosynthese	36
3.1.1	Festlegung des Arbeitspotentials	38
3.1.2	Die Labormembranzelle	41
3.1.3	Produktspektrum	42
3.1.3.1	Auswahl der experimentellen Parameter	42
3.1.3.2	Auswertung der experimentellen Daten	43
3.1.3.3	Ergebnisse	44

3.1.4	Abhängigkeit der Stromdichte von der Zellspannung	46
3.1.5	Raum-Zeit-Ausbeuten	47
3.2	Untersuchungen zum Syntheseablauf	48
3.2.1	Kinetische Kenngrößen	48
3.2.1.1	Austauschstromdichte j_0 und Durchtrittsfaktor α	48
3.2.1.2	Diffusionsgrenzstromdichte	50
3.2.1.3	Reaktionsgrenzstromdichte	50
3.2.1.4	Messmethoden	51
3.2.2	Ruhepotentiale	51
3.2.3	Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode	56
3.2.3.1	Arbeitsprinzip und grundlegende Auswertungsgleichungen	56
3.2.3.2	Anwendung auf die Glucoseelektrode	61
3.2.3.3	Der benutzte Versuchsaufbau	64
3.2.3.4	Durchgeführte Experimente	65
3.2.3.5	Auswertungen	69
3.2.4	Messungen mit der Impedanzmethode	73
3.2.4.1	Das Prinzip der Impedanzmethode	73
3.2.4.2	Auswerteverfahren	75
3.2.4.3	Grafische Darstellung von Impedanzdaten	77
3.2.4.4	Der Impedanzmessplatz und Versuchsaufbau	80
3.2.4.5	Durchgeführte Experimente	82
3.2.4.5.1	Abschätzung des Ruhepotentials zur Bestimmung der Austauschstromdichte	82
3.2.4.5.2	Erhaltene Austauschstromdichten	84
3.2.4.5.3	Impedanzmessungen unter Stromfluss	89
4	**Diskussion**	**92**
4.1	Die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute der Elektrosynthese	92
4.2	Diskussion zum Reaktionsmechanismus und Syntheseablauf	97
5	**Zusammenfassung**	**101**
6	**Literaturverzeichnis**	**103**

7 Anhang 108
7.1 Verzeichnis benutzter Abkürzungen und Symbole 108
7.2 Verzeichnis benutzter Elektrodenmetalle und Chemikalien 112
7.3 Benutzte Geräte 113
7.4 Massenspektrogramme 114
7.5 NMR-Daten und Produktverteilung 116
7.6 Daten der Schaltelemente 118
7.7 Lebenslauf 120

1 Einleitung

D-Glucit („Sorbit“, $C_6H_{14}O_6$) ist ein gut wasserlöslicher sechswertiger Zuckeralkohol, der im Pflanzenreich weit verbreitet ist. Man findet ihn u.a. in den Früchten der Eberesche, des Weißdorns und der Pflaume. In den Beeren der Eberesche befinden sich z.B. fünf bis zwölf Gewichtsprozent Sorbit. Seine Süßkraft beträgt 50 bis 60 % der Süßkraft von Saccharose. In Kombination mit Süßstoffen erreicht Sorbit die Süßkraft von Saccharose bei einem relativ geringen Kaloriengehalt. Er findet deswegen als solcher in Nahrungs- und Genussmitteln, auch als Zuckeraustauschstoff für Diabetiker, vielfältige Verwendung. Sorbit kann ohne Insulin vom menschlichen Organismus abgebaut werden, ohne den Blutzuckerspiegel zu erhöhen. Des Weiteren dient Sorbit in Lebensmitteln wie Süß- und Backwaren (z.B. Marzipan) als Feuchthaltemittel oder Feuchtigkeitsstabilisator (es verhindert die Kristallisation von Saccharose). Sorbit findet genauso Einsatz in nichtkariogenen Süßwaren wie auch in kalorienreduzierten Lebensmitteln. Weitere Anwendungsbereiche sind u.a. die Pharmazeutische, Textil- und Kunststoffindustrie. Pro Jahr werden weltweit ca. 650000 Tonnen Sorbit hergestellt (Stand 1990), davon dienen 25 % zur weiteren Synthese von Ascorbinsäure /1 - 5/.

Sorbit wird durch Hydrierung von Glucose gewonnen. Bis in die 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts war hierfür vorzugsweise die Elektrolyse wässriger Glucoselösung zwischen Kathoden hoher Wasserstoffüberspannung (etwa amalgamiertes Zink) und Bleianoden üblich. Von 1937 bis 1948 betrieb z.B. die Atlas Powder Company (USA) im technischen Maßstab eine Anlage zur elektrochemischen Reduktion von Glucose zu Sorbit (1360 $t \cdot a^{-1}$). Die elektrochemische Darstellungsweise musste in der Folgezeit der katalytischen Hochdruckhydrierung, bei der als Katalysatoren Nickel-Trägerkatalysatoren oder Raney-Nickel eingesetzt werden, weichen /6, 7/.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Gründe aufgezeigt, aus denen seinerzeit das elektrochemische Verfahren verlassen wurde, und es wird der Frage nachgegangen, ob diese Gründe nach 50 Jahren Fortschritt auf dem Gebiet der elektrochemischen Produktionstechnik noch Bestand haben. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht dabei die Raum-Zeit-Ausbeute, eine wichtige Größe um Aussagen über die Wirtschaftlichkeit von Produktionsverfahren zu treffen.

Als Mechanismus der elektrochemischen Hydrierung von Glucose zu Sorbit stellte man sich in den Jahren um 1950 den Angriff von naszierendem Wasserstoff, der als ein Primärprodukt an der Kathode entstehen soll, vor. In der Zwischenzeit sind zum Mechanismus praktisch keine neuen Arbeiten entstanden. Aus diesem Grund ist es geboten, auch hier eine Überprüfung aus Sicht der modernen elektroorganischen Chemie vorzunehmen.

2 Einführung

Um 1900 gab es bereits über 130 elektrochemische Anlagen zur Gewinnung verschiedenster Metalle im industriellen Maßstab. Ermöglicht wurde dies durch die Entdeckung und Weiterentwicklung des dynamoelektrischen Prinzips der Stromerzeugung /8 S. 376/. Im Gegensatz zu dieser schon um die Jahrhundertwende relativ weitläufigen anorganischen Elektrochemie, hat die systematische Elektrochemie der Kohlenhydrate erst um die Jahrhundertwende begonnen.

Die Hydrierung von Aldosen zu den Alkoholen gelang E. Fischer 1890 /9/ das erste Mal an Natriumamalgam. Von dieser Arbeit angeregt versuchte W. Löb 1910 /10/ die erste direkte Elektrolyse von Glucose an einer Bleikathode in schwefelsauer Lösung durchzuführen. Die Hydrierung von Glucose zu Sorbit gelang ihm allerdings nicht.

Erst die Arbeiten von H. J. Creighton führten 1926 zu einem ersten reproduzierbaren Verfahren zur Darstellung von Sorbit, das durch Änderung des pH-Wertes zum schwach alkalischen realisiert wurde /11/. 1937 konnte auf dieser Basis mit der kommerziellen elektrochemischen Darstellung von Sorbit aus Glucose durch die Atlas Powder Company begonnen werden. Die Darstellungsmethode konnte im Laufe der Zeit weiter ausgebaut werden, bis sie um 1950 von der erfolgreichen katalytischen Hochdruckhydrierung an Raney-Nickel abgelöst wurde. In den 80er Jahren erfolgte, durch M. M. Baizer et al. /12 - 14/ realisiert, die Darstellung von Sorbit in gekoppelten Durchflusszellen, die allerdings keine technische Anwendung fand.

Viele reaktionsmechanistische Aspekte zur Hydrierung von Aldosen konnten in den 30er Jahren vor allem durch die aufkommende Methode der Polarografie gewonnen werden. Es wurde die Erkenntnis gewonnen, dass nur offenkettige (acylische) Kohlenhydrate elektrochemisch aktiv sind. In Abbildung 2-1 ist die elektrochemisch aktive γ-D-Glucose in der Fischerprojektion dargestellt. In allen Verfahren kann ausschließlich sie zum gewünschten Produkt Sorbit hydriert werden. In Abschnitt 2.2 wird näher auf diese Erkenntnis eingegangen.

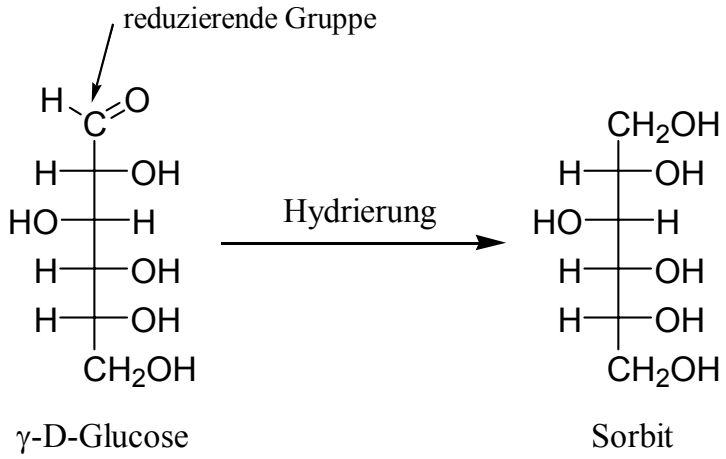


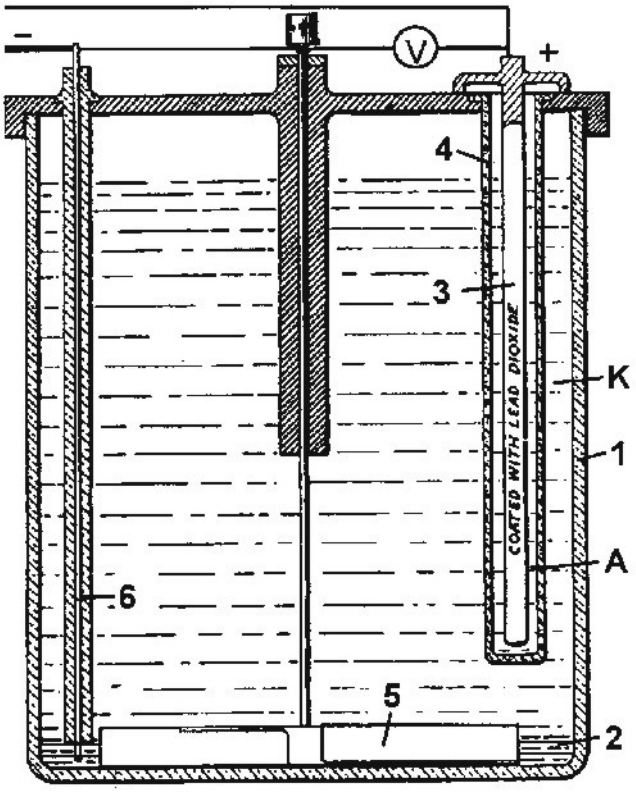
Abb. 2-1 Hydrierung der γ-D-Glucose zu Sorbit

2.1 Produktionsverfahren zur Darstellung von D-Glucit aus Glucose

2.1.1 Die klassische Elektrosynthese

1926 wurde von H. J. Creighton das erste reproduzierbare elektrochemische Verfahren zur Hydrierung von Glucose beschrieben /11/. Diese erste klassische Elektrosynthese von Sorbit (D-Glucit) führte Creighton in Anlehnung an die chemische Hydrierung von Glucose mit Natriumamalgam in wässriger Lösung durch E. Fischer /9, 15 - 17/ durch.

Als Kathode diente reines Quecksilber, welches unter ständigem Rühren in Kontakt mit einer wässrigen Natriumsulfatlösung bzw. Alkali- oder Erdalkalisulfatlösung und der gelösten Glucose stand. Als Anode wurde Platin oder Blei (passiviert durch eine Bleidioxidschicht) eingesetzt. Als Anolyt wurde eine wässrige Natriumsulfatlösung benutzt. Anoden- und Kathodenraum waren durch eine poröse Trennwand voneinander separiert. Zur Trennung wurde gesintertes Aluminiumoxid benutzt, welches unter dem Namen Alundum als eingetragenes Warenzeichen bekannt ist /11/. Die Zellspannung betrug 5 bis 8 V und war eine Funktion der Temperatur und Rührgeschwindigkeit des Quecksilbers. In Abbildung 2-2 wird die Elektrolysezelle dargestellt. Die Elektrolyse-parameter finden sich in Tabelle 2-1.



Bezeichnungen:

A Anodenraum

K Kathodenraum

1 Zelle

2 Quecksilberkathode

3 Bleidioxidanode

4 Diaphragma

5 Rührer

6 Stromzuführung

Abb. 2-2 Originaldarstellung der ersten Elektrolysezelle von Creighton /18, 19/

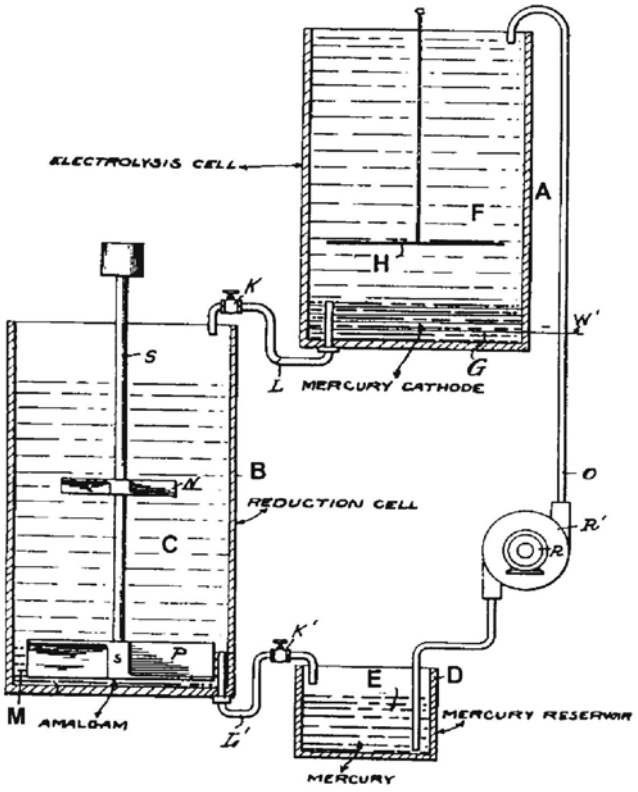
Tab. 2-1 Elektrolyseparameter des ersten Hydrierverfahrens nach Creighton /18, 19/

Kathode	Quecksilber (gerührt)
Anode	Platin oder Blei passiviert durch Bleidioxidschicht
Katholyt	wässrige Natriumsulfatlösung (0,35 $mol \cdot l^{-1}$) oder andere Alkali- / Erdalkalisulfate, 15 bis 25 %ige Glucoselösung (0,8 bis 1,4 $mol \cdot l^{-1}$)
Anolyt	wässrige Natriumsulfatlösung (0,35 $mol \cdot l^{-1}$)
Stromdichte	10 bis 15 $mA \cdot cm^{-2}$ (0,1 bis 0,15 $kA \cdot m^{-2}$)
Spannung	5 bis 8 V (Funktion der Temperatur, Rührgeschwindigkeit usw.)
Diaphragma	poröse Trennwand: Alundum®

Creighton konnte feststellen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Glucose proportional zu der Geschwindigkeit des Rührvorganges ist. Zu schnelles Rühren verursachte allerdings eine Feinverteilung des Quecksilbers im Katholyten, wodurch der Zellwiderstand ungewollt anstieg.

An der Kathode wurde während der Elektrolyse Natronlauge gebildet. Zur Neutralisation versetzte man den Katholyten mit Schwefelsäure. Später berichtete Creighton, dass die Ausbeute an Sorbit im pH-Wert-Bereich von pH 7 bis pH 10 am größten ist /20, 21/.

1929 beschreibt Creighton in einer weiteren Patentschrift /22/ die Trennung in Elektrolysezelle (**A**) und Reduktionszelle (**B**). Abbildung 2-3 skizziert den Aufbau. Die Natriumamalgambildung und die Zersetzung des Amalgams unter Freisetzung naszierenden Wasserstoffs, der die Glucose hydriert, finden örtlich getrennt voneinander statt. Die anderen Parameter wurden nicht verändert (s. Tab. 2-1).



Bezeichnungen:

A Elektrolysezelle
B Reduktionszelle

C wässrige Glucoselösung
D Quecksilberreservoir
E Quecksilber
F wässrige Natriumsulfat-lösung
G Kathode aus Quecksilber
H Anode
M Amalgam

Abb. 2-3 Originaldarstellung der Trennung von Elektrolysezelle und Reduktionsraum /22/

Weitere Untersuchungen zur elektrochemischen Hydrierung von Glucose führten Creighton schließlich zu einer neuen Zellkonstruktion. Die Elektrolyse- und die Reduktionszelle sind wieder in einer Zelle kombiniert. Amalgamierte Bleikathoden ersetzen das flüssige Quecksilber, sorgen für eine höhere Ausbeute an Sorbit und realisieren einen platzsparenden Aufbau der Zelle. Dieser Zelltyp führte ab 1937 zur industriellen Darstellung von Sorbit durch die Atlas Powder Company. In den folgenden Abschnitten wird dieses Verfahren näher beleuchtet.

2.1.1.1 Technische Durchführung

Gleichungen (2-1) und (2-2) stellen die für die technische Durchführung der Elektrosynthese von Sorbit relevanten Bruttogleichungen dar.

$$\ominus \qquad C_6H_{12}O_6 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow C_6H_{14}O_6 + 2OH^- \qquad (2\text{-}1)$$

$$\oplus \qquad H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + ½\ O_2 \qquad (2\text{-}2)$$

Bei Ausführung einer Elektrolyse darf der Einsatzstoff Glucose nicht in Kontakt mit der Anode kommen, da Glucose anodisch oxidierbar ist. Eine Oxidation des Produkts an der Anode muss ebenfalls verhindert werden. Des Weiteren kann, da anodisch Sauerstoff gebildet wird, der in einer Nebenreaktion an der Kathode entstehende Wasserstoff zur Bildung von Knallgas beitragen. Anoden- und Kathodenraum müssen also voneinander getrennt werden (sog. geteilte Zelle). Das verwendete Trennelement muss einmal für die im Kathodenraum anwesende Glucose eine möglichst 100%ige Schranke darstellen, zum anderen für stromtragende Ionen möglichst leicht passierbar sein und zum dritten Beständigkeit gegen die anwesenden Chemikalien aufweisen.

In der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts war die folgende Bauform einer geteilten Zelle verbreitet.

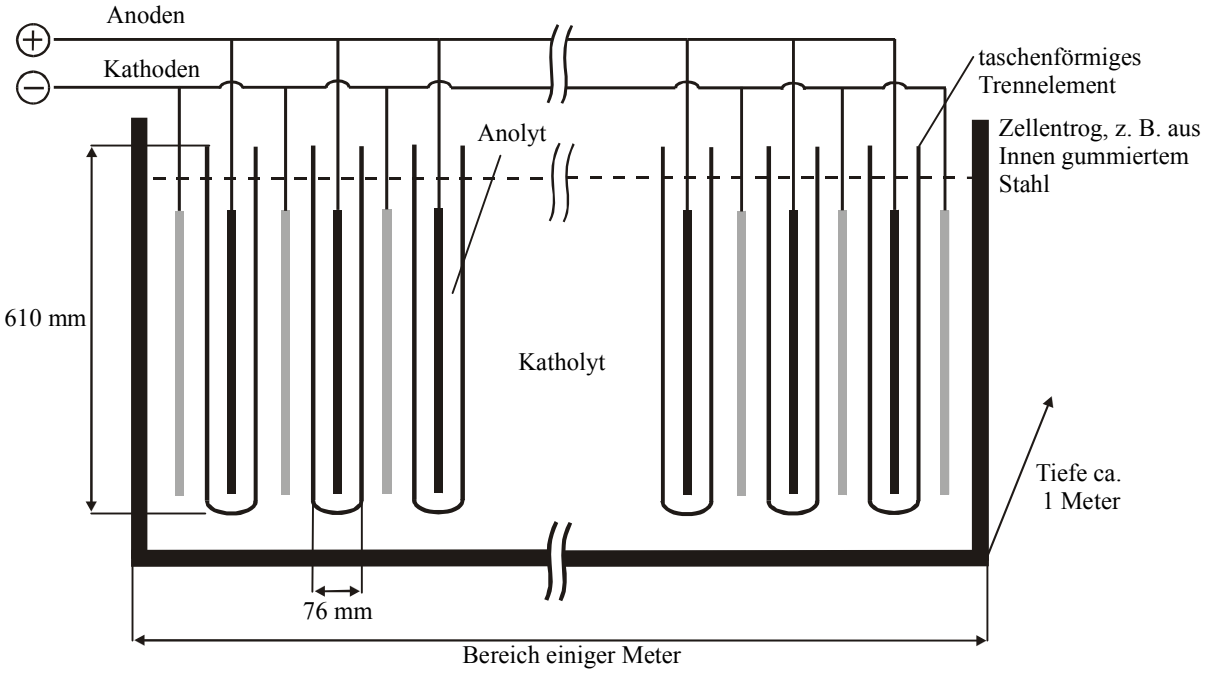
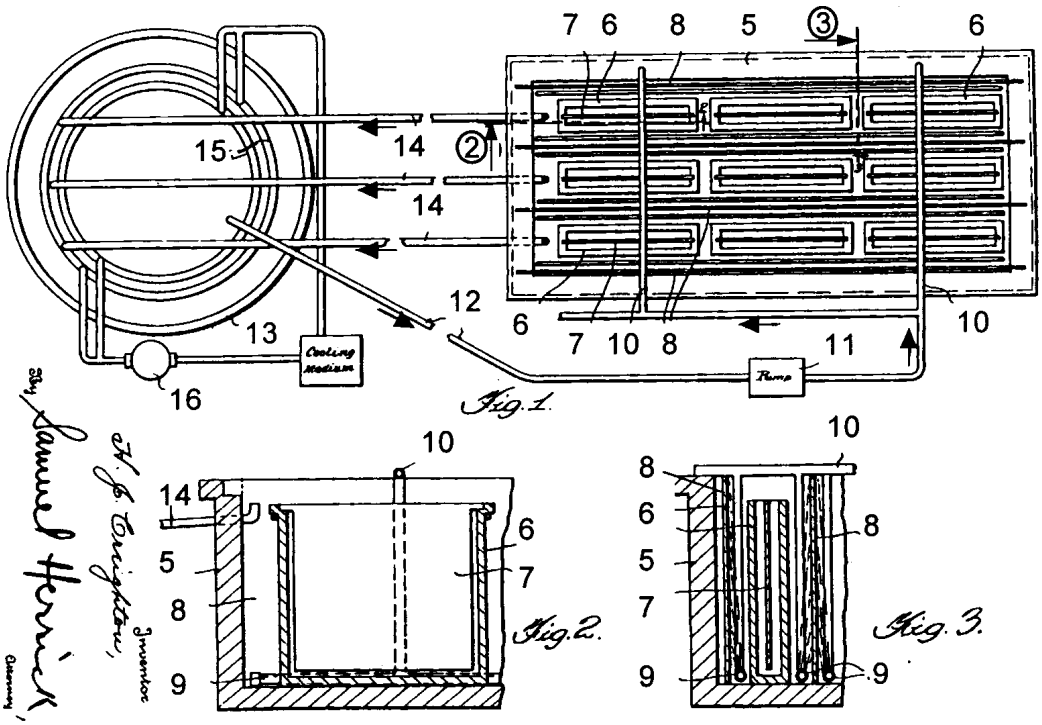


Abb. 2-4 Heute historische Bauform für geteilte Zellen (nicht maßstäbliches Schema). Die angegebenen Maße beziehen sich auf eine industrielle Glucoseelektrolyse, wie sie in der nächsten Abbildung dargestellt ist

Danach war etwa die Anode innerhalb des als Tasche ausgeformten Trennelements zwischen zwei Kathoden angeordnet.

Als Trennelement waren vielfach feinporöse keramische Körper üblich, die sehr zerbrechlich und teuer sind. Diese bilden für neutrale Spezies eine wirksame Diffusionsbarriere, die Ionen können hingegen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes die Poren mehr oder weniger leicht passieren. Gebräuchlich waren etwa (unglasiertes) Porzellan oder auch Aluminiumoxid. Frühe Ausführungen von Chlor-Alkali-Elektrolysen benutzten Diaphragmen aus Zement.

Creighton realisierte nach dem Prinzip der Abbildung 2-4 die in Abbildung 2-5 gezeigte industrielle Produktionsanlage.



Wichtige Bezeichnungen:

5 Zelle	7 Anodenplatten	10 Katholyt-Zulauf-Rohre	14 Katholyt-Ablauf-Rohre
6 Diaphragmen	8 Kathoden	13 Vorratsbehälter	15 Kühlschlange

Abb. 2-5 *Fig. 1*: Schematische Darstellung der ersten industriell genutzten Reduktionsanlage nach Creighton /20, 21/. Betrieben wurde diese Anlage in den Jahren von 1937 bis 1948 von der Atlas Powder Company (Herstellung von 1360 Tonnen Sorbit pro Jahr) /15, 23/. *Fig. 2*: Schnitt entlang der durch die Pfeilspitze bei ② gekennzeichneten waagerechten Linie. *Fig. 3*: Schnitt entlang der senkrechten Linie bei ③

Als Kathodenmaterial wurde amalgamiertes Blei eingesetzt und für die Anoden diente Blei in verdünnter Schwefelsäure. Der Katholyt bestand aus wässriger Natriumsulfatlösung und Zusatz von geringen Mengen an Natriumhydroxid (pH 7 bis pH 10 für das Produkt Sorbit). Aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus wurde damals Natriumsulfat eingesetzt. Natriumsulfat erhöhte zwar die Leitfähigkeit des Katholyten (geringerer ohmscher Spannungsabfall im Katholyten), musste aber letztendlich bei der Produktaufbereitung

wieder entfernt werden. Die Zugabe von Natriumsulfat stellte also einen Kompromiss zwischen den Energiekosten und Produktaufbereitungskosten dar.

Bei einem pH-Wert größer zehn wurde bevorzugt das Produkt Mannit gebildet (bei höheren pH-Werten findet verstärkt die Isomerisierung der Glucose zur Mannose statt). Eine pH-Wert-Kontrolle zur Gewinnung von Sorbit ist also notwendig gewesen. Eine Glucosekonzentration von 150 bis 350 $g \cdot l^{-1}$ Kathodenflüssigkeit lieferte in Hinblick auf die damaligen Energiekosten befriedigende Resultate. Der Katholyt durchströmte die Zelle (**5**) und gelangte in den Vorratsbehälter (**13**), dort konnte durch einen Wärmeaustauscher in Form einer Kühlschlange der Katholyt auf einer konstanten Temperatur gehalten werden. Die Elektrolyse wurde bis zu einem Umsatz von 90 % des eingesetzten Zuckers gefahren.

Die genauen Betriebsdaten des ersten industriellen Verfahrens stehen im nächsten Abschnitt zur Debatte. Angemerkt soll hier noch werden, dass die potentiostatische Steuerung (konstantes Potential) erst in den 50er Jahren entwickelt wurde. Vor dieser Zeit wurden die Elektrolysen galvanostatisch (konstanter Strom) durchgeführt.

2.1.1.2 Betriebsdaten

In Tabelle 2-2 sind die Betriebsdaten des ersten industriellen Verfahrens angegeben. Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass nur eine relativ geringe Stromdichte j von 0,1 kA pro Quadratmeter Elektrodenoberfläche realisiert wurde. Dies ist für ein industriell angewandtes Verfahren eine sehr kleine Stromdichte.

Tab.2-2 Betriebsdaten des ersten industriellen Verfahrens /20, 21, 24/

Kathode	amalgamiertes Blei
Anode	Bleidioxid
Katholyt	0,6 molare wässrige Natriumsulfatlösung (85 $g \cdot l^{-1}$), Zusatz von Natriumhydroxid
Anolyt	zweimolare Schwefelsäure
Glucosekonzentration	1,8 $mol \cdot l^{-1}$ (325 $g \cdot l^{-1}$) (150 bis 350 $g \cdot l^{-1}$ Kathodenflüssigkeit liefern im Hinblick auf die Energiekosten befriedigende Resultate)
pH-Wert (Katholyt)	pH 7 bis pH 10 für das Produkt Sorbit pH > 10 für das Produkt Mannit pH-Wert-Korrektur durch Zusatz von Schwefelsäure (6 $mol \cdot l^{-1}$)
Menge Kathodenflüssigkeit	80 $l \cdot m^{-2}$ wirksame Kathodenoberfläche
Diaphragma	Aluminiumoxid (Alundum®)
Temperatur	20 °C (Kühlmedium Wasser) bei niedriger Alkalität kann eine höhere Temperatur eingestellt werden
Katholyt-Umlaufgeschwindigkeit	10 h^{-1}
Stromdichte	10 $mA \cdot cm^{-2}$ (0,1 $kA \cdot m^{-2}$)
Umsatz	Elektrolyse, bis der Umsatz 90% der eingesetzten Glucose beträgt
Stromausbeute	15 bis 47 %
Produktausbeute für Sorbit	54 bis 75 %

Aus energetischer Sicht sind Konstruktionen entsprechend Abbildung 2-4 bzw. 2-5 alles andere als optimal. Der Strompfad zwischen den Elektroden ist lang (Größenordnung cm und mehr) und wird im Diaphragma zudem stark eingeengt (auf das Verhältnis der Summe des Porenquerschnitts zur geometrischen Diaphragmaoberfläche). Dies führt zu einem hohen ohmschen Spannungsabfall U_Ω zwischen den Elektroden. Dieser kann schon bei einem Strom von 0,1 kA pro Quadratmeter Elektrodenoberfläche (Stromdichte j) selbst bei Verwendung gutleitender elektrolytischer Lösung schnell 2 V und mehr betragen.

Dieser Wert geht direkt in die Gesamtspannungsbilanz U_E (Elektrolysespannung) der Zelle ein.

$$U_E = U_Z + \eta + U_\Omega \qquad (2\text{-}3)$$

Hierin ist U_Z der thermodynamische Mindestspannungsbedarf für den Ablauf der Elektrolyse („Zersetzungsspannung"). Der Ausdruck η symbolisiert den Spannungsmehrbedarf, um für den Prozessablauf eine negative Freie Enthalpie ΔG zu gewährleisten, den Prozess also real ablaufen zu lassen (sog. Überspannung).

U_Z liegt z.B. für die Zersetzung von Wasser zu H_2 und ½ O_2 bei 1,23 V; für die Chlor-Alkali-Elektrolyse nach $2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2NaOH$ bei 2,15 V. Die Überspannung liegt häufig im Bereich von 50 % der Zersetzungsspannung. Dies liefert dann für eine Elektrolyse entsprechend Abbildung 2-4 bzw. 2-5 eine Zellspannung von 5 bis 6 V für einen über die Elektroden fließenden Strom von 0,1 $kA \cdot m^{-2}$.

R. A. Hales beschreibt 1942 in seinen Patentschriften eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens /25, 26/. Sanders und Hales publizierten 1949 neue Experimente zur Abhängigkeit der Zellspannung vom Stromfluss /24/.

Diese Autoren benutzten eine größenreduzierte Laboranordnung, welche von Elektroden- und Diaphragmen-Geometrie her der damaligen kommerziellen Anordnung entsprach (s. Abb. 2-4 und 2-5). Das Diaphragmamaterial aus Alundum® (vgl. S. 4) war ebenfalls identisch. Sanders und Hales optimierten allerdings das Kathodenmaterial. Sie benutzten nicht nur amalgamiertes Blei sondern verstärkt auch Zink und amalgamiertes Zink (Zink ist im Vergleich zu Blei mechanisch stärker belastbar, besitzt eine größere Leitfähigkeit, ist preisgünstiger und kann sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu eingesetzt werden). Als Anode wurde nach wie vor Blei eingesetzt.

Abbildung 2-6 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Bei einer Stromdichte von 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ beträgt der Zellspannungsbedarf bereits 5 V.

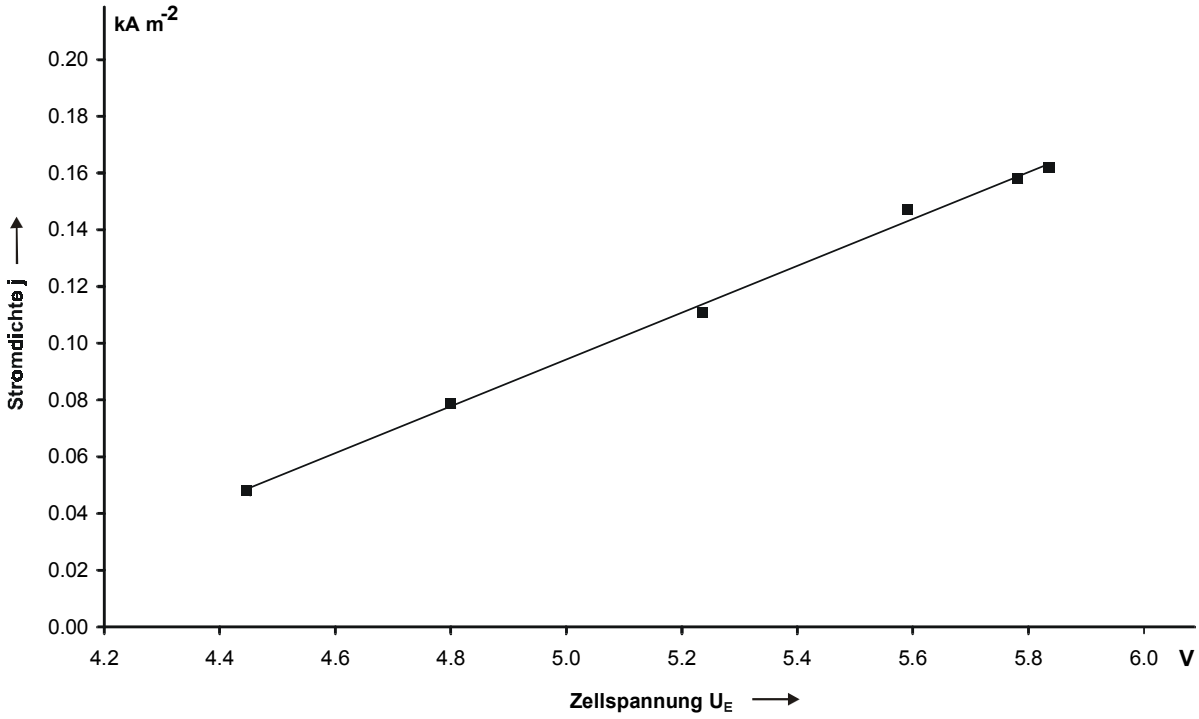


Abb. 2-6 Stromdichte in Abhängigkeit von der Zellspannung (Sanders und Hales / Zellparameter: 325 $g \cdot l^{-1}$ Glucose, 70 bis 100 $g \cdot l^{-1}$ Natriumsulfat, 10 bis 20 $g \cdot l^{-1}$ NaOH, amalgamierte Zinkkathode und 20 bis 21°C /24/)

Eine Elektrolysespannung von 5 bis 6 V wird andererseits in technischen Prozessen nur ungern überschritten (zu hohe Energiekosten, schlechte Wärmebilanz der Zelle), so dass die Stromdichte von 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ im vorliegenden Fall nicht wesentlich gesteigert werden kann.

Eine Stromdichte von nur 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ stellt im Verein mit der Zellkonstruktion entsprechend Abbildung 2-5 eine schlechte Ausgangsposition im Verfahrensvergleich (elektrochemisches Verfahren – katalytisches Verfahren) dar.

Für diesen Vergleich sind die erzielbaren Raum-Zeit-Ausbeuten mitentscheidend. Unter der Raum-Zeit-Ausbeute ρ verstehen wir die erzielte Produktmenge pro Zellvolumen und Betriebsstunde. Sie berechnet sich z.B. in $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ nach folgender Gleichung:

$$\rho = 3600 \cdot \frac{M}{nF} \cdot a \cdot j \cdot A_v \qquad (2\text{-}4)$$

mit a = Ausbeutefaktor und A_v als Verhältnis von Elektrodenoberfläche zu Zellvolumen ($dm^2 \cdot l^{-1}$ oder in cm^{-1}). Die Größe $j \cdot A_v$ wird auch als „Stromkonzentration“ bezeichnet ($A \cdot cm^{-3}$). M, n und F (96485 $A \cdot s \cdot mol^{-1}$) haben die üblichen Bedeutungen.

Bauformen nach den vorstehenden Abbildungen weisen allenfalls A_v-Werte im Bereich von 0,1 cm^{-1} (monopolare Zellen) auf /8 S. 378/. Sanders und Hales geben hierfür einen Wert von 0,121 cm^{-1} (1,21 $dm^2 \cdot l^{-1}$) an /24/. Im Verein mit j = 0,01 $A \cdot cm^{-2}$, M = 182,16 $g \cdot mol^{-1}$ (Molmasse von Sorbit) und n = 2 errechnet man auf dieser Basis unter Einbeziehung eines Ausbeutefaktors von 0,6 eine Raum-Zeit-Ausbeute von 0,0025 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$. Dies ist ein sehr niedriger Wert, welcher für 1360 Jahrestonnen Sorbit (Jahresproduktion, der in der Unterschrift zu Abbildung 2-5 genannten Produktionsanlage) ein Zellenbauvolumen von ca. 63 m^3 erforderte, verbunden mit entsprechend hohen Investitionskosten.

Die Raum-Zeit-Ausbeute bei technischen Reaktionen in Suspensionsreaktoren (chemische Hochdruckhydrierung) liegt, obwohl erhebliche Unterschiede in den Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Reaktionen bestehen, allgemein in der Größenordnung von 0,1 bis 1 $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ (0,36 bis 3,6 $mol \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$) /27/. Bezogen auf die Molmasse von Sorbit wären dies Raum-Zeit-Ausbeuten von 0,0656 bis 0,6560 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$. Für die tatsächliche Raum-Zeit-Ausbeute bei der katalytischen Hydrierung von Glucose (Suspensionsreaktor und Batch-Fahrweise) lässt sich aus angegebenen Prozessparametern (Glucosekonzentration: 2,8 $mol \cdot l^{-1}$, Ausbeute an Sorbit: 98 % und Reaktionszeit: 2 h /6, 7/) ein Wert von 0,250 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ berechnen. In diesem Fall würde der Reaktor nur ein Bauvolumen von ca. 0,6 m^3 aufweisen. Die daraus resultierende Überlegenheit war seinerzeit unabweisbar. In Abschnitt 2.1.2 wird auf die Hochdruckhydrierung noch näher eingegangen.

2.1.1.3 Produktspektrum und Ausbeuten

Wolfrom et al. /28 - 32/ haben die Reduktionsprodukte der elektrochemischen Umsetzung an Bleikathoden der Atlas Powder Company unter speziellen Bedingungen (wässrige Natriumsulfatlösung, pH 10 bis 13, Temperatur < 30°C) untersucht. Neben dem Hauptprodukt Sorbit (D-Glucit) konnten sie Nebenprodukte wie D-Mannit, 1-Desoxy-D-Mannit, 1-Desoxysorbit und 2-Desoxysorbit nachweisen.

Wolfrom et al. stellten einen enolischen Mechanismus der D-Glucose-Umwandlung auf. In Abbildung 2-7 ist das Produktspektrum dargestellt.

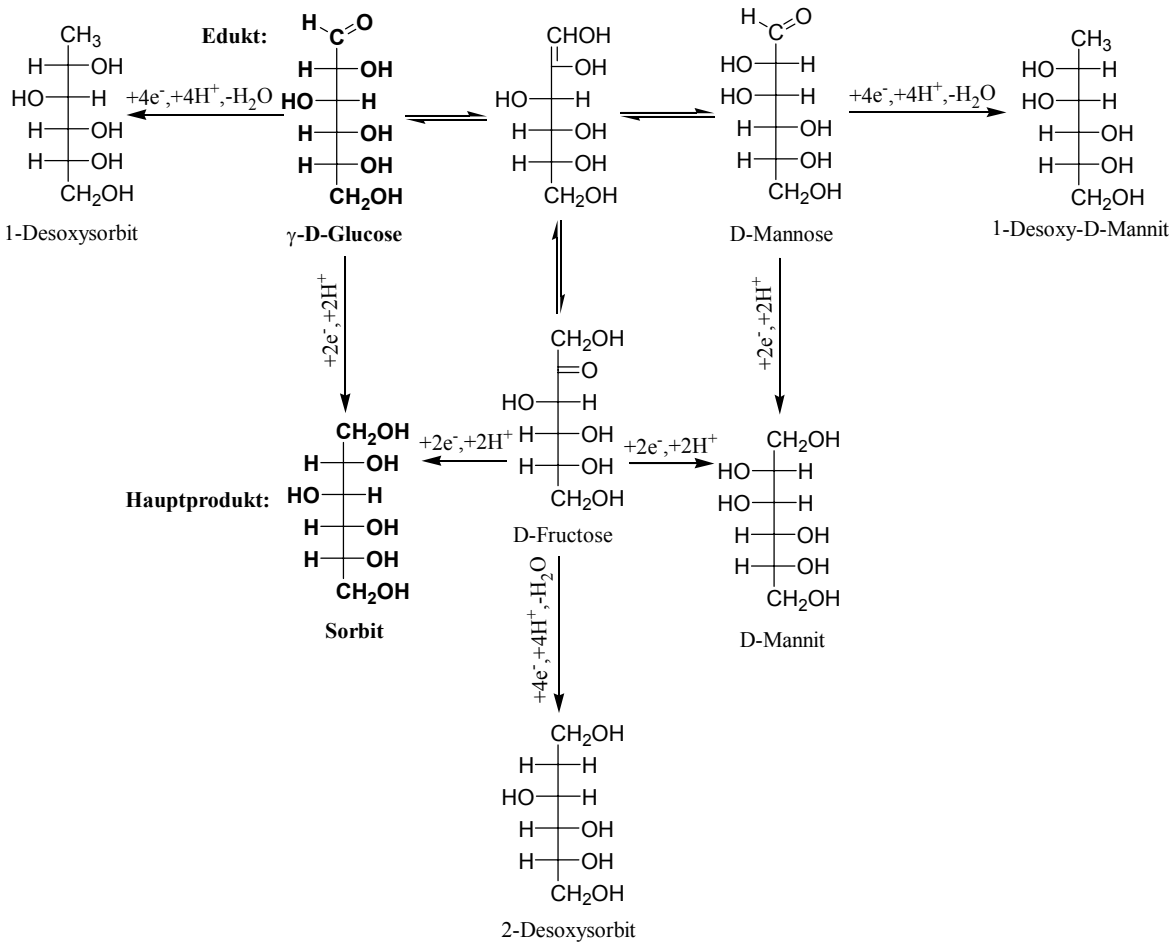


Abb. 2-7 Produktverteilung der elektrochemischen Reduktion nach Wolfrom et al. /28 - 31/

Entscheidend für die Produktverteilung ist der pH-Wert. Hohe pH-Werte fördern die Entstehung der Nebenprodukte. Faktisch wird die enolische Umlagerung der γ-D-Glucose bei hohen pH-Werten bewirkt. Bei pH-Werten um sieben entsteht ausschließlich Sorbit. Bei pH-Werten bis zehn muss mit dem Nebenprodukt Mannit gerechnet werden, welches unter entsprechenden Bedingungen auch Hauptprodukt sein kann. Die Isomerisierung der Glucose zu Mannose und Fructose in wässrigen alkalischen Lösungen wurde ebenfalls durch die Arbeiten von L. de Brun und Van Eckenstein belegt /5 S. 318, 26, 28 - 31/. Glucose reduziert zu Sorbit, Mannose zu Mannit und Fructose zu einem Gemisch aus Sorbit und Mannit.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Entstehung weiterer Nebenprodukte (1-Desoxy-D-Mannit, 1-Desoxysorbit und 2-Desoxysorbit) nicht über naszierenden Wasserstoff erfolgen kann. In Abschnitt 2.2 wird näher auf den Mechanismus der Elektrosynthese eingegangen.

Die Produktausbeuten wurden von Sanders und Hales in der schon beschriebenen Anordnung (vgl. S. 12) genauer untersucht. Sie führten Experimente mit verschiedenen Elektrodenmaterialien und pH-Werten (variierende NaOH- Konzentrationen) durch. Des Weiteren setzten sie auch einen sauren Katholyten ein. Mit Hilfe der Pyridin-Zahl /33, 34/ ermittelten sie die Produktausbeute an Sorbit. Sorbit bildet mit Pyridin einen Komplex. Die Pyridin-Zahl ist daher ein Maß für die Menge an erhaltenem Sorbit. In Gegenwart anderer Hexite und Zucker ist somit eine Bestimmung der Sorbitmenge möglich. Reines Sorbit hat eine Pyridin-Zahl von 95.

Viele Faktoren steuern die Ausbeute an Sorbit. Sanders und Hales untersuchten nicht nur die pH-Wert-Abhängigkeit und die Abhängigkeit vom Kathodenmaterial (vgl. Tab. 2-3), sondern unter anderem auch den Einfluss der Temperatur, des Quotienten Kathodenfläche zu Katholytenvolumen (A_V-Wert), der Initial-Glucosekonzentration und der Stromdichte. In den folgenden Tabellen sind die von ihnen publizierten Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 2-3 Experimentelle Ergebnisse für verschiedene Elektrodenmaterialien nach Sanders und Hales /25, 35/

Kathodenmaterial	**Zink**				**amalgamiertes Zink**				**amalgamiertes Blei**								
In dieser Arbeit benutzte Kennzahl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Glucose-Konzentration [g·l^{-1}]	325	500	500	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325	325
NaOH-Konzentration des Katholyten [g·l^{-1} NaOH]	0,5-1,5	5,0	10-20	0,5-1,5 g H_2SO_4/l	0,5-1,5	0,5-1,5	10-20	0,5-1,5 g H_2SO_4/l	0,5-1,5	0,5-1,5	10-20	0,5-1,5 g H_2SO_4/l	3,6 pH-Wert	2,2 pH-Wert	0,1-0,5 g H_2SO_4/l	0,1-0,7 g H_2SO_4/l	0,1-1,5 g H_2SO_4/l
A_v-Wert [cm^{-1}]	0,121	0,121	0,121	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,121	0,242	0,242	0,242	0,242	0,242	0,242
Stromdichte [kA·m^{-2}]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,11*	0,11*	0,11*	0,11*	0,11*	0,11*
Temperatur [°C]	19-20	20-21	20-21	20-21	20-21	20-21	20-21	20-21	20-21	20-21	20-21	19,5-20,5	20	20	22	24	22
Reduktionszeit bis 90 % Umsatz [h]	224	195	221	114	107	65	114	68	171	105	106	200 87,0% Umsatz	117 87,8% Umsatz	177,5 87,0% Umsatz	116 98,6% Umsatz	142 99,0% Umsatz	205 98,5% Umsatz
Reduktionszeit bis 99 % Umsatz [h]	366	266	276	174	174	93	164	104	250	182	154	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**
Stromausbeute an Hexiten * [%]**	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**	26,0	50,2	43,4	41,9	15,1	24,3	47,0	26,8	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**
Pyridin-Zahl	64,5	39,5	10,0	81,0	76,0	74,0	50,0	66,5	58,5	71,5	51,5	80,5	83,0	80,5	73,5	77,5	65,0
Mannit in % von den Hexiten * **	0	0	5,3	0	0	0	15,9	0	0	0	14,0	0	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**	k.A.**

Als Leitsalz wurde dem alkalischem Katholyten jeweils 70 bis 100 g·l^{-1} Na_2SO_4 zugesetzt, dem schwefelsaurem jeweils 50 bis 90 g·l^{-1} Na_2SO_4.

* nach 65% Umsatz Verringerung der Stromdichte auf 0,055 kA·m^{-2}, ** keine Angabe, *** Sorbit und Mannit

Sanders und Hales realisierten eine Stromausbeute (entspricht dem Ausbeutefaktor a; stellt den für die gewünschte Reaktion genutzten Strom in Relation zum aufgewendeten Gesamtstrom) von maximal 50 % (0,5). Durch Wahl eines sauren Katholyten konnten sie die Bildung von Mannit gänzlich verhindern, erhielten hohe Pyridin-Zahlen, allerdings sank nach 65%igem Umsatz die Stromdichte auf den halben Wert. Die Hydrierung in alkalischem Katholyten lieferte nur für relativ geringe Konzentrationen an NaOH Pyridin-Zahlen im Bereich von 60 bis 80, wobei amalgamiertes Zink die besten Resultate lieferte. In Tabelle 2-4 wird der Effekt der NaOH-Konzentration und des A_V-Wertes auf die Pyridin-Zahl nochmals deutlich.

Tab. 2-4 Einfluss der NaOH-Konzentration und des A_V-Wertes auf die Pyridin-Zahl /26/

	A_V-Wert					
	0,125 cm^{-1}		0,25 cm^{-1}		*0,78 cm^{-1}	
NaOH-Konzentration im Katholyten [$g \cdot l^{-1}$]	Pyridin-Zahl	% Mannit	Pyridin-Zahl	% Mannit	Pyridin-Zahl	% Mannit
0 bis 2	79	0	82	0	84	0
9 bis 11	62	13,5	64	2,2	82	0
19 bis 21	51	19,5	60	12	78	0

Prozessparameter: 325 $g \cdot l^{-1}$ Glucose, Stromdichte 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ und nach 67%iger Reduktion der Glucose 0,05 $kA \cdot m^{-2}$, 20 °C und amalgamiertes Blei (* Katholyt innerhalb der Diaphragmen platziert, Anolyt außerhalb)

Hohe Ausbeuten an Mannit sind nur bei großen NaOH-Konzentrationen möglich (verstärkte enolische Umlagerung der Glucose zur Mannose, vgl. Wolfrom et al. /28 - 32/). Größere A_V-Werte vermindern die Bildung von Mannit (in den Tabellen immer als Gewichtsprozent angegeben).

In weiteren Experimenten wurde die Stromdichte variiert. Die Ergebnisse stehen in Tabelle 2-5.

Tab. 2-5 Einfluss der Stromdichte auf die Pyridin-Zahl und die Ausbeute an Mannit /26/

Stromdichte j [kA·m^{-2}]	Pyridin-Zahl	% Mannit
0,4	35,5	19,5
0,6	34,0	16,1
0,8	45,0	14,7

Prozessparameter: 500 g·l^{-1} Glucose, A_V-Wert von 0,121 cm^{-1}, 32 °C, 10 bis 20 g·l^{-1} NaOH und amalgamiertes Blei

Eine erhöhte Stromdichte j reduziert die Zeit, die der Zucker dem alkalischen Milieu ausgesetzt ist, wodurch der Anteil an Mannit sinkt (verminderte enolische Umlagerung).

Des Weiteren spielt die Temperatur bei der Hydrierung der Glucose eine große Rolle. Dieser Sachverhalt wird in Tabelle 2-6 wiedergegeben.

Tab. 2-6 Einfluss der Temperatur auf die Pyridin-Zahl und die Ausbeute an Mannit /26/

Hydrierungstemperatur [°C]	Pyridin-Zahl	% Mannit
20	56,5	18,2
22	44,5	19
24	0	14,3
27	0	1,2

Prozessparameter: 325 g·l^{-1} Glucose, A_V-Wert von 0,121 cm^{-1}, 0,1 kA·m^{-2} (nach 80%iger Reduktion 0,05 kA·m^{-2}), 10 bis 20 g·l^{-1} NaOH und amalgamiertes Blei

Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Erniedrigung der Pyridin-Zahl zur Folge.
Aus Sicht der klassischen elektrochemischen Darstellung von Sorbit ist die Einflussnahme auf das Produktspektrum und die Ausbeuten also durch die folgenden Parameter gegeben:

- A_V-Wert
- NaOH-Konzentration
- Stromdichte
- Temperatur

Nur wenn bestimmte Betriebsbedingungen eingehalten werden, erreicht man hohe Ausbeuten an Sorbit.

2.1.2 Die katalytische Hochdruckhydrierung

Die Grundlagen für die Ablösung des elektrochemischen Prozesses durch die katalytische Hochdruckhydrierung wurden schon im Jahr 1912 von W. I. Ipatiew /36/ geschaffen. Ipatiew entdeckte, dass sowohl Palladium als auch Nickel hervorragende Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlenhydraten zu Alkoholen sind.

1925 ist ein erstes Verfahren zur katalytischen Hochdruckhydrierung von J. Müller und U. Hoffmann zum Patent angemeldet worden /37, 38/. Die Hydrierung läuft bei 130 bis 135 °C bzw. 110 °C und einem Wasserstoffdruck von ca. 84 bar ab. Viele Arbeiten haben sich mit der Optimierung der Hochdruckhydrierung beschäftigt (Optimierung des Katalysators und seiner Konzentration, Untersuchungen zum Einfluss von Temperatur und Druck) /39 - 46/. Nach dem zweiten Weltkrieg wurde Sorbit, nachdem die Nachfrage immer weiter stieg, industriell nur noch durch die katalytische Hochdruckhydrierung gewonnen. Das elektrochemische Verfahren leistete im Vergleich zur katalytischen Hochdruckhydrierung zu geringe Raum-Zeit-Ausbeuten (s. S. 14).

Die industrielle Herstellung von Sorbit erfolgt heute fast ausschließlich im diskontinuierlichen Suspensionsverfahren (Batch-Prozess) /6, 7/. In Abbildung 2-8 ist das Verfahrensfließbild dargestellt. Stärke wird vorab zu Glucose hydrolysiert, so dass im Glucosebehälter **(1)** eine 50-prozentige (2,8 $mol \cdot l^{-1}$) wässrige Glucoselösung vorliegt. Anschließend wird diese Lösung mit dem Katalysator (bei 80 % der hergestellten Zuckeralkohole werden Raney-Nickel-Katalysatoren in Einsatzmengen von 0,1 bis 5 % verwendet (Einsatzmenge bei der Hydrierung von Glucose: 3 bis 6 %)) vermengt. Im Suspensionsreaktor **(3)** wird unter Druck mit Wasserstoff innerhalb von zwei bis vier Stunden annähernd quantitativ die Glucose dann zu Sorbit hydriert. Nach der Katalysatorabtrennung **(8)** wird das Produkt gereinigt **(9-11)**. Die verschiedenen Hersteller verwenden dabei leicht unterschiedliche Reaktionsbedingungen und Katalysatorabtrenn-methoden /47/.

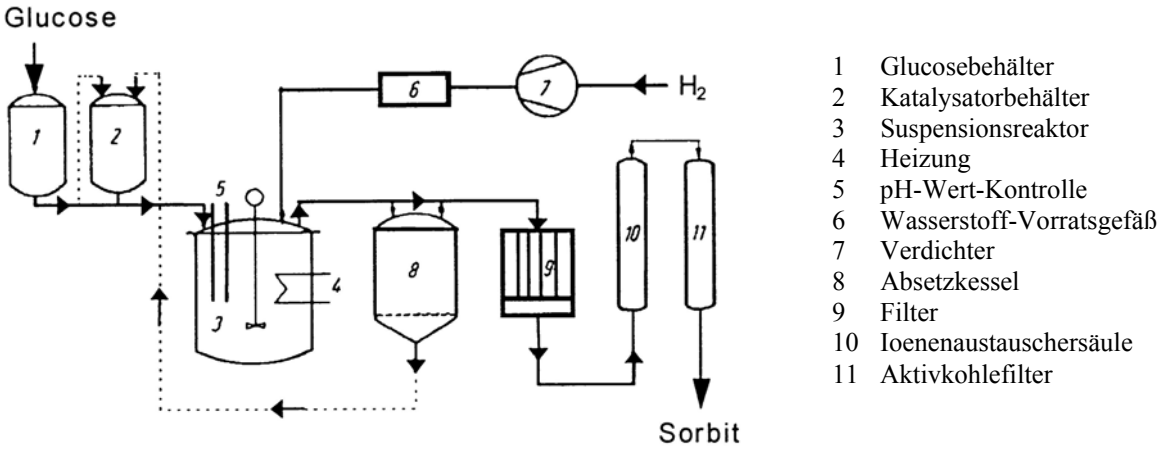


Abb. 2-8 Verfahrensfließbild der katalytischen Hochdruckhydrierung (Batch-Prozess)

Neben dem Batch-Prozess gibt es noch zahlreiche kontinuierliche Verfahren zur Darstellung von Sorbit, in denen Nickel auf Kieselgur als Katalysator dient. Sie arbeiten mit einem höheren Wasserstoffdruck, um kürzere Verweilzeiten der Glucose am Katalysator zu realisieren. Eine Gegenüberstellung der Prozessparameter findet sich in Tabelle 2-7.

Tab.2-7 Prozessparameter des Batch- und kontinuierlichen Prozesses

Prozessparameter	Batch-Prozess	Kontinuierlicher Prozess
Temperatur [°C]	120 bis 150	140
Druck [bar]	30 bis 70	170
pH-Wert	5,0 bis 6,5	5,0
Katalysator, Katalysatormenge [bezogen auf Glucose in Gewichtsprozent]	Raney-Nickel 3 bis 6	Nickel auf Kieselgur 2,5 bis 3,0
Reaktionszeit	2 bis 4 h	10 bis 15 min
Umsatz [%]	98,5 bis 99,5	99 bis 99,5
Ausbeute an Sorbit [%]	97 bis 98	95 bis 96
Spezifischer Katalysatorverbrauch [%]	0,2 bis 0,4	0,2

Die Regenerierung des Katalysators ist beim kontinuierlichen Prozess aufwendiger. Untersuchungen zur Verminderung des Wasserstoffdrucks im Batch-Prozess führte V. Kulbakh (Referenz 49 in/48/) durch. Ein Wasserstoffdruck von 8 bis 9 bar bei einer Temperatur von 160 °C wird durch einen turbulenten Wasserstoffstrom (Reynoldszahlen von 5000 bis 10000) realisiert. Eine Molybdän-Dotierung des Katalysators verringert die Menge an Nebenprodukten. Untersuchungen zur Temperaturerniedrigung wurden ebenfalls durchgeführt.

Ein Vergleich der katalytischen Hochdruckhydrierung mit elektrochemischen Verfahren zeigt, dass die Selektivität für das gewünschte Produkt Sorbit bei Hochdruckhydrierungen größer ist, auf der anderen Seite sind elektrochemische Verfahren für die Darstellung verschiedener Hexite flexibler.

2.1.3 Elektrosynthesen nach 1950

Die bisher beschriebenen elektrochemischen Verfahren benutzten feinporöses Alundum® als Trennelement zwischen Anode und Kathode. Dies bewirkte hohe Zellspannungen bei geringen Raum-Zeit-Ausbeuten. In den 50er Jahren wurde daher versucht, die elektrochemische Sorbitsynthese in ungeteilten Zellen auszuführen.

H. R. Hefti und W. Kolb nutzten Anfang der 50er Jahre Natrium- oder Ammoniumsulfit in einer ungeteilten Zelle als Elektrolyt. Eine Oxidation der Glucose und des Produkts Sorbit wird verhindert, da an der Anode bevorzugt das Sulfition des Leitsalzes oxidiert wird. In ihrer Patentschrift /49/ geben sie eine Produktausbeute von 95 % Sorbit mit einer Stromausbeute von 90 % an. Es wird allerdings bei einer Zellspannung von 4 bis 5 V nur eine Stromdichte von 0,05 $kA \cdot m^{-2}$ realisiert.

In den 80er Jahren gingen Baizer et al. noch einen Schritt weiter, in dem sie die Oxidation von Glucose an der Anode zur Gewinnung des Koppelprodukts Gluconsäure nutzten /12 - 14/. Die Bruttoreaktionsgleichungen lauten:

$$\ominus \qquad C_6H_{12}O_6 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow C_6H_{14}O_6 + 2OH^- \tag{2-5}$$

$$\oplus \qquad C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_{10}O_6 + 2e^- + 2H^+ \tag{2-6}$$

In Abbildung 2-9 sind die von Baizer benutzten Zellbauformen dargestellt. Durch Optimierung an diesen ungeteilten Durchflusszellen erreichte er an Kathoden aus amalgamierten Zinkkugeln sowie an Kathoden aus Raney-Nickel-Pulvern[1] gute Ausbeuten an Sorbit (für amalgamiertes Zink mit nur 20%iger Stromausbeute und für Raney-Nickel-Kathoden mit 85 bis 100%iger Stromausbeute). Zu beachten ist, dass eine Rückoxidation des gebildeten Sorbits möglich ist, aber bevorzugt die Glucose oxidiert wird. Nach experimentellen Angaben wurden weniger als 10 % des gebildeten Sorbits an der Anode zurückoxidiert. Eine Reduktion gebildeter Gluconsäure konnte nicht festgestellt werden.

[1] Die klassische Elektrosynthese beschränkte sich auf Kathoden mit hoher Wasserstoffüberspannung η_{H_2} (Quecksilber, amalgamiertes oder nicht amalgamiertes Blei bzw. Zink). Baizer benutzte hingegen auch Raney-Nickel (η_{H_2} klein).

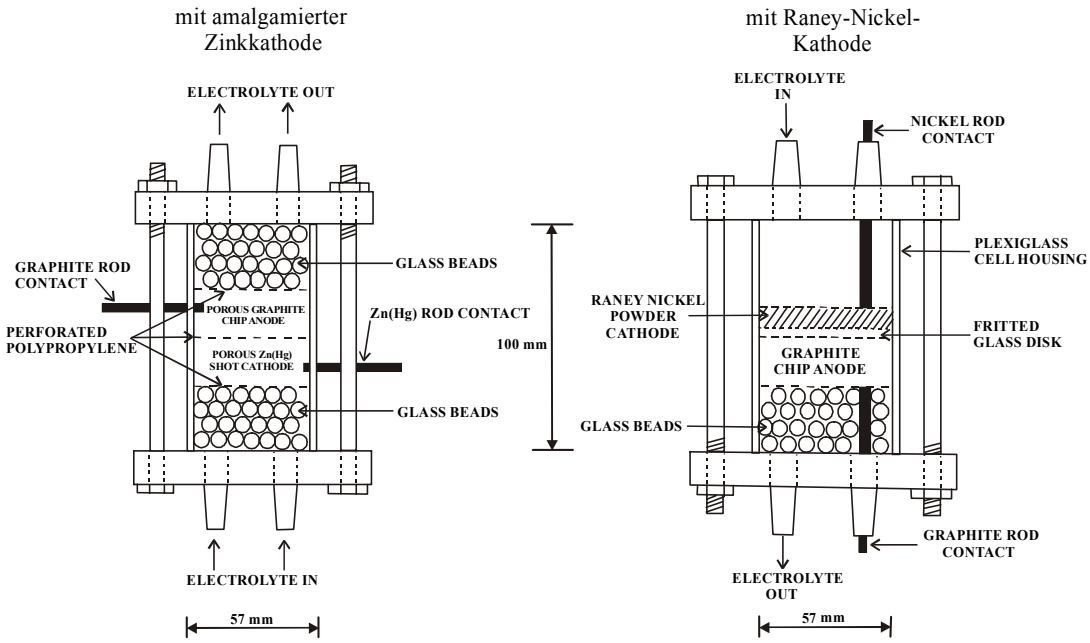


Abb. 2-9 Originaldarstellung der Durchflusszellen nach Baizer et al. /12/. Die rechte Zelle ist gegenüber der linken um 180° gedreht

Die Glucoselösung durchströmt die Durchflusszellen. An den Kathoden wird die Glucose zu Sorbit reduziert. An den Anoden der Durchflusszellen findet eine indirekte Oxidation der Glucose statt. In den nachfolgenden Gleichungen dient das Anion des Leitsalzes $CaBr_2$ dabei als Mediator.

$$\oplus \qquad Ca^{2+} + 2Br^{-} \rightarrow Br_2 + 2e^{-} + Ca^{2+} \tag{2-7}$$

$$Br_2 + H_2O \rightarrow Br^{-} + H^{+} + OBr^{-} + H^{+} \tag{2-8}$$

$$OBr^{-} + H^{+} + RCHO \rightarrow RCOOH + Br^{-} + H^{+} \tag{2-9}$$

$$R = C_5H_{11}O_5$$

Die vorhandenen Bromidionen werden an den Anoden zu Brom oxidiert (Gl. (2-7)). In der wässrigen Lösung disproportioniert das Brom zu Bromwasserstoff und hypobromiger Säure (Gl. (2-8)), die die Glucose oxidieren kann (Gl. (2-9)). Man erkennt aus den Reaktionsgleichungen, dass die anfangs verbrauchten Bromidionen zurückgebildet werden. Ein solcher Prozess wird als indirekte Elektrosynthese bezeichnet, das Bromidion erfüllt

dabei die Rolle eines sogenannten Mediators. Wird eine Synthese durch einen Mediator gesteuert, so können große Mengen an Produkt durch kleine Mengen an Mediator produziert werden, da dieser regeneriert aus der Reaktion hervorgeht. In der Literatur wird auch der Begriff der „Redoxkatalyse“ benutzt, der Mediator wäre dann ein Redox-katalysator /50/.

Die in den Gleichungen (2-8) und (2-9) gebildeten Protonen werden durch Hydroxidionen, die nach Gleichung (2-5) entstehen und zu den Anoden strömen (s. Abb. 2-9), neutralisiert.

Der Oxidationsprozess der Glucose durch das Hypobromit ist langsam. Aus diesem Grund ist der Durchflusszelle ein Vorratsbehälter, wie im Verfahrenfließbild in Abbildung 2-10 dargestellt, nachgeschaltet. Hier läuft die Reaktion vollständig ab. Der Hydrozyklon hat dabei die Aufgabe, Wasserstoff, der als Nebenprodukt entstehen kann, aus dem Kreislauf auszuschleusen.

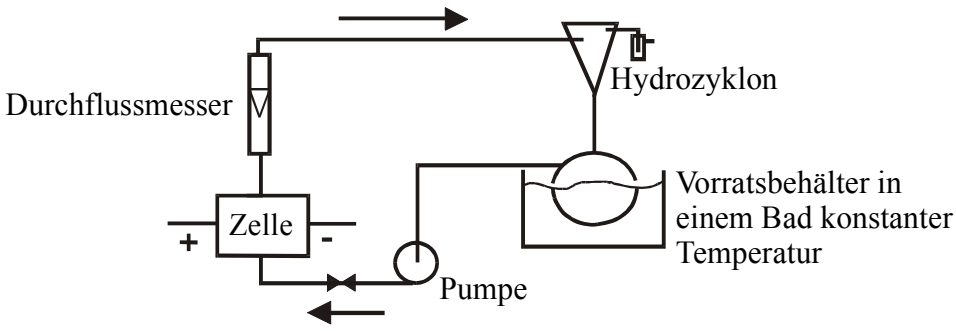


Abb. 2-10 Verfahrensfließbild zur Darstellung von Sorbit mit Koppelprodukt Gluconsäure in ungeteilter Durchflusszelle von Baizer et al. /13/

An der amalgamierten Zinkkathode sind bei Zellspannungen von nur 3 bis 3,5 V Stromdichten von 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ erzielbar. Bei einem A_V-Wert von 6,6 cm^{-1} /12 S. 211/ und einer Stromausbeute für das Produkt Sorbit von 20 % lässt sich nach Gleichung (2-4) eine Raum-Zeit-Ausbeute von 0,0449 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ realisieren. Dies ist immer noch ein sehr niedriger Wert im Vergleich zur katalytischen Hochdruckhydrierung (vgl. S. 14).

Eine Raum-Zeit-Ausbeute für Durchflusszellen mit Raney-Nickel-Kathoden lässt sich aus den Angaben von Baizer et al. nicht ableiten. In Tabelle 2-8 sind die Prozessparameter und Ergebnisse im Falle von elektrochemischen Durchflusszellen aufgeführt.

Tab.2-8 Experimente an ungeteilten Durchflusszellen nach Baizer et al. /13/

Kathodenmaterial	amalgamiertes Zink (Kugeln)	Raney-Nickel (Pulver)
Temperatur [°C]	55	60
Glucoseanfangskonzentration [mol·l^{-1}]	0,8	1,6
Leitsalz- bzw. Mediatorkonzentration ($CaBr_2$) [mol·l^{-1}]	0,4	0,4
pH-Wert	7,0 ± 0,5	5 bis 7
Glucoseumsatz [%] (Reduktion und Oxidation)	11	15 bis 22
Stromausbeute der Reduktion [%]	20	85 bis 100
Durchflussrate [ml·min^{-1}]	200	100

Die Daten beziehen sich auf optimierte Experimente und einen Ladungstransfer von 0,2 F.

Die Experimente von Baizer et al. zeigen, dass nicht nur an amalgamierten Zinkkathoden erfolgreich Sorbit dargestellt werden kann, sondern dass es ebenfalls an Raney-Nickel-Kathoden möglich ist, Sorbit über elektrochemisch gebildeten Wasserstoff darzustellen. Die Raney-Nickel-Kathode gewährleistet dabei höhere Stromausbeuten für das Produkt Sorbit bei geringerem Spannungsbedarf.

Weitere Untersuchungen belegen, dass die Anwesenheit von Sorbit (auch Mannit) im Elektrolyten die Bildung von Sorbit an der Kathode selbst inhibiert /12/. Nicht nur an amalgamierten Zinkkathoden ist dies der Fall, sondern auch an Raney-Nickel-Kathoden. Aus diesen Ergebnissen folgerte Baizer, dass die Anreicherung von Sorbit (auch Mannit) im Elektrolyten vermieden werden muss.

Die Experimente an den Durchflussverfahren von Baizer et al. haben nicht nur gezeigt, dass die elektrochemische Darstellung von Sorbit mit einem Koppelprodukt einhergehen kann, sondern dass es auch an ungeteilten Zellen möglich ist, gute Ausbeuten an Sorbit zu erhalten. Die Darstellung von Koppelprodukten schließt natürlich die Verwendung von Diaphragmen nicht aus. Sind Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt, so können die Parameter der einzelnen Elektrodenprozesse in Anoden- und Kathodenraum unabhängig voneinander optimiert werden, was in Durchflusszellen so nicht realisierbar ist.

2.2 Der Mechanismus der Elektrosynthese

2.2.1 Grundlegendes elektrochemisches Verhalten der D-Glucose an Quecksilber

2.2.1.1 Die Konstitution des Eduktes der Elektrosynthese in wässriger Lösung

In wässrigen Lösungen liegt die Glucose in Form von cyclischen Halbacetal-Strukturen (α- und β-D-Glucose) vor /5/. Diese Strukturen können sich reversibel ineinander umlagern, wobei die Struktur der offenkettigen γ-D-Glucose durchlaufen wird.

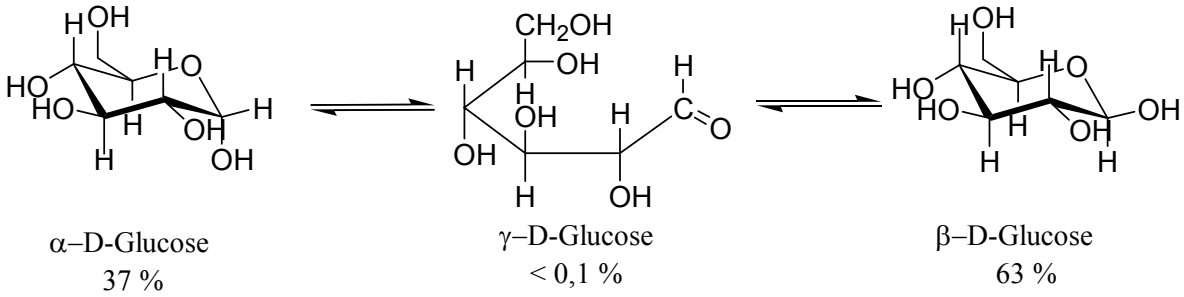


Abb. 2-11 Mutarotation der D-Glucose in wässriger Lösung

In wässrigen Systemen läuft diese auch Oxo-Cyclo-Tautomerie oder Mutarotation genannte Umlagerung nach einer Reaktion erster Ordnung ab. Die Konzentration der γ-D-Glucose („aldehydo-Struktur“) ist dabei in neutraler Lösung sehr gering, steigt jedoch für saure sowie alkalische Lösungen an (Säure-Base-Katalyse, Maximalwert bis 0,1 %) /5/.

2.2.1.2 Die elektrochemisch aktive Form der D-Glucose

Ab 1930 benutzte man die Polarografie zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen /51, 52/. J. Heyrovsky und I. Smoler konnten Glucose in wässriger Lösung an einer Quecksilbertropfelektrode reduzieren. Sie stellten eine Temperaturabhängigkeit der Stufenhöhe im Polarogramm fest (Abb. 2-12).

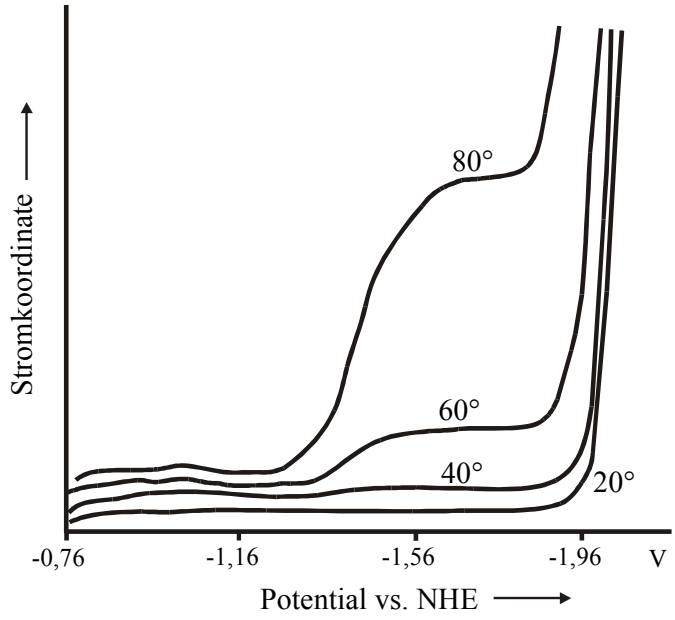


Abb. 2-12 Polarogramme von 20 bis 80 °C für die Reduktion von 0,1 molarer D-Glucose in 0,02 molarer wässriger LiCl-Lösung /53/. Stromkoordinate gegen das Potential der Normalwasserstoffelektrode (NHE) aufgetragen

Die Stufenhöhen fielen dabei sehr viel geringer aus, als es aufgrund der eingewogenen Glucosekonzentration c^0 für Diffusionsgrenzströme zu erwarten war. Der Erwartungswert hätte dann der Ilkovic-Gleichung (Gl. (2-10)) /52/ folgen müssen.

$$\bar{i}_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot c^0 \qquad (2\text{-}10)$$

Hierin bedeuten:

$\bar{i}_d$:	mittlerer Diffusionsgrenzstrom (µA),
n:	Elektrodenreaktionswertigkeit
D:	Diffusionskoeffizient ($6{,}7 \cdot 10^{-6}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ für eine 0,1 molare D-Glucose bei 25°C /54/,
m:	Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers aus der polarografischen Kapillare ($mg \cdot s^{-1}$),
τ:	Tropfzeit (s) und
c^0:	Depolarisatorkonzentration ($mmol \cdot l^{-1}$).

Die Stufenerhöhung mit steigenden Temperaturen kann zwei Ursachen haben:

Die steigende Temperatur bewirkt über Änderung der Gleichgewichtslage einen starken Konzentrationsanstieg der γ-D-Glucose, d.h. die Stromstufen entsprechen auf Basis der γ-D-Glucose-Konzentration Diffusionsgrenzströmen, oder

die Stufenerhöhung resultiert aus schnelleren Ringöffnungsprozessen.
Die Stromstufen wären dann kinetisch bedingt (Reaktionsgrenzströme).

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wurde durch die Experimente von K. Wiesner möglich /55/. Dieser Autor stellte fest, dass bei festgehaltener Temperatur, aber Variation der Parameter m und τ der Ilkovic-Gleichung die Stufenhöhe sich nicht ändert, also kein diffusionskontrollierter Ablauf vorliegen kann.

2.2.1.3 Konzentration aktiver γ-D-Glucose in Abhängigkeit von der Konzentration des Eduktes und des pH-Wertes

S. M. Cantor und Q. P. Peniston konnten ebenfalls Glucose polarografisch reduzieren /56/. Sie erhielten für relativ hohe Konzentrationen an Glucose (0,1 bis 0,5 $mol \cdot l^{-1}$) im Vergleich zu den Ketosen nur kleine Stufenhöhen im Polarogramm. Unter gleichen Bedingungen sind die Stufenhöhen von Glucose nur ein zwanzigstel der Stufenhöhen der Fructose.

Ebenso wie Heyrovsky und Smoler folgerten sie aus diesem Ergebnis, dass nur die geringe Konzentration an offenkettiger γ-D-Glucose elektrochemisch aktiv ist.
In weiteren Experimenten konnten sie die Abhängigkeit der Konzentration an hydrierbarer D-Glucose vom pH-Wert und der Gesamtzuckerkonzentration belegen. In Abbildung 2-13 sind ihre Ergebnisse dargestellt.

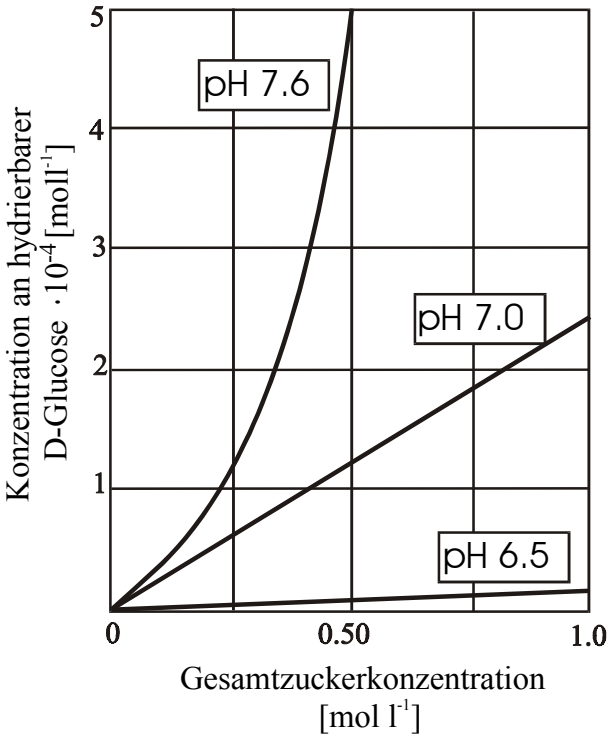


Abb. 2-13 Konzentration der hydrierbaren D-Glucose bei 25 °C in Abhängigkeit von der Gesamtzuckerkonzentration und dem pH-Wert. Darstellung aus /56/

Bei pH-Werten von 6,5 und 7,0 stellt sich annähernd eine lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration an hydrierbarer γ-D-Glucose und der Gesamtzuckerkonzentration ein. Bei höheren pH-Werten liegt im Vergleich dazu überproportional viel γ-D-Glucose im Gleichgewicht vor. P. Delahay und J. E. Strassner konnten diese Ergebnisse durch kinetische Experimente der Oxo-Cyclo-Tautomerie für Glucose und andere Aldosen bestätigen /57/.

Alle hier angeführten Experimente wurden im pH-Bereich von 6,5 bis ca. 8 durchgeführt. Ein weiteres Ansteigen der Konzentration an γ-D-Glucose im Gleichgewicht bei noch kleineren oder höheren pH-Werten ist zu vermuten. Die vorher erwähnte Reaktions-

kontrolle könnte dann in Diffusionskontrolle übergehen. Dies muss experimentell untersucht werden.

Eine weitere Information, die Cantor und Peniston aus der Polarografie gewannen, war eine Aussage über das Halbstufenpotential $\varphi_{1/2}$ für die Reduktion von γ-D-Glucose in wässriger Lösung. Die in Tabelle 2-9 angegebenen Werte wurden von ihnen unter Variation der Glucosekonzentration und des pH-Wertes ermittelt /56/.

Tab. 2-9 Halbstufenpotentiale $\varphi_{1/2}$ für die Hydrierung von D-Glucose in wässriger Lösung an einer tropfenden Quecksilberelektrode

Glucosekonzentration [mol·l^{-1}]	0,1			0,25			0,5		
pH-Wert	6,5	7,0	7,5	6,5	7,0	7,5	6,5	7,0	7,5
$\varphi_{1/2}$ [V NHE]*	-1,34	-1,34	-1,34	-1,34	-1,34	-1,36	-1,34	-1,36	-1,38

*gemessen gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode bei 25 °C (SCE: 241,5 mV NHE) und umgerechnet auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE)

Die Verschiebung des Halbstufenpotentials durch Änderung der Glucosekonzentration und des pH-Wertes betrugen demnach 40 mV.

2.2.2 Mögliche Mechanismen bei der elektrochemischen Hydrierung von D-Glucose zu D-Glucit

In der Literatur wird allgemein angenommen, dass die Hydrierung von D-Glucose über sogenanntem naszierenden Wasserstoff (atomarer Wasserstoff in statu nascendi ($H_{ad\ (adsorbiert)}$) abläuft. F. Fichter hat schon Anfang der 40er Jahre über diese Möglichkeit der Hydrierung berichtet /58/. Abbildung 2-14 zeigt für den Fall der Glucosehydrierung das potentielle Reaktionsschema.

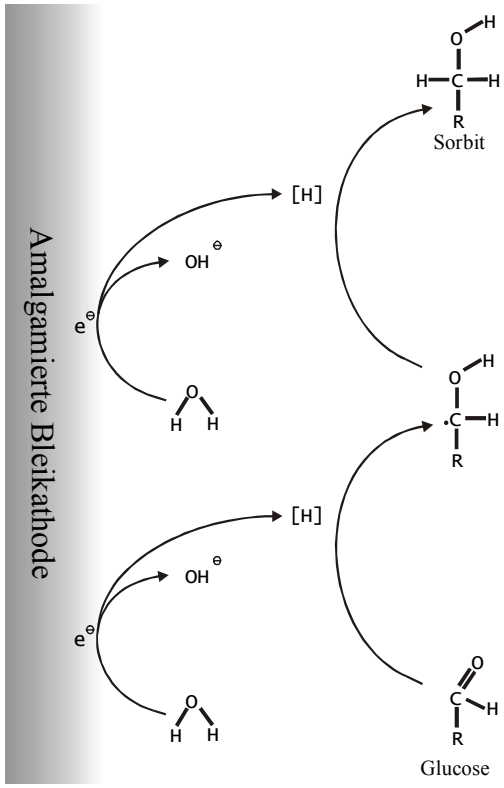


Abb. 2-14 Reaktionsschema für die Bildung von Sorbit über naszierenden Wasserstoff (R = $C_5H_{11}O_5$)

In einem ersten Schritt wird nach Gleichung (2-11) an der Kathode durch Reduktion von Wasser naszierender Wasserstoff gebildet.

$$\ominus \qquad 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2H_{ad} + 2OH^- \qquad (2\text{-}11)$$

Die reaktive Spezies H_{ad} hydriert in einem zweiten Schritt über die Bildung eines Radikals die Glucose zum Sorbit. Für eine gute Stromausbeute muss sichergestellt werden, dass die Bildung von molekularem Wasserstoff nach Gleichung (2-12) oder (2-13) nicht vorherrschend wird.

$$2H_{ad} \rightarrow H_2 \qquad \text{(Tafel-Reaktion)} \qquad (2\text{-}12)$$

$$H_{ad} + H_2O + e^- \rightarrow H_2 + OH^- \qquad \text{(Heyrowsky-Reaktion)} \qquad (2\text{-}13)$$

Anzumerken bleibt, dass die ursprüngliche Vorstellung von einer der Wasserstoffentwicklung vorgelagerten Natriumamalgambildung ausgegangen ist /16, 17, 49, 59 - 61/. Nach dieser Vorstellung sollte in alkalischer oder natriumsalzhaltiger Lösung an Kathoden aus Quecksilber oder amalgamierten Metallkathoden durch die Zersetzung des Natriumamalgams erst der naszierende Wasserstoff gebildet werden. Aus thermodynamischer Sicht ist dies nicht haltbar.[2]

Baizer et al. konnten nachweisen /13/, dass naszierender Wasserstoff die D-Glucose tatsächlich hydrieren kann. Sie führten eine Wasserelektrolyse mit einer Raney-Nickel-Kathode durch (vgl. S. 23). Nach Unterbrechung des Stromkreises wurde der Katholytlösung D-Glucose zugesetzt. Der an der Kathode adsorbierte atomare Wasserstoff vermochte während des dreistündigen Rührens die D-Glucose zu Sorbit zu reduzieren.

Aus heutiger Sicht muss allerdings eine weitere Möglichkeit diskutiert werden, der direkte Elektronentransfer /62 S. 5/. Ein derartiger Elektronentransfer wird in der Literatur auch als Single Electron Transfer (SET) bezeichnet /8 S. 349/. Wendet man diese Vorstellung auf die Hydrierung von Glucose an, so folgt hieraus das in Abbildung 2-15 dargestellte Schema.

[2] Das Abscheidungspotential von Wasserstoff an Kathoden aus Quecksilber bzw. amalagamierten Kathoden beträgt bei 20 °C, einer Stromdichte von 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ und einem pH-Wert von zehn (Betriebsdaten des ersten industriellen Verfahrens vgl. Tab. 2-2) ca. -1,69 V gegen die NHE. Dagegen beträgt das Abscheidungspotential von Natriumionen (0,6 $mol \cdot l^{-1}$ Na_2SO_4) zum Amalgam ca. -1,84 V gegen die NHE. Dementsprechend findet in diesem Potentialbereich eine Wasserstoffentwicklung ohne Amalgambildung statt.

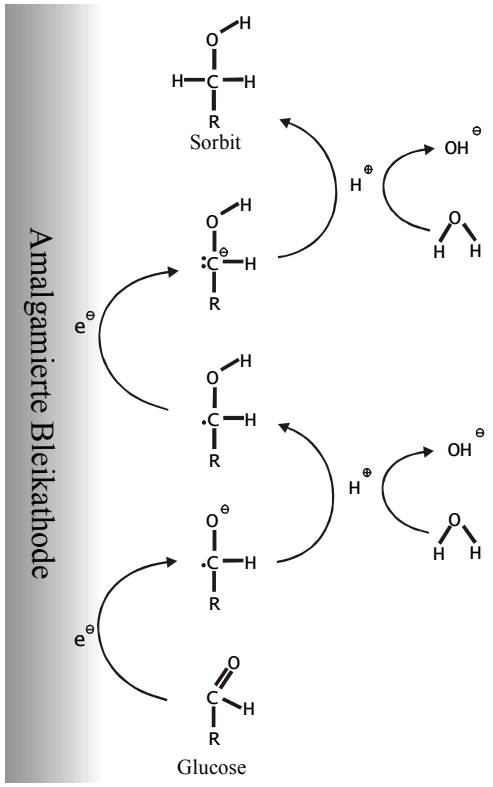


Abb. 2-15 Reaktionsschema für den direkten Elektronentransfer auf die Glucose ($R = C_5H_{11}O_5$)

In einem ersten Schritt findet danach ein direkter Elektronentransfer von der Kathode auf das D-Glucosemolekül statt. Es kommt an der Kathodenoberfläche somit zur Bildung eines Radikalanions. In wässriger Lösung abstrahiert dieses Radikalanion ein Proton aus dem Wasser und bildet dabei ein ungeladenes Radikal. Das ungeladene Radikal vermag ein weiteres Elektron an der Kathodenoberfläche aufzunehmen, es kommt zur Bildung eines Carbanions. In einem letzten Schritt abstrahiert dieses Carbanion ein Proton aus seiner wässrigen Umgebung und bildet dabei Sorbit.

Da der Elektronentransfer direkt auf das Substratmolekül vonstatten geht, soll in diesem Zusammenhang von einem „direkten elektroorganischen Mechanismus“ gesprochen werden.

Dieser Mechanismus wurde von G. J. Hoijtink in wässriger Lösung für die Hydrierung aliphatischer Carbonylverbindungen nachgewiesen /63, 64/ (weitere Lit. /65, 66/). Fedoronko zieht aus den Ergebnissen seiner Arbeiten zur Hydrierung der Glucose an

Bleikathoden die Schlussfolgerung, dass ausschließlich ein direkter Elektronentransfer stattfindet /67/.

Subramnian und H.V.K. Udupa weisen daraufhin, dass je nach Stromdichte und Elektrolysemedium beide Mechanismen bei der Hydrierung der Glucose impliziert sein können /59/. Die Frage nach dem genauen Ablauf der Hydrierung an Kathoden mit geringer Wasserstoffüberspannung (z.B. Raney-Nickel) ist ebenfalls noch ungeklärt.

3 Eigene Arbeiten

3.1 Die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute der Elektrosynthese

Eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute ist nach 50 Jahren Weiterentwicklung auf dem Gebiet der elektrochemischen Produktionstechnik u.a. durch folgende Fortschritte möglich:

- In Form von Solid Polymer Electrolyte (SPE) Membranen stehen Trennelemente zur Verfügung, deren Kationenleitfähigkeit derjeniger von konzentrierten Elektrolytlösungen nahezu gleichkommt (keine Einengung des Strompfades mehr). Gleichzeitig besteht gegenüber höhermolekularen Stoffen eine praktisch 100%ige Schrankenwirkung und chemische Beständigkeit selbst gegen starke Säuren und Laugen. Zu Festelektrolyten in Form polymerer Kationenleiter gehören vor allem Membranen auf der Basis perfluorierter Sulfonsäuren, wie sie etwa unter dem Handelsnamen Nafion® bekannt geworden sind.[3] Andere polymere Kationenleiter haben Polystyrol- oder Polyvinylalkohol zur Basis (geringere Stabilität gegenüber aggressiven Chemikalien). Anionenleitende Polymere sind bisher weniger gebräuchlich.

- Die Elektroden kann man direkt auf diese Membranen auflegen. Ein Spannungsabfall in der Elektrolytlösung entfällt (sog. zero-gap-Design). Somit lassen sich A_v-Werte von ca. 2 cm^{-1} erreichen.

Abbildung 3-1 stellt eine entsprechende moderne geteilte Zelle dar, wie sie heute weltweit für die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt wird.

[3] Der Mechanismus des Ladungstransportes durch SPE Membranen wurde vielfach diskutiert, z.B. /8 S. 367/, dies soll hier nicht wiederholt werden.

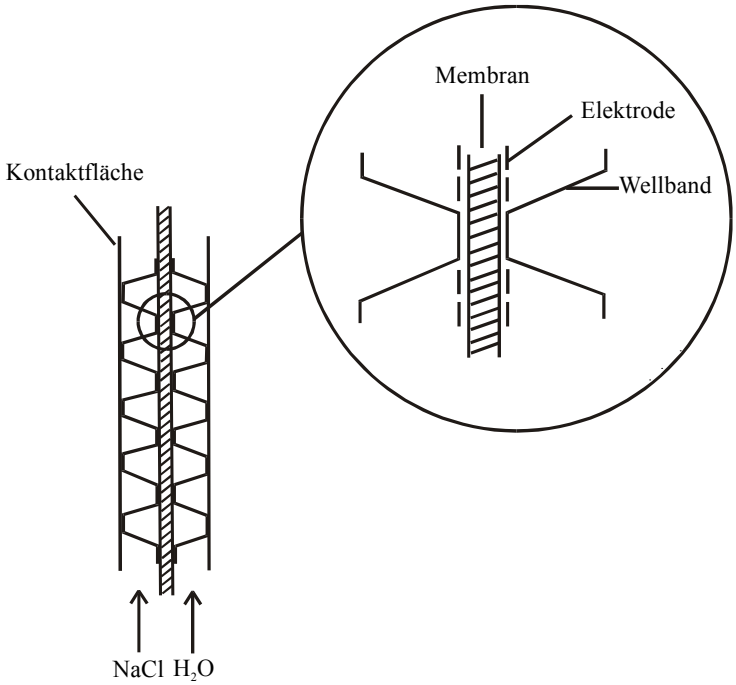


Abb. 3-1 Vereinfachter Querschnitt durch ein Einzelelement einer heutigen bipolaren Membranzelle für die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Die Elektroden weisen annähernden Nullabstand auf. Sie werden durch Wellenbänder getragen, welche rückseitig mit Kontaktflächen versehen sind. Gegeneinanderpressen von Einzelelementen stellt die Serienschaltung her. Die Stoffströme sind 90° versetzt gezeichnet. Die Membrandicke beträgt ca. 0,1 mm /8 S. 397/

Allein eine den heutigen Kenntnissen folgende Zellkonstruktion würde damit infolge größeren A_v-Wertes einen Gewinn in der Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 20 darstellen. Ein entsprechender Gewinn durch potentiell höhere Stromdichten und niedrigere Zellspannungen war in dieser Arbeit experimentell zu untersuchen und mit den referierten früheren Ergebnissen zu vergleichen. In Abweichung von den früheren Experimenten, die noch ohne Kontrolle des Arbeitspotentials auskommen mussten, wurden potentiostatische Elektrolysen ausgeführt. Es erfolgte eine Beschränkung auf amalgamiertes Zink als Material der Arbeitselektrode (vgl. S. 12).

Damit waren folgende Schritte auszuführen:

- Festlegung des Arbeitspotentialbereichs der Glucoseelektrolyse in einer potentiodynamischen Versuchsanordnung[4] (Abschn. 3.1.1)

- Konstruktion einer Labormembranzelle (Abschn. 3.1.2)

- Überprüfung, ob die Ergebnisse von Sanders und Hales in Bezug auf Stromausbeuten und Produktausbeuten (Produktverteilungen) sich unter den veränderten Bedingungen (Labormembranzelle, andere A_V-Werte, potentiostatische Elektrolyse) Bestand haben (Abschn. 3.1.3)

- Messung von Stromdichte-Zellspannungs-Kurven (Abschn. 3.1.4)

- Diskussion erzielbarer Raum-Zeit-Ausbeuten (Abschn. 3.1.5)

3.1.1 Festlegung des Arbeitspotentials

In wässrigen Systemen wird die Wahl des Kathodenpotentials durch die Entwicklung von Wasserstoff in einer Nebenreaktion eingeschränkt. Es ist unwirtschaftlich, bei zu negativen Potentialen zu messen, da die Stromausbeute in Bezug auf das Produkt zu sehr vermindert wird. Entsprechend orientierende Experimente wurden in einer laborüblichen kleinen H-Zelle mit Elektrodenflächen von 1 cm^2 ausgeführt (Abb. 3-2).

[4] Auch die Beschreibung des potentiostatischen und potentiodynamischen Messprinzips soll hier nicht wiederholt werden. Diese Messprinzipien sind schon ausführlich in der Literatur beschrieben worden, z.B. /8/.

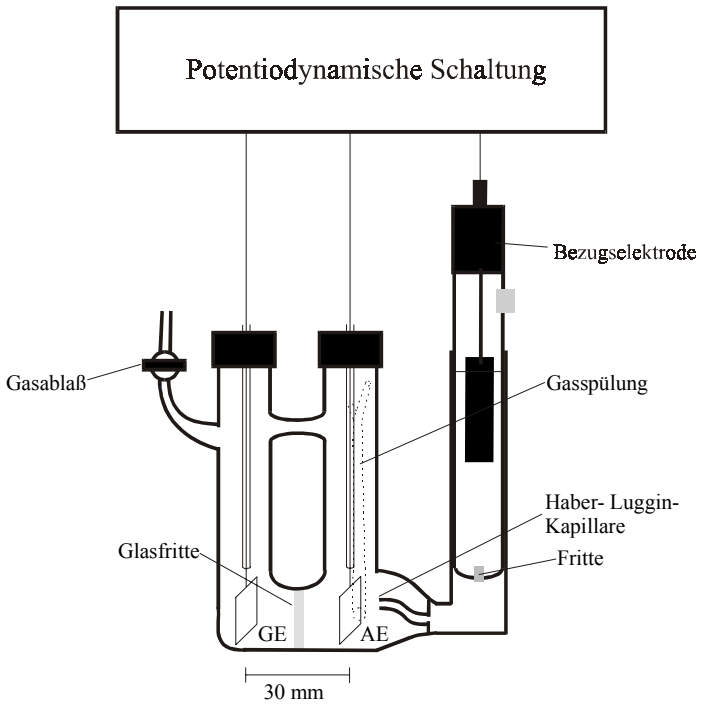


Abb. 3-2 Laborübliche H-Zelle mit Gegenelektrode (GE), Arbeitselektrode (AE) und Bezugselektrode (GKE)

Abbildung 3-3 zeigt die mit der H-Zelle an amalgamiertem Zink als Arbeitselektrode aufgenommenen Stromdichte-Potentialkurven von -1,3 bis -2,0 V gegen die Normalwasserstoffelektrode. Die Amalgamierung des Zinks erfolgte elektrochemisch nach Subramanian und Udupa /58/. Die Verdrängung störenden Sauerstoffs im Katholyten wurde durch zehnminütiges Spülen mit Argon erzielt.

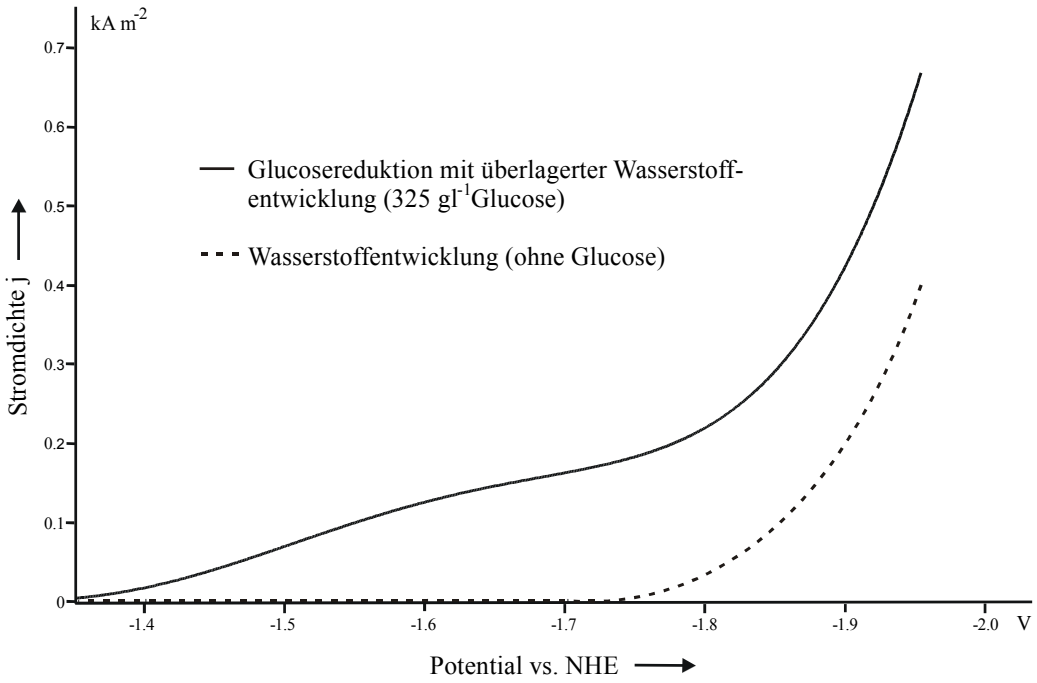


Abb. 3-3 Quasistationäre Stromdichte-Potentialkurven mit und ohne Glucose; Potentialanstiegsgeschwindigkeit von -10 $mV \cdot s^{-1}$ bei 21 °C und ruhender Lösung (Zugabe von 13 $g \cdot l^{-1}$ NaOH, keine IR-Korrektur)

Ein Vergleich der Stromdichte-Potentialkurven in Abbildung 3-3 zeigt, dass es sinnvoll ist, an amalgamiertem Zink Elektrolysen im Bereich von -1,5 bis ca. -1,8 V gegen die Normalwasserstoffelektrode durchzuführen.

3.1.2 Die Labormembranzelle

Die Labormembranzelle verfügte über eine gewebeverstärkte und protonenleitende Nafion®-Membran des Typs 417 (Dicke 0,4 mm). Diese wurde zum Quellen zwei Tage vor Versuchsbeginn in zweimolarer Schwefelsäure aufbewahrt. Als Bezugselektrode wurde eine gesättigte Kalomel-Elektrode mit einem vermessenen Potential von +249 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode eingesetzt (alternativ eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode mit +213 mV gegen NHE). Anode und Kathode hatten je eine Fläche von 8,04 cm^2. Die Anode bestand aus Blei und die Kathode aus amalgamiertem Zink. Als Anolyt diente in allen Versuchen zweimolare Schwefelsäure. Die Zusammensetzung des Katholyts hing von den jeweils ausgeführten Experimenten ab. Abbildung 3-4 zeigt die benutzte Labormembranzelle.

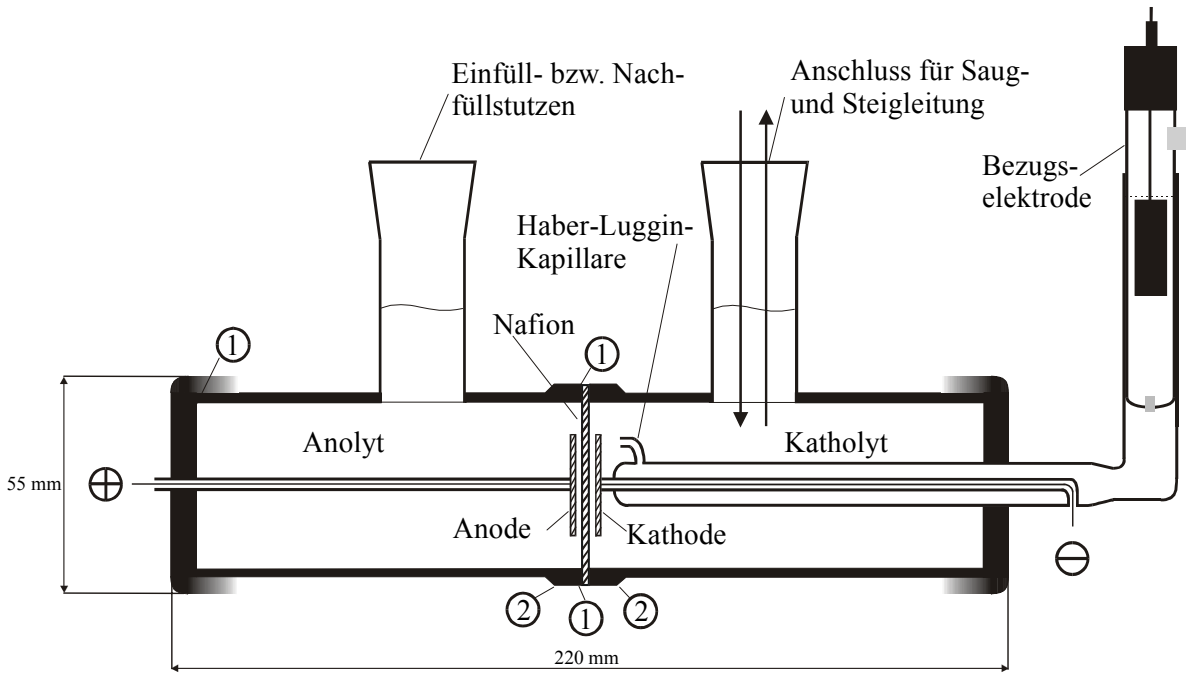


Abb. 3-4 Labormembranzelle: Vgl. Text, nicht eingezeichnet sind Dichtungen ①, Flansche ②, Gasspülungen in Anoden- und Kathodenraum, die Magnetrührung sowie die Kühlung bzw. Heizung und der für die Elektrolysen nötige Umlauf des Katholyten

In Abbildung 3-4 ebenfalls nicht eingezeichnet ist ein Ausgleichsbehälter von 100 ml Volumen mit Pumpe (Umwälzpumpe der Firma Ismatec Instruments: Pumpgeschwindigkeit von ca. 8,75 $ml \cdot min^{-1}$) für den Katholyten, verbunden mit dem Katholytenraum durch je eine Saug- und Steigleitung. Ein Ausgleichbehälter war

erforderlich, da durch die Nafion®-Membran hindurchtretende Protonen ihre Solvathülle mitschleppen. Bei längerandauernden Experimenten mit Ladungsumsätzen bis zu einem Faraday können so mehrere Mole Wasser aus dem Anodenraum in den Kathodenraum überführt werden. Entsprechend musste während des Experiments Anolyt nachgefüllt werden.

Konstruktionsbedingt wurde mit der Labormembranzelle nur ein relativ kleiner A_V-Wert von 0,05 bis 0,06 cm^{-1} realisiert. Ein um den Kathodenraum gewickelter Schlauch, durch den Wasser als Kühlmedium floss, sorgte für eine Thermostatisierung des Katholyten. Als Kühlaggregat wurde ein Kryothermostat WK 6 der Firma Colora Messtechnik GmbH eingesetzt. Des Weiteren sorgte ein Magnetrührer für Konvektion im Katholyten.

Das Potential an der Arbeitselektrode wurde über eine potentiostatische Schaltung eingestellt, eine IR-Korrektur war dabei nicht erforderlich, da der Abstand zwischen Arbeitselektrode und Haber-Luggin-Kapillare nur einige mm betrug und die fließenden Ströme klein waren. Mit einem Amperemeter (Fluke 85 Multimeter) wurden die Durchschnittsströme während der Laufzeit der Elektrolysen ermittelt. Der Quotient aus Durchschnittsstrom und Elektrodenfläche ergab dabei die mittlere Stromdichte.

3.1.3 Produktspektrum

3.1.3.1 Auswahl der experimentellen Parameter

In Abschnitt 3.1.3 sollte überprüft werden, ob in der Labormembranzelle die Ergebnisse von Sanders und Hales (Produktausbeute und Stromausbeute) reproduzierbar sind. Hierzu wurde die Elektrolytzusammensetzung der Experimente mit der Kennzahl fünf und sechs aus Tabelle 2-3 benutzt (Katholyt: 325 $g \cdot l^{-1}$ Glucose, NaOH-Konzentration 0,5 bis 1,5 $g \cdot l^{-1}$, als Leitsalz 70 bis 100 $g \cdot l^{-1}$ Na_2SO_4). Als Begründung hierfür diente die Tatsache, dass diese Experimente die besten Ergebnisse in Bezug auf Strom- und Produktausbeuten für Sorbit lieferten. Außerdem wurde der Verbesserung des elektrochemischen Verfahrens durch Verwendung von amalgamiertem Zink (vgl. S. 12) Rechnung getragen.

Aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Nafion®-Membran und Anwendung des sogenannten zero-gap-Elektrodendesigns konnte jedoch gänzlich auf Zugabe von Natriumsulfat zum Katholyten verzichtet werden. Der Glucoselösung wurde lediglich 0,75 $g \cdot l^{-1}$ NaOH zugesetzt.

3.1.3.2 Auswertung der experimentellen Daten

Für eine Auswertung der Experimente war zunächst die Kenntnis der Menge an umgesetzten Elektronen in mol erforderlich. Nach Gleichung (3-1) lässt sich diese Menge ermitteln.

$$\text{Menge}_{\text{Elektronen}}\ [\text{mol}] = \frac{\text{Elektrolysezeit}\,[\text{s}] \cdot \text{Durchschnittsstrom}\,[\text{A}]}{\text{Faradaykonstante}[\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}]} \qquad (3\text{-}1)$$

Unter Beachtung der für die Reduktion eines Glucosemoleküls benötigten Anzahl n von Elektronen (n = 2) bestimmt man mit der Kenntnis der Produktausbeute in Gramm die Stromausbeute in Prozent (Gl. (3-2)).

$$\text{Stromausbeute}\,[\%] = \frac{\text{Produktausbeute}\,[\text{g}] \cdot 100 \cdot \text{n}}{\text{Molmasse}\,[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \cdot \text{Menge}_{\text{Elektronen}}\ [\text{mol}]} \qquad (3\text{-}2)$$

Um Aussagen über die Produktausbeute machen zu können, musste eine Aufarbeitung des Produktgemisches erfolgen. Die Aufarbeitung erfolgte aus Vergleichsgründen analog zu Sanders und Hales /24/. Dazu wurde der gesamte oder ein definierter Anteil Katholyt mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die neutralisierte Lösung wurde einrotiert, wobei das durch die Neutralisation entstandene Natriumsulfat auskristallisiert. In einem nächsten Schritt wurde der Rückstand in heißer und wässriger ethanolischer Lösung aufgenommen. Durch Filtration mit einer Glasfilterfritte (Porengröße Nr. 3) konnte das Natriumsulfat abgetrennt werden. Verunreinigungen wurden mit Aktivkohle entfernt. In einem letzten Schritt wurde die Lösung erneut einrotiert. Das Ergebnis war ein leicht gelblicher Sirup, dessen Masse bestimmt wurde.

Anhand dieses Sirups wurde zunächst nachgewiesen, ob Sorbit bzw. Mannit entstanden ist. Dies erfolgte mittels der Massenspektroskopie und zwar mit einem Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan. Die Genauigkeit dieses Gerätes liegt bei ±0,2 $m \cdot z^{-1}$. Die Masenspektrogramme wurden im CI-Modus (Chemische Ionisation) mit dem Reaktandengas Ammoniak aufgenommen. Dabei addierte sich zu dem Molmassenpeak von Sorbit bzw. Mannit (182,16 $g \cdot mol^{-1}$) der des Ammoniumions (18,04 $g \cdot mol^{-1}$). Der gesuchte Molekülpeak hatte damit eine Molmasse von 200,2 $g \cdot mol^{-1}$ (±0,2 $g \cdot mol^{-1}$). Glucose konnte dagegen mit einem Molmassenpeak von 198,2 $g \cdot mol^{-1}$ (±0,2 $g \cdot mol^{-1}$) im Massenspektrogramm nachgewiesen werden. Die Darstellung der Massenspektrogramme erfolgt im Anhang 7.4.

Der quantitative Nachweis der Hexite wurde nicht durch Ermittlung der Pyridin-Zahl geführt, sondern durch NMR-Spektroskopie (^{13}C-NMR: Bruker AM 300 (75 MHz) und ^{1}H-NMR: Bruker AM 300 (300 MHz)). Die NMR-Daten befinden sich im Anhang 7.5. Über die Spektren wurde der relative Anteil an Sorbit, Mannit und Glucose im Produktgemisch ermittelt. Nach Gleichung (3-3) war hieraus die Produktausbeute in Gramm zu berechen.

$$\text{Produktausbeute}\,[\text{g}] = \frac{\text{Anteil}\,[\%] \cdot \text{Masse des Produktgemisches}\,[\text{g}]}{100} \qquad (3\text{-}3)$$

Nach Gleichung (3-4) ließ sich hieraus die relative Produktausbeute berechnen.

$$\text{Produktausbeute}\,[\%] = \frac{\text{Produktausbeute}\,[\text{g}] \cdot 100}{\text{Edukt}\,[\text{g}]} \qquad (3\text{-}4)$$

3.1.3.3 Ergebnisse

Es wurden insgesamt drei Elektrolysen zur Bestimmung der Strom- und Produktausbeuten von Sorbit bzw. Mannit ausgeführt. Tabelle 3-1 zeigt die Prozessparameter und Ergebnisse im Vergleich zu Sanders und Hales. Zwei Elektrolysen sind bei einem Potential von -1,64 V gegen NHE durchgeführt worden. Bei diesem Potential lief die Reduktion der Glucose ohne Wasserstoffentwicklung ab (s. Abb. 3-3). Eine weitere Elektrolyse ist bei -1,89 V

gegen NHE durchgeführt worden. Die Reduktion der Glucose wurde durch die Wasserstoffentwicklung überlagert (s. Abb. 3-3).

Tab. 3-1 Experimentelle Prozessparameter und Ergebnisse der Elektrolysen in der Labormembranzelle im Vergleich zu den Experimenten mit der Kennzahl fünf und sechs aus Tabelle 2-3

	Elektrolysen dieser Arbeit			R. A. Hales	
Kathodenmaterial	amalgamiertes Zink				
Glucosekonzentration [$g \cdot l^{-1}$]	325	325	325	325	325
NaOH-Konzentration des Katholyten [$g \cdot l^{-1}$], Leitsalz (Na_2SO_4) [$g \cdot l^{-1}$]	0,75 0	0,75 0	0,75 0	0,5 bis 1,5 70 bis 100	0,5 bis 1,5 70 bis 100
A_V-Wert [cm^{-1}]	0,05 bis 0,06	0,05 bis 0,06	0,05 bis 0,06	0,2	0,2
Potential [V NHE]	-1,63	-1,63	-1,89	k.A.*	k.A.*
Stromdichte [$kA \cdot m^{-2}$]	0,091**	0,114**	0,391**	0,1	0,1
Temperatur [°C]	20 bis 24	25**	21	20-21	20-21
Reduktionszeit bis 90% Umsatz [h]	91 38 % Umsatz	147 58 % Umsatz	96 100 % Umsatz	107	65
Ergebnisse					
Umsatz Elektronen [mol]	0,248	0,504	1,125	k.A.*	k.A.*
Stromausbeute Hexit [%] Produktausbeute Hexit [%]	45,9 20,0	64,9 57,4	36,1 87,5	26,0 80,0	50,2 77,9
Stromausbeute Sorbit [%] Produktausbeute Sorbit [%]	29,4 12,8	40,7 36,0	22,2 53,8	26,0 80,0	50,2 77,9
Stromausbeute Mannit [%] Produktausbeute Mannit [%]	16,5 7,2	24,2 21,4	13,9 33,7	0,0 0,0	0,0 0,0

* keine Angabe (galvanostatisch gesteuerte Elektrolysen), ** Durchschnittswert

Die Glucoseelektrolyse lässt je nach Elektrolysebedingungen bevorzugt Sorbit, Mannit oder ein Gemisch verschiedener Hexitole (Hexite) entstehen. Weitere Nebenprodukte konnten durch die angewandten Methoden (s. S. 44) nicht nachgewiesen werden. Aus

Tabelle 3-1 wird ersichtlich, dass die Bildung von Mannit durch einen kleinen A_V-Wert stark gefördert ist. Dies entspricht den Ergebnissen aus Tabelle 2-4. In der Labormembranzelle sind Stromausbeuten an Hexiten von 50 bis 60 % und mehr realisierbar, damals sind vergleichbare Ergebnisse erzielt worden. Die erzielte Produktausbeute ist für Hexite bei -1,89 V NHE am größten, wogegen die Stromausbeute klein bleibt. Eine erhöhte Wasserstoffentwicklung ist hierfür als Grund zu nennen. Im Experiment sank die Stromdichte am Ende dieser Elektrolyse nicht unter 0,1 $kA \cdot m^{-2}$ ab. Erst die dritte Elektrolyse konnte mit einer konstanten Temperatur gefahren werden. Aufgrund langer Elektrolysezeiten (im Bereich mehrerer Tage) war eine konstante Temperierung des Katholyten schwer zu realisieren. Eine erhöhte Temperatur förderte dabei die Bildung an Mannit.

3.1.4 Abhängigkeit der Stromdichte von der Zellspannung

Entsprechend den in Abschnitt 3.1.2 genannten Bedingungen für die Labormembranzelle wurden potentiostatische Elektrolysen durchgeführt, wobei jedoch neben dem Strom die über die Zelle abfallende Gesamtspannung (Zellspannung U_E) gemessen wurde. Der Katholyt bestand in Anlehnung an Sanders und Hales (vgl. S. 13) nunmehr aus 325 $g \cdot l^{-1}$ Glucose und 20 $g \cdot l^{-1}$ Natriumhydroxid. Da die Messzeiten relativ kurz sind, ist selbst durch die erhöhte Konzentration an Natriumhydroxid eine verstärkte Enolisierung der Glucose zur Mannose ausgeschlossen. Von frisch angesetzten Lösungen ist auszugehen. Auf Zugabe von Natriumsulfat wurde wiederum verzichtet. Die Messungen wurden bei 21 °C durchgeführt.

Abbildung 3-5 zeigt die erhaltenen Ergebnisse im Vergleich zu den bereits in Abbildung 2-6 dokumentierten Referenzergebnissen.

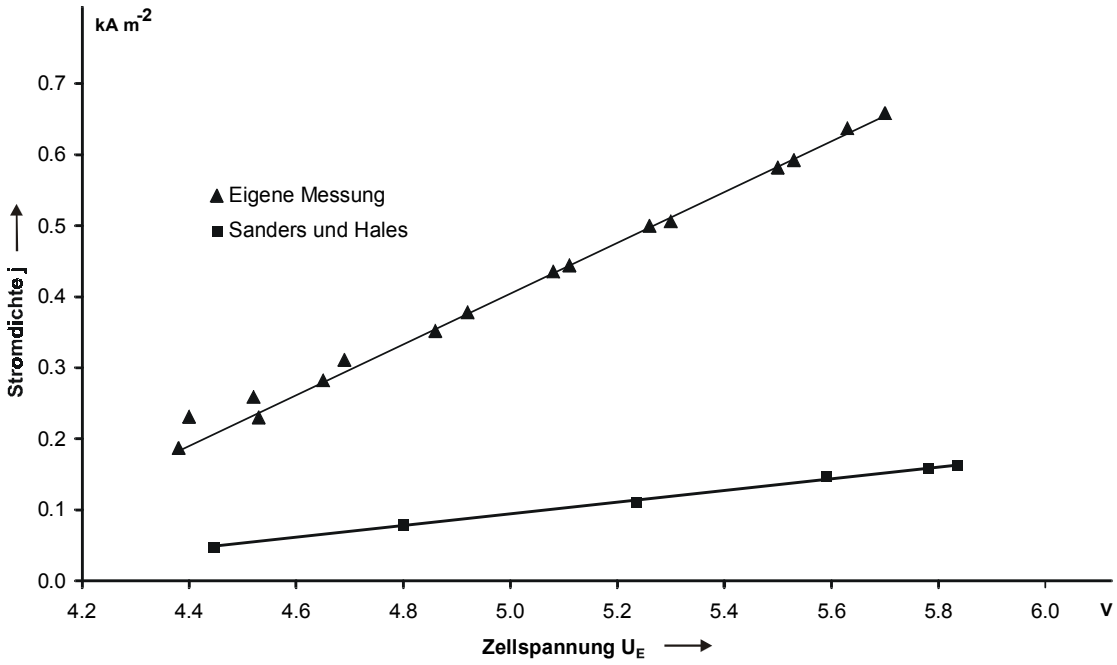


Abb. 3-5 Vergleich der Stromdichten in Abhängigkeit von den Zellspannungen

3.1.5 Raum-Zeit-Ausbeuten

Wie bereits auf Seite 37 mitgeteilt, kann man mit modernem Zelldesign den A_V-Wert gegenüber der noch zur Mitte des vergangenen Jahrhunderts üblichen Konstruktion um den Faktor 20 erhöhen. Wie im Vorabschnitt aufgezeigt, lässt sich durch Austausch von keramischen Diaphragmen durch Solid Polymer Electrolyte Membranen die Stromdichte j ohne Erhöhung der Zellspannung ohne weiteres um den Faktor vier bis fünf steigern.

Insgesamt ist damit die Möglichkeit unter Berücksichtigung von Gleichung (2-4) gegeben, die Raum-Zeit-Ausbeute des elektrochemischen Verfahrens um den Faktor 100 zu erhöhen, d.h. auf Werte um 0,250 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ Sorbit (vgl. S. 14). Die daraus resultierenden Schlussfolgerungen liegen auf der Hand. Die elektrochemische Darstellung von Sorbit muss gegenüber der katalytischen Hochdruckhydrierung neu abgewogen werden. Dies erfolgt im Diskussionsteil.

3.2 Untersuchungen zum Syntheseablauf

In elektrochemischen Prozessen wird die Geschwindigkeit von Reaktionen ganz allgemein durch den Elektronendurchtritt Elektrode - Lösung (Durchtrittshemmung) und Diffusion in der Lösung (Diffusionshemmung) bestimmt. Dem elektrochemischen Prozess kann weiter eine chemische Reaktion vorgelagert sein, aus der eine Reaktionshemmung resultieren kann. Im vorliegenden Fall kann ein Einfluss von Reaktionshemmung zumindest nicht ausgeschlossen werden (vgl. S. 27 bis 31). Außerdem können Adsorptions- und Desorptionshemmungen auftreten.

3.2.1 Kinetische Kenngrößen

3.2.1.1 Austauschstromdichte j_0 und Durchtrittsfaktor α

Die kinetischen Kenngrößen für die Durchtrittsreaktion sind die Austauschstromdichte j_0 (in $mA \cdot cm^{-2}$ Elektrodenoberfläche) und der Durchtrittsfaktor α.
Bei einer elektrochemischen Reaktion passieren Elektronen die Phasengrenze Elektrode – Lösung. Dieser sogenannte Elektronendurchtritt ist mit einer Durchtrittsstromdichte j_D verbunden und wird auch als Charge-Transfer-Prozess bezeichnet. Die für den Elektronendurchtritt erforderliche treibende Kraft $\varphi - \varphi_0$ (Abweichung des an der Elektrode anliegenden Potentials φ vom Gleichgewichtspotential φ_0) bezeichnet man als Durchtrittsüberspannung η_D (in Volt). Die Verknüpfung von j_D und η_D ist durch die Butler-Volmer-Gleichung gegeben /8 S. 154/.

$$j_D = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha n F}{RT}\eta_D} - j_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT}\eta_D} \qquad (3\text{-}5)$$

Der erste Term entspricht der anodischen, der zweite der kathodischen Teilstromdichte des elektrochemischen Prozesses (vergleichbar mit einer Hin- und Rückreaktion). Des Weiteren ist j_0 die sogenannte Austauschstromdichte, wie sie für η_D gleich null (elektrochemisches Gleichgewicht) in Form zweier einander entgegengerichteter und betragsgleicher Stromdichten besteht.

Der Durchtrittsfaktor α ist ein Symmetriefaktor ($0 < \alpha > 1$), n die Anzahl der im Elementarschritt ausgetauschten Elektronen, F, R und T haben die üblichen Bedeutungen.
Da es sich bei der Austauschstromdichte j_0 um eine Größe handelt, welche sich auf das elektrochemische Gleichgewicht bezieht, ist für eine Bestimmung die Kenntnis des Gleichgewichtspotentials bzw. Ruhepotentials φ_0 zwingend notwendig.
Mathematisch stellt Gleichung (3-5) eine Sinus Hyperbolicus Funktion (sinh) dar. Diese hat die Eigenschaft, im Nulldurchgang linear zu verlaufen. In diesem Bereich erhält man nach Gleichung (3-6) den der Durchtrittsstromdichte j_0 entsprechenden Durchtrittswiderstand R_D (in $\Omega \cdot cm^2$) /8 S. 157/.

$$R_D = \frac{d\eta_D}{dj_D} = \frac{RT}{nFj_0} \tag{3-6}$$

Für große negative Durchtrittsüberspannungen ($|\eta_D| >> \frac{RT}{nF}$) kann die anodische Teilreaktion in Gleichung (3-5) vernachlässigt werden. Es resultiert dann Gleichung (3-7).

$$j_D = -j_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D} \tag{3-7}$$[5]

Eine Tafel-Auftragung (Auftragung von lg j_D gegen η_D) nach Gleichung (3-7) ermöglicht die Bestimmung von j_0 und α. Des Weiteren kann nach Vetter /68 S. 134/ durch Differentiation ($dj_D/d\eta_D$) und Bildung der Umkehrfunktion ($d\eta_D/dj_D$) eine Gleichung für den Durchtrittswiderstand R_D ($1/(dj_D/d\eta_D)$) bei negativen Überspannungen gewonnen werden.

$$R_D = \frac{RT}{(1-\alpha)\, nF\, j_0} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D} \tag{3-8}$$[6]

---

[5] Für große positive Durchtrittsüberspannungen gilt analog: $j_D = j_0 \cdot e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta_D}$

[6] Der Durchtrittswiderstand für positive Durchtrittsüberspannungen berechnet sich wie folgt:
$R_D = \frac{RT}{\alpha\, nF\, j_0} \cdot e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\eta_D}$

Drossbach /69/, Wabner /70/ und Holze /71/ kommen auf anderem Wege zu demselben Ergebnis.
Die Austauschstromdichte j_0 tritt in der Elektrochemie generell an die Stelle der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und ist insoweit eine wichtige Bestimmungsgröße.

3.2.1.2 Diffusionsgrenzstromdichte

Bei schnellem Elektronenübergang, d.h. ausreichend großen Überspannungen, bestimmt die Diffusion allein den Stromfluss (die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion). Die dabei auftretende Stromdichte wird als Diffusionsgrenzstromdichte $j_{lim,\,diff}$ bezeichnet /8 S. 178/.

$$j_{lim,\,diff} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^0}{\delta_N} \tag{3-9}$$

In Gleichung (3-9) ist c^0 die Konzentration der diffundierenden Spezies im Inneren der Lösung, D der Diffusionskoeffizient, F ist die Faradaykonstante, n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und δ_N die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht. Die Diffusionsschichtdicke stellt dabei eine Funktion der gegebenen Rührung dar. Die Oberflächenkonzentration der abreagierenden Spezies wird als null betrachtet. Die sogenannte Grenzstrombedingung ist damit erfüllt. Durch weitere Erhöhung der Überspannung kann die Stromdichte nicht mehr zunehmen. Die Diffusionsgrenzstromdichte ist damit experimentell leicht zugänglich. Die Kenntnis der herrschenden Überspannung ist nicht nötig. Demzufolge ist die Kenntnis des Ruhepotentials φ_0 auch nicht erforderlich. Für eine Messung reicht das Wissen um das herrschende Potential aus.

3.2.1.3 Reaktionsgrenzstromdichte

Die Reaktionsgrenzstromdichte $j_{lim,\,reak}$ ist im Gegensatz zur Diffusionsgrenzstromdichte unabhängig von der Rührung. Sie wird beispielsweise durch die limitierte Nachlieferung der elektroaktiven Spezies ausgebildet. Ihre Berechnung erfolgt nach Gleichung (3-10) /8 S. 196/.

$$j_{lim,reak} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^0}{\delta_R} \qquad (3\text{-}10)$$

In Gleichung (3-10) haben n, F und D wieder die üblichen Bedeutungen. Die Dicke der Reaktionsgrenzschicht wird durch δ_R symbolisiert und stellt dabei eine Funktion der Nachlieferung der elektroaktiven Spezies c^0 dar.

3.2.1.4 Messmethoden

Zur Untersuchung von durch Diffusions- und Reaktionshemmung gemeinsam beeinflussten Reaktionen gelten insbesondere Messungen bei kontrolliertem Stofftransport durch rotierende Scheibenelektroden (Rotating Disc Electrode (RDE)) und Impedanzmessungen als geeignet. Beide Messmethoden können im vorliegendem Fall allerdings nicht ausgeschöpft werden, da das Ruhepotential φ_0 der Glucoseelektrode unbekannt ist und experimentell nicht ermittelt werden konnte. Eine Abschätzung von φ_0 ist an dieser Stelle als etwaige Notlösung vorzuschlagen.
Die Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode liefert ohne Kenntnis von φ_0 nur die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion k_{hin} bzw. Rückreaktion $k_{rück}$ sowie die Gleichgewichtskonstante K. Impedanzmessungen sind ohne Kenntnis des Ruhepotentials nicht auswertbar (vgl. Abschn. 3.2.1.1).

3.2.2 Ruhepotentiale

Ruhepotentiale φ_0 sind bei reversiblen Elektrodenprozessen nicht nur experimentell messbar, sondern lassen sich im Idealfall auch mit ihrer Thermodynamik in Einklang bringen. Für die Reduktion der Glucose wurde daher versucht, das Ruhepotential experimentell zu bestimmen und thermodynamisch zu berechnen.
Für die experimentelle Bestimmung wurde die in Abbildung 3-6 dargestellte Messanordnung benutzt.

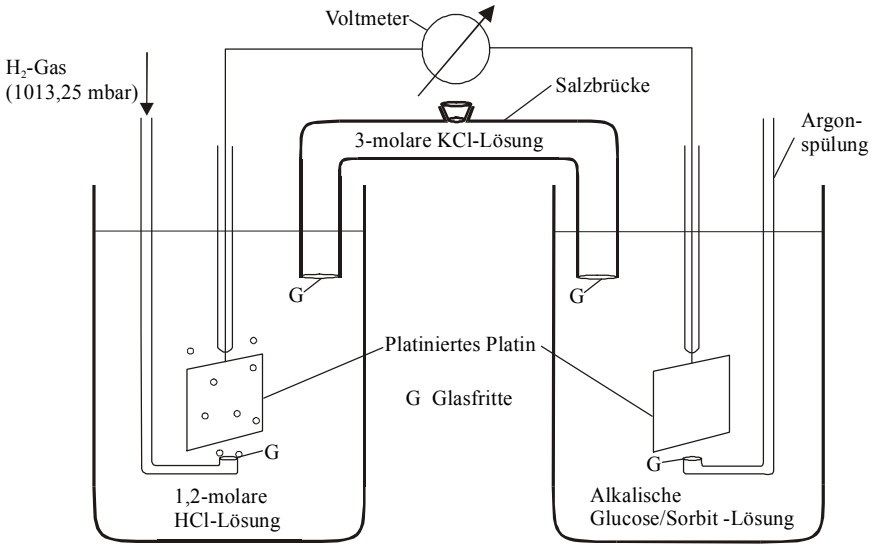


Abb. 3-6 Messanordnung zur experimentellen Bestimmung des Ruhepotentials der Glucoseelektrode

In Abbildung 3-6 stellt die linke Halbzelle eine Normalwasserstoffelektrode dar. Diese ist zur Vermeidung bzw. Minimierung von Diffusionspotentialen[7] über eine Salzbrücke elektrolytisch an die rechte Halbzelle gekoppelt. Die rechte Halbzelle setzte sich aus einer wässrigen Lösung einmolar an Glucose und Sorbit zusammen. Die Temperatur des Systems belief sich auf 25 °C. Die gewählten Konzentrationen und die Temperatur entsprachen somit den üblichen Einstellungen zur experimentellen Bestimmung von Standardbezugspotentialen. Des Weiteren wurden verschiedene Konzentrationen an Natriumhydroxid[8] gewählt. Als Leitsalz diente Natriumsulfat mit einer Konzentration von 0,5 $mol \cdot l^{-1}$. Störender Sauerstoff wurde durch Spülung mit Argon entfernt.

Bei den Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode wurde in gepufferten Lösungen mit Glucosekonzentrationen von 0,655 $mol \cdot l^{-1}$ gearbeitet. In diesem Fall (s. Abschn. 3.2.3.4) wurde eine Lösung mit 0,01 $mol \cdot l^{-1}$ Lithiumhydroxid, 0,0916 $mol \cdot l^{-1}$ Lithiumchlorid, 0,0183 mol l^{-1} NaH_2PO_4 und 0,0458 Na_2HPO_4 benutzt. Das Ruhepotential dieser Lösung wurde daher unter Zusatz von 0,655 $mol \cdot l^{-1}$ Sorbit ebenfalls gemessen.

Die Ruhepotentiale φ_0 stellen sich nur schlecht reproduzierbar ein. Ein solches Verhalten ist bei elektrochemischen Systemen mit sehr flachem Anstieg der Stromdichte-

[7] Diffusionspotentiale entstehen durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten bzw. Beweglichkeiten der in Lösung vorliegenden Ladungsträger /8 S. 95/. Zur Minimierung bedient man sich einer Salzbrücke, z.B. mit konzentrierter KCl-Lösung, da die Ionenbeweglichkeiten von K^+ und Cl^- nahezu gleich sind.

[8] Streng genommen müssten hier anstatt Konzentrationen Aktivitäten betrachtet werden.

Potentialkurve (vgl. Abb. 3-3) nicht selten. Die Austauschstromdichte j_0 (vgl. Gl. (3-5)) ist in diesen Fällen klein, was Störeinflüsse durch andere potentialgenerierende Spezies ermöglicht.

Für das Ruhepotential der Glucoseelektrode wurde, z.B. für den Fall der zweimolaren Natriumhydroxidlösung, ein Wert von -545 mV NHE ermittelt. Dieser Wert ergab sich aus einer Mittelwertbildung von sechs Einzelmessungen über einen Zeitraum von ca. drei Stunden. Die Ruhepotentiale schwankten dabei von -485 bis -580 mV NHE. Das so ermittelte Ruhepotential ist daher in Bezug auf seine Güte in Frage zu stellen. Ursächlich hierfür könnte die nach Gleichung (3-11) gehemmt ablaufende Gleichgewichtseinstellung sein.

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_{14}O_6 + 2OH^- \qquad (3\text{-}11)$$

Ähnliches Verhalten konnte auch für andere Konzentrationen an Natriumhydroxid beobachtet werden. Tabelle 3-2 fasst alle Ergebnisse zusammen.

Tab. 3-2 Experimentelle Ruhepotentiale bei 25 °C

System		
1 mol·l^{-1} Glucose 1 mol·l^{-1} Sorbit 0,5 mol·l^{-1} Na_2SO_4	NaOH-Konzentration [mol·l^{-1}]	Ruhepotential [mV NHE]
	0,01	-105
	0,025	-189
	0,125	-305
	0,25	-364
	0,5	-427
	1,0	-458
	2,0	-545
Pufferlösung aus Abschnitt 3.2.3.4 + 0,655 mol·l^{-1} Sorbit	LiOH-Konzentration [mol·l^{-1}]	Ruhepotential [mV NHE]
	0,01	-313

Das Ruhepotential der Glucoseelektrode ist nach Tabelle 3-2 stark abhängig von der NaOH- Konzentration. Die Abhängigkeit sollte theoretisch der Nernst'schen Gleichung /8/ folgen. Hiernach beträgt bei einer Erhöhung der NaOH- Konzentration um zwei Dekaden die Potentialerniedrigung 118 mV[9]. Nach Tabelle 3-2 wurde allerdings eine Erniedrigung von 353 mV gemessen. Die schon erwähnte Einflussnahme der OH^- -Konzentration auf die Konzentration der γ-D-Glucose (s. Abschn. 2.2.1.3) spielt dabei eine wesentliche Rolle. Bei höheren Konzentration an γ-D-Glucose wirken sich Störeinflüsse auf die Gleichgewichtseinstellung nach Gleichung (3-11) weniger aus.

Für den Versuch der thermodynamischen Berechnung des Ruhepotentials wurde Gleichung (3-11) als potentialeinstellende Gleichung für die in Abbildung 3-6 dargestellte rechte Halbzelle herangezogen. Die Gleichgewichtseinstellung der Normalwasserstoffelektrode ist durch Gleichung (3-12) gegeben.

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \tag{3-12}$$

Gleichung (3-11) und (3-12) liefern schließlich für die nach Abbildung 3-6 kombinierten Halbzellen folgende Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_{14}O_6 \tag{3-13}$$

Des Weiteren stellt Gleichung (3-14) den Zusammenhang der aus dem elektrochemischen Ablauf einer Reaktion resultierenden elektromotorischen Kraft E_{00} unter Standardbedingungen und der molaren Freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 her.

$$E_{00} = -\frac{\Delta G^0}{nF} \tag{3-14}$$

ΔG^0 kann für Gleichung (3-13) aus nachfolgender Gleichung und den in Tabelle 3-3 wiedergegebenen Standardbildungsenthalpien ΔH^0 sowie Entropien S^0 gewonnen werden.

---

[9] $E_0 = E_{00} + \frac{59mV}{2} \cdot \log \frac{[C_6H_{12}O_6] \cdot [H_2O]^2}{[C_6H_{14}O_6] \cdot [OH^-]^2}$ mit E_0 = elektromotorische Kraft (EMK) und E_{00} = Standard-EMK

$$\Delta G^0 = \sum \Delta H^0_{Produkte} - \sum \Delta H^0_{Edukte} - T \cdot \left(\sum S^0_{Produkte} - \sum S^0_{Edukte} \right) \qquad (3\text{-}15)$$

Tab. 3-3 Standardbildungsenthalpien ΔH^0 sowie Entropien S^0 der Spezies für vornehmlich wässrige Systeme

Spezies	Zustand	ΔH^0 [kJ·mol^{-1}]	S^0 [J·mol^{-1}·K^{-1}]	Literatur
Glucose	aq	-1262,19	-1161,46	/72/
Sorbit[10]	f	-1327,0	-1314,77	/73/
H_2	g	0	130,74	/8/

aq = aqua / f = fest / g = gasförmig

Unter Zuhilfenahme der Gleichungen (3-13) bis (3-15) und den Standardgrößen aus Tabelle 3-3 errechnet sich mit n = 2 und F = 96485 A·s·mol^{-1} für E_{00} ein Wert von -103 mV. Das Ruhepotential beträgt demnach -103 mV NHE. Dieser Wert bezieht sich auf Standardkonzentrationen (besser Aktivitäten) von 1 mol·l^{-1}, 25 °C und fälschlicherweise auf Sorbit im festen Aggregatzustand. Aus diesem Grund bleibt dieser Wert für praxisnahe Berechnungen ohne Nutzen.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass später bei den „Impedanzmessungen“ noch eine weitere Möglichkeit, das Ruhepotential zu ermitteln, diskutiert wird.

[10] Für Sorbit konnten nur Daten für den festen Aggregatzustand aus der Literatur entnommen werden.

3.2.3 Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode

3.2.3.1 Arbeitsprinzip und grundlegende Auswertungsgleichungen

Die rotierende Scheibe als Messelektrode wurde von Levich /74/ 1942 in die Elektrochemie eingeführt. Sie besteht aus einer Elektrode (Arbeitselektrode), die in die Stirnfläche eines um seine Längsachse rotierenden Zylinders aus beispielsweise isolierendem Teflon zentrisch eingesetzt ist. Bei Rotation wird die elektrolytische Lösung vor der Elektrode angesaugt und nach den Seiten weggeschleudert. Abbildung 3-7 zeigt hierzu eine Schnittzeichnung.

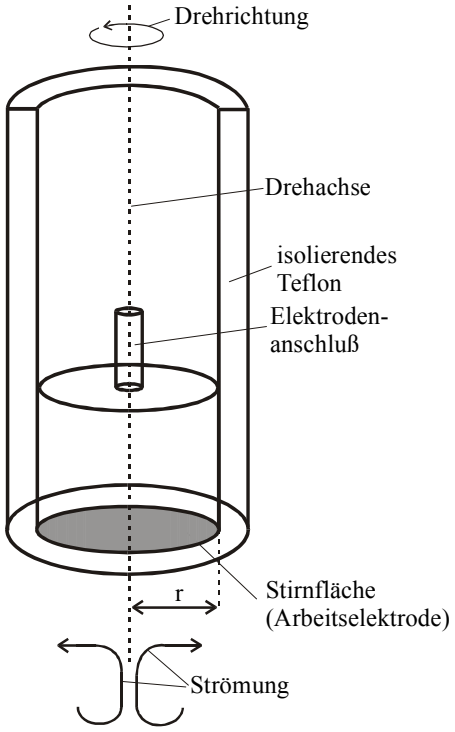


Abb. 3-7 Schnittzeichnung durch eine rotierende Scheibenelektrode

Der Verlauf der Strömung vor der rotierenden Scheibe und damit der Stofftransport infolge konvektiver Diffusion aus der Lösung zur Scheibenoberfläche kann für eine derartige Anordnung berechnet werden. Nach Levich /75/ erhält man für die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke δ_N folgende Näherungslösung:

$$\delta_N = 1{,}61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \qquad (3\text{-}16)$$

Hierin ist ω die sogenannte Kreisfrequenz $2 \cdot \pi \cdot f$ (f die Rotationsfrequenz in Hz), ν die kinematische Zähigkeit (in $cm^2 \cdot s^{-1}$) und D der Diffusionskoeffizient (in $cm^2 \cdot s^{-1}$).

Gleichung (3-16) gilt für laminare Strömungsverhältnisse, d.h. bei Reynoldszahlen Re (hier $Re = r^2 \cdot \omega \cdot \nu^{-1}$, r ist der Scheibenradius), die den Wert von $3 \cdot 10^5$ nicht überschreiten /76/. Bei Verwendung von Scheibenradien im Bereich von 0,5 cm wäre dies bei ca. 10^5 Umdrehungen pro Minute der Fall (in wässrigen Lösungen kann man für ν den Wert 10^{-2} $cm^2 \cdot s^{-1}$ ansetzen).

Bestimmen Durchtritt und Diffusion das Verhalten der Elektrodenreaktion gemeinsam, d.h. die Grenzstrombedingung (s. S. 50) ist nicht erfüllt, so lässt sich bei Kenntnis der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht als Funktion von der Kreisfrequenz ω ein Zusammenhang von fließender Stromdichte j (η), der zugehörigen Durchtrittsstromdichte j_D (η) und ω wie folgt angeben /8 S. 240/:

$$\frac{1}{j(\eta)} = \frac{1}{j_D(\eta)} + \frac{1}{j_D(\eta)} \cdot \frac{\text{konst.}}{\sqrt{\omega}} \tag{3-17}$$

Zunächst bestimmt man bei einer fest eingestellten Überspannung η die bei verschiedenen Elektrodendrehzahlen ω über die Elektrode fließenden Stromdichten. Durch Auftragung von $\frac{1}{j(\eta = \text{konst.})}$ gegen $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ und anschließender Extrapolation auf unendlich schnellen Stofftransport ($\omega \rightarrow \infty$) gelangt man zu der von Diffusionsvorgängen nicht mehr kontrollierten Durchtrittsstromdichte j_D (η = konst.). Durch eine Vielzahl von Messungen bei verschiedenen Überspannungen erhält man schließlich eine Durchtritts-Strom-spannungskurve.

Bei schnellem Elektronenübergang gilt Gleichung (3-9). Setzt man Gleichung (3-16) in Gleichung (3-9) ein, so ergibt sich Gleichung (3-18).

$$j_{lim,\,diff} = 0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \sqrt{\omega} \cdot c^0 \tag{3-18}$$

Gleichung (3-18) liefert bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D die Größe c^0. Die Diffusionsgrenzstromdichten $j_{lim,\,diff}$ gewinnt man bei unterschiedlichen Elektrodendreh-zahlen aus der Auftragung der gemessenen Stromdichten gegen das Elektrodenpotential.

Trägt man anschließend $j_{lim,\ diff}$ gegen $\sqrt{\omega}$ auf, so erhält man nach Gleichung (3-18) eine Gerade durch den Nullpunkt.

In der Praxis bekommt man jedoch auch bei stehender Elektrode noch endliche Grenzstromdichten, da infolge natürlicher Konvektion die Nernst'sche Diffusionsschicht eine endliche Dicke einnimmt und nicht wie von Gleichung (3-16) gefordert eine unendliche.

Bei sehr hohen Drehzahlen erhält man ein Abweichen von der Geradenform zu kleineren Grenzstromdichten, falls eine der Durchtrittsreaktion vorgelagerte kinetisch gehemmte chemische Reaktion vorliegt, aus der erst die elektrochemisch aktive Spezies gebildet wird. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses wird dann nicht mehr nur durch die Diffusion, sondern auch durch die vorgelagerte Reaktion bestimmt. Abbildung 3-8 fasst die vorstehenden Aspekte zusammen.

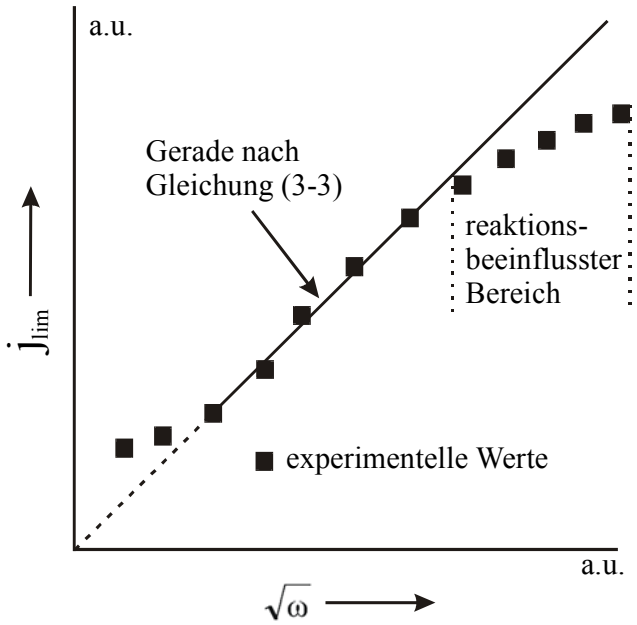


Abb. 3-8 Auftragung der Grenzstromdichten j_{lim} gegen $\sqrt{\omega}$. Bei reiner Diffusionskontrolle entsprechen die experimentellen Werte der Geraden nach Gleichung (3-18). Bei höheren sowie niedrigeren Drehzahlen ist ein Abweichen der experimentellen Werte von der Geradenform zu beobachten (vgl. Text)

Koutecky, Levich, Vielstich und Jahn /77 - 79/ haben die Verhältnisse im reaktionsbeeinflussten Potentialbereich anhand der Dissoziation einer schwachen Säure HA näher untersucht.

$$\mathrm{HA} \underset{k_r}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H^+ + A^-}$$

$$\downarrow e^-$$

$$1/2\ \mathrm{H_2}$$

k_d = Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation

k_r = Geschwindigkeitskonstante der Rekombination (3-19)

Werden die Protonen durch entsprechend kathodisches Potential rasch zu molekularem Wasserstoff entladen, so wird die Geschwindigkeit der Dissoziation der schwachen Säure HA die Gesamtgeschwindigkeit mitbestimmen.

Die auf der vorherigen Seite angegebenen Autoren geben für das oben beschriebene System folgende Lösung an:

$$\frac{j_{lim}}{\sqrt{\omega}} = \frac{j_{lim,\,diff}}{\sqrt{\omega}} - \frac{D^{1/6} \cdot \sqrt{k_r \cdot c_{A^-}}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot k_d} \cdot j_{lim} \qquad (3\text{-}20)$$

Der Diffusionskoeffizient D wurde hier für die beteiligten Spezies als gleich groß angenommen. In Gleichung (3-20) stellt j_{lim} die in der Messung auftretende Grenzstromdichte dar, die infolge Reaktionshemmung nicht mehr proportional zu $\sqrt{\omega}$ ist. Die Diffusionsgrenzstromdichte $j_{lim,\,diff}$ bezeichnet den Grenzstrom, der bei alleinigem Vorliegen von Diffusionshemmung auftreten würde. Durch Auftragung von $j_{lim} / \sqrt{\omega}$ gegen j_{lim} kann aus der Steigung der sich ergebenen Geraden ein Ausdruck in D, ν, c_{A^-}, k_d und k_r gewonnen werden. Ist k_d sehr groß, d.h. die vorgelagerte Reaktion ist ungehemmt, so geht die Steigung der Geraden gegen null.

Für den Vergleich von Theorie und Experiment haben Vielstich und Jahn außerdem die folgende Formel hergeleitet und im Experiment verifiziert:

$$\frac{j_{lim}}{\sqrt{\omega}} = \frac{j_{lim,\,diff}}{\sqrt{\omega}} - \frac{j_{lim,\,diff}}{j_{lim,\,reak} \cdot \sqrt{\omega}} \cdot j_{lim} \qquad (3\text{-}21)^{11}$$

[11] Gleichung (3-21) ist nur auf Reaktionen anzuwenden, die bei der Grenzstromdichte j_{lim} eine in Erscheinung tretende Ordnung von eins aufweisen /68 S. 429/. Für die Reduktion der Glucose ist dies auch der Fall.

Es gelten in dieser Gleichung für j_{lim} und $j_{lim,\ diff}$ dieselben Definitionen wie in Gleichung (3-20). Die Reaktionsgrenzstromdichte $j_{lim,\ reak}$ ist wie in Gleichung (3-10) definiert. Vielstich und Jahn konnten hiermit die Dissoziationskonstante für den Fall der Essigsäure bestimmen /80/.
Außerdem haben diese Autoren für den reaktionsbestimmten Bereich noch eine weitere Gleichung angegeben. Sie erlaubt die Bestimmung der Reaktionsgrenzstromdichte $j_{lim,\ reak}$, wie sie bei unendlich schnellem Stofftransport auftreten würde.

$$\frac{1}{j_{lim}} = \frac{1}{j_{lim,\,reak}} + \frac{\sqrt{\omega}}{j_{lim,\ diff}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \tag{3-22}$$

Nach Gleichung (3-22) lässt sich $j_{lim,\ reak}$ ermitteln, indem man $1/j_{lim}$ gegen $1/\sqrt{\omega}$ aufträgt. (man beachte, dass $\mathbf{j_{lim,\ diff}}/\sqrt{\boldsymbol{\omega}}$ sowie nach Gleichung (3-22) der Kehrwert Konstanten sind). $1/j_{lim,\ reak}$ wird dann durch lineare Extrapolation von $1/j_{lim}$ auf $1/\sqrt{\omega}$ gleich null gewonnen.
Gleichung (3-22) gilt allerdings nur, wenn $j_{lim,\ reak}$ proportional zur Konzentration der abreagierenden Spezies ist (vgl. Fußnote 11).

Die Berechnung von $j_{lim,\ reak}$ aus der Konzentration und Dicke δ_R der Reaktionsgrenzschicht wurde bereits in Abschnitt 3.2.1.3 dargestellt. Für δ_R gilt für eine Bildung von H^+ nach einer Reaktion erster Ordnung bzw. quasi erster Ordnung (s. Gl. (3-19)) unter der Bedingung $k_r >> k_d$ folgende Gleichung /81/:

$$\delta_R \approx \sqrt{\frac{D}{k_r \cdot c_{A^-}}} \tag{3-23}$$

Diese Gleichung wird erhalten, wenn man die mittlere Lebensdauer $\tau_R \approx (k_r \cdot c_{A^-})^{-1}$ in die Gleichung für die mittlere Diffusionslänge $\left(\delta_R = \sqrt{D \cdot \tau_R}\right)$ einsetzt.

3.2.3.2 Anwendung auf die Glucoseelektrode

Die Gleichungen (3-20) bis (3-22) wurden für eine Dissoziationsreaktion erster Ordnung und eine Rekombinationsreaktion quasi erster Ordnung hergeleitet.[12] Hierbei sind Dissoziation sowie Rekombination schnelle Reaktionen. Als Beispiel wurde die Essigsäure mit $k_d = 5{,}4 \cdot 10^5\ s^{-1}$ und $k_r = 2{,}1 \cdot 10^{10}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ /82/ (s. Gl. (3-19)) dargelegt.

Die Mutarotation der Glucose in wässrigen Systemen ist dagegen eine Reaktion wirklicher erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktionen sollen hier durch $k_{\alpha \to \gamma}$ und $k_{\beta \to \gamma}$ bzw. $k_{\gamma \to \alpha}$ und $k_{\gamma \to \beta}$ symbolisiert werden.

$$\alpha\text{-D-Glucose} \underset{k_{\gamma \to \alpha}}{\overset{k_{\alpha \to \gamma}}{\rightleftharpoons}} \gamma\text{-D-Glucose} \underset{k_{\beta \to \gamma}}{\overset{k_{\gamma \to \beta}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-D-Glucose} \tag{3-24}$$

Für den hier vorliegenden Fall $k_{\gamma \to \alpha}, k_{\gamma \to \beta} >> k_{\alpha \to \gamma}, k_{\beta \to \gamma}$ lässt sich nach Lowry und John /83/ für die Bildung von γ-D-Glucose aus α- und β-D-Glucose eine formale Geschwindigkeitskonstante $k_{\alpha, \beta \to \gamma}$ wie folgt definieren:

$$k_{\alpha, \beta \to \gamma} = \frac{k_{\alpha \to \gamma} \cdot k_{\gamma \to \beta} + k_{\gamma \to \alpha} \cdot k_{\beta \to \gamma}}{k_{\gamma \to \alpha} + k_{\gamma \to \beta}} \tag{3-25}$$

Für die Umsetzung der γ-D-Glucose gilt für die Geschwindigkeitskonstante $k_{\gamma \to \alpha, \beta}$ der Parallelreaktion folgende Beziehung:

$$k_{\gamma \to \alpha, \beta} = k_{\gamma \to \alpha} + k_{\gamma \to \beta} \tag{3-26}$$

Im Gegensatz zur schnellen Gleichgewichtseinstellung der schwachen Säure stellt sich das Gleichgewicht bei der Glucose nur langsam ein ($k_{\alpha, \beta \to \gamma} = 3{,}17 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ und $k_{\gamma \to \alpha, \beta} = 1{,}06 \cdot 10^2\ s^{-1}$ /84/).

[12] Der Rechenweg enthält die Aufstellung eines Differentialgleichungssystems zweiter Ordnung, welches Diffusionsterme, Konvektionsterme und kinetische Gleichungen enthält /75/.

Ein Übergang von einer Reaktion quasi erster Ordnung zu einer Reaktion erster Ordnung ändert die zugehörigen kinetischen Gleichungen aus Sicht der Mathematik nicht. Die Gleichungen (3-20) bis (3-22) sollten danach also auch jetzt anwendbar sein. Aus Gleichung (3-20) folgt dementsprechend mit $D_{\alpha,\beta} = D_\gamma = D$ ($6{,}7 \cdot 10^{-6}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$):

$$\frac{j_{lim}}{\sqrt{\omega}} = \frac{j_{lim,\,diff}}{\sqrt{\omega}} - \frac{D^{1/6}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot \sqrt{K \cdot k_{\alpha,\beta \rightarrow \gamma}}} \cdot j_{lim} \qquad \text{mit } K = \frac{k_{\alpha,\beta \rightarrow \gamma}}{k_{\gamma \rightarrow \alpha,\beta}} \tag{3-27}$$

Die Dicke der Reaktionsgrenzschicht δ_R ist analog zu Gleichung (3-23) zu bestimmen:

$$\delta_R \approx \sqrt{\frac{D}{k_{\gamma \rightarrow \alpha,\beta}}} \tag{3-28}$$

Schwerwiegender ist nach Ansicht des Autors dieser Arbeit der Unterschied in der Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion zu der Bildungsgeschwindigkeit der γ-D-Glucose.

Für den Fall einer sehr schnellen Dissoziation kann man davon ausgehen, dass im Grenzstrombereich – infolge einer ausreichend hohen Durchtrittsüberspannung η_D bewirkte momentane Abreaktion der elektrochemisch aktiven Spezies – auch die Oberflächenkonzentration der Ausgangssubstanz zu null wird. In Gleichung (3-18) bzw. den Ordinatenabschnitten der Gleichungen (3-21) sowie (3-27) wäre dann die eingewogene Konzentration einzusetzen. Für den Fall einer stark gehemmten Reaktion (kleines $k_{\alpha,\,\beta \rightarrow \gamma}$) wird die Konzentration der Ausgangssubstanz an der Elektrodenoberfläche auch für den Fall schneller Abreaktion der aktiven Spezies nicht zu null werden können. Außerdem kann die Dicke der Reaktionsschicht in den Bereich der Dicke der Diffusionsschicht kommen. Dies geht aus Gleichung (3-28) unmittelbar hervor, falls die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion der γ-D-Glucose ($k_{\gamma \rightarrow \alpha,\,\beta}$) ausreichend klein wird.[13] Dann wäre in Gleichung (3-27) bzw. in den Ordinatenabschnitt der Gleichung (3-21) die Gleichgewichtskonzentration des Umlagerungsproduktes, hier c_γ^0, einzusetzen.

[13] Betrachtet man die Geschwindigkeitskonstante $k_{\gamma \rightarrow \alpha,\,\beta} = 1{,}06 \cdot 10^2$ s^{-1}, so ergibt sich für δ_R nach Gleichung (3-28) ein Wert von $2{,}51 \cdot 10^{-4}$ cm. Die Dicke von δ_N würde nach Gleichung (3-16) schon bei 3000 U/min der rotierenden Scheibe einen Wert von $7{,}95 \cdot 10^{-4}$ cm einnehmen. Dementsprechend ist bei noch kleineren Geschwindigkeitskonstanten und entsprechenden Umdrehungszahlen $\delta_R \approx \delta_N$.

Aus dem Betrag des Ordinatenabschnittes einer Auftragung von $j_{lim} / \sqrt{\omega}$ gegen j_{lim} würde dann nach Gleichung (3-29) die Konzentration $c_\gamma^{\,0}$ folgen.

$$\frac{j_{lim,diff}}{\sqrt{\omega}} = 0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_\gamma^{\,0} \tag{3-29}$$

Mit der bekannten eingewogenen Konzentration $c_{\alpha,\beta}^{\,0}$ folgt dann unmittelbar mit Gleichung (3-30) die Gleichgewichtskonstante K.

$$K = \frac{c_\gamma^{\,0}}{c_{\alpha,\beta}^{\,0}} = \frac{k_{\alpha,\beta\rightarrow\gamma}}{k_{\gamma\rightarrow\alpha,\beta}} \tag{3-30}$$

Mit der Gleichgewichtskonstanten K ist aus der Steigung der Gleichung (3-27) die Geschwindigkeitskonstante $k_{\alpha,\beta \rightarrow \gamma}$ berechenbar.
Allerdings ist hierbei zu beachten, dass ganz offenbar im Steigungsterm der Gleichung (3-27) – wenn man diese mit Gleichung (3-21) vergleicht – die Diffusionsgrenzstromdichte $j_{lim,\ diff}$ enthalten ist. Man erkennt dies genauer, wenn man die Gleichungen ineinander umformt (hierbei soll zur Vereinfachung nur die Steigung betrachtet werden).

$$\begin{aligned}
&-\frac{D^{1/6}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot \sqrt{K \cdot k_{\alpha,\beta\rightarrow\gamma}}} = -\frac{D^{1/6}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot \sqrt{K^2 \cdot k_{\gamma\rightarrow\alpha,\beta}}} = \\
&-\frac{D^{1/6}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot K \cdot \sqrt{k_{\gamma\rightarrow\alpha,\beta}}} = -\frac{D^{1/6} \cdot c_{\alpha,\beta}^{\,0}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot c_\gamma^{\,0} \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{\frac{k_{\gamma\rightarrow\alpha,\beta}}{D}}} = \\
&-\frac{D^{1/6} \cdot c_{\alpha,\beta}^{\,0}}{1{,}61 \cdot \nu^{1/6} \cdot c_\gamma^{\,0} \cdot \sqrt{D} \cdot \frac{1}{\delta_R}} = -\frac{0{,}62 \cdot D^{-1/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_{\alpha,\beta}^{\,0}}{\frac{c_\gamma^{\,0}}{\delta_R}} = \\
&-\frac{0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_{\alpha,\beta}^{\,0} \cdot \sqrt{\omega}}{n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_\gamma^{\,0}}{\delta_R} \cdot \sqrt{\omega}} = -\frac{j_{lim,\,diff}}{j_{lim,\,reak} \cdot \sqrt{\omega}}
\end{aligned} \tag{3-31}$$

Der zuvor geführten Argumentation folgend, müsste auch jetzt $c_{\alpha,\beta}^{\,0}$ durch $c_\gamma^{\,0}$ ersetzt werden. Dies liefert mit folgenden Zwischenschritten für die Steigung

$$-\frac{0{,}62\cdot n\cdot F\cdot D^{2/3}\cdot \nu^{-1/6}\cdot c_\gamma{}^0\cdot\sqrt{\omega}}{n\cdot F\cdot D\cdot\frac{c_\gamma{}^0}{\delta_R}\cdot\sqrt{\omega}}=-\frac{0{,}62\cdot D^{-1/3}\cdot\nu^{-1/6}}{\frac{1}{\delta_R}}=-\frac{D^{-1/3}\cdot\delta_R}{1{,}61\cdot\nu^{1/6}}=$$

$$-\frac{D^{-1/3}\cdot\sqrt{\frac{D}{k_{\gamma\to\alpha,\beta}}}}{1{,}61\cdot\nu^{1/6}}=-\frac{D^{1/6}}{1{,}61\cdot\nu^{1/6}\cdot\sqrt{k_{\gamma\to\alpha,\beta}}}=-\frac{D^{1/6}\cdot\sqrt{K}}{1{,}61\cdot\nu^{1/6}\cdot\sqrt{k_{\alpha,\beta\to\gamma}}}= \tag{3-32}$$

$$-\frac{K\cdot D^{1/6}}{1{,}61\cdot\nu^{1/6}\cdot\sqrt{K\cdot k_{\alpha,\beta\to\gamma}}}$$

die Endgleichung (3-33).

$$\frac{j_{lim}}{\sqrt{\omega}}=\frac{j_{lim,\,diff}}{\sqrt{\omega}}-\frac{K\cdot D^{1/6}}{1{,}61\cdot\nu^{1/6}\cdot\sqrt{K\cdot k_{\alpha,\beta\to\gamma}}}\cdot j_{lim} \tag{3-33}$$

Gleichung (3-33) ist somit alternativ zu Gleichung (3-27) für eine Auswertung in Betracht zu ziehen.

3.2.3.3 Der benutzte Versuchsaufbau

Zum Versuchsaufbau gehörte die rotierende Scheibenelektrode der Firma A. Jaissle Elektronik-Labor, Waiblingen (Modell SRE 74). Der ursprüngliche vorhandene Quecksilberkontakt zur Arbeitselektrode wurde gegen Silberschleifkontakte ausgetauscht. Als Arbeitselektrode diente eine amalgamierte Zinkkathode mit einer Kreisfläche von 1 cm^2 (Zink ließ sich gut mit dem Stahl der Drehachse verbinden). Sie wurde nach Subramanian und Udupa /58/ elektrochemisch amalgamiert. Die Gegenelektrode bestand aus Platin ebenfalls mit einer Fläche von 1 cm^2. Als Bezugselektrode wurde eine gesättigte Kalomel-Elektrode mit einem Potential von +247 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode eingesetzt. Die Potentialsteuerung an der Arbeitselektrode übernahm eine potentiostatische Schaltung. Der Abstand zwischen Haber-Luggin-Kapillare und Arbeitselektrode von nur wenigen mm und kleine fließende Ströme machten eine IR-Korrektur (s. S. 42) unnötig. Über die Drehzahlregeleinheit konnten Scheibendrehzahlen von 0 bis 7000 Umdrehungen pro Minute realisiert werden. Störender Sauerstoff in der Lösung wurde durch Spülen mit Argon aus der Lösung verdrängt.

Abbildung 3-9 zeigt die benutzte rotierende Scheibenelektrode mit Messzelle.

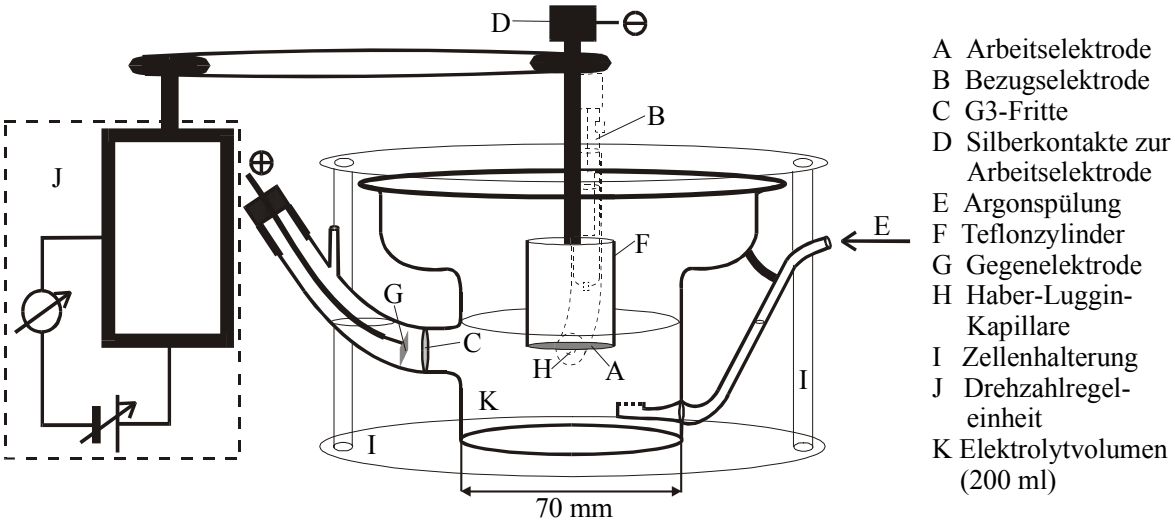


Abb. 3-9 Scheibenelektrode mit Messzelle und Dreielektrodenanordnung sowie Regeleinheit zur Steuerung der Scheibendrehzahl (vgl. Text)

3.2.3.4 Durchgeführte Experimente

In Anlehnung an die Experimente von Los und Wiesner /84/, die bei der polarografischen Reduktion der Glucose komplette Reaktionskontrolle feststellen konnten, wurde an der rotierenden Scheibenelektrode folgendes System untersucht: Wie dort bestand der Katholyt aus 0,655 mol·l^{-1} Glucose, 0,01 mol·l^{-1} Lithiumhydroxid und 0,0916 mol·l^{-1} Lithium-chlorid. Zur Pufferung des pH-Wertes wurde dem Katholyten 0,0183 mol·l^{-1} NaH_2PO_4 und 0,0458 Na_2HPO_4 zugesetzt. Eine Pufferung war erforderlich, da die Konzentration der γ-D-Glucose eine Funktion des pH-Wertes ist (s. Abb. 2-13). Der gemessene pH-Wert betrug 7,43. Er wurde mit einer zuvor kalibrierten pH-Glaselektrode und dem Cassy Lab der Firma Leybold gemessen.

Als Anolyt wurde 0,5-molare Lithiumchloridlösung benutzt. Die Katholyttemperatur betrug 25 °C. Los und Wiesner geben für ihr System eine Konzentration an γ-D-Glucose von 0,003 % an. Cantor und Peniston /56/ geben dagegen für ein vergleichbares System eine Konzentration an γ-D-Glucose von 0,072 % an.

Abbildung 3-10 zeigt die für dieses System mit der rotierenden Scheibe (Versuchsaufbau s. Abschn. 3.2.3.3) aufgenommenen Stromdichte-Potentialkurven in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω. Die Kurven wurden potentiodynamisch aufgenommen. Es handelt sich jedoch um stationäre Werte, d.h. bei Festhalten des Potentialvorschubs änderten sich die gemessen Stromdichten nicht. Auf eine IR-Korrektur wurde aufgrund der auftretenden kleinen Stromdichten verzichtet.

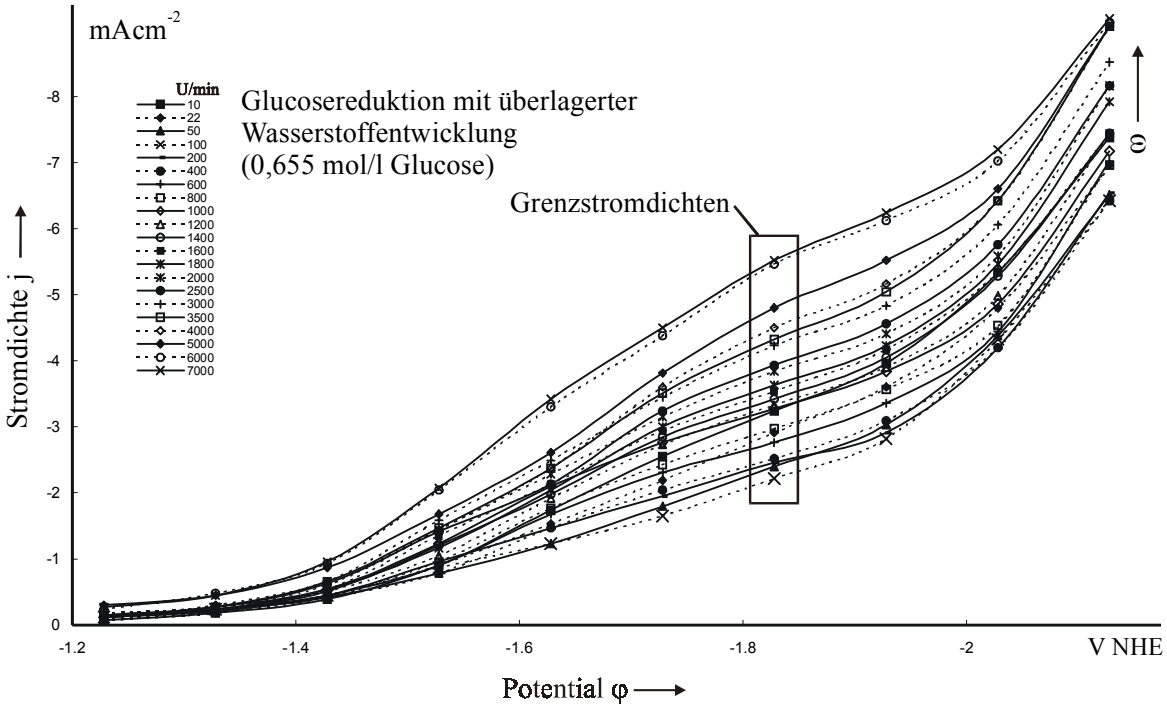


Abb. 3-10 Stromdichte-Potentialkurven mit Glucose bei verschiedenen Drehzahlen der Scheibenelektrode, Potentialanstiegsgeschwindigkeit -10 $mV \cdot s^{-1}$, 25 °C, keine IR-Korrektur

Grenzstromdichten sind vom Prinzip her am waagerechten Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven nach ihrem exponentiellen Anstieg zu erkennen. Bei der Glucosereduktion kann es aufgrund der Überlagerung mit der Wasserstoffentwicklung zu keinem ausgeprägten waagerechten Verlauf kommen. Dementsprechend lassen sich Grenzstromdichten für die Glucosereduktion nur unpräzise angeben. In Abbildung 3-10 sind die im weiteren ausgewerteten Grenzstromdichten gekennzeichnet. Ihre Auswahl orientierte sich an folgenden Aspekten: Die Stromdichte-Potentialkurven sollten einem möglichst waagerechten Verlauf zustreben, ohne dass in einer Nebenreaktion merklich Wasserstoff entsteht. Um die Nebenreaktion zu erfassen, wurden separat Stromdichte-Potentialkurven

bei den entsprechenden Drehzahlen aufgenommen. In Abbildung 3-11 sind die Stromdichte-Potentialkurven für die reine Wasserstoffbildung dargestellt.

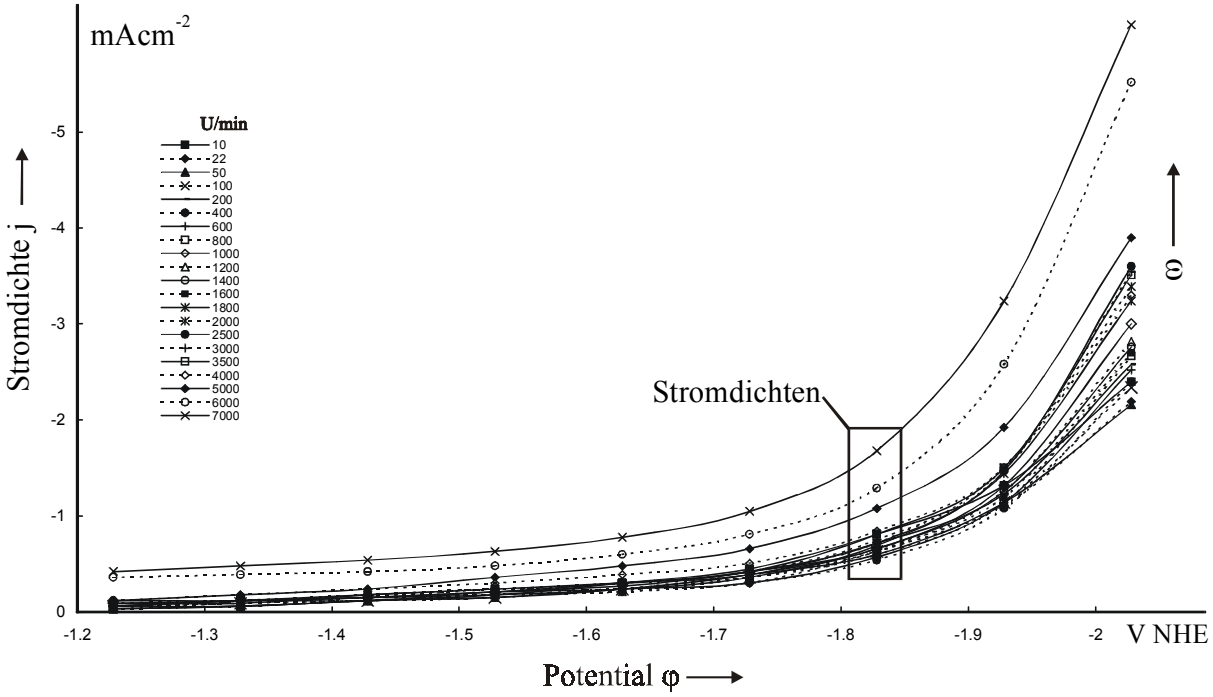


Abb. 3-11 Stromdichte-Potentialkurven für die Wasserstoffentwicklung (ohne Glucose) bei verschiedenen Drehzahlen der Scheibenelektrode, Potentialanstiegsgeschwindigkeit -10 $mV \cdot s^{-1}$, 25 °C, keine IR-Korrektur

Die in Abbildung 3-10 gekennzeichneten Grenzstromdichten wurden um die in Abbildung 3-11 gekennzeichneten Stromdichten durch Subtraktion korrigiert. Durch Auftragung der so aus Abbildung 3-10 und 3-11 gewonnenen korrigierten Grenzstromdichten j_{lim} gegen $\sqrt{\omega}$ [14] gelangt man zu Abbildung 3-12.

[14] $\sqrt{\omega}$ berechnet sich aus $\sqrt{2\pi \cdot \frac{U/min}{60}}$.

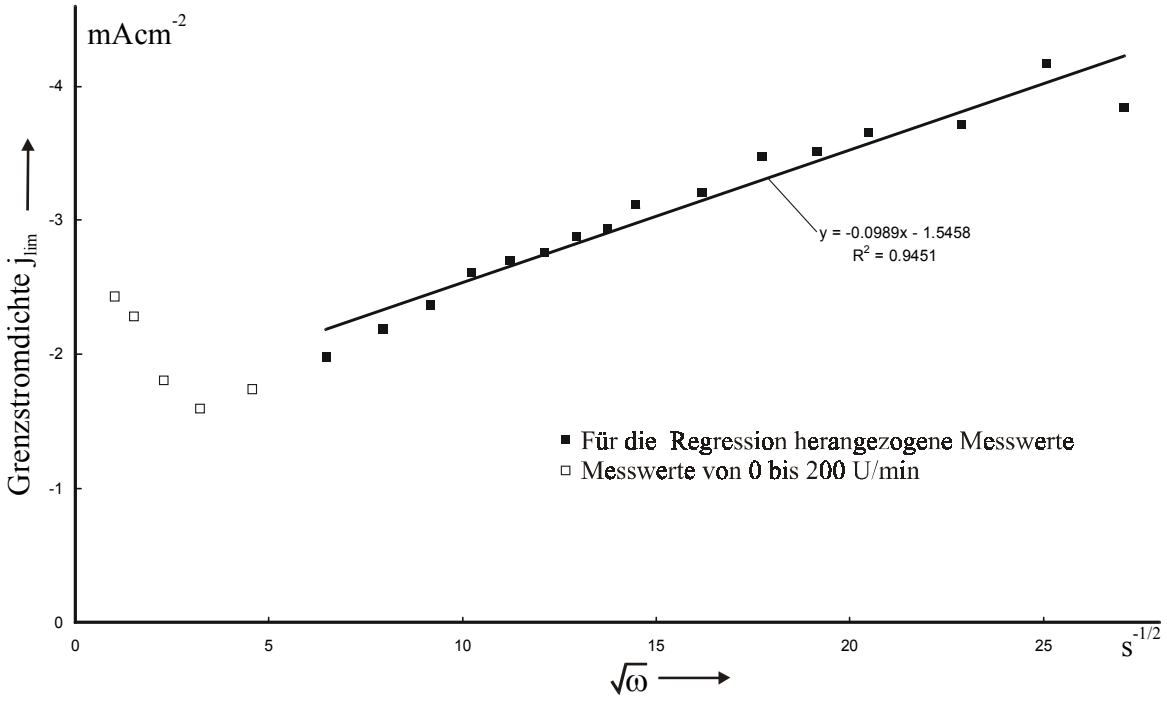


Abb. 3-12 Auftragung der aus Abbildung 3-10 und 3-11 gewonnenen korrigierten Grenzstromdichten gegen $\sqrt{\omega}$

Bei reinen diffusionsgehemmten Reaktionen sollte man bei Extrapolation Ursprungsgeraden nach Gleichung (3-18) erhalten (vgl. Abschn. 3.2.3.1). Dies ist hier nicht der Fall. Als möglicher Grund hierfür wird eine starke Hemmung der Gleichgewichtseinstellung der Mutarotation (vgl. S. 27) angesehen. Dies deutet daraufhin, dass die in Abbildung 3-12 ab etwa $\sqrt{\omega}$ gleich zehn (950 U·min^{-1}) enthaltenen Messpunkte sich bereits im reaktionsbeeinflussten Bereich (vgl. Abb. 3-8) befinden. Dementsprechend weichen für Drehzahlen zwischen 100 und 800 U·min^{-1} die Messpunkte von der Regressionsgeraden zu kleineren Grenzstromdichten hin ab.

Zunächst einmal ist nicht zu erwarten, dass für $\sqrt{\omega}$ gleich null eine Grenzstromdichte von null gemessen wird, da die Diffusionsschichtdicke durch natürliche Konvektion sich auf einen endlichen Wert einstellt und nicht wie von Gleichung (3-16) gefordert dann eine unendliche Dicke besitzt. Im vorliegenden Fall steigen die Grenzstromdichten mit weiter abnehmendem $\sqrt{\omega}$ dagegen sogar an. Dies kann erklärt werden, wenn man annimmt, dass ohne ausreichende Konvektion das Puffersystem nicht mehr in der Lage ist, die bei der Reduktion der Glucose entstehenden Hydroxidionen (s. Abschn. 2.2.1.3) an der Kathodenoberfläche abzufangen. Somit steigt der pH-Wert an der Kathodenoberfläche an,

was einen Anstieg der Konzentration der γ-D-Glucose und damit der Stromdichte zur Folge haben muss.

3.2.3.5 Auswertungen

Die erhaltenen Daten wurden zuerst nach Gleichung (3-27) unter Benutzung von Gleichung (3-18) durch Einsetzen von $c_{\alpha,\beta}^{0}$ für c^{0} ausgewertet und in einem zweiten Schritt nach Gleichung (3-33) und Gleichung (3-18) unter Einsetzen von c_{γ}^{0} für c^{0}.
Abbildung 3-13 zeigt hierzu die erforderliche Auftragung von $j_{lim} / \sqrt{\omega}$ gegen j_{lim} (Daten der Abb. 3-12).

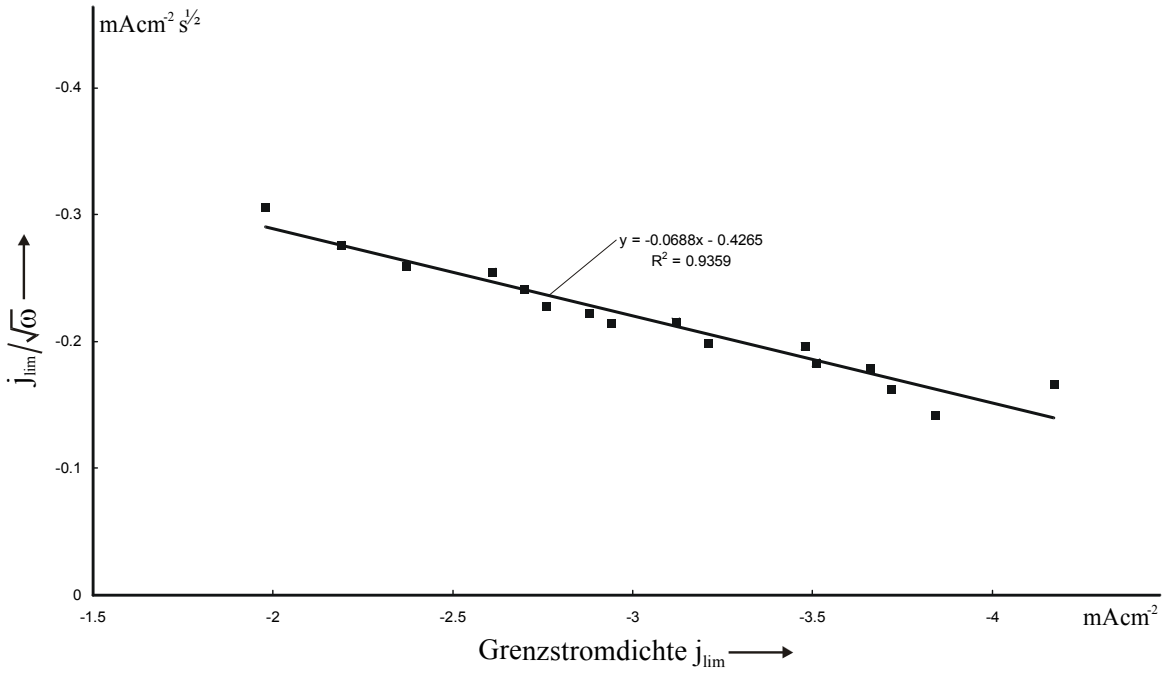


Abb. 3-13 Auftragung von $j_{lim} / \sqrt{\omega}$ gegen j_{lim}

Die Gerade in Abbildung 3-13 verläuft nicht waagerecht. Die negative Steigung weist auf Reaktionsbeeinflussung hin (endliches $k_{\alpha,\beta\rightarrow\gamma}$). Der durch lineare Regression ermittelte Betrag des Ordinatenabschnittes beträgt $0{,}4265 \cdot 10^{-3}$ $A \cdot cm^{-2} \cdot s^{1/2}$. Für die Steigung lässt sich ein Wert von -0,0688 $s^{1/2}$ angeben.
Aus dem oben angegebenen Ordinatenabschnitt lässt sich mit Gleichung (3-27) sowie einem Diffusionskoeffizienten D von $6{,}7 \cdot 10^{-6}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ die Ausgangskonzentration $c_{\alpha,\beta}^{0}$

bestimmen. Aus dem Wert für die Steigung ist nach Gleichung (3-27) nur das Produkt aus $K \cdot k_{\alpha,\beta \rightarrow \gamma}$ bestimmbar.

Dagegen kann mit Gleichung (3-29) aus dem Ordinatenabschnitt c_{γ}^{0} bestimmt werden. Aus c_{γ}^{0} folgt bei bekannter Ausgangskonzentration $c_{\alpha,\beta}^{0}$ die Gleichgewichtskonstante K. Die Steigung der Gleichung (3-33) liefert dann $k_{\alpha,\, \beta \rightarrow \gamma}$. Im Anschluss daran ist auch $k_{\gamma \rightarrow \alpha,\, \beta}$ erhältlich. Aus $k_{\gamma \rightarrow \alpha,\, \beta}$ und c_{γ}^{0} kann schließlich mittels der Gleichungen (3-10) und (3-28) $j_{lim,\, reak}$ berechnet werden.

Die resultierenden Daten sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst dargestellt. Zum Vergleich sind Literaturdaten mit angegeben.

Tab. 3-4 Konzentrationen und kinetische Daten im Vergleich zur Literatur

Methode		**Rotierende Scheibenelektrode (Zn(Hg))**		**Polarografie (Hg)**	
Puffersysteme s. auch S. 65		Auswertung nach Gleichungen (3-18) und (3-27)	Auswertung nach Gleichungen (3-29) und (3-33)	Literatur /56/	 /84/
Ausgangs-konzentrationen	$c_{\alpha,\beta}^{0}$ [mol·l^{-1}]	0,655	0,655	0,50	0,655
Berechnete Konzentrationen	$c_{\alpha,\beta}^{0}$ [mol·l^{-1}] c_{γ}^{0} [mol·l^{-1}]	$4{,}66 \cdot 10^{-3}$ ---	--- $4{,}66 \cdot 10^{-3}$ (0,71 %)	--- $3{,}60 \cdot 10^{-4}$ (0,072 %)	--- $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ (0,003 %)
Geschwindig-keitskonstanten	$k_{\alpha,\, \beta \rightarrow \gamma}$ [s^{-1}] $k_{\gamma \rightarrow \alpha,\, \beta}$ [s^{-1}]	--- ---	$5{,}06 \cdot 10^{-2}$ 7,13	--- ---	$3{,}17 \cdot 10^{-3}$ $1{,}06 \cdot 10^{2}$
Gleichgewichts-konstanten	K	---	$7{,}10 \cdot 10^{-3}$	$7{,}20 \cdot 10^{-4}$	$3{,}10 \cdot 10^{-5}$
	$K \cdot k_{\alpha,\, \beta \rightarrow \gamma}$ [s^{-1}]	7,13	$3{,}59 \cdot 10^{-4}$	---	$9{,}83 \cdot 10^{-8}$
Berechnete Reaktionsgrenz-stromdichten	$j_{lim,\, reak}$ [mA·cm^{-2}]	---	-6,22	---	-0,10

--- nicht ermittelt, bzw. nicht ermittelbar

Betrachtet man die Tabelle 3-4 fällt sofort auf, dass der für $c_{\alpha,\beta}^{0}$ aus Gleichung (3-18) berechnete Wert um zwei Dekaden von der eingewogenen Konzentration abweicht. Ganz offenbar ist diese Art der Auswertung hier nicht zulässig.

Die alternative Auswertung nach Gleichung (3-33) liefert für die Konzentration c_{γ}^{0} sowie Gleichgewichtskonstante K Daten, die mit denen aus der Literatur /56/ innerhalb etwa einer Dekade übereinstimmen. Dies gilt ebenso für die Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu den Daten aus der Literatur /84/. Die aus dieser Literatur entnommenen Daten für c_{γ}^{0} und K weichen um zwei Dekaden von den experimentellen Daten der Tabelle 3-4 ab.

Die Auftragung der Messpunkte nach Gleichung (3-22) liefert Abbildung 3-14.

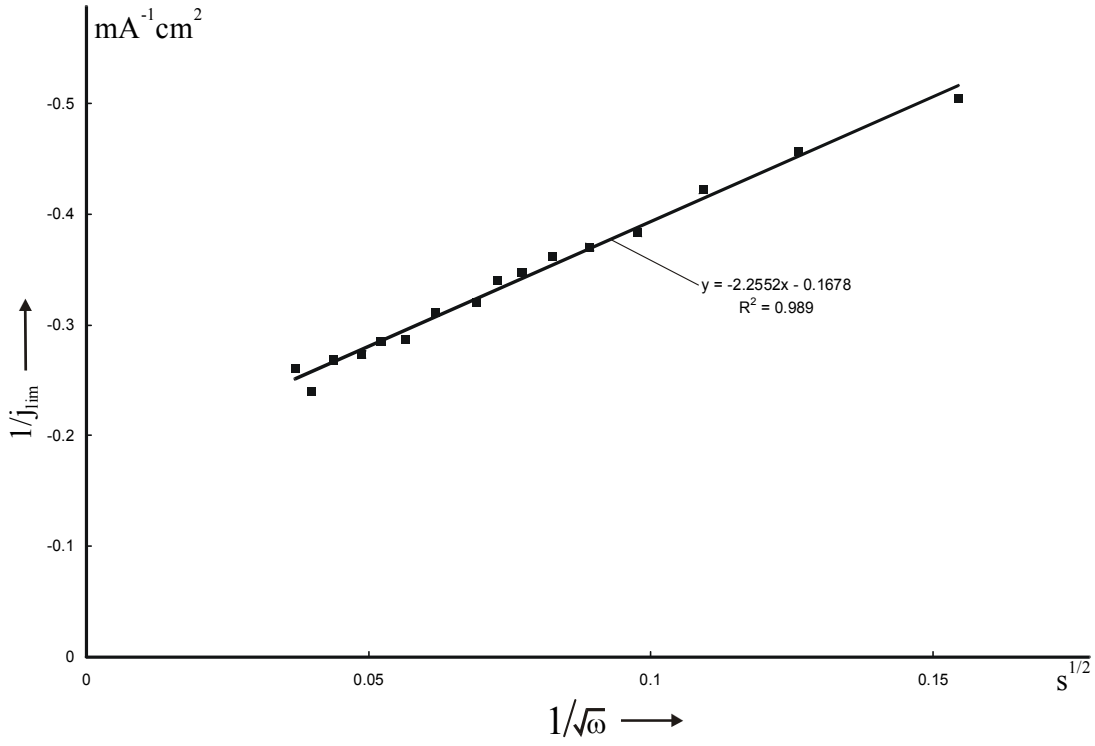


Abb. 3-14 Auftragung von $1/j_{lim}$ gegen $1/\sqrt{\omega}$ zur Bestimmung der Reaktionsgrenzstromdichte $j_{lim,\,reak}$

Aus der Geraden wird durch Extrapolation auf $1/\sqrt{\omega}$ gegen null und anschließender Kehrwertbildung des Ordinatenabschnittes eine Reaktionsgrenzstromdichte $j_{lim,\,reak}$ von -5,96 $mA \cdot cm^{-2}$ erhalten. Dieser experimentelle Wert entspricht somit dem berechneten

Wert der Reaktionsgrenzstromdichte der Tabelle 3-4 ($j_{lim,\ reak}$ = -6,22 mA·cm^{-2}). Des Weiteren ist die erhaltene Reaktionsgrenzstromdichte praktisch identisch mit der im Experiment bei der höchstverwendeten Drehzahl auftretenden Grenzstromdichte j_{lim}. Hieraus ist zu schließen, dass die elektrochemische Reaktion im vorliegenden Fall bei ausreichend hohen Überspannungen voll reaktionskontrolliert ist.

An dieser Stelle ist noch anzumerken, dass eine Auswertung der erhaltenen Daten nach Gleichung (3-17) aus folgendem Grund keine sinnvollen Ergebnisse liefert: Infolge der starken Reaktionshemmung war der durch Durchtritt und Diffusion gemeinsam beherrschte Bereich nur klein, die dort gemessen Stromdichten waren klein und schwankend. Eine Auftragung entsprechend Gleichung (3-17) liefert dementsprechend nicht auswertbare Verläufe.

3.2.4 Messungen mit der Impedanzmethode

3.2.4.1 Das Prinzip der Impedanzmethode

In einem elektrischen Wechselstromkreis kann zwischen Strom und Spannung eine Phasenverschiebung θ bestehen. Diese Phasenverschiebung ist genauso wie die resultierende Impedanz Z frequenzabhängig. Die Impedanz als ein komplexer Widerstand setzt sich dabei aus einem Realteil Re und Imaginärteil Im zusammen.

$$Z = Re + i\,Im \qquad \text{mit } i = \sqrt{-1} \qquad (3\text{-}34)$$

Die Phasenverschiebung θ ergibt sich aus:

$$\tan\theta = \frac{Im}{Re} \qquad (3\text{-}35)$$

Für den Fall, dass der Realteil gegen null geht, nähert sich die Phasenverschiebung einem Winkel von -90°[15] an. Das Fehlen des Imaginärteils bedeutet θ ist gleich null, d.h. Gleichstromverhalten.
Im Zusammenhang mit Impedanzmessungen werden Real- und Imaginärteil häufig mit Z' und Z'' bezeichnet, d.h. Z = Z' + i Z''. Diese Abkürzungen sollen hier weiter benutzt werden.

Das Prinzip der Impedanzmethode besteht nun darin, für einen bestimmten Frequenzbereich den Impedanzverlauf der Zelle bzw. nur der Arbeitselektrode im Elektrolyten aufzunehmen. Anhand diverser Darstellungs- und Rechenverfahren gelangt man schließlich von den frequenzabhängigen experimentellen Wertepaaren (Realteil und Imaginärteil) zu elektrochemischen Größen bzw. kinetischen Parametern.

Die Beschreibung der elektrochemischen Prozesse erfolgt durch Verknüpfung einzelner Impedanzelemente zu einem Ersatzschaltbild. Dieses Ersatzschaltbild sollte im Einklang

[15] Nach DIN 40110 ist der Strom I die Bezugsgröße /85/. Dementsprechend müsste an dieser Stelle eine Phasenverschiebung von 90° vorherrschen, da hier der Strom der Spannung voreilt. In dieser Arbeit ist allerdings die Spannung bzw. das Potential als Bezugsgröße gewählt worden.

mit der elektrochemischen Realität der Elektrode stehen. In Abbildung 3-15 ist dies exemplarisch dargestellt.

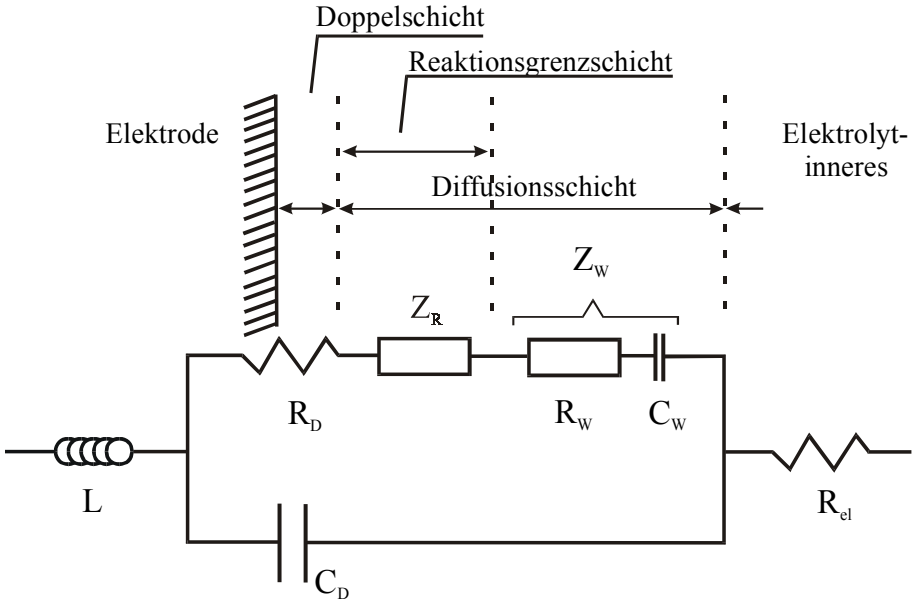


Abb. 3-15 Wechselstrom-Ersatzschaltbild einer Halbzelle, vgl. Text. Darstellung mit üblichen Schaltsymbolen

Der Elektrolytwiderstand R_{el} wurde schon erwähnt (ohmscher Widerstand). R_D ist der mit dem Phasenübergang des Ladungsträgers verbundene sogenannte Durchtrittswiderstand. Er zeigt ebenfalls ohmsches Verhalten. Parallel zu R_D findet sich die Doppelschichtkapazität C_D (Impedanz). Die Warburg-Impedanz Z_W beschreibt das Wechselstromverhalten der Diffusionsschicht und wird als Serienschaltung eines Widerstandes R_W und einer Kapazität C_W dargestellt. Meißner kommt bei der Herleitung der Warburg-Impedanz mit unendlicher Diffusionsschichtdicke zu folgender Gleichung /86/:

$$Z_W = \frac{RT}{n^2F^2Ac^S\sqrt{2D\omega}} \cdot (1-i) \qquad \text{mit } W = \frac{RT}{n^2F^2Ac^S\sqrt{D}} \qquad (3\text{-}36)\ ^{16}$$

A ist die Größe der Elektrodenoberfläche (in cm^2) und c^S die Oberflächenkonzentration (in $mol \cdot cm^{-3}$) der diffundierenden Spezies. W stellt den sogenannten Warburg-Parameter dar. R, T, n, F und D haben die üblichen Bedeutungen.

[16] $\frac{1-i}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{i}}$; durch Quadrieren beider Gleichungsseiten zu verifizieren.

Des Weiteren beschreibt in Abbildung 3-15 Z_R die Reaktionsimpedanz, die beispielsweise aus einer vorgelagerten homogenen Reaktion resultieren kann. L stellt die Leitungsinduktivität dar. Für den Fall weiterer Impedanzen (Adsorptionsimpedanz, Desorptionsimpedanz) müssen andere Ersatzschaltbilder gefunden werden /71/.

3.2.4.2 Auswerteverfahren

Die Impedanzmessungen liefern in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω Rohdaten in Form von (Z'; Z'')- Wertepaaren. Die Aufbereitung dieser Daten erfolgt mit Hilfe eines Computerprogramms. Das Programm erhält neben den Rohdaten ein Ersatzschaltbild als Input. Dieses enthält die vom Experimentator für den untersuchten Prozess ausgewählten Impedanzelemente in einer typischen Anordnung (Serien- bzw. Parallelschaltung).
Für den Durchtritts- sowie Elektrolytwiderstand können die in Abbildung 3-15 herangezogenen ohmschen Elemente benutzt werden. Die Impedanz der Doppelschicht-kapazität und die der Warburg-Impedanz werden dagegen durch sogenannte Constant Phase Elements (CPE's) beschrieben /87/. Für die homogene Reaktionsimpedanz wird eine Parallelschaltung aus ohmschen Widerstand R und Warburg-Impedanz (letztere wieder durch ein CPE ersetzt) benutzt /88/.

Das Constant Phase Element wurde eingeführt, um Systeme, welche sich nicht ideal verhalten, in einfacher Weise beschreiben zu können. Ein Beispiel sind irreversible Elektrodenreaktionen, welche an nicht ideal glatten Oberflächen ablaufen. Hier liegt für die Doppelschichtkapazität keine Phasenverschiebung von -90° vor, sondern eine, die in Abhängigkeit von ω zu kleineren absoluten Winkeln abweicht /89/. Dies wird durch die Definition des Constant Phase Elements nach Gleichung (3-37) berücksichtigt /87/.

$$Z_{CPE} = \frac{P}{(i\,\omega)^m} \tag{3-37}$$

P stellt in dieser Gleichung einen systemspezifischen Parameter dar, m einen Korrelationsfaktor. Setzt man m auf einen konstanten Wert fest, im obigem Fall z.B. gleich 0,9 , so besteht eine in Bezug auf ω konstante Phasenverschiebung. Gleichung (3-37) geht

mit P = 1/C und m = 1 in die bekannte Gleichung für die Impedanz Z_C eines Kondensators über.

$$Z_C = \frac{1}{i\,\omega C} \tag{3-38}$$

Die Definition in Gleichung (3-37) erfasst jedoch auch andere Impedanzelemente als nur Kapazitäten. Beispielsweise ist mit m = 0,5 und P = W die Impedanz Z_{CPE} gleich der Warburg-Impedanz Z_W (vgl. Gl. (3-36)). Für m = -1 und P = L liegt eine Induktivität[17] vor.

Wird die Warburg-Impedanz durch ein CPE ausgedrückt, so ist von einem voreingestellten Wert für m von 0,5 auszugehen /89, 90/. Gleiches gilt für das Constant Phase Element der homogenen Reaktionsimpedanz. Mit diesen Festlegungen geht das in Abbildung 3-15 dargestellte Ersatzschaltbild in das nachstehende Schaltbild ① der Abbildung 3-16 über.

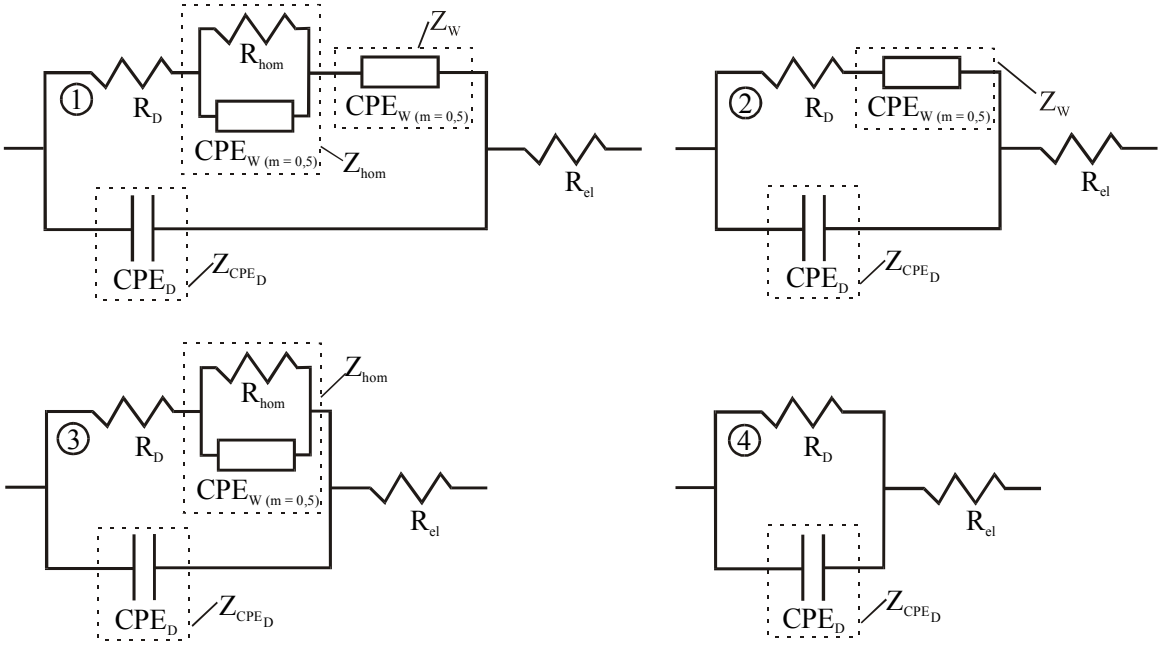


Abb. 3-16 Ersatzschaltbilder, vgl. Text

[17] Bei den hier benutzten Messfrequenzen (≤ 10 kHz) ist der Beitrag der Induktivität zur Gesamtimpedanz zu vernachlässigen.

Für den Fall, dass keine Reaktionshemmung vorhanden ist ($Z_{hom} = 0$), erhält man das Schaltbild ②. Entfällt dagegen die Diffusionsimpedanz, so gilt Schaltbild ③. Schaltbild ④ wird schließlich erhalten, wenn reine Durchtrittskontrolle vorherrscht.

Auf der vorherigen Seite wurden die relativ vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten des Constant Phase Elements vorgestellt. Nach Gleichung (3-37) definieren nur zwei Parameter die Art der Impedanz. Für das Ersatzschaltbild ① in Abbildung 3-16 sind dementsprechend nur neun Parameter nötig. Dies vereinfacht die Datenauswertung, die von dem Programm ZView Version 2.2 der Firma Scribner Associates Inc. übernommen wird. Für die konstruierten Ersatzschaltbilder werden für die einzelnen Parameter (z.B. R_D, R_{el}) Startwerte festgelegt. Aus diesen Startwerten und dem Ersatzschaltbild berechnet das Programm eine Funktion, die mit Hilfe der CNLS (Complex Nonlinear Least Squares) – Methode iterativ in Bezug auf die Abweichungen zu den experimentellen Rohdaten minimiert wird. Nach Durchlauf der Iterationsroutine gelangt man zu einer an die experimentellen Daten gefitteten Kurve, zu den angepassten Parametern und deren absoluten und relativen Fehlern. Die angepassten Parameter vermögen Impedanzverläufe auch über die tiefste gemessene Frequenz hinaus zu berechnen.

3.2.4.3 Grafische Darstellung von Impedanzdaten

Zu den wichtigsten grafischen Darstellungsvarianten der Impedanzdaten gehören die Nyquist-, die Bode-, und die Randles-Auftragung.

Die Nyquist-Auftragung ist auch bekannt als Cole-Cole-Auftragung oder Ortskurve der Elektrodenimpedanz (Darstellung in der komplexen Ebene). Die Abszisse stellt dabei den Realteil Z', die Ordinate den Imaginärteil Z'' der Impedanz dar. Abbildung 3-17 zeigt dies für ein System mit Anteilen an Durchtritt und Diffusion.

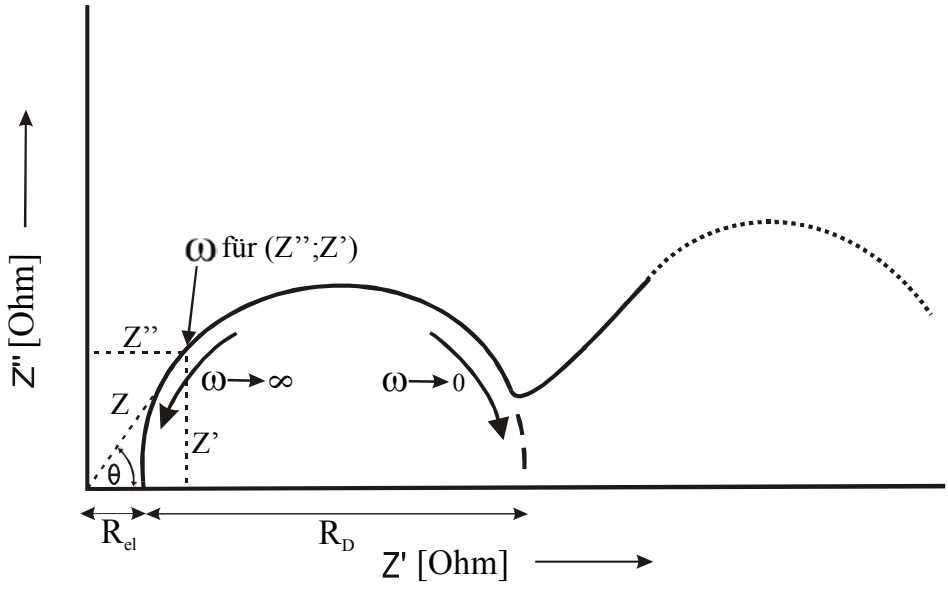


Abb. 3-17 Beispiel für eine Nyquist-Auftragung, R_{el} = Elektrolytwiderstand und R_D = Durchtrittswiderstand (vgl. Text)

Bei einer reinen durchtrittskontrollierten Reaktion entsteht ein Halbkreis mit den Fußpunkten R_{el} und (R_D + R_{el}), d.h. diese ohmschen Widerstände sind in einfacher Weise bestimmbar /8 S. 279/.

Besteht gemischte Durchtritts- und Diffusionskontrolle, so spielen Diffusionsprozesse bei hohen Frequenzen keine Rolle, Konzentrationsschwankungen durch die im Wechseltakt schwankende Überspannung können sich aufgrund der schnellen Zeitachse nicht ausbilden. Für kleine Frequenzen ist dies jedoch der Fall. Es kommt zur Ausbildung einer sogenannten Warburg-Geraden mit einem konstanten Phasenwinkel θ von -45°. Für Frequenzen gegen null (Gleichstrom) muss jedoch die Gerade wieder in Richtung Z'-Achse umbiegen (endlicher Gleichstromwiderstand) und einen Fußpunkt auf der Z'-Achse bilden /8 S. 283/.

Für den Fall von gemischter Durchtritts- und Reaktionskontrolle kann man für den Prozess von einem der Abbildung 3-17 ähnlichem Nyquist-Diagramm ausgehen. Bei hohen Frequenzen spielt die Reaktionsimpedanz keine Rolle (schnelle Zeitachse), dagegen kommt es bei niedrigeren Frequenzen zur Ausbildung einer Transportschicht /88, 91/.

Die Nyquist-Auftragung ist sehr übersichtlich, aber häufig ergänzt man noch die Darstellung durch Frequenzangaben für ausgewählte Impedanz-Wertepaare (Z''; Z')

(s. Abb. 3-17). Sie wird in dieser Arbeit ausschließlich benutzt, da die beiden anderen Auftragungsvarianten keine über sie hinausgehenden Aussagen erlauben.

Alle vorstehenden Überlegungen wurden für um das Ruhepotential einer Elektrode oszillierende Überspannungen kleiner Amplitude (5 bis 10 mV) entwickelt. Man befindet sich dann im linearen Bereich der Strom-Spannungskurve, was die zugehörigen Rechnungen[18] erst ermöglicht.

Misst man unter Stromfluss im Bereich eines exponentiellen Anstiegs der Strom-Spannungskurve, so sind die zugehörigen Rechnungen um so stärker fehlerbelastet, um so größer die Krümmung der Strom-Spannungskurve wird. Bei gehemmten Reaktionen wird daher der Fehler kleiner sein als bei ungehemmten und bei kleinen Durchtrittsüberspannungen kleiner als bei großen.

[18] Gemeint ist die Berechnung beispielsweise von Z_W (s. Gl. (3-36)) oder Z_R u.a.m. /87/. Die Ausführung dieser Rechnungen ist hier entbehrlich.

3.2.4.4 Der Impedanzmessplatz und Versuchsaufbau

Der Impedanzmessplatz besteht aus einem Potentiostaten (Solartron 1286 Electrochemical Interface (ECI)), einem Frequenzganganalysator (Solartron 1255 HF Frequency Response Analyzer (FRA)) sowie einem Computer mit der Software zum Auslesen der Impedanzdaten über die serielle Schnittstelle. Dies ist in Abbildung 3-18 schematisch dargestellt.

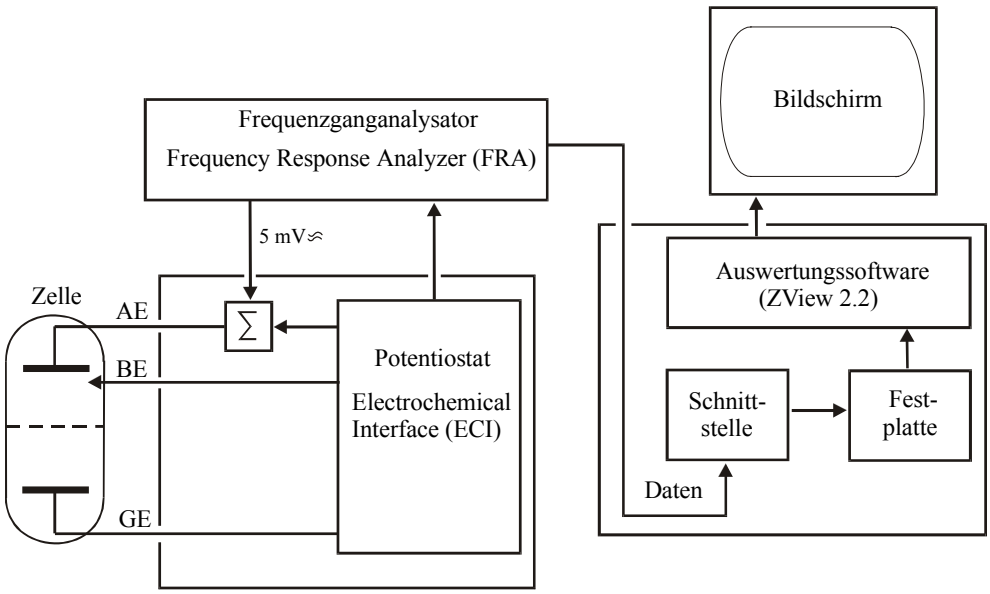


Abb. 3-18 Schematische Darstellung des Impedanzmessplatzes und der Messzelle mit Arbeitselektrode (AE), Bezugselektrode (BE) und Gegenelektrode (GE)

Der Potentiostat kann den durch die Zelle fließenden Strom und das durch ihn an der Kathode herrschende Arbeitspotential gleichzeitig messen. Die Messleitungen zur Zelle sind kurz und abgeschirmt.

Der Frequenzganganalysator besteht aus einem Generatorteil und Analysatorteil. Die Frequenz der Wechselspannung im Generator wird über einen sogenannten Sweep gesteuert. Pro Messung werden 100 verschiedene Frequenzen von zehn kHz fallend auf 100 mHz in logarithmischen Abständen generiert. Die sich in ihrer Frequenz ständig ändernde Wechselspannung und die angelegte Gleichspannung bilden überlagert das Eingangssignal auf die Messzelle. Das resultierende frequenzabhängige Impedanzverhalten wird vom Analysator in Form von Wertepaaren (Realteil, Imaginärteil) gespeichert. Diese

Daten und die dazugehörigen Frequenzen sind über die serielle Schnittstelle des FRA auslesbar und können mit dem Computer ausgewertet werden.

Die für die Impedanzmessungen benutzte Messzelle ist in Abbildung 3-19 dargestellt. Zur Vermeidung von Messfehlern ist eine spezielle Konstruktion der Zelle erforderlich.

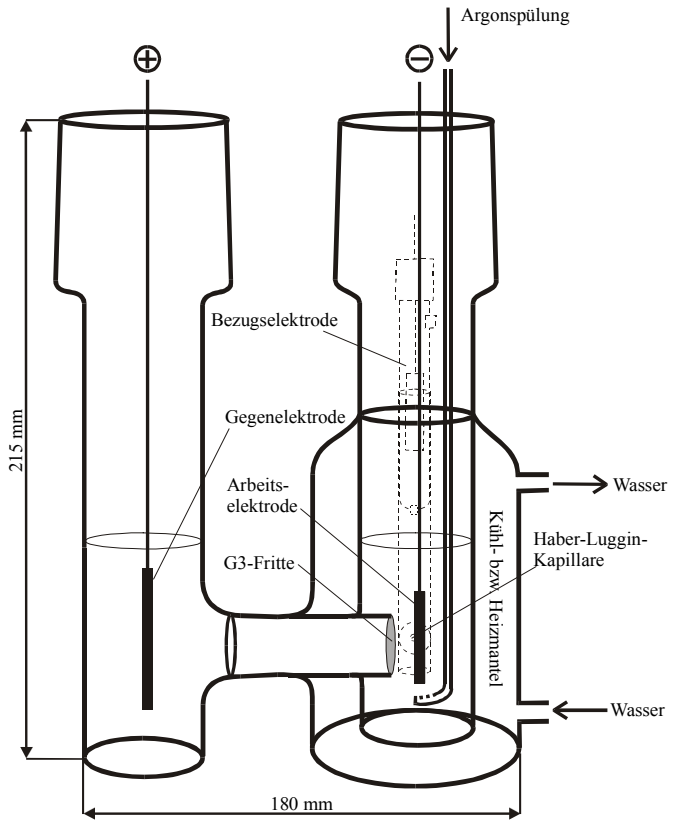


Abb. 3-19 Impedanzmesszelle (vgl. Text)

Die Gegenelektrode wird möglichst groß gewählt (hier Platin mit ca. 8,5 cm^2), um ihre Faradayimpedanz (Widerstandskomplex, der ausschließlich die Reaktion betrifft /92/) möglichst klein zu halten. Um eine symmetrische Stromverteilung auf der Arbeitselektrode zu erreichen, sollte die Gegenelektrode symmetrisch zu der Arbeitselektrode positioniert sein. Die Bezugselektrode sollte seitlich des Strompfades zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode liegen, aber möglichst nahe der Arbeitselektrode, um hohe IR-Abfälle zu vermeiden. Eine detailliertere Betrachtung zu apparativen Fehlerquellen bei der Impedanzmessung geben M. Bonnemay, G. Bronoel, E. Levart und A. A. Pilla /93/.

3.2.4.5 Durchgeführte Experimente

Um Vergleichbarkeit mit den Experimenten mit der rotierenden Scheibe sicherzustellen, wurden gepufferte Lösungszusammensetzungen und Temperaturen (25 °C) wie bei der rotierenden Scheibe benutzt. Die auf Seite 65 genannten Details sollen hier nicht wiederholt werden. Den Lösungen wurde allerdings äquimolar zur Glucose Sorbit zugesetzt. Dies erklärt sich wie folgt: Bei der rotierenden Scheibe wurden Messungen im Grenzstrombereich ausgewertet. Der Zusatz äquimolarer Mengen an Sorbit war nicht erforderlich, da bei negativen Überspannungen die Oxidation von Sorbit zu Glucose keine Rolle spielt. Bei Messungen im Bereich des Ruhepotentials bzw. im anodischen Bereich sollte der Zusatz an Sorbit dagegen wesentlich sein. Die Flächen der amalgamierten Arbeitselektroden betrugen jeweils 1 cm^2. Als Grundmetall diente für die Experimente Cadmium bzw. Blei.

Wie im Falle der rotierenden Scheibe wurden jeweils auch Experimente in leerer Lösung ausgeführt. Bei diesen Messungen wurde die Arbeitselektrode mit Wasserstoff umspült (Wasserstoffelektrode). Pro Messung wurde in 100 Schritten ein Frequenzbereich von 10 kHz bis 100 mHz durchlaufen, woraus eine ebenso große Anzahl an Datenpunkten resultierte. Vor jeder Messung wurde störender Sauerstoff in den Lösungen durch ausreichende Spülung mit Argon (ca. zehn Minuten) entfernt.

Um Anschluss an die Elektrolyseexperimente entsprechend Tabelle 3-1 zu gewinnen, wurden wie oben Impedanzmessungen unter Verwendung einer ungepufferten Lösung vorgenommen. Sie bestand aus 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ Na_2SO_4, 1,8 $mol \cdot l^{-1}$ (325 $g \cdot l^{-1}$) Glucose und 1,8 $mol \cdot l^{-1}$ Sorbit. Ein pH-Wert von zwölf wurde durch Zugabe von Natriumhydroxid (1 $g \cdot l^{-1}$) realisiert. Als Grundmetall diente amalgamiertes Cadmium.

3.2.4.5.1 Abschätzung des Ruhepotentials zur Bestimmung der Austauschstromdichte

Impedanzmessungen werden üblicherweise mit einer um das Ruhepotential φ_0 oszillierenden Wechselspannung von 5 bis 10 mV durchgeführt (s. S. 79). Man befindet sich dann im Bereich des linearen Verlaufs der Strom-Spannungskurve. Für diesen Fall würde der dem Diagramm (Nyquist-Auftragung) entnommene R_D-Wert mit Gleichung (3-6) unmittelbar auf die kinetische Kenngröße j_0 führen.

Im vorliegendem Fall ist das Ruhepotential jedoch nicht hinreichend genau bekannt. Man kann jedoch Gleichung (3-8) verwenden, um das Ruhepotential festzulegen. Hierzu wird R_D in Abhängigkeit vom Potential (also auch unter Stromfluss) in dem für das Ruhepotential vermuteten Bereich bestimmt. Gleichung (3-8) sagt dazu unter Beachtung der zugehörigen Fußnote aus, dass R_D für $\varphi = \varphi_0$ (d.h. $\eta_D = 0$) und $\alpha = 0{,}5$ ein Maximum aufweisen muss. Dies ist in Abbildung 3-20 grafisch dargestellt. Für den Fall $\alpha \neq 0{,}5$ ergeben sich Abweichungen.

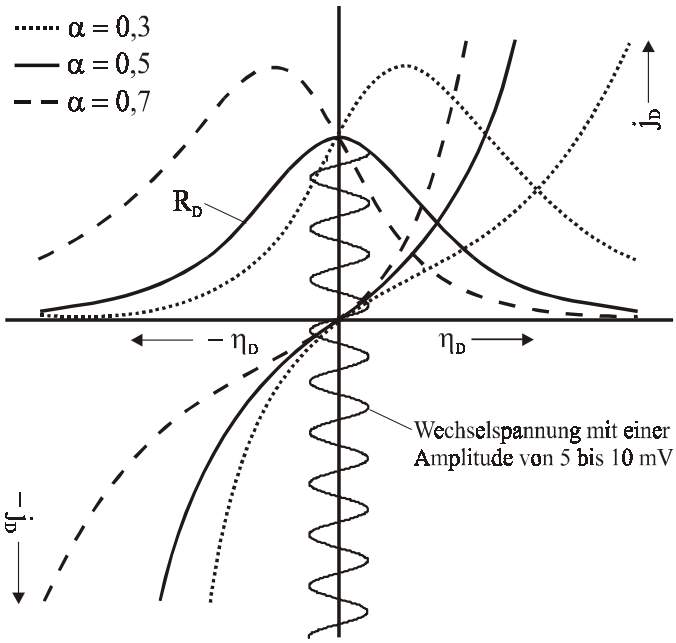


Abb. 3-20 Strom-Spannungskurven sowie zugehörige Verläufe der Durchtrittswiderstände R_D in Abhängigkeit von η_D bei verschiedenen Durchtrittsfaktoren α

Damit sind Ruhepotentiale sowie Durchtrittswiderstände beim Ruhepotential aus Auftragungen von R_D gegen φ bestimmbar oder wenigstens abschätzbar (Methode zur Bestimmung des Ruhepotentials durch Impedanzmessungen).

Im Experiment wurden die oben getroffenen Aussagen bestätigt. Zahlenwerte für nach dieser Methode erhaltenen Ruhepotentiale waren gut reproduzierbar (bei drei Messungen ± 50 mV), mittlere Zahlenwerte werden im Folgeabschnitt mitgeteilt.

Die vorgestellte Methode basiert auf einem aus einer dynamischen Messung vorliegendem Maximum, wohingegen die Bestimmung von Ruhepotentialen nach Abbildung 3-6 einer vom Experimentator nicht kontrollierbaren Einstellung eines stark gehemmten Gleich-

gewichtes entspricht. Aus diesem Grund werden im folgendem nach der Impedanzmethode bestimmte Ruhepotentiale verwendet.

3.2.4.5.2 Erhaltene Austauschstromdichten

Abbildung 3-21 zeigt die Nyquist-Auftragungen (Ortskurven) für den Fall des gepufferten Glucosesystems an amalgamiertem Cadmium in Abhängigkeit vom korrigiertem Potential φ[19]. Die angepassten Daten wurden unter Benutzung des Ersatzschaltbildes ① der Abbildung 3-16 gewonnen. Die ermittelten Daten für die Schaltelemente sowie die für unterschiedliche Potentiale ermittelten Durchtrittswiderstände befinden sich im Anhang 7.5.

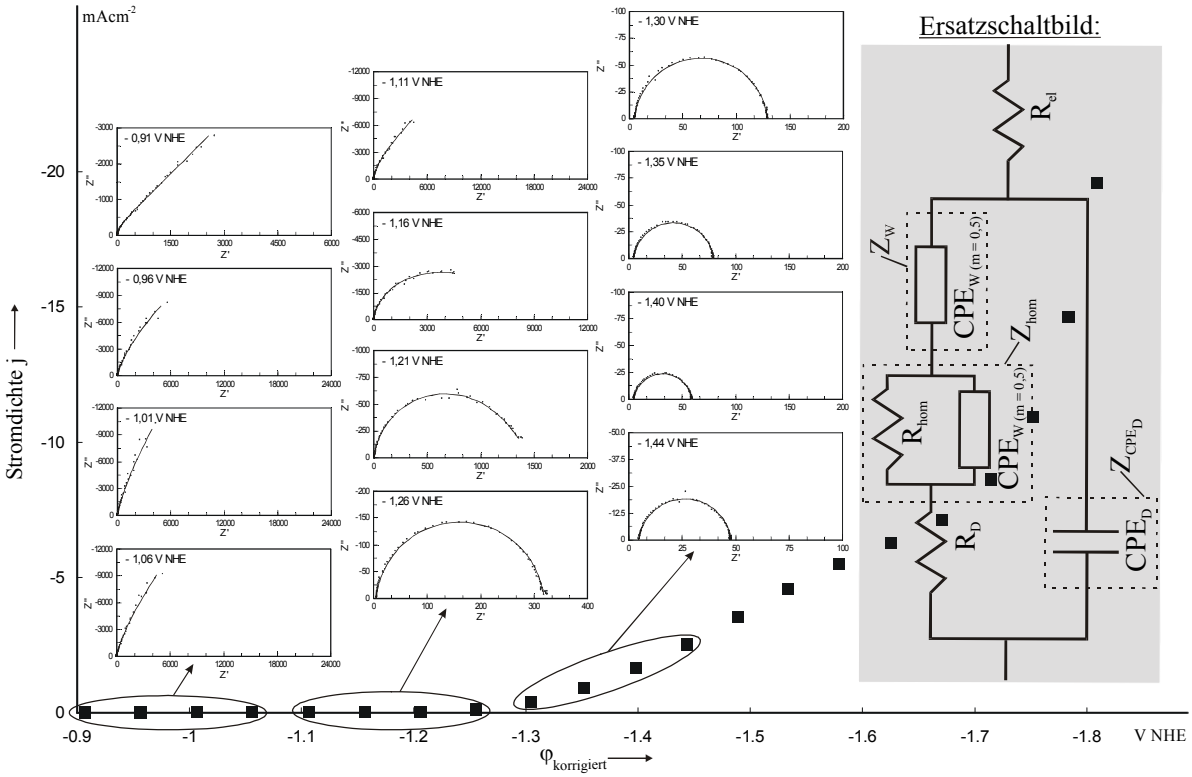


Abb. 3-21 Stromdichte-Potentialkurve (■) und zugehörige Ortskurven für das gepufferte Glucosesystem (0,655 mol·l^{-1}) an amalgamiertem Cadmium (Z' und Z'' in Ω·cm^2; experimentelle Daten gepunktet / angepasste Daten —)

[19] Mit R_{el} von ca. 5 Ω·cm^2 und einer höchsten Stromdichte von etwa -20 mA·cm^{-2} ergab sich für das Potential eine IR-Korrektur von maximal -100 mV.

Die ermittelten Durchtrittswiderstände (s. Tab. 7.2) wurden gegen das korrigierte Potential φ aufgetragen, Abbildung 3-22 zeigt den entsprechenden Verlauf.

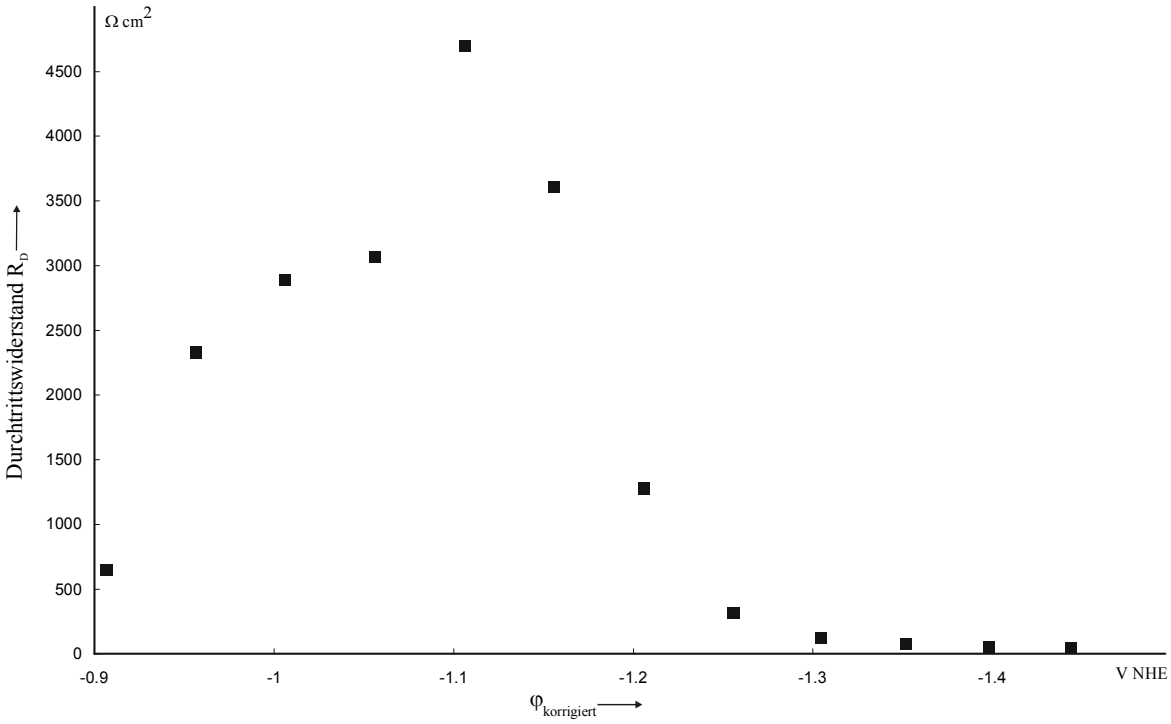


Abb. 3-22 Durchtrittswiderstand R_D in Abhängigkeit vom korrigiertem Potential für das gepufferte Glucosesystem an amalgamiertem Cadmium

Abbildung 3-22 weist analog zu Abbildung 3-20 ein Maximum für den Durchtrittswiderstand auf. Aus Abbildung 3-22 lässt sich mit der Annahme, dass der Durchtrittsfaktor α gleich 0,5 ist, das Ruhepotential φ_0 im Bereich von -1,1 V NHE abschätzen. Der Durchtrittswiderstand R_D hat am Maximum einen Wert von 4694 $\Omega \cdot cm^2$. Hieraus errechnet sich mit Hilfe von Gleichung (3-6) und n = 2, F = 96485 $A \cdot s \cdot mol^{-1}$, R = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ und T = 298,15 K für die Glucoseelektrode eine Austauschstromdichte j_0 von $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ $A \cdot cm^{-2}$.

Für den Fall der leeren gepufferten Lösung (Wasserstoffelektrode) wurden die angepassten Daten unter Benutzung des Ersatzschaltbildes ④ der Abbildung 3-16 gewonnen[20]. Die ermittelten Daten befinden sich in Anhang 7.5. Abbildung 3-23 zeigt die erzielten Ergebnisse.

[20] Mit R_{el} von ca. 10 $\Omega \cdot cm^2$ und einer höchsten Stromdichte von etwa -4 $mA \cdot cm^{-2}$ ergab sich für das Potential eine IR-Korrektur von maximal -40 mV.

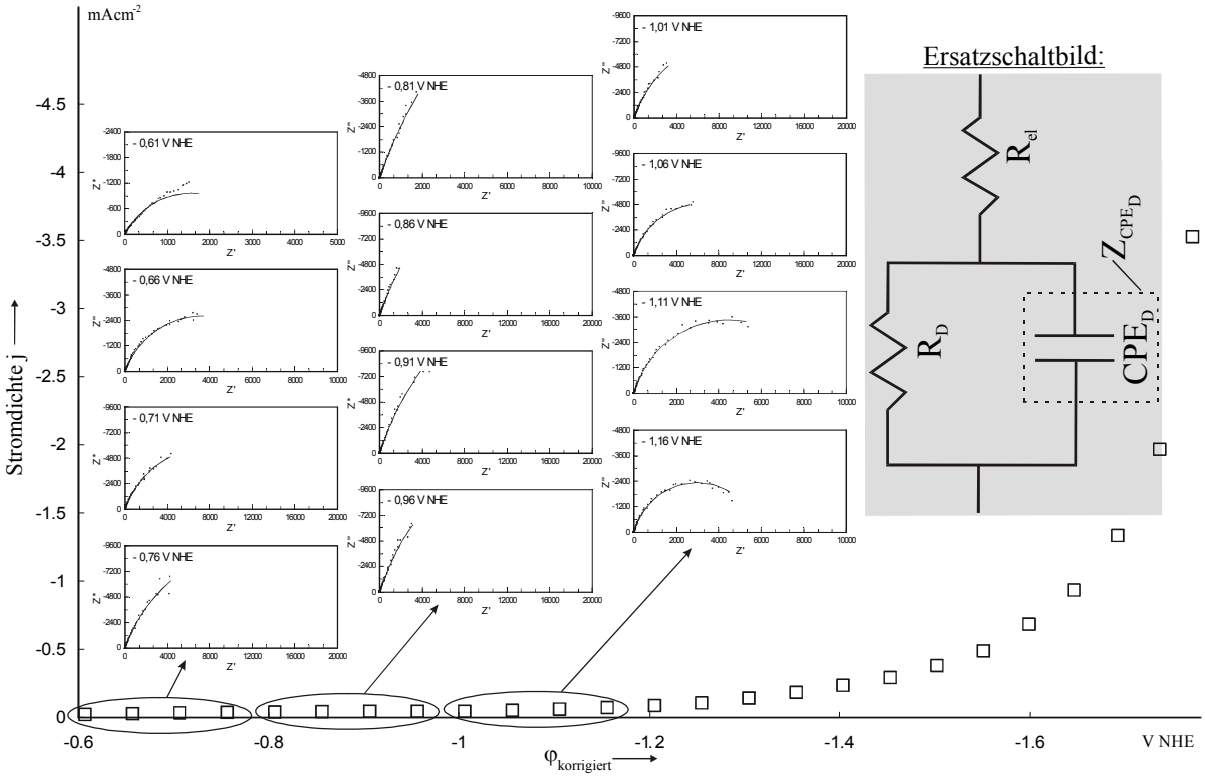


Abb. 3-23 Stromdichte-Potentialkurve (□) und zugehörige Ortskurven für das gepufferte System ohne Glucose an amalgamiertem Cadmium (Z' und Z'' in $\Omega \cdot cm^2$; experimentelle Daten gepunktet / angepasste Daten —)

Die Durchtrittswiderstände wurden schließlich der Tabelle 7.3 entnommen und gegen das korrigierte Potential aufgetragen. Abbildung 3-24 zeigt das Ergebnis.

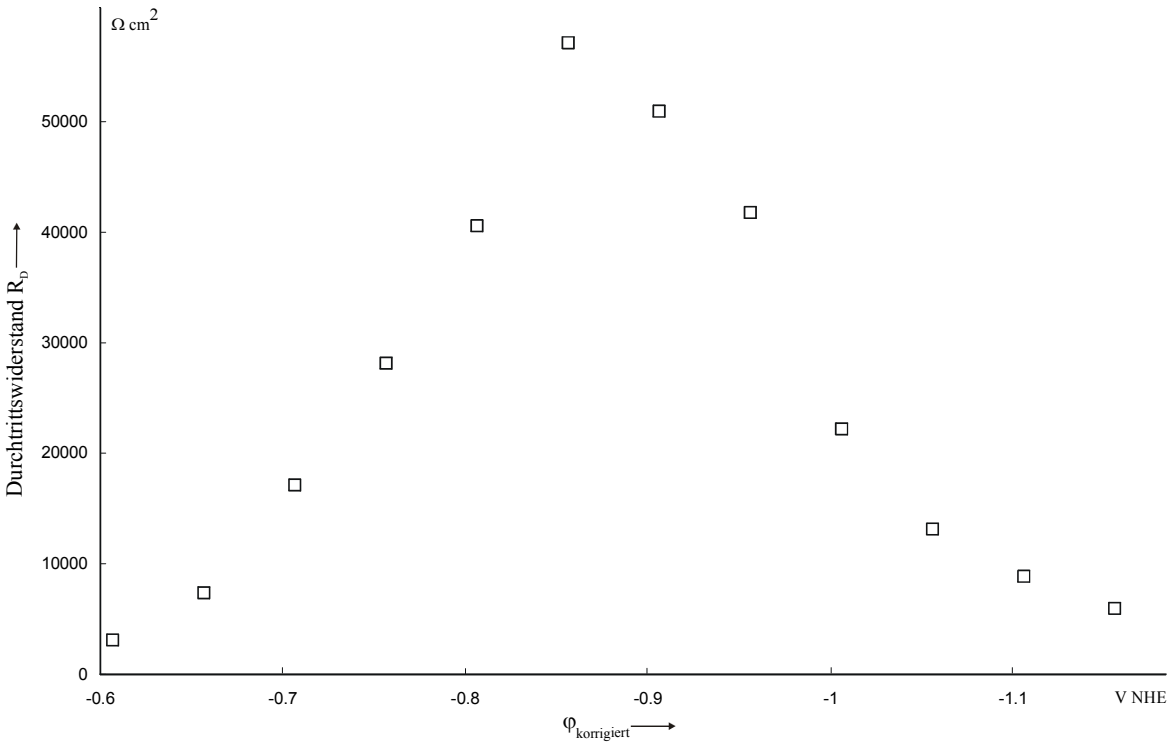


Abb. 3-24 Durchtrittswiderstand R_D in Abhängigkeit vom korrigiertem Potential für die gepufferte Wasserstoffelektrode an amalgamiertem Cadmium

Für die Wasserstoffelektrode ist nach Abbildung 3-24 abermals unter der Annahme, dass der Durchtrittsfaktor gleich 0,5 ist, ein Ruhepotential φ_0 im Bereich von -0,8 bis -0,9 V NHE abschätzbar. Bei einem pH-Wert von 7,43 (s. S. 65) sollte das Potential der Wasserstoffelektrode theoretisch allerdings bei -0,44 V NHE[21] liegen. Der Durchtrittswiderstand hat im Bereich des Maximums einen Wert von 57128 $\Omega \cdot cm^2$. Hieraus berechnet sich mittels Gleichung (3-6) eine Austauschstromdichte j_0 von $2{,}25 \cdot 10^{-7}$ $A \cdot cm^{-2}$.

Die auf Seite 82 erwähnten Experimente mit gepufferten Lösungen an amalgamiertem Blei sowie in ungepufferten Lösungen an amalgamiertem Cadmium wurden in gleicher Weise ausgeführt. Dazu wurde wiederum für den Durchtrittsfaktor α ein Wert von 0,5 angenommen. Die Ergebnisse sind zusammen mit den vorstehenden Ergebnissen in Tabelle 3-5 dargestellt.

[21] Diesem Zahlenwert ist zugrundegelegt, dass bei Erniedrigung der Protonenaktivität einer Lösung bei 25 °C um eine Dekade (eine pH-Stufe) das Ruhepotential sich um 59 mV erniedrigt /8 S. 137/.

Tab. 3-5 Austauschstromdichten j_0 und Ruhepotentiale φ_0 nach Gleichung (3-6) für verschiedene wässrige Systeme bei 25 °C ($\alpha = 0{,}5$). Die Ruhepotentiale wurden durch Impedanzmessungen bestimmt (vgl. Abschn. 3.2.4.5.1)

System	Glucoseelektrode (0,655 mol·l^{-1} Glucose + 0,655 mol·l^{-1} Sorbit)		Wasserstoffelektrode	
	j_0 [A·cm^{-2}]	φ_0 [V NHE]	j_0 [A·cm^{-2}]	φ_0 [V NHE]
Pufferlösung aus Abschnitt 3.2.3.4 / Cd(Hg)*	$2{,}70 \cdot 10^{-6}$	-1,1	$2{,}25 \cdot 10^{-7}$	-0,8 bis -0,9 (-0,44)
Pufferlösung aus Abschnitt 3.2.3.4 / Pb(Hg)*	$1{,}04 \cdot 10^{-6}$	-1,0	$3{,}04 \cdot 10^{-7}$	-0,7 bis -0,8 (-0,44)
System	Glucoseelektrode (1,8 mol·l^{-1} Glucose + 1,8 mol·l^{-1} Sorbit)		Wasserstoffelektrode	
	j_0 [A·cm^{-2}]	φ_0 [V NHE]	j_0 [A·cm^{-2}]	φ_0 [V NHE]
0,5 mol·l^{-1} Na_2SO_4, 0,025 mol·l^{-1} NaOH / Cd(Hg)*	$1{,}21 \cdot 10^{-6}$	-1,0	$4{,}13 \cdot 10^{-7}$	-0,8 bis -0,9 (-0,71)[22]

* Cd(Hg) = amalgamiertes Cadmium, Pb(Hg) = amalgamiertes Blei

( ) Theoretisches Ruhepotential der Wasserstoffelektrode

Für die Glucoseelektroden wurden in gepufferten wie ungepufferten Lösungen vergleichbare Ruhepotentiale φ_0 und Austauschstromdichten j_0 erhalten. Für die Wasserstoffelektrode gilt dies ebenfalls. Einzig auftretender Unterschied ist eine stärkere Abweichung von abgeschätzten und berechneten Ruhepotentialen für die Wasserstoffelektrode in ungepufferten Systemen.

[22] Der gemessene pH-Wert dieser Lösung betrug 12. Zur Berechnung des angegebenen Ruhepotentials aus diesem pH-Wert siehe Seite 87.

3.2.4.5.3 Impedanzmessungen unter Stromfluss

Für den Fall von Messungen in Gleichgewichtsnähe führt der dem Diagramm (s. z.B. Abb. 3-24) entnommene maximale R_D-Wert mit Gleichung (3-6) unmittelbar auf die kinetische Kenngröße j_0. Bei Messungen unter Stromfluss wird R_D jedoch durch zwei Unbekannte (j_0 und α) bestimmt. In diesem Fall sind j_0 und α beispielsweise für die kathodische Teilreaktion aus einer Auftragung von ln R_D gegen η_D (vgl. Tafel-Auftragung /8 S. 156/) erhältlich, da aus Gleichung (3-8) sofort Gleichung (3-39) folgt.

$$\ln R_D = \ln \frac{RT}{(1-\alpha)nFj_0} + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D \qquad (3\text{-}39)$$

Die Durchtrittsüberspannung η_D wurde nach $\eta_D = \varphi_{kor.} - \varphi_0$ berechnet (s. S. 48). Hierzu wurde für die Glucoseelektrode das experimentelle Ruhepotential φ_0 aus Tabelle 3-5 herangezogen. Für die Wasserstoffelektrode wurden die experimentellen sowie berechneten Ruhepotentiale dieser Tabelle benutzt. Die Auswertung beschränkte sich des Weiteren auf die Anfänge der Stromdichte-Potentialkurven, d.h. bei der Glucoseelektrode wurden Durchtrittswiderstände R_D für korrigierte Potentiale $\varphi_{kor.}$ von -0,9 bis -1,2 V NHE und für die Wasserstoffelektrode korrigierte Potentiale von -1,1 bis -1,3 V NHE ausgewertet. Als Begründung hierfür ist der größer werdende Fehler bei Messungen zu negativeren Potentialen zu sehen (s. S. 79).
Abbildung 3-25 zeigt die Auftragung von ln R_D gegen η_D für das gepufferte System an amalgamiertem Cadmium.

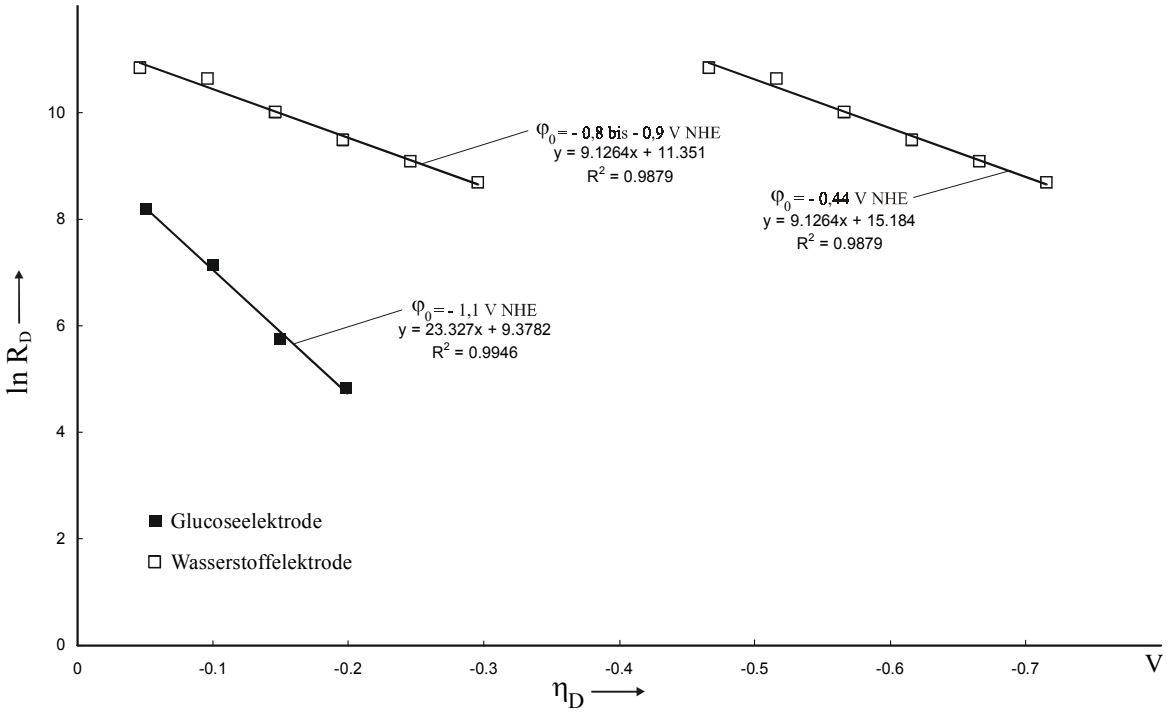


Abb. 3-25 Auftragung von ln R_D gegen η_D für das gepufferte System an amalgamiertem Cadmium bei 25 °C

Durch lineare Regression wurde aus den Daten in Abbildung 3-25 für die Glucoseelektrode eine Steigung von 23,327 V^{-1} und ein Ordinatenabschnitt von 9,3782 ermittelt. Mit Gleichung (3-39) berechnet sich somit aus der Steigung α zu 0,70. Die Austauschstromdichte j_0 beträgt demnach $3{,}62 \cdot 10^{-6}$ $A \cdot cm^{-2}$. Analog hierzu ergibt sich für die Wasserstoffelektrode ein Wert von 9,1264 V^{-1}. Der Ordinatenabschnitt beträgt 11,351 (für φ_0 = -0,8 bis -0,9 V NHE) bzw. 15,184 (für φ_0 = -0,44 V NHE). Damit berechnet sich α zu 0,88 (für beide herangezogenen Ruhepotentiale) und j_0 zu $1{,}26 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2{,}72 \cdot 10^{-8}$ $A \cdot cm^{-2}$. Tabelle 3-6 fasst die Ergebnisse zusammen, wie im vorhergehenden Abschnitt ergänzt um die Ergebnisse des gepufferten Systems an amalgamiertem Blei und des ungepufferten Systems an amalgamiertem Cadmium.

Tab. 3-6 Austauschstromdichten j_0 und Durchtrittsfaktoren α nach Gleichung (3-39) für verschiedene wässrige Systeme bei 25 °C. Die Ruhepotentiale sind der Tabelle 3-5 entnommen

System	Glucoseelektrode (0,655 mol·l^{-1} Glucose + 0,655 mol·l^{-1} Sorbit)			Wasserstoffelektrode		
	φ_0 [V NHE]	α	j_0 [A·cm^{-2}]	φ_0 [V NHE]	α	j_0 [A·cm^{-2}]
Pufferlösung aus Abschnitt 3.2.3.4 / Cd(Hg)*	- 1,1	0,70	$3{,}62\cdot10^{-6}$	-0,8 bis -0,9 -0,44	0,88 0,88	$1{,}26\cdot10^{-6}$ $2{,}72\cdot10^{-8}$
Pufferlösung aus Abschnitt 3.2.3.4 / Pb(Hg)*	- 1,0	0,75	$8{,}12\cdot10^{-7}$	-0,7 bis -0,8 -0,44	0,89 0,89	$1{,}30\cdot10^{-7}$ $7{,}77\cdot10^{-9}$
System	Glucoseelektrode (1,8 mol·l^{-1} Glucose + 1,8 mol·l^{-1} Sorbit)			Wasserstoffelektrode		
	φ_0 [V NHE]	α	j_0 [A·cm^{-2}]	φ_0 [V NHE]	α	j_0 [A·cm^{-2}]
0,5 mol·l^{-1} Na_2SO_4, 0,025 mol·l^{-1} NaOH / Cd(Hg)*	-1,0	0,69	$3{,}49\cdot10^{-6}$	-0,8 bis -0,9 -0,71	0,84 0,84	$8{,}43\cdot10^{-8}$ $1{,}31\cdot10^{-8}$

* Cd(Hg) = amalgamiertes Cadmium, Pb(Hg) = amalgamiertes Blei

Vergleicht man die Ergebnisse der Tabellen 3-5 und 3-6 – basierend auf unterschiedlichen Messmethoden (Impedanzmessungen beim Ruhepotential bzw. unter Stromfluss) – so liegen die Austauschstromdichten der Glucoseelektroden noch im gleichen Bereich. Die Durchtrittsfaktoren liegen jedoch bei 0,7; was erheblich von den für die Berechnung der Tabellendaten in Tabelle 3-5 vorausgesetzten Wert von 0,5 abweicht.

Für den Fall der Wasserstoffelektrode liegen die erhaltenen Austauschstromdichten weiter auseinander und α liegt sogar im Bereich von 0,8 bis 0,9. Im Diskussionsteil wird hierzu Stellung bezogen.

4 Diskussion

Diese Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Der erste Teil beschäftigte sich mit der Verbesserung des elektrolytischen Produktionsverfahrens zur Darstellung von D-Glucit. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand dabei die Raum-Zeit-Ausbeute. Der zweite Teil beinhaltete Untersuchungen zum Syntheseablauf. Hier wurde versucht, kinetische Kenngrößen sowie Aussagen über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus der Glucosereduktion zu gewinnen. Aufgrund dieser Zweiteilung wurde die Diskussion ebenso unterteilt.

4.1 Die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute der Elektrosynthese

In Abschnitt 3.1 wurden klare Aussagen über die Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute der Elektrosynthese getroffen. Demnach konnte durch Modifikation von Trennelement und Elektrodendesign die Stromdichte bei gleichbleibender Zellspannung von ca. 5 V in etwa um den Faktor vier bis fünf gegenüber dem klassischen Verfahren gesteigert werden. Im Verein mit einem Gewinn im Verhältnis von Elektrodenoberfläche zu Zellenbauvolumen (A_V-Wert) steigt die Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 100. Es sind somit Raum-Zeit-Ausbeuten von 0,250 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ möglich. Die katalytische Hochdruckhydrierung (diskontinuierliches Verfahren im Suspensionsreaktor) realisiert die gleiche Raum-Zeit-Ausbeute (s. S. 14). Daher ist es Aufgabe der Diskussion, die elektrochemische Darstellung von Sorbit gegenüber der Hochdruckhydrierung neu zu bewerten.
Die Bewertung bezieht sich in einem ersten Schritt auf den Vergleich des elektrochemischen Verfahrens mit dem diskontinuierlichen Autoklavverfahren, das unter Verwendung von Raney-Nickel-Katalysatoren abläuft und gegenwärtig kommerziell am meisten (weltweit über 80 %) betrieben wird. Die Bewertung umfasst die folgenden Punkte:

- Kosten für den eigentlichen Produktionsschritt
- Investitionskosten für den eigentlichen Produktionsschritt
- Vor- und nachgelagerte Verfahrensschritte

Ein zweiter Schritt stellt in Rechnung, dass immer schon starke Bestrebungen bestanden, die Hochdruckhydrierung kontinuierlich zu betreiben.

Kosten für den eigentlichen Produktionsschritt. Im Falle der Elektrolyse sind die Energiekosten des eigentlichen Produktionsschrittes Kosten für elektrische Energie. Als Kenngröße hierfür ist der spezifische Energieverbrauch ω in kW·h pro Tonne erzeugtes Produkt heranzuziehen.

$$\omega = \frac{n \cdot F \cdot U_E}{3{,}6 \cdot M \cdot a} \tag{4-1}$$

Mit n = 2, F = 96485 $A \cdot s \cdot mol^{-1}$, U_E (Elektrolysespannung) = 5 V, M = 182,16 $g \cdot mol^{-1}$ und a (Ausbeutefaktor) = 1 berechnet sich nach Gleichung (4-1) ω für die Darstellung von Sorbit im Idealfall zu 1471 DC $k \cdot W \cdot h$[23] pro Tonne. Im Realfall liegt der Ausbeutefaktor allerdings bei 0,6 , d.h. es werden 2452 DC k·W·h pro Tonne benötigt, was bei einem Strompreis für Industriekunden im Bereich von sechs bis sieben Eurocent pro Kilowattstunde ca. 160 Euro pro Tonne (16 Eurocent pro Kilogramm) Sorbit ausmacht. Mögliche Koppelprodukte blieben dabei unbeachtet. Bei einem Weltmarktpreis von derzeit zwei bis drei US$ pro Kilogramm kristallines Sorbit würden nach der elektrochemischen Verfahrensweise die Stromkosten einen Anteil von fünf bis sieben Prozent am Preis ausmachen.

Bei der katalytischen Hochdruckhydrierung setzen sich die Kosten des eigentlichen Produktionsschrittes nicht nur aus den Kosten für den Wasserstoff, seiner Verflüssigung und seinem Transport zusammen, sondern ein weiterer Anteil ist für die Temperierung des Reaktors mit Heißdampf erforderlich.
Wasserstoff wird heutzutage hauptsächlich noch aus fossilen Energieträgern gewonnen. Die Herstellungskosten hängen sowohl von der Verfahrensweise, Anlagengröße als auch von den Primärenergiebezugskosten ab. Der preiswerteste Wasserstoff wird aus Erdgas durch Dampfreformierung gewonnen. Ein Kilogramm Wasserstoff kostet dann ungefähr einen Euro (neun Eurocent pro Nm^3). Bei einem Bedarf von ca. elf Kilogramm Wasserstoff pro Tonne Sorbit entstehen somit Kosten in Höhe von zehn bis elf Euro.

[23] DC: Direct Current (Gleichstrom); die Schreibweise folgt der in der elektrochemischen Industrie üblichen Darstellung.
Die Gleichrichtung des Wechselstromes wurde aufgrund hoher Wirkungsgrade von Gleichrichtern ($\eta > 90$ %) als verlustfrei betrachtet.

Wird wie üblich Wasserstoff aus Druckflaschen (sogenannten „Zigarren“) genutzt, erhöhen sich die Kosten um 33 Euro (60 % für die Verflüssigung und 40 % für den Transport innerhalb Deutschlands) auf 43 Euro pro Tonne Sorbit.
Für die Herstellung einer Tonne Sorbit werden außerdem in etwa 0,8 Tonnen Heißdampf (low pressure steam) benötigt, d.h. es entstehen weitere Kosten in Höhe von sechs bis sieben Euro pro Tonne Sorbit.
Die Gesamtkosten belaufen sich somit auf 50 Euro pro Tonne Sorbit. Beim elektrochemischen Verfahren stehen dem 160 Euro pro Tonne gegenüber, also das Dreifache.

Elektrolytische Verfahren zeichnen sich im allgemeinen durch einen hohen Strombedarf und damit verbundenen hohen Kosten aus. Ein vergleichbares rein chemisches Verfahren ist daher aus energetischer Sicht gesehen oft preisgünstiger. Dies war auch einer der Gründe dafür, warum nach dem zweiten Weltkrieg die katalytische Hochdruckhydrierung die elektrochemische Verfahrensweise verdrängte (s. S. 20). Dieser Grund bleibt unter Einbeziehung moderner elektrochemischer Produktionstechnik (s. S. 36), wenn auch gemildert, dennoch bestehen.

Investitionskosten für den eigentlichen Produktionsschritt. Bei den Investitionskosten wurde in beiden Fällen eine Anlagengröße mit Ausbeuten von 500 kg Sorbit pro Stunde (4380 Jahrestonnen) zugrundegelegt.

Große und kommerziell betriebene Elektrolysezellen, z.B. von der Krupp Uhde GmbH für die Chlor-Alkali-Elektrolyse (Uhde BM 2.7 Electrolyzer /94/), bestehen aus bipolaren Membranzellen mit annäherndem Nullabstand der Elektroden (s. Abb. 3-1 oder /95/). In einer ersten Generation besitzen sie Abstände von 2,3 mm (finite gap). Krupp Uhde setzt hierfür Membranen vom Typ Nafion® 90209 sowie 966 ein. In einer zweiten Generation beträgt der bauliche Abstand der Elektroden nur noch 0,8 mm (narrow gap) und es werden unter anderem Membranen vom Typ Nafion® 962 eingesetzt /96/. Die Kosten für eine derartige Bauweise sind etwa mit 500 Euro pro Kilowatt Leistungsaufnahme verbunden. Für die Herstellung von 4280 Jahrestonnen sind dann rechnerisch 367750 Euro (1471 DC $k \cdot W \cdot h \cdot t^{-1} \cdot 0{,}5\ t \cdot h^{-1} \cdot 500\ € \cdot (k \cdot W)^{-1}$) an Investitionskosten erforderlich. Allerdings ist zu bedenken, dass derartige Zellen, wie sie beispielsweise bei der Wasserelektrolyse oder für die Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt werden, bei Stromdichten von 2 bis 4 $kA \cdot m^{-2}$

Elektrodenfläche betrieben werden. Wird wie im vorliegendem Fall bei einer Stromdichte von 0,5 $kA \cdot m^{-2}$ gearbeitet, so muss der rechnerische Wert etwa mit dem Faktor sechs multipliziert werden. Als weiterer Multiplikator tritt der Faktor 1,6 auf, der sich aus dem Quotienten der Stromausbeuten (0,95 Chlor-Alkali-Elektrolyse / 0,6 Glucosehydrierung) berechnet. Insgesamt ergibt sich somit ein Faktor von 9,5 und damit Investitionskosten von etwa 3,5 Millionen Euro. Nach einer zweiten Abschätzung der De Nora Deutschland GmbH würden vier Blöcke mit je 78 bipolaren Elementen zu je 2,7 Quadratmeter Membranfläche benötigt. Der Investitionsaufwand würde demnach fünf Millionen Euro betragen /97/.

Die Firma Biazzi /98/ bietet für die katalytische Hochdruckhydrierung von Glucose bei 40 bar Komplettanlagen für die Gewinnung von 500 kg Sorbit pro Stunde an. Die Kosten für einen aus Edelstahl (316L) bestehenden Reaktor mit 2000 Litern Reaktionsvolumen und die Filteranlage zur Rückgewinnung des Katalysators sind dabei mit Investitionen von ungefähr 950000 Euro verbunden /99/.

Die Investitionskosten sind für den Fall des elektrochemischen Verfahrens somit drei- bis fünfmal so hoch wie bei der katalytischen Hochdruckhydrierung.

Es ist jedoch zu bedenken, dass die oben angegebene Elektrolysezelle der Firma Krupp Uhde mit einer Membran bestückt ist, deren Leistungsfähigkeit durch die Glucose-elektrolyse bei weitem nicht ausgenutzt würde (Höhe der erlaubten Stromdichte). Eine für die Glucoseelektrolyse maßgeschneiderte Membran würde wahrscheinlich erheblich preisgünstiger sein als die Membran vom Typ Nafion® (500 $€ \cdot m^{-2}$; die Kosten für die Membranen entsprechen ca. 30 % der Kosten für die Zelle). Gleiches gilt für die Elektroden. In der Uhde Zelle werden edelmetallmischoxid-beschichtete Titananoden und nickelhaltige Kathoden verwendet, für die Glucoseelektrolyse würde Blei bzw. Blei oder Zink ausreichen. Dies könnte ohne weiteres eine Reduzierung der Kosten für die Zelle von 50 % ausmachen.

Vor- und nachgelagerte Verfahrensschritte. Die elektrochemische sowie katalytische Verfahrensweise unterscheiden sich in ihren vor- und nachgelagerten Verfahrensschritten nur unwesentlich.

Vorgelagerter Verfahrensschritt. Bei beiden Verfahrensweisen kann die Glucose durch Hydrolyse von Stärke in entmineralisiertem Wasser gewonnen werden. Eine Tonne Glucose kostet dann ca. 290 Euro. Gelöst wird sie der Elektrolysezelle bzw. dem Reaktor (mit Katalysator) zugeführt.
Nachgelagerte Verfahrensschritte. Bei der Firma Biazzi ist beispielsweise der Ionenaustauscher (s. Abb. 2-8) sowie die Evaporationseinheit mit Investitionskosten von noch einmal 950000 Euro verbunden /99/. Der Ionenaustauscher neutralisiert und entmineralisiert die wässrige Lösung. Außerdem wird Gluconsäure, die im ppm-Bereich vorhanden ist, entfernt. Mit Hilfe der Evaporationseinheit wird die Sorbitlösung auf 70 Massenprozent (marktfähiges Zwischenprodukt) eingedickt. In den 950000 Euro ist des Weiteren ein Zwischentank enthalten, der dem Reaktor nachgeschaltet werden muss. (Bei diskontinuierlichen Verfahren besteht der Nachteil, dass die Kapazität der kontinuierlich arbeitenden Ionenaustauscher sowie Evaporatoren aus Kostengründen relativ klein zum Reaktorvolumen gehalten werden müssen.) Kristallines Sorbit wird bei Bedarf durch eine weitere Evaporations- sowie Kristallisationseinheit aus der 70%igen Lösung gewonnen.

Für die elektrochemische Verfahrensweise sind die oben genannten Aufbereitungsschritte im stärkeren Maße erforderlich, da die Selektivität für das Produkt Sorbit niedriger ist als bei der diskontinuierlichen Hochdruckhydrierung. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann allerdings der Zwischentank eingespart werden. Ansonsten bestehen keine größeren Unterschiede in der Auslegung der Anlagen und damit auch keine massiven Kostenunterschiede.

Beim hier für einen Vergleich benutzten diskontinuierlichen Autoklavverfahren ist für jeden Ansatz eine Beschickung mit aufgefrischtem Katalysator erforderlich. Die Erfordernis an Energie sowie Arbeit („manpower“) für eine solche Verfahrensweise ist relativ hoch. Die Elektrolyse hingegen ist praktisch vollständig automatisierbar. In einer Gesamtwertung wird in Abschätzung trotzdem kostenmäßig ein Nachteil verbleiben.

Weiterentwicklungen. Zur Vermeidung der Nachteile des diskontinuierlichen Verfahrens wurden kontinuierliche Hydrierungsverfahren unter Verwendung suspendierter Raney-Nickel-Katalysatoren und zweier in Serie geschalteter Tankreaktoren realisiert. Von einigen Firmen wird dieses Verfahren schon eingesetzt. E. Haidegger /100/ gibt hierzu eine Vielzahl an Informationen. Als Nachteil dieses Verfahrens ist wiederum die Abtrennung

und Rezyklisierung des Katalysators zu sehen. Hierbei sollte die Katalysatoraktivität möglichst erhalten bleiben.
Haidegger berichtet weiter, dass der VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben (heute Deutsche Hydrierwerke GmbH) ein kontinuierliches katalytisches Festbettverfahren zur Umwandlung von Glucose zu Sorbit betrieb. Ein gemischter Kupfer/Nickel-Trägerkatalysator kommt hierbei zum Einsatz. Unter den vorherrschenden Betriebsbedingungen (hoher Wasserstoffdruck von ca. 200 bar) kann es leicht zu lokalen Überhitzungen an der Katalysatoroberfläche kommen. Folgen sind Isomerisierung, Crackung und Karamelbildung der Glucose. Das Produkt Sorbit enthält signifikante Mengen an Isomeren (z.B. Mannit). Für die kontinuierliche Hochdruckhydrierung besteht daher weiterer Bedarf nach Verfahrensverbesserungen. Bestrebungen gehen in diese Richtung, wobei als primäres Ziel immer eine möglichst quantitative Ausbeute an Sorbit steht. Nicht quantitative Ausbeuten können ein Verfahren kommerziell unattraktiv machen.

Aber auch das elektrochemische Verfahren lässt sich gegenüber dem in dieser Arbeit dargelegtem Stand noch verbessern. Innovative Zellenbauformen, z.B. nach dem „Swiss Roll"- Prinzip, realisieren A_V-Werte bis zu 100 cm^{-1} /8 S. 421/. Im Vergleich zu bipolaren Membranzellen (A_V-Wert im Bereich von 2 cm^{-1}) ist damit eine weitere Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 50 möglich.
Des Weiteren ist die Stromausbeute mit nur 60 % in Bezug auf das gewünschte Produkt eher niedrig, dies ließe sich aber durch Auswahl eines geeigneten Koppelproduktes im Anodenraum, z.B. Bildung von Gluconsäure (vgl. Abschn. 2.1.3), egalisieren.

4.2 Diskussion zum Reaktionsmechanismus und Syntheseablauf

Mechanistisch kann für den Fall der Reduktion der Glucose in wässrigen Systemen eine Hydrierung über elektrochemisch gebildeten naszierenden Wasserstoff (s. Abb. 2-14) oder über einen direkten elektroorganischen Elektronentransfer mit anschließender Abstraktion von Protonen aus der Umgebung (s. Abb. 2-15) möglich sein.

Die Bestimmung der kinetischen Kenngrößen j_0 und α kann Aufschluss über den ablaufenden Mechanismus einer Elektrosynthese liefern. Hierfür sind u.a. Impedanzmessungen geeignet, bei denen der Durchtrittswiderstand R_D als Funktion des Potentials φ

ermittelt wird (s. Abb. 3-22 sowie Abb. 3-24). Für $\eta_D = 0$ kann nach Gleichung (3-6) unter der Voraussetzung, dass der Durchtrittsfaktor α gleich 0,5 gesetzt wird, j_0 bestimmt werden. Des Weiteren kann nach Gleichung (3-39) eine mit der Tafel-Auftragung vergleichbare Auftragung von ln R_D gegen η_D gewonnen werden. Die Auswertung dieser Auftragung unter Zuhilfenahme von Gleichung (3-39) liefert schließlich j_0 und α, für den Fall, dass die Durchtrittsüberspannung η_D aus dem Potential durch Kenntnis des Ruhepotentials φ_0 berechnet werden kann ($\eta_D = \varphi - \varphi_0$.).

Herkömmliche Potentialmessungen zur Bestimmung des Ruhepotentials der Glucose-elektrode waren unzuverlässig. Dies gilt auch für die Berechnung aus thermodynamischen Daten (s. Abschn. 3.2.2).

Für die Bestimmung von φ_0 konnte allerdings ein Ausweg gefunden werden. Unter der Annahme, dass der Durchtrittsfaktor 0,5 ist, kann das Ruhepotential bestimmt bzw. abgeschätzt werden, indem das Maximum des Durchtrittswiderstandes aus einer Auftragung von R_D gegen φ (d.h. $\eta_D = 0 \Rightarrow \varphi = \varphi_0$) ermittelt wird.

Der Vorteil dieser Methode wurde bereits in Abschnitt 3.2.4.5.1 diskutiert. Dies soll hier nicht wiederholt werden.

Auf diese Weise wurde z.B. für das gepufferte Glucosesystem an amalgamiertem Cadmium ein Ruhepotential φ_0 von -1,1 V NHE wahrscheinlich gemacht (vgl. Tab 3-5). Die beiden Auswertungen nach Gleichung (3-6) und (3-39) führten dann auf Austauschstromdichten für die Glucoseelektrode an amalgamiertem Cadmium sowie amalgamiertem Blei in unterschiedlichen Lösungen nahe 10^{-6} A·cm^{-2}. Der Durchtrittsfaktor α (nach Gl. (3-39) bestimmt) lag bei 0,7. Diese Werte können als gesichert betrachtet werden.

Über die Wasserstoffelektrode ist aus der Literatur /68/ sehr viel bekannt, so auch die Berechnung des Ruhepotentials aus thermodynamischen Daten. Die neue Methode zur Bestimmung des Ruhepotentials durch Impedanzmessungen lieferte hier hingegen unzureichende Ergebnisse. Dies hängt mit folgender Ursache zusammen: Bei Reaktionen mit sehr kleinen Austauschstromdichten ist es relativ schwierig, das Maximum des Durchtrittwiderstandes festzustellen. Potentialbeeinflussende Verunreinigungen haben dann einen relativ großen Einfluss auf das System. Daher müssen für die Wasserstoff-elektrode die erhaltenen kinetischen Kenngrößen (j_0 im Bereich von 10^{-7} A·cm^{-2}) als weniger zuverlässig angesehen werden. Für die verwendeten amalgamierten Metalle liegen keine Literaturdaten vor. Für Quecksilber wurden 10^{-12} A·cm^{-2} /101/ bis 10^{-13} A·cm^{-2} /102/,

für Cadmium 10^{-12} A·cm^{-2} /102/ und für Blei 10^{-9}A·cm^{-2} /103/ bis 10^{-13}A·cm^{-2} /104/ angegeben.

Damit kann die Bildung von adsorbiertem Wasserstoff bei der Glucosereduktion an amalgamierten Metallen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Dies folgt direkt aus den um Dekaden voneinander abweichenden Austauschstromdichten (Glucoseelektrode: $j_0 = 10^{-6}$ A·cm^{-2} und Wasserstoffelektrode: $j_0 = 10^{-7}$ A·cm^{-2}, Lit. $j_0 = 10^{-9}$ bis 10^{-13} A·cm^{-2}). Ein Reaktionsmechanismus mit direktem Elektronentransfer auf die Glucose (s. Abb. 2-15) ist daher anzunehmen.

Diese Aussage wird durch die Stromdichte-Potentialkurven der Abbildung 3-3 sowie den Abbildungen 3-10 und 3-11 gestützt. Hiernach wird durch Zugabe von Glucose zur Lösung die messbare Stromdichte erhöht. Dieses Ergebnis unterscheidet sich damit grundsätzlich von den Ergebnissen an Kathoden mit niedrigen Wasserstoffüberspannungen, so z.B. Raney-Nickel, an dem leicht naszierender Wasserstoff generiert wird. An diesen Kathoden wird durch Zugabe von Glucose zur Lösung die Wasserstoffentwicklung und damit die Stromdichte gesenkt /105/. Es kommt dabei zu einer teilweisen Blockierung der Oberfläche durch die Glucose, so dass weniger Oberflächenstellen für die Wasserstoffentwicklung zur Verfügung stehen. Lain und Pletcher berichteten darüber /106/.

Als weiterer geschwindigkeitsbestimmender Schritt kommt in wässrigen Systemen die Mutarotation der Glucose in Frage. Hierauf wurde für den Fall von Quecksilber als Elektrodenmaterial (polarografische Messungen) bereits in den 40er Jahren hingewiesen /u.a. 56/. Es fanden sich in der Literatur außerdem Angaben für die formalen Geschwindigkeitskonstanten (in dieser Arbeit mit $k_{\alpha,\,\beta \rightarrow \gamma}$ und $k_{\gamma \rightarrow \alpha,\,\beta}$ bezeichnet) und die Gleichgewichtskonstante (s. Tab. 3-4). Demzufolge ist die Bildung elektrochemisch aktiver γ-D-Glucose aus den cyclischen Halbacetal-Strukturen (elektrochemisch inaktiv) gehemmt. Im Gleichgewicht liegt nur eine geringe Konzentration an γ-D-Glucose vor.[24]

In der vorliegenden Arbeit wurden die o.a. Konstanten mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode an amalgamiertem Zink bestimmt. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der homogenen Umlagerungsreaktion liegen jeweils um eine Dekade von den Ergebnissen früherer (polarografischer) Messungen (vgl. Tab. 3-4 und den zugehörigen Text) entfernt.

[24] Die Einflussnahme der Temperatur, der Konzentration der α- und β-D-Glucose sowie des pH-Wertes auf die Konzentration der elektroaktiven Spezies wurde schon in Abschnitt 2.2.1 dargelegt.

Es wäre naheliegend, aber zu einfach, diese Diskrepanz auf die Benutzung unterschiedlicher Meßmethoden zurückzuführen. Vielmehr machen höhere Geschwindigkeitskonstanten (schnellere Umlagerungen) Sinn, wenn man bedenkt, dass die Umlagerungen ja auch an der Elektrodenoberfläche ablaufen können. Aus den homogenen Konstanten werden so gemischt homogene / heterogene Konstanten. Für diese ist an amalgamierten Metallelektroden gegenüber reinem Quecksilber ein Anstieg zu erwarten. Auch die Gleichgewichtskonstante der Mutarotation wird so zu einer Mischgröße. Diesem Aspekt der Untersuchung chemischer Reaktionen mit elektrochemischen Methoden wurde bisher noch wenig Aufmerksamkeit zuteil.

Aus wissenschaftlicher Sicht wäre noch zu prüfen, ob die in Abschnitt 3.2.3.2 modifizierte Gleichung (3-33) die Verhältnisse an der rotierenden Scheibe korrekt beschreibt. Die Konsistenz der kinetischen Daten der Tabelle 3-4 sowie die gute Übereinstimmung der hieraus berechneten Reaktionsgrenzstromdichte mit der experimentell ermittelten (s. S. 71) spricht dafür. Absolute Gewissheit könnte jedoch eine mathematische Analyse bringen, d.h. das Lösen des in der Fußnote auf Seite 61 erwähnten Differentialgleichungssystems mit den unter den vorliegenden Verhältnissen angepassten Randbedingungen. Für eine noch genauere mathematische Analyse müsste das Gleichungssystem noch um heterogenkinetische Terme erweitert werden.

5 Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit wurde zunächst gezeigt, dass durch Ersetzen des in der klassischen Glucoseelektrolyse zu Sorbit (bis 1950) verwendeten Keramik-Diaphragmas durch einen Solid Polymer Elektrolyten (Nafion®) und gleichzeitige Verwendung eines Nullabstands-Elektrodendesigns die Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 100 gesteigert werden kann. Die Notwendigkeit der Zugabe (und späterer Abtrennung) eines zusätzlichen Leitelektrolyten entfällt dabei. Die Stromausbeuten liegen unter Verwendung des gleichen Kathodenmaterials (amalgamiertes Zink) jetzt wie damals bei 60 %.
Als Zahlenwert für die Raum-Zeit-Ausbeute wurden 0,25 $kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$ Sorbit erhalten. Dies ist der Raum-Zeit-Ausbeute der heute für die Gewinnung von Sorbit aus Glucose üblichen Hochdruckhydrierung an Raney-Nickel-Katalysatoren vergleichbar. Damit ist das elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Sorbit gegenüber dem katalytischen Verfahren neu bewertet worden.
Im Diskussionsteil der Arbeit wurde jedoch festgestellt, dass die Energie- bzw. Investitionskosten um den Faktor drei bzw. drei bis fünf höher sind. Die Kosten für vor- und nachgeschaltete Teilschritte sind vergleichbar.

Mechanistisch muss zwischen einer Hydrierung der Glucose über elektrochemisch gebildeten naszierenden Wasserstoff ($H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H^\cdot$) und einem direkten Elektronentransfer auf das Edukt ($ROH + e^- \rightarrow ROH^{\cdot -}$) mit nachfolgender Abstraktion eines Protons aus Teilchen der Umgebung (muss für die Bildung von Sorbit aus Glucose zweimal nacheinander ablaufen) unterschieden werden. Durch Impedanzmessungen an amalgamiertem Cadmium und amalgamiertem Blei in wässrigen und gepufferten sowie nicht gepufferten Lösungen konnte für die Glucoseelektrode eine Austauschstromdichte j_0 von 10^{-6} $A \cdot cm^{-2}$ und ein Durchtrittsfaktor α von 0,7 wahrscheinlich gemacht werden. Eine Entscheidung über den Reaktionsmechanismus konnte daher zugunsten des direkten elektroorganischen Mechanismus getroffen werden, da die Austauschstromdichte j_0 der Wasserstoffelektrode an Elektroden mit hohen Wasserstoffüberspannungen um Dekaden kleiner ist (j_0 von 10^{-9} bis 10^{-13} $A \cdot cm^{-2}$).
An der rotierenden Scheibenelektrode konnten in wässrigen und gepufferten Lösungen an amalgamiertem Zink für die Mutarotation der Glucose formale Geschwindigkeits-

konstanten von $k_{\alpha,\ \beta \rightarrow \gamma} = 5{,}06 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ und $k_{\gamma \rightarrow \alpha,\ \beta} = 7{,}13\ s^{-1}$ ermittelt werden. Die Hydrierung der Glucose ist demnach reaktionsgehemmt.

Um die mechanistischen Aussagen in dieser Arbeit treffen zu können, war es erforderlich, eine dynamische Methode zur genauen Feststellung der Ruhepotentiale von elektrochemisch sich nur schlecht einstellenden Elektrodengleichgewichten zu entwickeln. Dies gelang durch Nutzung der Tatsache, dass durch Impedanzmessungen Durchtrittswiderstände verfügbar wurden, deren potentialabhängiger Verlauf in Form von Maximumkurven dargestellt werden konnte. Aus den Maxima war es schließlich durch Festlegung der Durchtrittsfaktoren ($\alpha = 0{,}5$) möglich geworden, Austauschstromdichten sowie Ruhepotentiale zu bestimmen.

Weiter war es erforderlich, die für die Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode geltenden Auswertegleichungen an das hier vorhandene System anzupassen, d.h. sie zu modifizieren.

6 Literaturverzeichnis

/1/ G. Habermehl, P.E. Hammann: Naturstoffchemie, Springer Verlag, Weinheim, **1992**

/2/ F.W. Lichtenthaler: Carbohydrates as Organic Raw Materials, Verlag Chemie, Weinheim, **1991**, 208-210

/3/ Römpp-Chemie-Lexikon, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1991**

/4/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Hrsg. E. Bartholomé, A25, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**

/5/ H. Beyer, W. Walter: Organische Chemie, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1976**

/6/ R.E. Kirk, A. Standen: Sugar Alcohols / Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley & Sons, 2nd Edition, New York, **1963**

/7/ A. Strätz, G. Vollheim: Chem. Ing. Tech. 52 (7), **1980**, 582-587

/8/ C.H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**

/9/ E. Fischer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 23, **1890**, 3684-3687

/10/ W. Löb: Z. Elektrochem. 16, **1910**, 1-9

/11/ H.J. Creighton: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1926**, US 1612361; Chem. Abstr. 21, 536

/12/ P.N. Pintauro, D.K. Johnson, K. Park, M.M. Baizer, K. Nobe: J. App. Electrochem. 14, **1984**, 209-220

/13/ K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, K. Nobe: J. Electrochem. Soc. 132, **1985**, 1850-1855

/14/ J.C. Yu, M.M. Baizer, K. Nobe: J. Electrochem. Soc. 135, **1988**, 1392-1400

/15/ H.J. Creighton: Can. Chem. Proc. Ind. 26, **1942**, 690-696; Chem. Abstr. 37, 1088

/16/ H.J. Creighton: Trans. Electrochem. Soc. 75, **1939**, 289-307

/17/ E. Fischer: Complete Synthesis of Hexose Sugars in “Chemistry of the Carbohydrates” (Hrsg.: W.W. Pigman, R.M. Goepp) Academic Press Inc., New York, **1948**

/18/ H.J. Creighton: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1929**, US 1712951; Chem. Abstr. 23, 3172

/19/ Ullrich, H.J. Creighton: Chem. Zentralbl. II, **1929**, 1215

/20/ H.J. Creighton:Atlas Powder Company, Patentschrift, **1936**, US 630454

/21/ H.J.Creighton: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1935**, US 1990582; Chem. Abstr. 29, 1725

/22/ H.J.Creighton: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1929**, US 1712952

/23/ R.L. Taylor: Chem. Metall. Eng. 44, **1937**, 588-591

/24/ M.T. Sanders, R.A. Hales: Electrochem. Soc. 96, **1949**, 241-253

/25/ R.A. Hales: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1942**, US 2289189; Chem. Abstr. 37, 42

/26/ R.A. Hales: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1942**, US 2289190

/27/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Hrsg. E. Bartholomé, 4. Aufl., Bd. 4, Verlag Chemie, **1973**, 515

/28/ M.L. Wolfrom, M. Konigsberg, F.B. Moody, R. Goepp: J. Am. Chem. Soc. 68, **1946**, 122-126

/29/ M.L. Wolfrom, M. Konigsberg, F.B. Moody, R. Goepp: J. Am. Chem. Soc. 68, **1946**, 578-580

/30/ M.L. Wolfrom, M. Konigsberg, F.B. Moody, R. Goepp: J. Am. Chem. Soc. 68, **1946**, 1443-1448

/31/ M.L. Wolfrom, M. Konigsberg, F.B. Moody, R. Goepp: J. Am. Chem. Soc. 68, **1946**, 2342-2343

/32/ M.L. Wolfrom, W.W. Binkley, C.C. Spencer, B.W. Lew: J. Am. Chem. Soc. 73, **1951**, 3357-3358

/33/ H.H. Strain: J. Am. Chem. Soc. 59, **1937**, 2264-2266

/34/ H.H. Strain: J. Am. Chem. Soc. 56, **1934**, 1756-1759

/35/ R.A. Hales: Atlas Powder Company, Patentschrift, **1942**, US 2300218; Chem. Abstr. 37, 1660

/36/ W.I. Ipatiew: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45, **1912**, 3218-3227

/37/ J. Müller, U. Hoffmann: IG Farben, Patentschrift, **1925**, DE 544666

/38/ J. Müller, U. Hoffmann: IG Farben, Patentschrift, **1925**, DE 554074

/39/ L.W. Wright: Chemtech. 1, **1974**, 42-45

/40/ F.B. Bizhanov, D.V. Sokol'skii, N.I. Popov, N. Ya. Malkhina, A.M. Khisametdinov: Kinet. And Catal. 10, **1969**, 655-660

/41/ M. Abdel Akher, J. Ghali, M.S. Raouf, M. Roushdi: Stärke 26/9, **1974**, 307-312

/42/ M. Abdel Akher, J. Ghali, M.S. Raouf, M. Roushdi: Stärke 26/10,**1974**, 352-355

/43/ M.A. Phillips: Br. Chem. Eng. 8, **1963**, 767-769

/44/ P.H. Brahme, M.U. Pai, G. Narsimhan: Br. Chem. Eng. 9, **1964**, 684-687

/45/ H.C.M. Pijnenburg, B.F.M. Kuster, H.S. van der Baan: Stärke 30/6, **1978**, 199-205

/46/ H. Hofmann, W. Bill: Chem. Ing. Tech. 31/2, **1959**, 81-89

/47/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Hrsg. E. Bartholomé, 4. Aufl., Bd. 24, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**

/48/ E. Haidegger: Stärke 29/12, **1977**, 430-435

/49/ H.R. Hefti, W. Kolb: Patenschrift, **1950**, US 2507973; Chem. Abstr. 45, 2340

/50/ C.H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie – Grundlagen und Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim, **1998**

/51/ S. Wawzonek: J. Electrochem. Soc. 99, **1952**, 131C-132C

/52/ D. Ilkovic: Collect. Czech. Chem. Commun. 6, **1934**, 498-513

/53/ J. Proszt, V. Cieleszky, K. Györrbiro: Akademiai Kiado, Budapest, **1967**, 448

/54/ W.G. Overend, A.R. Peacocke, J.B. Smith: J. Chem. Soc. London, **1961**, 3487-3497

/55/ K. Wiesner: Collect. Czech. Chem. Commun. 12, **1947**, 64-70

/56/ S.M. Cantor, Q.P. Peniston: J. Am. Chem. Soc. 62, **1940**, 2113-2121

/57/ P. Delahay, J.E. Strassner: J. Am. Chem. Soc. 74, **1952**, 893-896

/58/ F. Fichter: Organische Elektrochemie, Verlag Steinkopff, Leipzig und Dresden, **1942**

/59/ G.S. Subramnian, H.V.K. Udupa: Chem. Ing. Tech. 38/8, **1966**, 868-871

/60/ N.G. Belenkaya, N.A. Belozersky: J. Gen. Chem. USSR 19, **1949**, 1664-1669

/61/ N.G. Belenkaya, N.A. Belozersky: J. Gen. Chem. USSR 19, **1949**, a93-a97; Chem. Abstr. 44, 956

/62/ F. Beck: Elektroorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, **1974**

/63/ F. Beck: Int. Chem. Eng. 19, **1979**, 1-11

/64/ F. Beck: Chem. Ing. Tech. 48, **1976**, 1096-1105

/65/ D. Pletcher: Organic Electrosynthesis, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, London, **1982**, 152-171

/66/ M. Hudlicky: Electroreduction - Mechanism and Stereochemistry, Reductions on Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, **1984**

/67/ M. Fedoronko: The Electrochemistry of Carbohydrates and their Derivates, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., **1974**, 107-171

/68/ K.J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag Berlin, **1961**

/69/ P. Drossbach: Electrochimica Acta 11, **1966**, 667

/70/ D.W. Wabner: Dissertation, München, **1971**

/71/ R. Holze: Dissertation, Bonn, **1983**

/72/ http://www.qmw.ac.uk/iubmb/thermod/th41.html, **2001**

/73/ D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 2, Springer-Verlag Berlin, **1964**

/74/ V.G. Levich: Acta Physicochimica URSS 17, **1942**, 257

/75/ V.G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., **1962**

/76/ W. Vielstich: Angew. Elektrochemie 25, **1971**, 301-304

/77/ J. Koutecky, V.G. Levich: J. Phys. Chem. USSR 32, **1958**, 1565

/78/ W. Vielstich: Z. Analyt. Chem. 171, **1960**, 84

/79/ D. Jahn: Dissertation, Bonn, **1961**

/80/ W. Vielstich, D. Jahn: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64, **1960**, 43-44

/81/ J. Albery: Electrode Kinetics, Oxford University Press, **1975**, 128

/82/ B. Gostisa-Mihelcic, W. Vielstich: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, **1973**, 476

/83/ T.M. Lowry, W.T. John: J. Chem. Soc. 97, **1910**, 2634

/84/ J.M. Los, K. Wiesner: J. Am. Chem. Soc. 75, **1953**, 6346

/85/ F.Moeller, H.Fricke, H. Frohne, P. Vaske: Grundlagen der Elektrotechnik, B. G. Teubner Stuttgart, **1986**, 323

/86/ W. Meißner: Dissertation, Erlangen-Nürnberg, **1974**

/87/ J.R. Macdonald, W.B. Johnson: Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley New York, **1987**

/88/ H. Göhr: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, **1981**, 274-280

/89/ W.H. Mulder, J.H. Sluyters: Electrochim. Acta 33, **1988**, 303-310

/90/ http://www.consultrsr.com/resources/eis/diffusion.htm, **2001**

/91/ A.K. Hauser, J. Newman: J. Electrochem. Soc. 136, **1989**, 2820-2831

/92/ D.C. Grahame: J. Electrochem. Soc. 1, **1947**, 11

/93/ M. Bonnemay, G.Bronoel, E. Levart, A.A. Pilla: J. Electroanal. Chem. 13, **1967**, 44, 58

/94/ P. Schmittinger: Chlorine, Principles and Industrial Practice, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 120

/95/ A. Pellegri: Novel Electrolyzer, Patentschrift, **1981**, US 4279731

/96/ T. Borucinski: Krupp Uhde's Chloralkali Technology – Ready for the Furure, Krupp Uhde GmbH, Germany, Presented at: 10th Krupp Uhde Chlorine Symposium, Dortmund, **1998**

/97/ P. Fabian: Private Mitteilung

/98/ http://www.biazzi.ch, **2001**

/99/ P. Marmillod, R. Sonnen: Private Mitteilungen

/100/ E. Haidegger: Industrial & Engineering Chemistry, Bd. 1, Nr. 1, **1968**

/101/ J.O`M. Bockris, A.M. Azzam: Trans. Faraday Soc. 48, **1952**, 145

/102/ J. Tafel: Z. Phys. Chem. 50, **1905**, 641

/103/ S. Glasstone: J. Chem. Soc. 125, **1924**, 250, 2414, 2646

/104/ B. Kabanow, S. Jofa: Acta physicochim. USSR 10, **1939**, 617

/105/ V. Anantharaman, P.N. Pintauro: J. Electrochem. Soc. 141, **1994**, 2729-2741

/106/ M.J. Lain, D. Pletcher: Electrochim. Acta 32, **1987**, 109

7 Anhang

7.1 Verzeichnis benutzter Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
AE	Arbeitselektrode
aq	in wässriger Lösung
BE	Bezugselektrode
Cd(Hg)	amalgamiertes Cadmium
CI	Chemische Ionisation
CNLS	Complex Nonlinear Least Squares
CPE	Constant Phase Element
CT	Charge-Transfer
DC	Direct Current
ECI	Electrochemical Interface
EMK	elektromotorische Kraft
f	fest
FRA	Frequency Response Analyzer
g	gasförmig
GE	Gegenelektrode
H_{ad}	adsorbierter Wasserstoff
Im	Imaginärteil der Impedanz (Z'')
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nm^3	Normal-Kubikmeter
p.a.	pro analysis
ppm	parts per million
Pb(Hg)	amalgamiertes Blei
RDE	Rotating Disc Electrode
Re	Realteil der Impedanz (Z')
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
SCE	Saturated Calomel Electrode

Abkürzung	Bezeichnung
SET	Single Electron Transfer
SPE	Solid Polymer Electrolyte
U/min	Umdrehungen pro Minute
Zn(Hg)	amalgamiertes Zink

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Ausbeutefaktor	-
A	Elektrodenfläche	cm^2
A_V	Verhältnis von Elektrodenoberfläche zu Zellvolumen	cm^{-1}
c	Konzentration	$mol \cdot l^{-1}$
C	Kapazität	F
C_D	Doppelschichtkapazität	$\mu F \cdot cm^{-2}$
CPE_D	Verlustkapazität	$\mu F \cdot cm^{-2}$
c_{A^-}	Konzentration der Acetatanionen	$mol \cdot l^{-1}$, $mol \cdot cm^{-3}$
c^S	Oberflächenkonzentration	$mol \cdot l^{-1}$, $mol \cdot cm^{-3}$
c^0	ungestörte Konzentration in der Lösung	$mol \cdot l^{-1}$, $mol \cdot cm^{-3}$
$c_{\alpha,\beta}{}^0$	ungestörte Konzentration der α- und β-D-Glucose	$mol \cdot l^{-1}$, $mol \cdot cm^{-3}$
$c_\gamma{}^0$	ungestörte Konzentration der γ-D-Glucose	$mol \cdot l^{-1}$, $mol \cdot cm^{-3}$
C_W	Warburg-Kapazität	$\mu F \cdot cm^{-2}$
D	Diffusionskoeffizient	$cm^2 \cdot s^{-1}$
E_0	elektromotorische Kraft (EMK)	V
E_{00}	Standard-EMK	V
f	Rotationsfrequenz	Hz
F	Faradaykonstante	96485 $A \cdot s \cdot mol^{-1}$
ΔG	molare Freie Enthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
ΔG^0	molare Freie Standardreaktionsenthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH^0	Standardbildungsenthalpie	$kJ \cdot mol^{-1}$
i	$\sqrt{-1}$	-
I	Stromstärke	A
$\bar{i}_d$	mittlerer Diffusionsgrenzstrom	μA

Symbol	Bezeichnung	Einheit
IR	Stromstärke · Widerstand	V
j	Stromdichte	$kA \cdot m^{-2}$, $mA \cdot cm^{-2}$
$j \cdot A_V$	Stromkonzentration	$A \cdot cm^{-3}$
j_D	Durchtrittsstromdichte	$mA \cdot cm^{-2}$
j_{lim}	Grenzstromdichte	$mA \cdot cm^{-2}$
$j_{lim,\ diff}$	Diffusionsgrenzstromdichte	$mA \cdot cm^{-2}$
$j_{lim,\ reak}$	Reaktionsgrenzstromdichte	$mA \cdot cm^{-2}$
j_0	Austauschstromdichte	$A \cdot cm^{-2}$
K	Gleichgewichtskonstante (allgemein)	
K	Gleichgewichtskonstante für die Mutarotation der Glucose	-
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation der Essigsäure	s^{-1}
k_{hin}	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion (allgemein)	
k_r	Geschwindigkeitskonstante der Rekombination zur Essigsäure	$mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$
$k_{rück}$	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion (allgemein)	
$k_{\alpha \rightarrow \gamma}$, $k_{\beta \rightarrow \gamma}$, $k_{\gamma \rightarrow \alpha}$, $k_{\gamma \rightarrow \beta}$	Geschwindigkeitskonstanten für die Mutarotation der Glucose	s^{-1}
$k_{\alpha,\ \beta \rightarrow \gamma}$	formale Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion zur γ-D-Glucose	s^{-1}
$k_{\gamma \rightarrow \alpha,\ \beta}$	formale Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion zur α- und β-D-Glucose	s^{-1}
L	Induktivität bzw. Leitungsinduktivität	H
m	Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers aus der Kapillare	$mg \cdot s^{-1}$
m	Korrelationsfaktor	-
M	Molmasse	$g \cdot mol^{-1}$
n	Elektrodenreaktionswertigkeit	-
p	Druck	bar, Pa
P	systemspezifischer Parameter	-
r	Scheibenradius	cm
R	allgemeine Gaskonstante	$8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R	ohmscher Widerstand	Ω
R_D	Durchtrittswiderstand	$\Omega \cdot cm^2$
Re	Reynoldszahl	-
R_{el}	Elektrolytwiderstand	$\Omega \cdot cm^2$

Symbol	Bezeichnung	Einheit
R_{hom}	Homogener Reaktionswiderstand	$\Omega \cdot cm^2$
R_W	Warburg-Widerstand	$\Omega \cdot cm^2$
S^0	Entropie	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
t	Zeit	h, min, s
T	absolute Temperatur	K
U	Spannung	V
U_E	Elektrolysespannung (Zellspannung)	V
U_Z	Zersetzungsspannung	V
U_Ω	ohmscher Spannungsabfall	V
V	Volumen	m^3
W	Warburg-Parameter	$\Omega \cdot s^{-1/2}$
Z	Impedanz	$\Omega \cdot cm^2$
Z_C	Impedanz eines Kondensators	$\Omega \cdot cm^2$
Z_{CPE}	Impedanz des Constant Phase Elements	$\Omega \cdot cm^2$
Z_{CPE_D}	Impedanz der Verlustkapazität	$\Omega \cdot cm^2$
$Z_{CPE_{W\ (m = 0,5)}}$	Warburg-Impedanz	$\Omega \cdot cm^2$
Z_{hom}	Homogene Reaktionsimpedanz	$\Omega \cdot cm^2$
Z_R	Reaktionsimpedanz	$\Omega \cdot cm^2$
Z_W	Warburg-Impedanz	$\Omega \cdot cm^2$
α	Durchtrittsfaktor	-
δ	Chemische Verschiebung	ppm
δ_N	Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht	cm
δ_R	Dicke der Reaktionsgrenzschicht	cm
η	Überspannung	V
η	Wirkungsgrad	%
η_D	Durchtrittsüberspannung	V
η_{H_2}	Wasserstoffüberspannung	V
ϑ	Temperatur	°C
κ	spezifische Leitfähigkeit	$S \cdot cm^{-1}$
ν	Frequenz der Wechselspannung	Hz
ν	kinematische Zähigkeit	$cm^2 \cdot s^{-1}$

Symbol	Bezeichnung	Einheit
ρ	Raum-Zeit-Ausbeute	$kg \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}$
τ	Tropfzeit der Kapillare	s
τ_R	mittlere Lebensdauer, Relaxationszeit	s
θ	Phasenwinkel, Phasenverschiebung	°
φ	Elektrodenpotential	V NHE
$\varphi_{kor.}$	korrigiertes Elektrodenpotential	V NHE
φ_0	Gleichgewichtspotential (Ruhepotential)	V NHE
$\varphi_{1/2}$	Halbstufenpotential	V NHE
ω	Kreisfrequenz	Hz
ω	spezifischer Energieverbrauch	$kW \cdot h \cdot t^{-1}$

7.2 Verzeichnis benutzter Elektrodenmetalle und Chemikalien

Bezeichnung	Reinheit	Herkunft	R- und S-Sätze
Argon	4.6	Messer Griesheim	R: - S: -
Blei	99,95 %	Goodfellow	R: 20/22-33-61 S: 20/21-37-45-53
Cadmium	99,95 %	Goodfellow	R: 20/21/22-49.3 S: 22-53
D(+)-Glucose	reinst	Riedel-de Haën	R: - S: -
D-Sorbit	reinst	Merck	R: - S: -
Kaliumchlorid	p.a.	Acros	R: 36/37/38 S: 26-36
Lithiumchlorid	p.a.	Fluka	R: 22-36/37/38 S: 26-36
Lithiumhydroxid Monohydrat	p.a.	Riedel-de Haën	R: 35 S: 26-36/37/39-45

Bezeichnung	Reinheit	Herkunft	R- und S-Sätze
Natriumdihydrogenphosphat ·2 H_2O	p.a.	Merck	R: - S: -
Di-Natriumhydrogenphosphat ·2 H_2O	p.a.	Merck	R: - S: 22-24/25
Natriumhydroxid	p.a.	Scharlau	R: 35 S: 26-37/39-45
Natriumsulfat	p.a.	Scharlau	R: - S: 22-24/25
Platin	99,95 %	Ögussa	R: - S: -
Quecksilber(II)-sulfat	p.a.	Fluka	R: 26/27/28-33 S: 13-28-45
Salzsäure	37 %	Fluka	R: 34-37 S: 26-45
Schwefelsäure	95 bis 97 %	Fluka	R: 35 S: 26-30-45
VE-Wasser	mit Seralpur Pro 90 C aufbereitet ($\kappa \leq 0{,}1\ \mu S \cdot cm^{-1}$)		R: - S: -
Wasserstoff	3.0	Messer Griesheim	R: 12 S: 2-9-16-33
Zink	99,99 %	Goodfellow	R: 15-17 S: 2-43.3-7/8

7.3 Benutzte Geräte

Gerät	Firma
Bruker AM 300 (300 MHz)	Bruker
Bruker AM 300 (75 MHz)	Bruker
Cassy Lab	Leybold Didactic GmbH
1286 Electrochemical Interface	Solatron Schlumberger
Fluke 85 Multimeter	Fluke

Gerät	Firma
2 · Fluke 75 Multimeter	Fluke
1255 HF Frequency Response Analyzer	Solatron Schlumberger
Kryothermostat WK 6	Colora Messtechnik GmbH
MAT 95	Finnigan
PC 80486 DX2 66 MHz	QM
PM 8043 x-y Recorder	Philips
Rotierende Scheiben-Ring-Elektrode Modell SRE 74	A. Jaissle
Schlauchpumpe	Ismatec Instruments
Standard Potentiostat Wenking STP 84	Bank Elektronik
Voltage Scan Generator Wenking Model VSG 72	Bank Elektronik

7.4 Massenspektrogramme

Die Massenspektrogramme sind im CI-Modus (Chemische Ionisation) mit dem Reaktandengas Ammoniak aufgenommen worden (s. Abschn. 3.1.3.2).

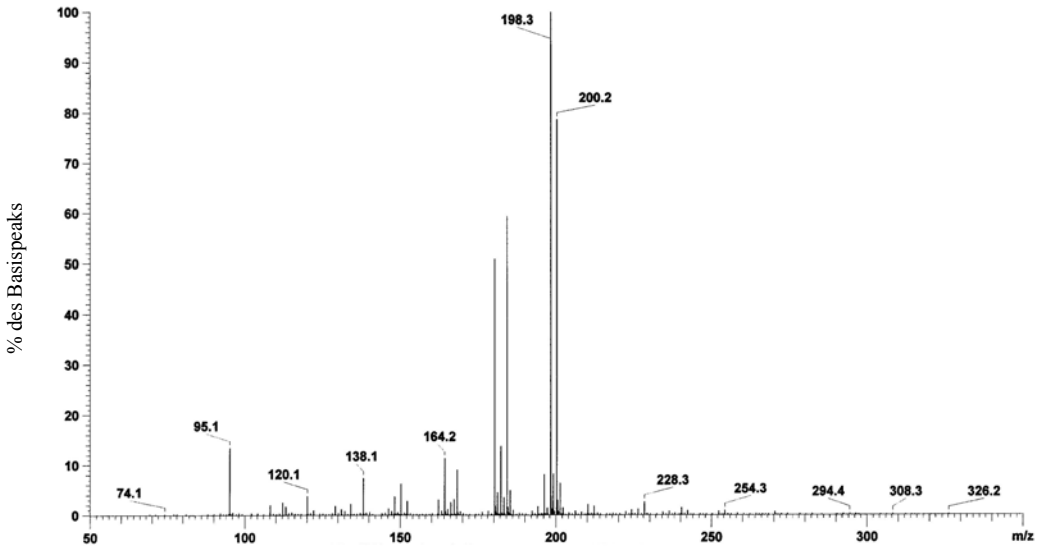


Abb. 7-1 Massenspektrogramm des Produktgemisches der Elektrolyse mit 0,248 mol Elektronenumsatz

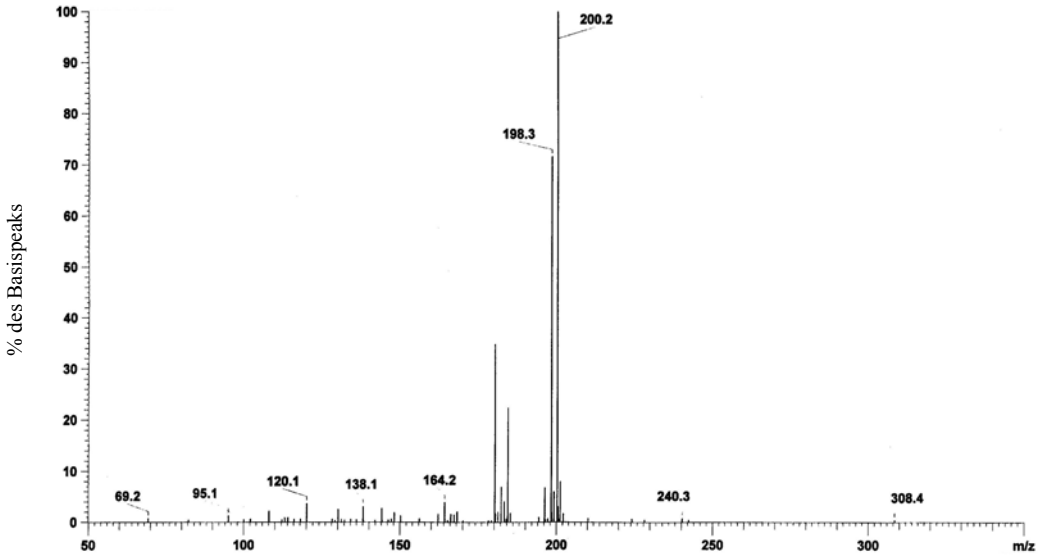


Abb. 7-2 Massenspektrogramm des Produktgemisches der Elektrolyse mit 0,504 mol Elektronenumsatz

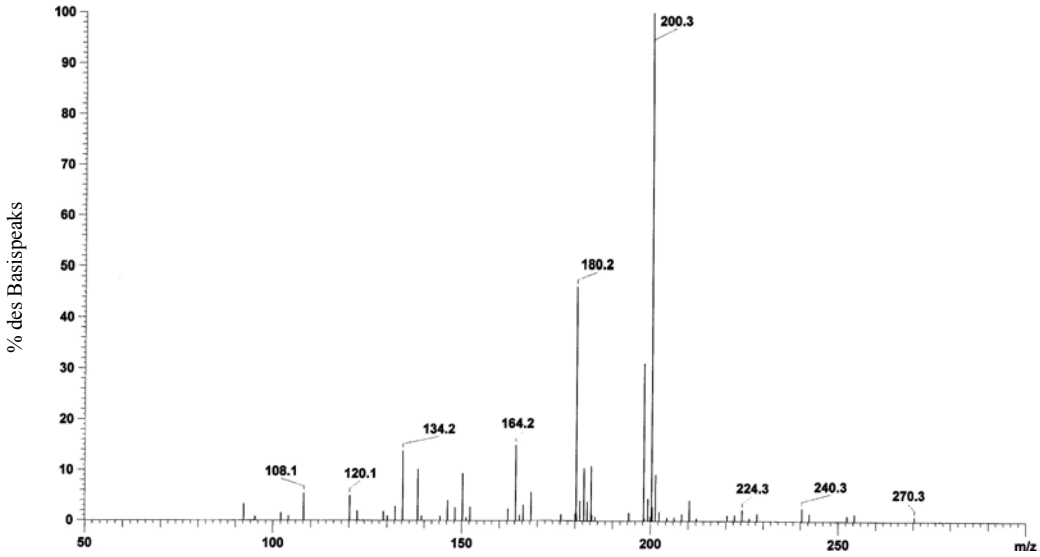


Abb. 7-3 Massenspektrogramm des Produktgemisches der Elektrolyse mit 1,124 mol Elektronenumsatz

7.5 NMR-Daten und Produktverteilung

Die ^{13}C-NMR-Daten sowie ^{1}H-NMR-Daten der Produktgemische wurden in D_2O aufgenommen und lieferten den quantitativen Nachweis von Sorbit, Mannit und Restglucose. Auf die Darstellung der Spektren wurde verzichtet.

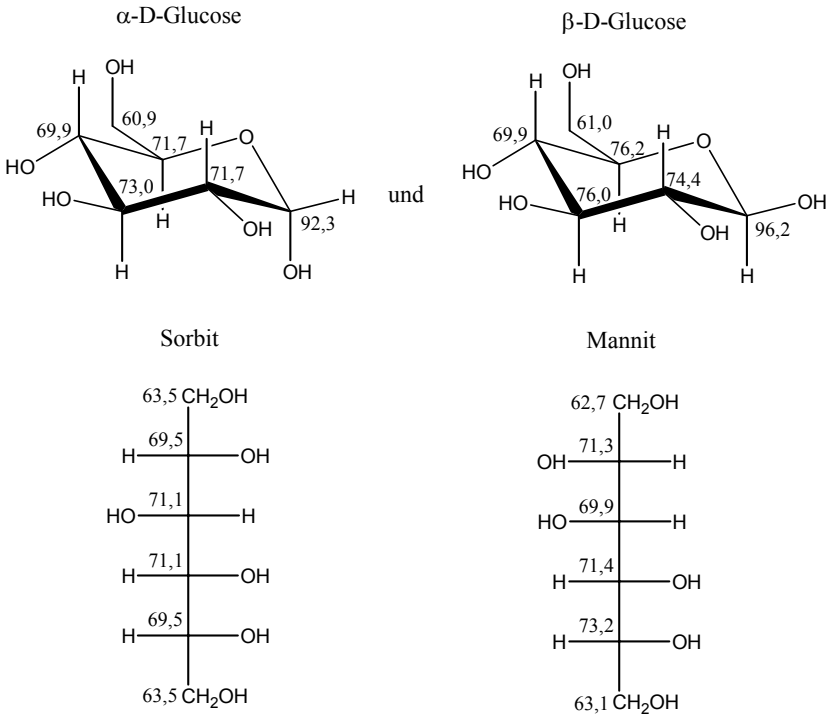


Abb. 7-4 ^{13}C-NMR-Daten für Sorbit, Mannit und Glucose. Angegeben wurden Zahlenwerte für die Chemische Verschiebung δ in ppm

^{1}H-NMR-Daten:

<u>Glucose:</u>	δ = 3,0 bis 4,1 ppm	(CH_2OH und CHOH)
	δ = 5,2 ppm	(α-H_1)
	δ = 4,6 ppm	(β-H_1)
<u>Sorbit:</u>	δ = 3,5 bis 4,1 ppm	(CH_2OH und CHOH)
<u>Mannit:</u>	δ = 3,8 ppm	(CH_2OH und CHOH)

Tab. 7-1 Relativer Anteil von Sorbit, Mannit und Glucose im Produktgemisch der Elektrolysen (vgl. Tab. 3-1)

Elektronenumsatz und Durchschnittsstrom	Relativer Anteil [%]				Edukt [g]	Produkt [g]
	Sorbit	Mannit	Glucose	nicht identifizierte Produkte		
0,248 [mol] 0,073 [A]	14,51	8,16	70,75	6,58	51,90	45,70
0,504 [mol] 0,092 [A]	36,33	21,61	42,07	0,0	51,90	51,45
1,125 [mol] 0,314 [A]	57,0	35,67	0,0	7,33	42,25	39,9

7.6 Daten der Schaltelemente

Tab. 7-2 Daten für das gepufferte Glucosesystem an amalgamiertem Cadmium bei 25° C

Potential	**Strom-dichte**	**Ohmsche Widerstände**		**Doppelschicht-kapazität**		**Diffusions-impedanz**	**Reaktions-impedanz**	
$\varphi_{kor.}$* [V NHE]	j [mA·cm^{-2}]	R_{el} [Ω·cm^2]	R_D [Ω·cm^2]	m	CPE_D [μF·cm^{-2}]	Warburg-Parameter (m = 0,5) [Ω·s$^{-1/2}$]	R_{hom} [Ω·cm^2]	Warburg-Parameter (m = 0,5) [Ω·s$^{-1/2}$]
-0,91	-0,006	4,58 (1,49)	643 (18,79)	0,92 (0,88)	85,17 (5,72)	$1{,}53\cdot10^{-3}$ ($1{,}20\cdot10^{6}$)	$4{,}69\cdot10^{5}$ ($6{,}24\cdot10^{5}$)	$3{,}96\cdot10^{4}$ ($3{,}10\cdot10^{5}$)
-0,96	-0,007	4,64 (1,45)	2331 (62,52)	0,93 (0,84)	87,33 (5,43)	$8{,}62\cdot10^{-4}$ ($1{,}43\cdot10^{4}$)	$1{,}06\cdot10^{5}$ ($3{,}31\cdot10^{3}$)	$9{,}10\cdot10^{-5}$ ($1{,}50\cdot10^{3}$)
-1,01	-0,008	4,63 (1,54)	2861 (110,96)	0,93 (0,96)	89,73 (6,28)	$5{,}86\cdot10^{-5}$ ($1{,}86\cdot10^{7}$)	$5{,}73\cdot10^{7}$ ($1{,}92\cdot10^{8}$)	$3{,}02\cdot10^{-4}$ ($9{,}58\cdot10^{7}$)
-1,06	-0,009	4,69 (1,35)	3065 (43,87)	0,94 (0,68)	90,32 (4,19)	$7{,}63\cdot10^{-5}$ ($1{,}78\cdot10^{7}$)	$9{,}0\cdot10^{10}$ ($1{,}25\cdot10^{9}$)	$7{,}19\cdot10^{-4}$ ($1{,}68\cdot10^{8}$)
-1,11	-0,010	4,68 (1,33)	4694 (37,39)	0,94 (0,61)	96,14 (3,56)	$1{,}85\cdot10^{-4}$ ($2{,}65\cdot10^{4}$)	$7{,}94\cdot10^{4}$ ($9{,}76\cdot10^{4}$)	$3{,}27\cdot10^{-4}$ ($5{,}03\cdot10^{4}$)
-1,16	-0,014	4,66 (1,31)	3604 (18,09)	0,94 (0,53)	98,84 (2,96)	$3{,}60\cdot10^{3}$ ($2{,}66\cdot10^{8}$)	$6{,}13\cdot10^{3}$ (73,92)	$3{,}03\cdot10^{-4}$ (46,20)
-1,21	-0,029	4,64 (1,24)	1276 (5,94)	0,94 (0,50)	101,79 (2,80)	$2{,}26\cdot10^{3}$ ($1{,}44\cdot10^{8}$)	323,20 ($1{,}21\cdot10^{3}$)	$6{,}93\cdot10^{-3}$ (322,41)
-1,26	-0,105	4,68 (1,22)	313,30 (2,38)	0,94 (0,58)	99,41 (3,45)	25,65 ($7{,}58\cdot10^{7}$)	46,81 ($5{,}86\cdot10^{6}$)	0,96 ($2{,}89\cdot10^{6}$)
-1,30	-0,380	4,68 (1,24)	124,20 (0,92)	0,94 (0,65)	98,38 (4,03)	$2{,}06\cdot10^{4}$ ($5{,}28\cdot10^{6}$)	$1{,}26\cdot10^{-5}$ ($1{,}71\cdot10^{8}$)	3,12 ($3{,}17\cdot10^{10}$)
-1,35	-0,929	4,63 (1,29)	74,38 (1,37)	0,93 (0,74)	106,01 (4,65)	1,43 (197,99)	$3{,}50\cdot10^{-7}$ ($1{,}80\cdot10^{8}$)	1,34 ($1{,}11\cdot10^{12}$)
-1,40	-1,648	4,67 (1,32)	54,18 (0,93)	0,91 (0,85)	120,05 (5,36)	43,66 ($4{,}70\cdot10^{3}$)	$4{,}77\cdot10^{-6}$ ($1{,}85\cdot10^{8}$)	79,93 ($4{,}85\cdot10^{8}$)
-1,44	-2,527	4,70 (0,37)	42,89 (0,32)	0,93 (0,30)	113,12 (2,12)	2,52 (60,04)	$1{,}63\cdot10^{-4}$ ($1{,}92\cdot10^{7}$)	1,94 ($3{,}81\cdot10^{7}$)

* Das korrigierte Potential wurde wie folgt berechnet: $\varphi_{kor.} = \varphi - R_{el}\cdot j$

( ) Relativer Fehler in Prozent

Tab. 7-3 Daten für die gepufferte Wasserstoffelektrode an amalgamiertem Cadmium bei 25° C

Potential	**Stromdichte**	**Ohmsche Widerstände**		**Doppelschicht-kapazität**	
$\varphi_{kor.}$* [V NHE]	j [mA·cm^{-2}]	R_{el} [Ω·cm^2]	R_D [Ω·cm^2]	m	CPE_D [μF·cm^{-2}]
-0,61	-0,022	8,34 (1,86)	3096 (4,50)	0,71 (0,68)	377,71 (2,32)
-0,66	-0,026	9,07 (0,97)	7356 (2,79)	0,79 (0,29)	195,54 (1,11)
-0,71	-0,033	8,95 (1,09)	17105 (5,40)	0,78 (0,30)	178,90 (1,12)
-0,76	-0,037	8,93 (1,14)	28122 (8,04)	0,79 (0,30)	164,98 (1,13)
-0,81	-0,038	8,99 (1,06)	40552 (20,24)	0,79 (0,32)	154,21 (1,28)
-0,86	-0,042	9,01 (1,01)	57128 (23,74)	0,80 (0,29)	150,43 (1,15)
-0,91	-0,045	9,11 (1,02)	50935 (12,36)	0,81 (0,27)	144,05 (1,03)
-0,96	-0,045	9,10 (0,94)	41763 (11,40)	0,81 (0,26)	145,79 (1,01)
-1,01	-0,045	9,10 (1,01)	20338 (7,04)	0,81 (0,29)	150,31 (1,15)
-1,06	-0,051	9,11 (0,89)	13119 (3,02)	0,82 (0,25)	143,39 (0,97)
-1,11	-0,060	9,20 (0,80)	8929 (2,0)	0,84 (0,23)	131,80 (0,93)
-1,16	-0,073	9,32 (0,88)	5931 (1,72)	0,85 (0,26)	125,31 (1,12)

* Das korrigierte Potential wurde wie folgt berechnet: $\varphi_{kor.} = \varphi - R_{el} \cdot j$

( ) Relativer Fehler in Prozent

7.7 Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name:	Thorsten Röpke
Geburtsdatum:	25. November 1969
Geburtsort:	Leer
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

08/76 bis 07/80	Ludgeri-Schule in Leer (Grundschule)
08/80 bis 07/82	Osterstegschule in Leer (Orientierungsstufe)
08/82 bis 05/90	Teletta-Groß-Gymnasium in Leer

Hochschulbildung:

10/90 bis 11/97	**Studium** „Diplom-Chemie“ an der Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg
05/97 bis 11/97	**Diplomarbeit** am Lehrstuhl für Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Jürgen Gmehling
seit 05/98	**Promotion** am Lehrstuhl für Angewandte Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Carl Heinz Hamann

Berufserfahrung:

seit 05/98	**Wissenschaftlicher Angestellter** am Lehrstuhl für Angewandte Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Carl Heinz Hamann

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, den