

- [1] Neuartige Cyanine, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: [5].
[2] Ch. Jutz, Chem. Ber. 91, 850 (1958).
[3] K. Dickoré u. F. Kröhnke, Chem. Ber. 93, 1068 (1960).
[4] H. G. Nordmann, Dissertation, Universität Gießen 1968.
[5] H. G. Nordmann u. F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 731 (1970), im Druck.
[6] Vgl. D. E. Horning u. J. M. Muchowski, Canad. J. Chem. 45, 1247 (1967).
[7] Vgl. Synthese von β -Chlorvinyl-aldehyden durch Hydrolyse von vinylogen Formimidchloriden: Z. Arnold u. J. Žemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2378 (1959).
[8] Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 (1959); S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1960, 3812.
[9] K.-D. Asmus, Dissertation, Universität Marburg 1960.
[10] H. E. Nikolajewski, S. Dähne u. B. Hirsch, Chem. Ber. 100, 2616 (1967).
[11] H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang u. K.-A. Hirsch, Chem. Ber. 101, 4036 (1968).

Elektrochemische Oxidation von Aldehyden, Ameisensäure und Kohlenmonoxid an Wolframcarbid-Elektroden in 2 N Schwefelsäure

Von H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn und G. Sandstede [**]

Die Boride, Carbide, Nitride und Silicide der Übergangsmetalle werden wegen ihrer meist hohen Säurebeständigkeit auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial untersucht [1]. Wolframcarbid (WC) hat sich als elektrokatalytisch aktiv für die Oxidation von Wasserstoff erwiesen [2]. Wir fanden, daß von allen untersuchten Verbindungen der genannten Art allein WC eine solche Aktivität zeigt und daß außer Wasserstoff auch andere Substanzen an WC-Anoden oxidiert werden können.

Für die potentiodynamischen und stationären galvanostatischen Messungen verwendeten wir die in [3] beschriebene Halbzellenanordnung.

Bei 70 °C setzt sich eine ganze Reihe kohlenstoffhaltiger Verbindungen um, nämlich einige Aldehyde, Ameisensäure und Kohlenmonoxid. Die Aktivität frisch hergestellten Wolframcarbids ist dabei nicht hoch, handelsübliches eignet sich gewöhnlich wegen seiner zu kleinen spezifischen Oberfläche gar nicht. Aber ebenso wie der Wasserstoffumsatz [4] läßt sich auch der Umsatz der anderen Brennstoffe durch eine mehrstündige anodische Belastung der Elektroden bei 600 bis 700 mV (gegen eine H₂-Elektrode in demselben Elektrolyten) in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Formaldehyd oder Hydrazin bedeutend steigern. Das gilt sowohl für Elektroden aus porös gesintertem WC als auch für kunststoffgebundene, hydrophobe Elektroden mit WC-Katalysator. Nach einer solchen Aktivierung in Gegenwart von Hydrazin wurden mit Formaldehyd und Acetaldehyd die in Abbildung 1 wiedergegebenen Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen: Der Umsatz von Formaldehyd ist wesentlich höher als der von

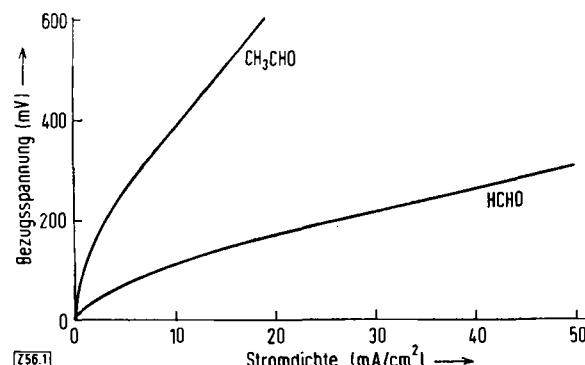


Abb. 1. Stationäre galvanostatische Stromspannungskurven für den Umsatz von Formaldehyd und Acetaldehyd an Wolframcarbid in 2 N H₂SO₄ bei 70 °C.

Acetaldehyd; noch unterhalb 300 mV kann eine Stromdichte bis zu 50 mA/cm² erreicht werden. Allerdings ist die Gasentwicklung an der Elektrode relativ gering, woraus zu schließen ist, daß der stromliefernde Reaktionsschritt die Oxidation zu Ameisensäure ist, welche nur viel langsamer weiteroxidiert wird. Die Stromdichte nimmt mit der Konzentration des Aldehyds im Elektrolyten stark zu.

Die Oxidation von Acetaldehyd geht ohne Gasentwicklung vor sich, d.h. es wird nur Essigsäure gebildet. Carbonsäuren aber können an WC nicht oxidiert werden. Einzige Ausnahme ist die Ameisensäure, die sich eher als Hydroxyaldehyd verhält: Bei genügend hoher Temperatur wird sie schon wenig oberhalb 0 mV unter CO₂-Entwicklung oxidiert. Bei 90 °C wird an der Elektrode auch im Ruhezustand Gas frei; in diesem Fall handelt es sich wahrscheinlich um Kohlendioxid und Wasserstoff, die durch Dehydrierung der Ameisensäure (HCOOH → CO₂ + H₂) entstehen.

Bei der Oxidation der Ameisensäure nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur stark ab (Abb. 2). Bei 90 °C und 300 mV beträgt die Stromdichte 5 mA/cm²

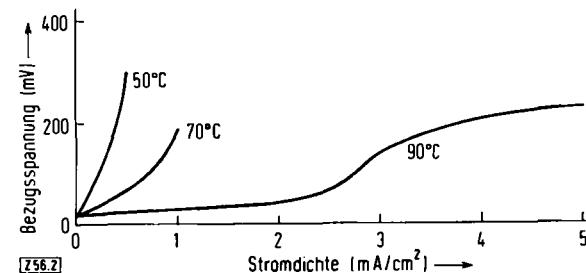


Abb. 2. Stationäre galvanostatische Stromspannungskurven für den Umsatz von Ameisensäure an Wolframcarbid in 2 N H₂SO₄ bei 50, 70 und 90 °C.

und sinkt bei 50 °C auf etwa 10% dieses Wertes. Der anomale Verlauf der Kurve bei 90 °C läßt sich wie folgt deuten: Im Ruhezustand bestimmt der durch die Dehydrierung von HCOOH gebildete Wasserstoff die Bezugsspannung der Elektrode; die Ruhespannung beträgt etwa 0 mV. Bei geringer galvanostatischer Belastung wird zunächst der von der Dehydrierung stammende Wasserstoff oxidiert. Bei höherer Stromdichte wird die Ameisensäure direkt oxidiert; diese Reaktion erfordert eine größere Überspannung. Oberhalb 300 mV setzt dann eine (an periodischen Strom-Spannungs-Kurven deutlich zu erkennende) Inhibition der Oxidationsreaktion ein, und die Bezugsspannung steigt bei nur wenig größerer Belastung schnell auf etwa 700 mV an; von da an wird vermutlich das Wolframcarbid selbst angegriffen.

Auch einige höhere Aldehyde (z.B. Propanal, Glykolaldehyd, Benzaldehyd) lassen sich, allerdings mit schlechter Ausbeute, in die entsprechende Carbonsäure überführen; gewöhnlich bilden sich nebenbei dunkle Kondensationsprodukte. Alkohole setzen sich unter analogen Versuchsbedingungen an WC nicht um.

An als Gaselektroden brauchbaren Elektroden kann man auch Kohlenmonoxid oxidieren. Im Vergleich zum Wasserstoffumsatz (> 150 mA/cm² bei 300 mV) wird dabei jedoch nur eine geringe Stromdichte erreicht (3 mA/cm² bei 500 mV).

Eingegangen am 21. Juli 1969 [Z 56]

[*] Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling, Dr. W. Kuhn und Dr. G. Sandstede
Abteilung Grenzflächenforschung, Battelle-Institut e.V.
6 Frankfurt 90, Postfach 900160

[1] Franz. Pat. 1436504 (1966), Licentia Patentverwertungsges. mbH; W. Kuhn, W. Lindner u. G. Sandstede, Franz. Pat. 1486723 (1967), Robert Bosch GmbH; F. A. Pohl, Dtsch. Offenlegungsschrift 1496176 (1969), Licentia Patentverwertungsges. mbH.

[2] H. Böhm u. F. A. Pohl, Wiss. Ber. AEG-Telefunken 41, 46 (1968); Vortrag 3. Journees Int. d'Etude des Piles à Combustible, Brüssel, Juni 1969.

[3] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Angew. Chem. 79, 903 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 884 (1967).

[4] H. Binder, A. Köhling, W. Kuhn, W. Lindner u. G. Sandstede, Advanced Energy Conversion, im Druck.