

**α, α' -Dicarbonyl-Oxime:
Eigenschaften und Anwendungen
in der elektrochemischen Delignifizierung**

**Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Hee-Cheol Kim
aus Mokpo/Korea

Marburg/Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität als

Dissertation angenommen am : 14.02.2001

Tag der mündlichen Prüfung : 15.02.2001

Erstgutachter : Prof. Dr. N. Hampp

Zweitgutachter : Prof. Dr. F. Hensel

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Lignin - Materialeigenschaften	4
2.2.1	Vorkommen und chemische Struktur des Lignins	4
2.1.2	Separation des Lignins aus der Pulpe - Delignifizierung	7
2.2	Grundlagen des Mediator gestützten elektrochemischen Bleichsystems	9
2.2.1	Allgemeines	9
2.2.2	Der mögliche Mechanismus des EMB - Stand der Forschung	9
3	Material und Methoden	11
3.1	α, α' -Dicarbony-Oxime als EMB-Mediator	11
3.1.1	Synthese von Dimethylviolursäure	12
3.2	Reaktionsdurchführung der Mediator unterstützten elektrochemischen Bleiche ...	13
3.3	Bestimmung der Kappa-Zahl des EMB behandelten Zellstoffs	14
3.4	Analysemethoden	16
3.4.1	Zyklovoltammetrie - die Dreieckspannungsmethode	16
3.4.2	Elektronenspinresonanzspektroskopie	19
3.4.3	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	21
4	Ergebnisse und Diskussion	24
4.1	Elektrochemische Eigenschaften der α, α' -Dicarbonyl-Oxime	24
4.1.1	Untersuchung an die Elektrodenreaktion der Violursäure und Dimethylviolursäure	24
4.1.2	Redoxvorgänge in Abhängigkeit vom pH-Wert	26

4.1.2.1 Redoxpotential in Abhängigkeit vom pH-Wert	27
4.1.2.2 Reversibilität des Redoxsystems in Abhängigkeit vom pH-Wert	30
4.1.3 CV in Abhängigkeit von der Scan-Geschwindigkeit	31
4.1.4 CV in Abhängigkeit von der Scan-Zahl	33
4.1.5 Zusammenfassung	34
4.2 Protonierungsthermodynamik von α, α' -Dicarbonyl-Oxime -UV/VIS-Spektroskopische Untersuchungen	35
4.3 Identifizierung und Charakterisierung der α, α' -Dicarbonyl-Iminoxy-Radikale	38
4.3.1 Identifizierung der Radikalstruktur im wässrigen System	39
4.3.2 Eigenschaften der Radikale in Abhängigkeit vom pH-Wert	41
4.3.2.1 Radikalstruktur in Abhängigkeit vom pH-Wert	42
4.3.2.2 Radikallebensdauer in Abhängigkeit vom pH-Wert	46
4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Radikalstabilität	48
4.3.4 Zusammenfassung	51
4.4 Untersuchungen zur Radikalischen Delignifizierung im EMB	52
4.4.1 Bestimmung von Zyklizität und Selektivität der Dimethylviolursäure als EMB-Mediator	52
4.4.1.1 Delignifizierung mit Dimethylviolursäure-Radikal in Abhängigkeit der Radikalmenge	52
4.4.1.2 Delignifizierung in Abhängigkeit von der Menge an regenerierten Dimethylviolursäure	54
4.4.1.3 Regenerierung des Mediators in Abhängigkeit von der Radikalmenge	55
4.4.1.4 Bildung von Dimethylnitrobarbitursäure in Abhängigkeit der Radikalmenge und der Pulpe	57
4.4.1.5 Viskositätsverlust in Abhängigkeit von der Delignifizierung	58
4.4.1.6 Beispielhafter Vergleich von Mediatorwirkung zwischen Dimethylviolursäure und Ce(IV)	59

4.4.1.7 Zusammenfassung	61
4.4.2 Korrelation zwischen der Delignifizierung und den Radikaleigenschaften	62
4.5 Ein Modellsystem - Delignifizierung in einem kontinuierlichen Verfahren mit externer Radikalgenerierung	66
5 Zusammenfassung	69
Literaturverzeichnis	71

1 EINLEITUNG

Die Elektrochemie ist ein Zweig der Wissenschaft, der besonders in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts ins Zentrum des wissenschaftlichen und technischen Interesses gerückt ist. Definitionsgemäß werden in der Elektrochemie physikalischen und chemischen Phänomene behandelt, die beim Elektronentransfer zwischen einem Molekül und einer Elektrode in Erscheinung treten. Gegenwärtig ist der technische Einsatz der Elektrochemie zur Gewinnung wichtiger Metalle und chemischer Grundstoffe sehr verbreitet. Neuerdings erfolgt auch die Synthese polymerer Verbindungen auf elektrochemischem Wege. Weiterhin ermöglicht die ständige Weiterentwicklung der Elektrochemie neue Anwendungen, wie z. B. Stofftrennung, Oberflächentechnik, Korrosion und Energiegewinnung.

Als ein gutes Beispiel für die neueren Anwendungsmöglichkeiten der Elektrochemie kann die Stofftrennung gelten, wobei unerwünschte Bestandteile durch elektrochemische Verfahren selektiv aus Rohmaterialien abgetrennt werden. Im Zusammenhang mit elektrochemischer Stofftrennung wird im Rahmen dieser Arbeit die Bleichung von Zellstoff diskutiert, wobei das dreidimensional vernetzte und wasserunlösliche Polymer Lignin durch indirekte elektrochemische Oxidation selektiv aus dem Zellstoff entfernt wird.

Der Zellstoff (Pulpe) setzt sich aus 40 - 50 % Zellulose, 25 - 30 % Lignin sowie 15 - 20 % Polyosen zusammen [1]. Der überwiegende Bestandteil der Pulpe, die Zellulose, ist einer der wichtigsten Rohstoffe für zahlreiche Industriezweige. Die weitaus größten Zellulose-Mengen werden von der Textil- und Papierindustrie verbraucht. Da Lignin die braune Färbung von Pulpe bzw. Papier verursacht, ist die chemische Separation des Lignins aus der Pulpe, auch bezeichnet als Delignifizierung, einer der kompliziertesten und kostenintensivsten Schritte bei der Papierherstellung. Ziel der Delignifizierung ist es, den Ligninanteil aus der Pulpe selektiv zu entfernen und den für die Papierherstellung wichtigen Zelluloseanteil unbeschädigt zu erhalten. Eine Degradierung der Zellulose-Ketten während der Delignifizierung würde die Qualität des resultierenden Papiers, definiert durch die Helligkeit und Reißfestigkeit, stark herabsetzen. Der für die Delignifizierung entscheidende Schritt war um 1930 die Einführung von elementarem Chlor in den Bleichprozess [2, 3, 4]. Diese Entwicklung hatte aufgrund der hohen Selektivität des Chlors als Ergebnis eine wesentlich höhere Weiße des Papiers bei gleichzeitig hoher Festigkeit. Seit 1940 konnte Chlordioxid billig in großen Mengen hergestellt werden, so daß es aufgrund der höheren Oxidationskraft bei gleichzeitig hoher Selektivität und geringeren Kosten als eines der dominierendsten Bleichmitteln in Papiermühlen eingesetzt wurde [5, 6].

Als Ende der 80'er Jahre chlorierte organische Verbindungen, im Allgemeinen als AOX bezeichnet, in den Abwässern von Papiermühlen nachgewiesen wurden [7, 8], ist der Ruf nach Bleichverfahren ohne die umweltschädlichen Auswirkungen von AOX immer lauter geworden.

Seit diesem Zeitpunkt steht die Suche nach ökonomisch und ökologisch verträglicheren Bleichverfahren im Mittelpunkt der Forschung der Papierindustrie, um eine starke Abnahme der AOX in den Abwässern von Papiermühlen zu erreichen. Ein erster Schritt führte bereits zur Einführung von elementarchlorfreien (ECF) oder völlig chlorfreien (TCF) Bleichsequenzen auf der Basis von Sauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Persäure oder Ozon [9, 10, 11, 12]. Trotz der Entwicklungen der alternativen Verfahren, können ganz ohne den Zusatz von chlorhaltigen Verbindungen die für den technischen Maßstab anfallenden Pulpemengen auch heute noch nicht gebleicht werden [13].

Anfang der 90'er Jahre wurde über ein völlig chlorfreies Bleichverfahren auf der Basis von zugesetzten Enzymen, die bei der Anwesenheit von niedermolekularen organischen Verbindungen als Hilfsmittel eine delignifizierende Wirkung zeigen, berichtet [14]. Bei den enzymatischen Verfahren, bekannt als Laccase-Mediator-Systeme (LMS), wird das oxidierende Enzym Laccase mit Mediatoren als Hilfsmitteln, die einen Elektronenübertragung vom Lignin zum Enzym vermitteln, eingesetzt [15, 16]. Trotz der intensiven Entwicklung des LMS besitzen die bekannten Verfahren einige gravierende Nachteile. Da die Aktivität der eingesetzten Enzymen recht stark von pH-Wert, Temperatur und dem zur Reaktivierung des Enzyms notwendigen partiellen Sauerstoffdruck der Reaktionslösung abhängt, müssen diese technisch wichtigen Parameter aufwendig kontrolliert werden. Die Pulpebleichung ist ein mehrstufiger Prozess, der bei hohen Temperaturen nahe des Siedepunktes von Wasser durchgeführt wird. Die Aktivität von Laccase nimmt aber bei Temperaturen oberhalb 60 °C, sowie bei pH-Werten von weniger als pH 2 oder mehr als pH 7 drastisch ab [17, 18]. Ferner ist die Auswahl der Mediatoren auf die vom Enzym aktivierbaren Enzymsubstrate beschränkt.

Es wurde ein neues alternatives Mediator gestütztes Bleichverfahren entwickelt, in welchem der Einsatz von Enzymen und die sich daraus ergebenden Nachteile umgangen werden [19, 20, 21]. In diesem neuen Verfahren wird der oxidative Abbau des Lignins durch eine indirekte elektrochemische Oxidation realisiert. Die Oxidationskraft des Enzyms wird letztendlich durch Strom ersetzt. Da direkte elektrochemische Ligninoxidation an der Elektrodenoberfläche theoretisch unrealisierbar ist, ist der Einsatz von Mediatoren, um die Oxidationskraft an das Lignin in der Pulpefaser zu bringen, nicht zu vermeiden. Dieses völlig chlorfreie elektrochemische Verfahren weist weitreichende Vorteile gegenüber dem LMS-System auf. In vorherigen Arbeiten wurde versucht, das Mediatorspektrum, auf Basis der aus den enzymatischen Delignifizierungsverfahren bekannten Mediatoren [22, 23, 24, 25], zu erweitern [26]. Bei diesen Untersuchungen wurden organische Verbindungen mit N-Hydroxy- und Oximgruppen, wie N-Hydroxyacetanilid, 1-Hydroxybenzotriazol, N-Hydroxysuccinimid und Violursäure, unter den Gesichtspunkten der Delignifizierungseffektivität und der elektrochemischen Aktivierbarkeit untersucht, da sich diese Verbindungen bereits bei der enzymatischen Delignifizierung als besonders effektive Mediatoren erwiesen haben. Es wurden mit Violursäure bereits

Delignifizierung von bis zu 80 % bei elektrochemischen Bleichprozessen erreicht. Anhand der vorherigen Arbeiten wurde festgestellt, daß das Verfahren weitgehend unempfindlich gegenüber Schwankungen im pH-Wert von 2 bis 7 und Temperaturen im Bereich von 30 °C bis 90 °C ist. Bei optimierten Prozessparametern konnten die für die technischen Anwendungen geforderten Bleichergebnisse pro Prozeßschritt, d. h. ca. 35 % Delignifizierung mit 2 - 4 kg Violursäure pro Tonne Pulpe erreicht werden [20].

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, grundlagenorientierte Beiträge zum Verständnis des Mediator unterstützten elektrochemischen Bleichprozesses zu leisten. Hierzu sollten in einem ersten Schritt die elektrochemischen Eigenschaften der Violursäure und der Dimethylviolursäure, welche nach dem „Mediatorscreening“ die besten Delignifizierungsergebnisse lieferten, untersucht werden. Da in Mediator gestützten Bleichprozessen die tatsächliche Delignifizierung nach bisher bekannten Mechanismen durch Radikale eingeleitet wird, sollten auch die Radikaleigenschaften in Abhängigkeit von Prozessparametern untersucht und die Korrelation zwischen den Radikaleigenschaften und den erzielten Delignifizierungsergebnissen gefunden werden. Als letzter Aspekt der Untersuchungen werden die anwendungsorientierten Eigenschaften der Mediatoren, die für die Bewertung eines Mediators essentiell sind, untersucht. Dabei sollten die Zyklizität und Selektivität eines Mediator im elektrochemischen Bleichprozess diskutiert werden. Weiterhin im Rahmen der Arbeit wird ein Modellsystem vorgestellt, in welchem die Aktivierung des Mediators außerhalb des Reaktionsraum stattfindet.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 LIGNIN - MATERIALEIGENSCHAFTEN

Abgesehen von Zellulose ist Lignin das häufigste Biopolymer, von welchem jährlich etwa $2 \cdot 10^{10}$ Tonnen auf biologischen Wege produziert werden [27]. Bei Lignin handelt es sich um ein sehr stabiles, heterogenes Biopolymer, das in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden läßt. Der Anteil von Lignin variiert zwischen Laub- und Nadelhölzern. Der Ligningehalt des getrockneten Pflanzenmaterials beträgt etwa 20 % im Laubholz und etwa 30 % im Nadelholz [28, 29]. In der Pflanze bietet Lignin im Allgemeinen den effektiven Schutz gegen Umweltstress und dient als natürlicher Radikalfänger. Wegen seiner braunen Färbung soll es während der Zellulosegewinnung selektiv aus dem Zellstoff entfernt werden. Diesen Prozess bezeichnet man als Delignifizierung.

2.1.1 Vorkommen und chemische Struktur des Lignins

Lignin befindet sich zwischen den Zellwänden. Es bietet effektiven Schutz gegen mechanischen Druck und dient als Barriere gegen mikrobiologische Angriffe. In Abbildung 1 wurde die makroskopische Zusammensetzung einer Laubholz-Pulpefaser schematisch dargestellt. Die Zellulose ist charakteristisch innerhalb der verschiedenen Schichten der Zellwand, der primären Zellwand (P), der sekundären Zellwand (S) und der mittleren Lamelle (ML) angeordnet. Die sekundäre Zellwand wird weiter in drei Teilschichten (S_1 , S_2 und S_3) unterteilt, die sich aus Zellulose mit verschiedener Orientierung in Bezug auf die Hauptfaserachse zusammensetzen.

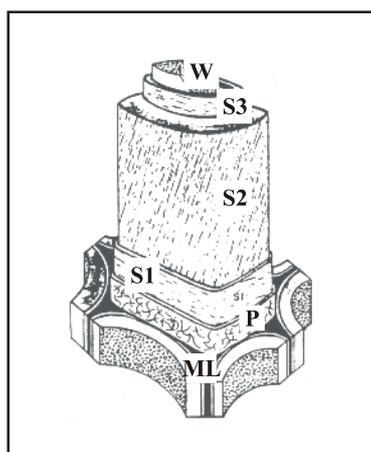


Abb. 1 Schematische Darstellung von Softwood Tracheid [30].

Es ist bekannt, daß starke Unterschiede in Art und Menge des Lignins innerhalb der Zellwände existieren. Die Konzentration von Lignin ist merklich höher in den Primärwänden (P) als in den Sekundärwänden (S). Die höchste Konzentration von Lignin wird in der Mittellamelle (ML) gefunden. Obwohl die Mittellamelle hauptsächlich aus Lignin besteht, enthalten die Sekundärwände wegen des größeren Volumens mengenmäßig den größten Ligninanteil. Die Sekundärwände enthalten etwa 70 % des gesamten Lignin des Zellstoffs[31, 32].

Obwohl der Anteil und die Zusammensetzung von Lignin nach der Art der Pflanzen, wie Laub- und Nadelhölzern, stark variiert, ist es unter chemischen Gesichtspunkten ähnlich. Lignin besteht aus Phenylpropan-Monomeren, die durch verschiedene Bindungen verknüpft sind. Biologisch wird Lignin durch enzymatisch katalysierte Polykondensation aus folgenden drei Monomeren biosynthetisiert [33, 34].

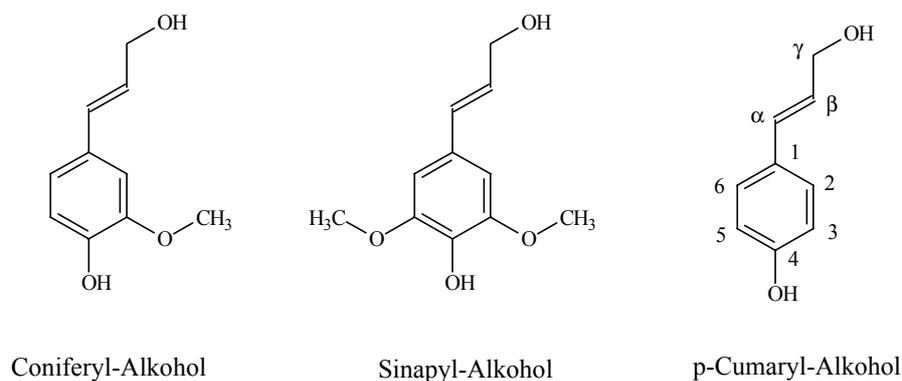


Abb. 2 Die drei wichtigsten Phenylpropan-Monomere Verbindungen für die Bildung von Lignin.

Bei Nadelhölzern (Softwood) findet sich fast ausschließlich Coniferyl-Alkohol mit einem Anteil von mehr als 95 %. Der Rest setzt sich zum größten Teil aus p-Cumaryl-Alkohol zusammen. Sinapyl-Alkohol wird nur in Spuren im Softwood-Lignin gefunden. Laubhölzer (Hardwood) bestehen aus einem Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzung von Coniferyl-Alkohol und Sinapyl-Alkohol [1].

Die Biosynthese führt zu einem dreidimensional vernetzten, wasserunlöslichen Polymer, welches die ansonsten typischen sich wiederholenden Einheiten anderer Biopolymere, wie beispielweise Zellulose, vermissen läßt. Aus diesem Grund wird Lignin nicht als von der Konstitution her definierte Substanz, sondern als Gemisch von physikalisch und chemisch heterogenen Materialien bezeichnet. Ligninmodelle stellen daher keine expliziten Summen-Strukturformeln dar, sondern dienen zur Anschauung von Bindungsmodellen der Strukturelemente.

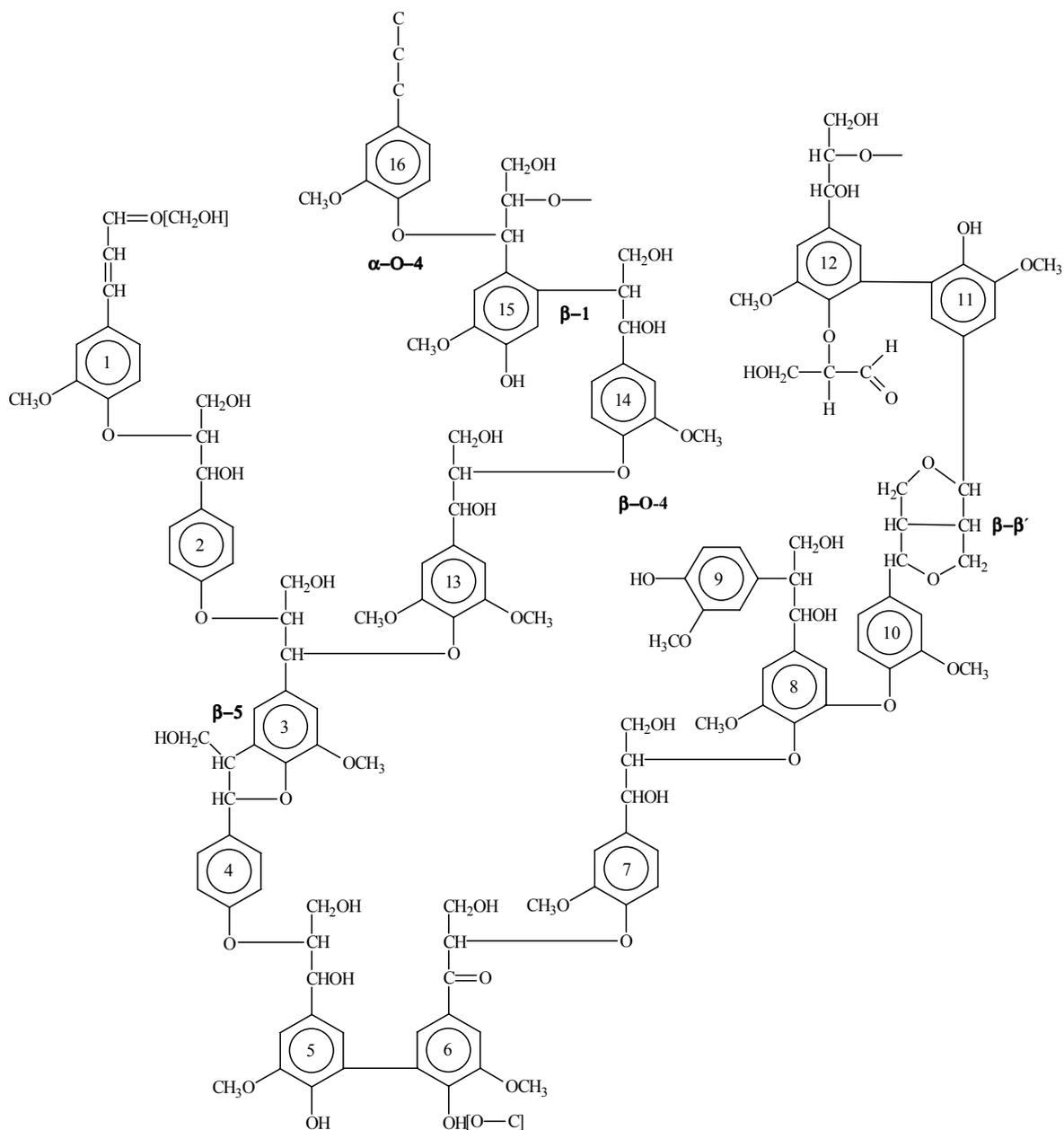


Abb. 3 Struktureller Ausschnitt aus Fichten-Lignin (Softwood) und häufig auftretende Verknüpfungen im Lignin [35].

Trotz der chemisch heterogenen Gebilde ist aus der Abbildung 3 ersichtlich, daß die Struktur von Lignin eine Reihe typischer Bindungsarten aufweist, die Verknüpfungen β -O-4, β -5, β -1, α -O-4, β - β' stellen dabei häufige Bindungstypen dar.

2.1.2 Separation des Lignins aus der Pulpe - Delignifizierung

Zur Gewinnung des Zellstoffs aus Holz, Schilf, Stroh etc werden besondere Aufschlußverfahren angewendet, um Lignin und die Polyosen abzutrennen und Material möglichst einheitlichen Molekulargewichts zu erhalten, das auch für die eventuell nachfolgenden chemischen Verarbeitungsverfahren rein genug ist. Zur Vorbereitung des Holzes zur späteren Papierherstellung verwendet man in technischen Prozessen zwei chemische Verfahren, Sulfit- und Sulfat-Aufschluß. Bei der so gewonnenen Pulpe ist im Allgemeinen 90 % des Lignin aus der Pulpe entfernt werden [1]. Das verbleibende Restlignin verursacht die braune Färbung von Pulpe bzw. nicht gebleichtem Papier. Das Hauptziel der Delignifizierung ist die selektive Entfernung des Restlignins aus der Pulpe ohne dabei den Zelluloseanteil in seiner Qualität zu mindern, da dies zum merklichen Verlust der Viskosität führt. Die Entfernung des Restlignins verursacht ca. 2/3 der Gesamtkosten in der Zellstoffherstellung und wird in verschiedenen Prozessesequenzen, die sich in unterschiedliche Schritte aufgliedern, durchgeführt. Die einzelnen Prozessesequenzen gliedern sich auf in den oxidativen Abbau des Lignins und die alkalische Extraktion, wobei das oxidierte Lignin wasserlöslich wird und so ausgewaschen werden kann. Als Beispiel wurde in folgender Abbildung angenommener Mechanismus des Mediator unterstützten Bleichprozesses schematisch dargestellt [36].

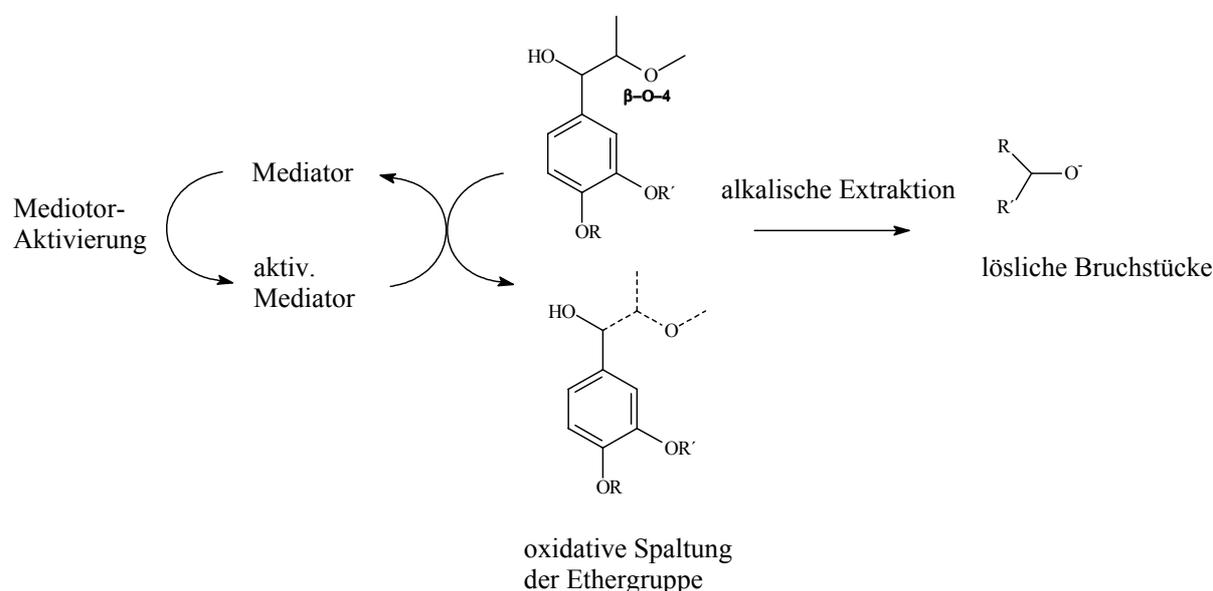


Abb. 4 Schematische Darstellung des Mediator unterstützten Bleichprozesses

Der tatsächliche Ligninabbau wird durch oxidative Spaltung der Etherbrücken (Abb. 4) eingeleitet, wobei phenolische Bruchstücke erhalten werden. In der Regel wird eine anschließende alkalische Extraktion zum Herauslösen der freigesetzten Ligninbruchstücke

durchgeführt, welche zur Entfärbung des Zellstoffgemisches (Pulpe) führen. In dem folgenden Teil soll eine kurze Übersicht über die Entwicklung der einzelnen Delignifizierungssysteme gegeben werden.

Seit etwa 1800 ist Pulpebleichung in einer Prozesssequenz beschrieben. Zuerst wurde ein einziger Prozessschritt mit Calciumhypochlorit (H) durchgeführt. Im folgenden wurden zwei Bleichschritte mit Calciumhypochlorit und einer zwischengeschalteten alkalischen Extraktion (E) verwendet, die Sequenz HEH. Der für die Pulpebleichung entscheidende Schritt war um 1930 die Einführung von elementarem Chlor in den Bleichprozess gewesen. Seitdem wurde das Einleiten von gasförmigen Chlor (C) und der Einsatz von Chlordioxid (D) im Bleichprozess zusätzlich angewendet, die alkalische Extraktion und der weitere Bleichschritt mit Calciumhypochlorit wurde beibehalten. Aufgrund der geringen Kosten und der hohen Selektivität wurde die Sequenz CEHDE seit etwa 1950 immer häufiger eingesetzt. Als umweltschädliche, chlorierte organische Verbindungen AOX in den Abwässern nachgewiesen wurden, mußte die Bleichsequenz geändert werden.

Die anschließende große Entwicklung in der Papierbleichung war die Einführung von Sauerstoff (O) in die Bleichsequenzen. Infolge der Sauerstoffbehandlung konnten die Schadstoffe in den Abwässern nach den Bleichschritten stark reduziert werden [37]. Die typische verwendete Bleichsequenz war OCDEDED bzw. CDEODED. Ein weiterer Schritt bestand darin Wasserstoffperoxid (P) in die Bleichsequenz einzuführen. Dieser Schritt führte zu einer weiteren Verringerung des Anteils von AOX in den Abwässern um 90 % von 1980 bis 1994. Die technisch eingesetzte Bleichsequenz war ODEOPDED. Die letzte Verbesserung des Bleichverfahrens auf Basis vom Sauerstoff war die Einführung von Ozon (Z) als Bleichagenz, das bei gleichbleibender Papierqualität den Anteil von AOX weiter reduzierte. Die Hauptprobleme der Ozon-Bleichung mit der Sequenz OZED liegen in der mangelnden Selektivität, den hohen Kosten und der Temperaturlimitierung [38]. Da Ozon sich bei höheren Temperaturen zersetzt, wird in heutigen Prozessen bei Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C gearbeitet [39].

Es wird seit Anfang 1990 parallel zur Entwicklung der Ozonbleiche an einem völlig neuen Verfahren gearbeitet, in welchem durch Enzyme aktivierte Mediatoren das Lignin oxidieren, bekannt als LMS. Obwohl dies völlig chlorfreie Verfahren auf Basis von Enzymen unter den ökologischen Aspekten hoch interessant ist, hat diese enzymatisch unterstützte Zellstoffbleiche denselben Nachteil wie die Ozonbleichung, nämlich die Temperaturlimitierung. Da in der Regel die Enzyme in einen engen Temperatur- und pH-Bereich ihre optimalen Aktivität entfalten, müssen die beiden Parameter genau kontrolliert werden. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß alle eingesetzten Mediatoren Enzymsubstrate sein müssen.

2.2 GRUNDLAGEN DES MEDIATOR GESTÜTZTEN ELEKTROCHEMISCHEN BLEICHSYSTEMS

2.2.1 Allgemeines

Seit kurzer Zeit wird an der Entwicklung eines neuen alternativen Mediator gestützten Bleichverfahren auf Basis der Elektrochemie gearbeitet, in welchem der Einsatz von Enzymen und die sich daraus ergebenden Nachteile umgangen werden. Da beim elektrochemischen Verfahren die Oxidationskraft des Enzyms letztlich durch Strom bzw. elektrochemische Energie ersetzt wird, konnte im Vergleich zum LMS-System ein Einsatz über einen breiteren pH- und Temperatur-Bereich realisiert werden. Weiterhin ist eine größere Variationsbreite bei der Auswahl der Mediatoren möglich, die eine für den technischen Einsatz wichtige Rolle spielen, da die zusätzliche Eigenschaft der Substraterkennung durch das Enzym keine Rolle spielt. In früheren Arbeiten wurden Verbindungen mit N-Hydroxy- und Oximgruppen, wie N-Hydroxyacetanilid, 1-Hydroxy-benzotriazol, N-Hydroxy-succinimid und Violursäure, unter den Gesichtspunkten der Delignifizierungseffektivität und der elektrochemischen Aktivierbarkeit untersucht. Anhand der vorherigen Arbeit konnte ein Mediator, Violursäure, gefunden werden, welcher eine Delignifizierung von bis zu 80 % bei elektrochemischen Bleichprozessen zeigt. Bei optimierten Prozessparametern konnten mit 2 - 4 kg Violursäure pro Tonne Pulpe die für die technischen Anwendungen ausreichenden Bleichergebnisse (ca. 35 % Delignifizierung pro Prozessschritt) erreicht werden. Das elektrochemische Verfahren ist gegenüber Schwankungen im pH-Wert von 2 bis 7 und Temperaturen im Bereich von 30 °C bis 90 °C unanfällig. Die Anwendung dieses neuen Verfahrens auf Basis der Elektrochemie konnte völlig neue Wege zu einer effektiven, umweltschonenden, und kostengünstigen Zellstoffbleiche beschreiten.

2.2.2 Der mögliche Mechanismus des EMB - Stand der Forschung

Derzeit geht man davon aus, daß die Mediator gestützte Delignifizierung durch eine Elektronenübertragung vom Lignin auf den aktivierten Mediator eingeleitet wird, ein oxidativer Abbau des Lignins [19, 20, 21]. Gegenüber gängigen chemischen Verfahren wird der oxidative Abbau des Lignins im Mediator gestützten elektrochemischen Bleichsystem (EMB) durch elektrische Energie eingeleitet. Da direkte elektrochemische Ligninoxidation an der Elektrodenoberfläche theoretisch unmöglich ist, sind Mediatoren nötig, die die Oxidationskraft der Anode an das Lignin im Zellstoff zu übertragen. Die Mediatoren sind in der Regel organische niedermolekulare Verbindungen, deren Funktion innerhalb des EMB-Systems in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist.

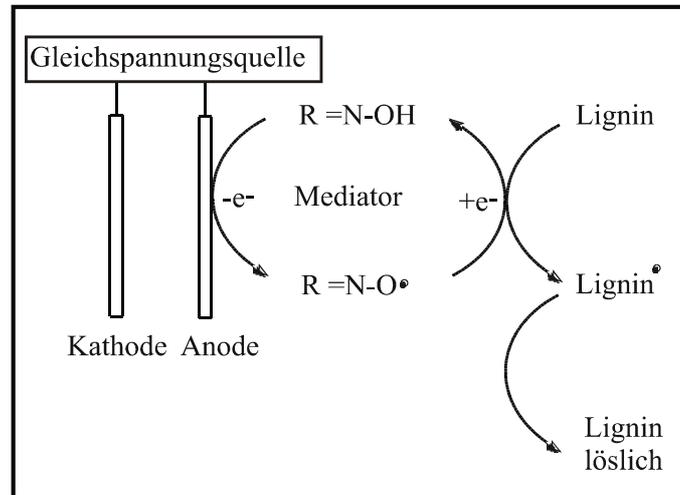


Abb. 5 Schematische Darstellung des elektrochemischen Mediator gestützten Bleichsystems

Wie in Abbildung 5 beschrieben, geht das EMB-Konzept davon aus, daß ein Mediator an der Anodenoberfläche elektrochemisch aktiviert wird, und eine hoch reaktive Radikalspezies bildet. Der aktivierte Mediator in Radikalform durchdringt die Ligninstruktur und geht mit dieser eine klassische Redoxreaktion ein. Die für das EMB-System geeigneten Radikale sollen elektrochemisch generierbare, möglichst langlebige Radikale mit geeigneten Redoxpotentialen sein um Lignin selektiv zu oxidieren ohne dabei den Zelluloseanteil anzugreifen. Die Mediatoren mit zu hohen Redoxpotentialen könnten während des Bleichprozesses zu einer Degradierung der Zellulose führen, dadurch wird die Qualität des resultierenden Zellstoffs stark herabsetzt. Im Idealfall könnte der Mediator nach dem Elektronentransferschritt mit dem Lignin regeneriert werden. Trotz der intensiven Forschungen im Bereich EMB- bzw. LMS-Systems, wirken die bisher bekannten Mediatoren nicht oder sehr eingeschränkt als Katalysatoren. Sie verbrauchen sich in Nebenreaktionen [20, 24]. Nach dem Elektronentransfer mit dem aktivierten Mediator zerfällt das Lignin in alkalisch extrahierbare Fraktionen, die aus dem Zellstoff während der alkalischen Extraktionsstufen entfernt werden können. Die Vorteile des EMB-Systems sind in folgenden Punkten zusammengefaßt:

- Es handelt sich um ein völlig chlorfreies Bleichverfahren.
- Im Vergleich zu gängigen Bleichverfahren können die Reaktionsbedingungen in weiten Bereichen variiert werden.
- Es ist eine größere Variationsbreite bei der Auswahl der Mediatoren möglich.

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 α , α' -DICARBONYL-OXIME ALS EMB-MEDIATOR

Aus elektrochemischer Sicht versteht man unter dem Begriff Mediatoren im allgemeinen Redoxkatalysatoren, bei denen ein Schritt entweder Oxidation oder Reduktion elektrochemisch realisiert wird. Bei indirekten elektrochemischen Prozessen werden diese Mediatoren zunächst durch eine heterogene Elektronenübertragungsreaktion zu einem reaktiven Radikal bzw. Radikal-Ion umgesetzt. Dieses reagiert im Idealfall mit einem Substrat unter Rückbildung der Ausgangsverbindung. In der Regel sind Mediatoren niedermolekulare organische bzw. anorganische Verbindungen. Wie in dem vorhergehenden Kapitel erwähnt, spielen die aktivierten Mediatoren beim EMB-Prozess eine Schlüsselrolle. Da das EMB-Konzept davon ausgeht, daß ein aktivierter Mediator in die Ligninstruktur eindiffundiert und mit dieser eine Redoxreaktion eingeht, sind folgende Eigenschaften der Mediatoren erforderlich [19, 20, 21]. Die Mediatoren müssen elektrochemisch aktivierbar sein. Weiterhin sollten möglichst niedermolekulare Verbindungen zum Einsatz kommen, damit die Diffusion in die Pulpefaser erleichtert wird.

Aus ökologischen Aspekten sollten die Mediatoren wasserlöslich, gut biologisch abbaubar und nicht toxisch sein, sowie während des EMB-Prozesses keine toxischen Nebenprodukte bzw. Abbauprodukte bilden (*umweltfreundlicher Prozess*).

Die aktivierten Mediatoren sollten möglichst langlebige Radikale mit dem notwendigen Redoxpotential sein, um Lignin selektiv zu oxidieren ohne dabei den Zelluloseanteil in seiner Qualität zu mindern (*Selektivität der Mediatoren*).

Der Mediator sollte im Idealfall nach dem Elektronentransferschritt mit dem Lignin regeneriert werden (*ein reversibles Redoxverhalten der Mediatoren*).

Für die mögliche Entwicklung eines großtechnischen Delignifizierungsprozesses sollten die Mediatoren ökonomisch herstellbar bzw. erhältlich sein.

Unter diesem Aspekt wurden in vorherigen Arbeiten verschiedene Verbindungen untersucht, die eine N-O-Gruppe als strukturelles Element enthalten und im LMS-, bzw. EMB-System eine Delignifizierung verursachen. Dies schließt sowohl N-Hydroxy-Verbindungen als auch Oxime ein. Es wurden sowohl die Delignifizierung als auch grundlegende Redox-eigenschaften der folgenden Substanzen ausführlich untersucht;

2,2'-azinobis-3-ethylbenzthiozolin-6-sulfonsäure (ABTS), 1-Hydroxybenzotriazol (HBT), N-Hydroxysuccinimid (HOSI), N-Hydroxyacetanilid (NAH), Cyclohexanonoxim, 2,3,4-Pentantrion-3-Oxim und Violursäure [26]

Aus zykovoltammetrischen Untersuchungen geht hervor, daß alle untersuchten Verbindungen bis auf Cyclohexanonoxim elektrochemisch aktiviert werden können. Dazu zeigen alle elektrochemisch aktiven Verbindungen außer NHA in dem gewählten Potentialbereich lediglich ein Redoxsystem. Dies erkennt man durch die Anwesenheit von nur einem Oxidationspeak in dem Zyklovoltammogramm. Bei NHA läßt die Anwesenheit von weiteren Oxidationspeaks auf eine Weiteroxidation zu Nitrobenzol schließen [40, 41]. Es wurde auch gezeigt, daß die besten Delignifizierungsergebnisse mit Violursäure als EMB-Mediator unter den beispielhaft untersuchten Verbindungen erzielt wurden. Die offenkettige Oxime, wie 2,3,4-Pentantrion-3-Oxim, zeigten nur unzufriedene Delignifikationsergebnisse. Da Violursäure ein ringförmiges Oxim mit den aromatischen Eigenschaften ist, wurden im Rahmen der Arbeit Violursäure und Dimethylviolursäure als ihr unmittelbares Derivat untersucht.

3.1.1 Synthese von Dimethylviolursäure

Dimethylviolursäure wurde aus Dimethylbarbitursäure nach Vorschrift [42, 43] hergestellt.

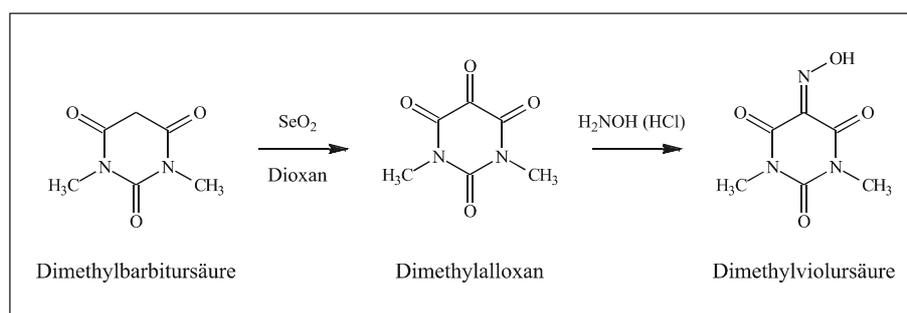


Abb. 6 Synthese von Dimethylviolursäure aus Dimethylbarbitursäure

Dimethylalloxan:

Zu einer Lösung von 136 mmol (15 g) Selendioxid in 60 ml Dioxan und 3.6 ml Wasser wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine äquimolare Menge Dimethylbarbitursäure in 100 ml Dioxan gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren 4 h refluxiert, und das abgeschiedene Selen heiß abfiltriert. Anschließend wurde das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 15 g (65 %).

Produktanalyse

Eine EI-Massenspektroskopische Untersuchung ergab einen Molekülionenpeak bei MI = 170, was der Molmasse des Dimethylalloxan entspricht.

Synthese von Dimethylviolursäure:

Zu einer auf 60 °C erwärmten Lösung von 25 mmol (4.25 g) Dimethylalloxan in 30 ml Wasser wurden 35 mmol (2.45 g) Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml Wasser gegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung im Eisbad abgekühlt und das ausgefallene Rohprodukt filtriert. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert. Nach der Umkristallisation betrug die Ausbeute 2.5 g (54 %).

Produktanalyse

Eine EI-Massenspektroskopische Untersuchung ergab einen Molekülionenpeak bei $MI = 185$, was der Molmasse der Dimethylviolursäure entspricht.

Elementaranalyse (Theorie): C: 35.39 % (35.47 %), N: 20.20 % (20.68 %), H: 4.20 % (4.47 %)

$^1\text{H-NMR}$ 200 MHz in CDCl_3
 δ [ppm] 3.39 (s), 3.41 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$ 400 MHz in D_2O
 δ [ppm] 28, 29, 136, 150, 153, 158

3.2 REAKTIONSDURCHFÜHRUNG DER MEDIATOR UNTERSTÜTZTEN ELEKTROCHEMISCHEN BLEICHE

Im Rahmen der Arbeit wurde Elektrolysezelle ohne Diaphragma mit einfachster Bauform zur Aktivierung des Mediators verwendet. Zur im Interesse der Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens erwünschten hohen Raum-Zeit-Ausbeute wurde eine asymmetrische Anordnung der beiden Elektroden, große Anodenoberfläche im Vergleich zur Kathodenoberfläche, verwendet. Das Verhältnis von Anodenoberfläche zur Kathodenoberfläche liegt ca. 35 und der A_V -Wert, Verhältnis von Elektrodenoberfläche zu Zellvolumen, 0.58 cm^{-1} . Bei der Durchführung des EMB diente ein Becher aus Edelstahl, stainless steel 1.4571, als Anode und die Kathode aus selbem Material ist in der Mitte des Bechers positioniert. Das ganze Reaktionsgefäß wurde in einem Ölbad bei der gewünschten Temperatur temperiert. Die Delignifizierung wurde mit vorher gewaschenem Zellstoff unter Normaldruck durchgeführt. In Abbildung 7 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

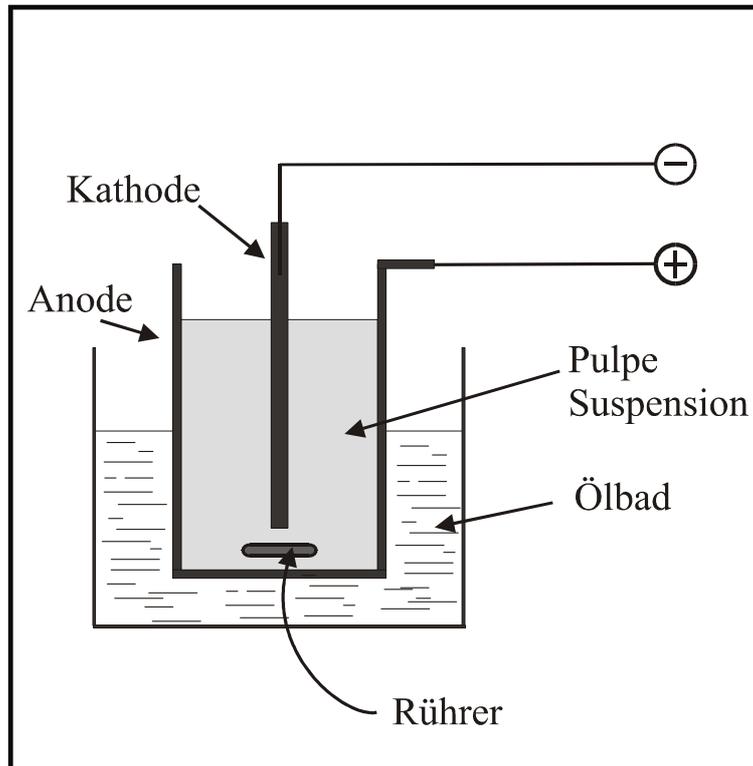


Abb. 7 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Als Maß für die Delignifizierung wird die Kappa-Zahl-Reduzierung verwendet. Die Kappa-Zahl des behandelten Zellstoffs wurde nach alkalischer Extraktion mit einer 40 mM NaOH-Lösung bestimmt.

3.3 BESTIMMUNG DER KAPPA-ZAHLE DES EMB BEHANDELTEN ZELLSTOFFS

Der Restgehalt des Lignins nach einer Delignifizierung des Zellstoffs wird durch die Bestimmung der Kappa-Zahl gemessen. Die Kappa-Zahl ist ein Maß für den Ligningehalt eines Zellstoffs [44, 45]. Im Verlauf der Kappa-Zahl-Bestimmung wird das Restlignin mittels Kaliumpermanganat komplett oxidiert, wobei durch Zusatz von Kaliumiodid die Reaktion abgebrochen wird. Das dabei entstehende Iod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Kappa-Zahl ist die auf den 50%igen Verbrauch korrigierte Menge an Kaliumpermanganatlösung in ml, die unter Normbedingungen von 1 g ofentrockenem Zellstoff verbraucht wird. Sie entspricht in etwa dem 6-fachen Gewichtsanteil von Lignin im untersuchten Zellstoff.

Die im Rahmen der Arbeit verwendete Kappa-Zahl-Bestimmung wird angelehnt an die Methode TAPPI T236, SCAN-C1, ISO R302 und CPPA C.18 durchgeführt.

Zur Bestimmung der Kappa-Zahl werden 1 bis 1.5 g Zellstoff-Probe eingesetzt. Die Probe wird in zwei Teile im Verhältnis 1:2 geteilt und von dem ersten wird der Feuchtgehalt des Zellstoffs mit Hilfe einer Trocknungswaage bestimmt. Die zweite Probe wird zur Titration eingesetzt. Nach sorgfältiger Zerfaserung des Zellstoffs, wobei Zerbrechen der Fasern möglichst vermieden werden soll, werden die nicht oxidierten Bestandteile des Lignins mit Kaliumpermanganat im Sauren oxidiert. Nach exakt 10 min. wird die Reaktion durch Zugabe von Kaliumiodidlösung abgebrochen. Das zur Oxidation des Restlignins verbrauchte Kaliumpermanganat wird nun mit Hilfe von Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung einer Redox-Elektrode zurücktitriert. Ein Blindwert zur Bestimmung der Probe wird durch eine identische Titration, jedoch ohne Zellstoffzugabe ermittelt. Die Kappa-Zahl der Probe wird wie folgt berechnet:

$$\kappa = \frac{(b - a) \cdot F}{m} = \frac{p \cdot F}{m} \dots (1)$$

wobei

a = Verbrauch in ml an 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung der Probe

b = Verbrauch in ml an 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung der Blindprobe

m = Einwaage an Zellstoff in g

p = Verbrauch in ml an 0.1 N KMnO_4 -Lösung (Differenz aus b-a)

F = Faktor zur Umrechnung auf 50%-Permanganat-Verbrauch

m wird dabei aus dem Trocken- und Naßgewicht der eingesetzten Zellstoffmenge bestimmt. Das Produkt aus Zellstoffeinwaage zur Titration und dem Trockengewicht des Zellstoffs nach Trocknung auf der Trocknungswaage wird durch das Gewicht des eingesetzten Zellstoffs vor der Trocknung geteilt.

$$m = \frac{(\text{Zellstoffeinwaage zur Titration}) \cdot (\text{Zellstoff nach Trocknung})}{\text{Zellstoff vor Trocknung}} \text{ [g]} \dots (2)$$

Da es sich bei der Definition der Kappa-Zahl um die auf den 50%igen Verbrauch korrigierte Menge an Kaliumpermanganatlösung in ml handelt, muß der Kaliumpermanganat-Verbrauch in die Gleichung eingeführt werden.

3.4 ANALYSEMETHODEN

Zur Untersuchung von Mediatorunterstützten, elektrochemischen Bleichprozessen stehen eine große Zahl von Methoden zur Verfügung. Rein elektrochemische Methoden zur Untersuchung von elektrochemischen Prozessen liefern häufig nur begrenzte Aussagen. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl quantitativer Methoden und spektroskopischer Methoden angewandt. Einige der wichtigsten sollen in diesem Kapitel beschrieben und diskutiert werden.

3.4.1 Zyklovoltammetrie - die Dreieckspannungsmethode

Um die elektrochemischen Eigenschaften eines Analyten zu untersuchen, ist die Zyklovoltammetrie eine weit verbreitete und seit langem etablierte Methode. Die Zyklovoltammetrie - auch als zyklische Voltammetrie oder Cyclo-Voltammetrie (CV) bezeichnet - ist durch ein Strom-Spannung-Diagramm charakterisiert, welches aus dem Anlegen eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode resultiert [46, 47].

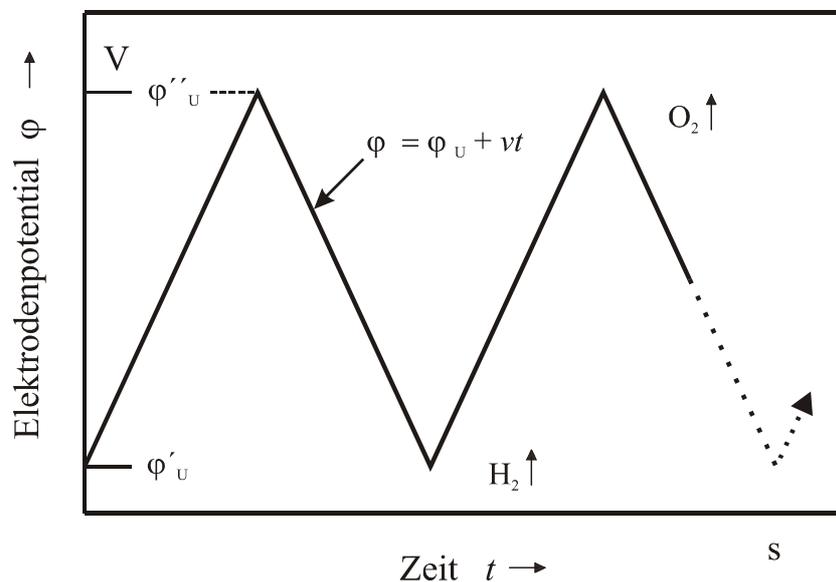


Abb. 8 Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode bei der Zyklovoltammetrie, die Potentialanstiegsgeschwindigkeit $v = d\varphi/dt$.

Im Allgemeinen werden negatives und positives Umkehrpotential φ'_u und φ''_u so gewählt, daß das Potential der Arbeitselektrode das Redoxpotential des Analyten umfaßt und bei wässrigem System in etwa zwischen Protonreduktion und Sauerstoffoxidation hin- und herläuft. Dies hat

den Vorteil, daß aus der Lösung adsorbierte Verunreinigungen, welche die gewünschten Elektrodenprozesse durch Blockierung aktiver Oberflächenzentren stören können, durch Reduktion bzw. Oxidation entfernt werden. Abbildung 9 zeigt ein Zyklovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion bei Start in anodischer Richtung.

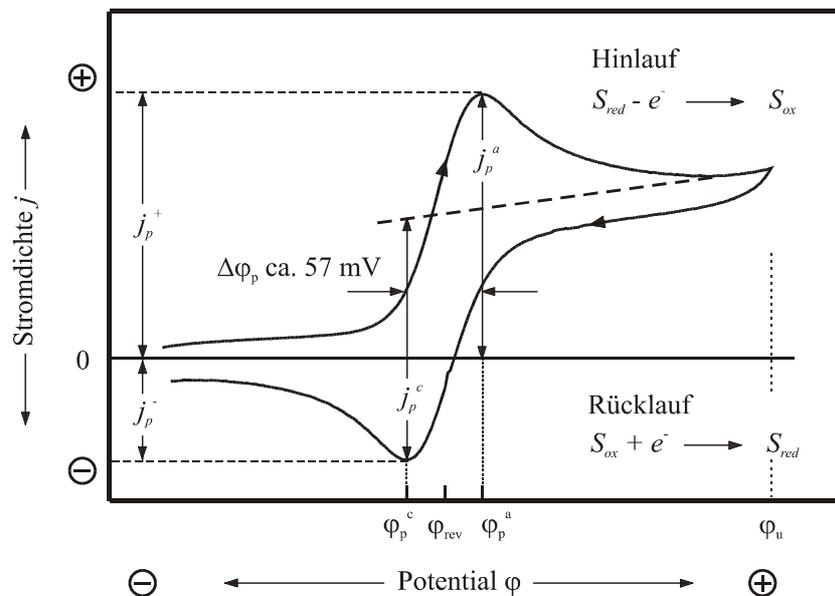


Abb. 9 Zyklovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion, ungehemmter Ladungsübergang, bei Start in anodischer Richtung

Das Aussehen eines Zyklovoltammogramms (Abb. 9) für eine reversible Redoxreaktion kann wie folgt erklärt werden. Wird als Anfangspotential ein Potential gewählt, das deutlich negativer ist als das Standardpotential, φ_{rev} , für die Oxidation von der reduzierten Form, S_{red} , so fließen zunächst nur kapazitive Ströme. Im Allgemeinen werden diese einer Aufladung der Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zugeschrieben. In der Nähe vom Standardpotential φ_{rev} wird die reduzierte Form, S_{red} , anodisch oxidiert. Man erhält die anodische Teilstromdichte j^a . Das angelegte Potential $\varphi(t)$ bestimmt dabei über die Nernstsche Gleichung die in der Lösung vorliegenden Konzentrationen an reduzierter- und oxidiertes Form der elektroaktiven Spezies.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \dots (3)$$

Es wird umso mehr S_{red} umgesetzt, je positiver des Potential wird und je mehr dieses sich dem

Wert φ_{rev} nähert. Dies hat die Abnahme der Konzentration von S_{red} zur Folge. Der Konzentrationsgradient zwischen Lösung und Elektrodenoberfläche steigt an, und führt zu einem erhöhten Teilchenfluß in diese Richtung. Der resultierende Strom nimmt gemäß

$$I = nFAD \frac{dC_{Red/Ox}}{dx} \dots (4)$$

zu. Nachdem das Potential den Wert von φ_0 erreicht und überschritten hat, fällt die Oberflächenkonzentration von S_{red} rasch auf 0 ab und die Diffusion von S_{red} aus der Lösung zur Elektrode hin erreicht ihr Maximum, bevor sie durch Verarmung an S_{red} in Elektrodennähe, d.h. in der Nernstschen Diffusionsschicht, aufhört. Für diesen Fall wird ein Peak in der Strom-Spannungs-Kurve beobachtet. Im Rücklauf wird, potentialbedingt in sinkendem Maße, weiterhin S_{red} oxidiert. Gleichzeitig läuft, in zunehmendem Maße, die Reduktion der im Hinlauf gebildeten Spezies S_{ox} ab. Nachdem das Potential den Wert von φ_0 passiert hat, wird durch das elektrochemische Gleichgewicht die Bildung von S_{red} bevorzugt. In analoger Weise ist eine zweite Stromwelle, die jetzt allerdings ein umgekehrtes Vorzeichen trägt, zu beobachten.

In bestimmten Fällen, bei denen die elektrochemischen Vorgänge allein durch die Diffusion der Analyten zur Elektrodenoberfläche und die anschließende Durchtrittsreaktion bestimmt werden, läßt sich ein im Zykelvogramm auftretendes Strommaximum durch die Randles-Sevcik-Gleichung berechnen [48].

$$j_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D_{Red}^{1/2} \cdot c_{Red}^0 \cdot v^{1/2} \dots (5)$$

Bei vollständig reversiblen Redoxsystemen und gleichen Diffusionskoeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies sind die Peakteilstromdichten j_p^a und j_p^c exakt betragsgleich. Dies gilt unabhängig von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit v , die Beiträge selbst sind proportional zur Wurzel aus der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs, $v^{1/2}$. Die Lage der Peakpotentiale, φ_p^a und φ_p^c , und die Potentialdifferenz $\Delta\varphi = \varphi_p^a - \varphi_p^c$ zwischen den beiden Stromspitzen sind unabhängig von der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs. Diese Eigenschaften können zur Identifizierung reversibler Redoxreaktionen herangezogen werden. Es ist zu beachten, daß das Halbstufenpotential, $\varphi_{1/2} = (\varphi_p^a + \varphi_p^c)/2$, für den Fall eines ungehemmten Redoxsystems dem Standardpotential gleichzusetzen ist. Das Halbstufenpotential hängt von Elektronenaffinität bzw. Ionisierungspotential der betrachteten Spezies ab.

Für die zykelvogramm-metrischen Experimente wurde ein Potentiostat (Modell 273 A Potentiostat/Galvanostat, EG&G PARC) zur Steuerung des für die Messungen notwendigen Potentials eingesetzt. Zur Auswertung der zykelvogramm-metrischen Experimente wurde die Software *Modell 270 Elektrochemical Analysis System* (EG &G PARC) verwendet.

3.4.2 Elektronenspinresonanzspektroskopie

Bei der Mediator gestützten elektrochemischen Bleichung des Zellstoffs treten organische Radikale der eingesetzten Mediatoren als Zwischenstufe auf, deren Eigenschaften sich gut mit Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie [49, 50] untersuchen lassen. Die Identifizierung der chemischen Struktur und die Bestimmung der Lebensdauer dieser Radikale mittels ESR-Spektroskopie kann wertvolle Informationen über den Ablauf solcher Prozesse liefern. Im folgenden wird sowohl eine kurze Übersicht über die theoretischen Grundlagen der ESR-Spektroskopie als auch eine Beschreibung experimenteller Anordnungen sowie deren Modifizierung für elektrochemische Fragestellungen gegeben.

Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Die magnetischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Elementarteilchen lassen sich durch ein magnetisches Moment μ , das dem Teilchen oder Teilchensystem zugeordnet wird, physikalisch beschreiben. Ein freies Elektron besitzt das magnetische Dipolmoment

$$\mu = g \cdot \mu_B \cdot S \quad \dots (6)$$

Hierbei ist S die Spinquantenzahl, g ist eine dimensionslose Zahl, der sogenannte Landé-Faktor und μ_B ist eine Konstante, das Bohrsche Magneton. Die Energie E des betrachteten Magnetdipols in einem äußeren Magnetfeld der magnetischen Feldstärke H ist

$$E = g \cdot \mu_B \cdot S \cdot H \quad \dots (7)$$

Da die Spinquantenzahl des Elektrons nur zwei Werte $+1/2$ und $-1/2$ annehmen darf, sind zwei Energiewerte möglich. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sind die beiden Spinzustände entartet. Legt man jedoch ein Magnetfeld der Stärke H an, so tritt eine Wechselwirkung zwischen diesem Feld und dem magnetischen Moment des Elektrons auf, welche die Entartung der beiden Spinzustände aufhebt, *Zeeman-Effekt*. Die Energiedifferenz

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot H \quad \dots (8)$$

d.h. die Aufspaltung der entarteten Spinzustände im äußeren Magnetfeld ist der Stärke H dieses Feldes proportional. Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus werden induziert, wenn das System einer elektromagnetischen Strahlung der erforderlichen Resonanzfrequenz ν ausgesetzt ist. Die Resonanzbedingung ist demzufolge mit

$$\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot H \quad \dots (9)$$

beschrieben. Der Faktor für die Proportionalität zwischen ν und H , der gyromagnetische Quotient beträgt 2.802 MHz/Gauss mit g_E von 2.0023. Ordnet man eine Probe, welche freie

Elektronen enthält, in einem Mikrowellenresonator an, so wird bei Erfüllung der Resonanzbedingung (Gl. 9) ein Teil der eingestrahnten Mikrowellenenergie absorbiert (*Elektronenspinresonanz*). Die Welle wird gedämpft. Die Absorption wird durch Vergleich der gedämpften Welle mit einem Referenzsignal gemessen. Sie ist ein Maß für die in der Probe vorhandene Spindichte. In der Praxis arbeitet die ESR-Spektrometer bei konstanter Mikrowellenfrequenz ν und variabler Magnetfeldstärke H . Im Bereich der Chemie treten paramagnetische Zentren vor allem in Form ungepaarter Elektronen in Radikalen auf. Das betrachtete Elektron befindet sich jedoch nicht nur im äußeren Feld des Magneten, sondern auch im Magnetfeld benachbarter Atomkerne des Molekülverbands, sofern deren Kernspin I von Null verschieden ist und die Atomkerne somit magnetisch aktiv sind. Dies führt zu einer komplizierten Aufspaltung der Energieniveaus des Spinsystems, der sogenannten Hyperfeinaufspaltung des ESR-Signals. Aus der Auswertung dieser sogenannten Multiplizität lassen sich Informationen über die chemische Struktur des Radikals erhalten.

Elektrochemische Elektronenspinresonanzspektroskopie (ECESR)

Die elektrochemische Elektronenspinresonanzspektroskopie ist nicht nur auf den Nachweis bzw. die Identifizierung auftretender radikalischer Produkte bei einem bestimmten Potential der Arbeitselektrode beschränkt. Vielmehr lassen sich vom Prinzip her alle grundlegenden elektrochemischen Meßverfahren anwenden. So kann man z.B. den zeitabhängigen Verlauf des Auftretens von Radikalen bei Einschaltmessungen untersuchen, die Signale während des Durchlaufs eines Potentialprogramms oder den zeitlichen Verlauf nach Ausschalten der Arbeitsspannung (*Abklingexperimente*) verfolgen. Anhand der Abklingexperimenten lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Zerfall der Radikale erhalten. Aus entsprechenden temperaturabhängigen Messungen können die für den Zerfall der Radikale erforderliche Aktivierungsenergie bestimmt werden. Bei der folgenden ESR-Messungen wurden wegen der genügenden Stabilität der elektrochemisch gebildeten Radikale eine *ex situ* Methode angewendet, in der die Lösung aus einer externen Elektrolysezelle in den Mikrowellenresonator überführt wird.

Für die Messungen wurde ein ESR-Spektrometer BRUKER ESP 300, ein Resonator VARIAN 106 und eine Flachzelle mit einem Volumen von 150 μL verwendet.

3.4.3 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Jede chromatographische Trennung beruht auf Unterschieden in der Wanderungsgeschwindigkeit der Probenbestandteile durch die HPLC-Säule. Diese Unterschiede entstehen durch verschieden große Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in der stationären Phase. Bei der HPLC wird im Allgemeinen eine dünne Säule mit 2 - 6 mm Innendurchmesser verwendet. Die Säulen werden mit Teilchen gepackt, deren mittlerer Durchmesser unter 50 µm liegt. Die Geschwindigkeit der mobilen Phase wird durch einen hohen Eingangsdruck (10 bis 400 bar) bestimmt. Die Erkenntnis, daß die Trennleistung einer Säule mit abnehmender Korngröße der stationären Phase zunimmt, führte zur Entwicklung der HPLC [51, 52] aus der Säulenchromatographie. Trotz des damit verbundenen apparatetechnischen Aufwands hat sich die HPLC wegen ihrer Schnelligkeit und Leistungsfähigkeit als Routinemethode durchgesetzt. Eine HPLC-Apparatur besteht im einfachsten Fall aus einer Pumpe mit Elutionsmittelreservoir, dem Probenaufgabesystem, der Trennsäule und dem Detektor gekoppelt mit der Datenverarbeitung. Das erhaltene Chromatogramm liefert eine qualitative, stoffspezifische Information, sowie eine quantitative Aussage. Die Retentionszeit des Stoffes ist eine charakteristische, aber systemabhängige Größe und ein wertvolles Werkzeug zur Identifizierung von Verbindungen mit Hilfe von externen Standards. Die Übereinstimmung der Retentionszeit ist für eine Identifizierung eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Erst durch die Verwendung eines DAD (Diode-Array-Detektors), welcher es ermöglicht das komplette UV/Vis-Spektrum in die Produktanalyse mit einzubeziehen, ist die Identifizierung eines Stoffes möglich. Die Fläche unter dem Signal liefert die quantitative Information. Bei gleichbleibender Peakform (Höhe zu Breite) ist die Fläche proportional zur Stoffmenge. Durch die computergesteuerte, automatische Integration ist die quantitative Auswertung zur Routine geworden. Wenn eine Substanz in die HPLC-Anlage injiziert wird, wird die darin gelöste Substanz als „Substanzfront“ durch den Injektionstransport in den fließenden Eluenten eingetragen. Im weiteren Verlauf wird die Substanzfront in der HPLC durch verschiedene Einflüsse, besonders an den Rändern, verbreitert. Diese Verbreiterung wird um so größer ausfallen, je länger die Substanz in der Anlage verbleibt. Aus diesem Grund ist die Strömungsgeschwindigkeit des Elutionsmittels ein wichtiger Faktor. In den Detektor gelangt nun die besonders an den Rändern verdünnte Substanzfront. Wird durch den Detektor die Konzentration als Funktion der Zeit gemessen, entsteht die typische Gaußsche Glockenkurve. Die Symmetrie dieses Peaks ist ein wichtiges Indiz für die Qualität des Chromatogramms. Die schon angesprochene Verbreiterung des Peaks kommt durch Diffusionsvorgänge der durch die Trennsäule wandernden Substanzfront zustande. Der Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit, sprich Aufenthaltsdauer auf der Säule, und der Bandenverbreiterung wird durch die *van-Deemter-Gleichung* beschrieben.

Die allgemeine Form dieser Gleichung lautet wie folgt;

$$H = A + \frac{B}{u} C_m \cdot u + C_s \cdot u \quad \dots \quad (10)$$

H beschreibt die Bodenhöhe (height equivalent of a theoretical plate). Diese ist definiert als Quotient aus der Länge der Säule und der Anzahl der theoretischen Böden;

$$H = L/N_{th} \quad \dots \quad (11)$$

Die theoretischen Böden oder auch theoretische Trennstufenzahl genannt gibt vereinfacht an, wie oft der Stoffaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase verläuft. Der Faktor u ist die Geschwindigkeit, mit der sich die mobile Phase über die Trennstrecke bewegt;

$$u = dx/dt \quad \dots \quad (12)$$

Der von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängige Beitrag zur Bandenverbreiterung ist der A-Term aus Gl. 13. Dieser Term wird als Eddy-Diffusion bezeichnet. Anschaulich kann man sich dies folgendermaßen vorstellen. Wandert eine Substanzzone durch eine gepackte Trennsäule, so sind die einzelnen Wegstrecken bei der Umspülung der körnigen Füllung unterschiedlich lang. Diese Unterschiede in Strömungsrichtung und -geschwindigkeit führen zu einer Bandenverbreiterung. Diese sollte nur von der Art und Güte der Säulenpackung abhängen. Der A-Term ist proportional zur Teilchengröße (d_p) und wird wie folgt beschrieben;

$$A = 2 \lambda d_p \quad \dots \quad (13)$$

wobei λ den sogenannten „Packungsfaktor“ darstellt.

Der B-Term *der van-Deemter-Gleichung* wird als Longitudinal-Diffusionsterm bezeichnet und macht sich nur bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten bemerkbar. Sein Beitrag zur Bandenverbreiterung ist bei Geschwindigkeiten von >0.5 cm/s zu vernachlässigen; vor allem dann wenn $d_p > 10\mu\text{m}$ ist. Der Einfluß der Diffusion im Eluenten folgt Gl 14;

$$B = 2\gamma D_m \quad \dots \quad (14)$$

wobei γ den behindernden Diffusionsweg in der gepackten Säule in Rechnung stellt und D_m der Diffusionskoeffizient der mobilen Phase ist.

Die Diffusion der Probenmoleküle im bewegten Eluenten unterscheidet sich von der im stehenden Eluenten (B-Term). Die effektive Diffusion in axialer Richtung ist in der Flüssigkeits-Chromatographie bei höherer Geschwindigkeit größer als die Longitudinaldiffusion. Dieser Beitrag der Diffusion im bewegten Eluenten ist im C_m -Term enthalten.

Er ist abhängig vom Teilchendurchmesser d_p und umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten in der mobilen Phase;

$$C_m = \varphi \frac{d_p^2}{D_m} \quad \dots \quad (15)$$

wobei φ ausschließlich eine Funktion des Kapazitätsverhältnisses k'

$$k' = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad \dots \quad (16)$$

ist. Dieses Kapazitätsverhältnis k' wird auch als Massenverteilungsverhältnis bezeichnet und gibt das Verhältnis der Aufenthaltszeiten in der stationären und mobilen Phase wieder. t'_R bezeichnet die Netto-Retentionszeit, t_0 ist die Totzeit der Trennsäule. Die Netto-Retentionszeit ist die Differenz aus Gesamtretentionszeit t_R und Totzeit t_0 . Bei der Wanderung durch die Säule gehen die Probenmoleküle ständig aus der mobilen Phase in die stationäre über (Sorption) bzw. umgekehrt (Desorption). Wird das Molekül sorbiert, bleibt es gegenüber dem Zentrum der Zone zurück, das in der Säule weiterwandert. Geht es aus der stationären in die mobile Phase zurück, wandert es schneller als der Massenschwerpunkt der retardierten Zone, da die Eluentengeschwindigkeit immer größer ist als die gemittelte Wandergeschwindigkeit der Substanzzone. Dieser Vorgang führt zu einer Verbreiterung der Substanzzone. Der sogenannte Massentransport-Term in der stationären Phase wird wie folgt beschrieben;

$$C_s = \text{const.} \cdot f(k') \cdot \frac{d_f^2}{D_s} \quad \dots \quad (17)$$

Der Quotient d_f^2 / D_s hat die Dimension [s] und stellt ein Maß für die Aufenthaltszeit in der stationären Phase dar. D_s ist der Diffusionskoeffizient der Probe in der stationären Phase, d_f^2 stellt die mittlere „Porentiefe“ des Säulenmaterials dar. Eine Trennsäule ist umso besser, je kleiner der A-Term und je geringer der aus dem Produkt C_s u resultierende Anstieg der Kurve ist. Bei einer guten analytischen Trennsäule, gepackt mit Teilchen von etwa 30µm Durchmesser, sollte dieser C_s -Term etwa 0.05 bis 0.1 s betragen. Die h-Werte liegen bei diesem Teilchendurchmesser zwischen 0.5 und 1 mm. Bei einer Teilchengröße von 5 µm und geringer (wie sie in den in dieser Arbeit verwendeten Säulen benutzt werden), so ist der B-Term nicht mehr zu vernachlässigen. Hier werden h-Werte von ca. 0.02 mm erreicht. Der C_s -Wert liegt hier bei etwa 0.001 s.

Bei der verwendeten Anlage handelte es sich um eine HPLC der Firma HEWLETT-PACKARD (Modell 1050 mit einem DAD). Als Trennsäule wurde eine RP 18-Säule (NC04, C_{18} , 5µm) der Firma BISCHOFF verwendet.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 ELEKTROCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER α,α' -DICARBONYL-OXIME

Da das EMB-Konzept davon ausgeht, daß ein Mediator elektrochemisch aktiviert wird und mit dem Lignin eine Redoxreaktion eingeht, gehört die elektrochemische Aktivierungsenergie der Mediatoren zu einem der wesentlichen Schritten des Prozesses. Die Aktivierungsenergie oder Oxidationspotentiale hängen von der Lage des HOMO bzw. vom Ionisierungspotential des Substratmoleküls ab. Die Oxidationspotentiale der Oxime liegen im allgemeinen im Bereich 0.99 - 1.39 V vs. NHE [40, 53] und sind vom Elektrodenmaterial und Elektrolytsystem abhängig. Bei vorherigen Arbeiten wurden verschiedene Elektrodenmaterialien auf ihre Effizienz zur Aktivierung der Mediatoren mittels Impedanzspektroskopie untersucht [26]. Es wurden Metallanoden, Oxid-Metall-Verbundanoden und Graphitanoden untersucht. Unter dem Aspekt des Durchtrittswiderstandes wurde festgestellt, daß die Bleioxid- und Platinelektrode die beste Eigenschaften für die Aktivierung der Violursäure zeigt. Die Reihenfolge der Aktivierungseffizienz folgt der elektrochemischen Spannungsreihe der untersuchten Elektrodenmaterialien. Das bedeutet, daß die edleren Elektrodenmaterialien Violursäure effektiver aktivieren können als die unedleren. Es wurden in diesem Kapitel die elektrochemischen Eigenschaften der α,α' -Dicarbonyl-Oxime in Abhängigkeit von thermodynamischen Parametern semiquantitativ untersucht. Die zykl voltammometrischen Messungen fanden in 0.1 M Pufferlösung statt. Die Potentialanstiegsgeschwindigkeit betrug abgesehen von den Potentialanstiegsgeschwindigkeits abhängigen Messungen 100 mV/s. Als Referenzelektrode wurde ausschließlich eine gesättigte Kalomelektrode verwendet, die mit Hilfe einer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Lösung in 1 M Salzsäure vor der Messung geeicht wurde. Alle Messwerte in dieser Arbeit sind auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) umgerechnet und angegeben. Als Gegen- und Arbeitselektrode wurde eine Platinspirale bzw. eine Platindiskelektrode mit der Oberfläche von 0.785 mm² verwendet.

4.1.1 Untersuchung an die Elektrodenreaktion der Violursäure und Dimethylviolursäure

Es wurde in vorherigen Arbeiten festgestellt, daß die Violursäure bei pH 4.5 ein reversibles Redoxverhalten zeigt und dies wiederum auf ein stabiles Zwischenprodukt nach dem Elektronentransferschritt hindeutet [26]. Es wurde im Folgenden sowohl das Redoxsystem der Violursäure als auch der Dimethylviolursäure bei pH 4.5 quantitativ untersucht. Die CV-Messungen wurden in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 mit der Substanzkonzentration von 10 mM bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zur qualitativen und quantitativen Aussage über die Art der Elektrodenreaktion sind die wichtigsten Größen die beiden Spitzenpotentiale ϕ_p^a und ϕ_p^c sowie die zugeordneten Spitzenstromstärke j_p^a und j_p^c (Abbildung 9). In folgender Abbildung wurde das Zyklovoltammogramm der Violursäure bei pH 4.5 als Beispiel dargestellt.

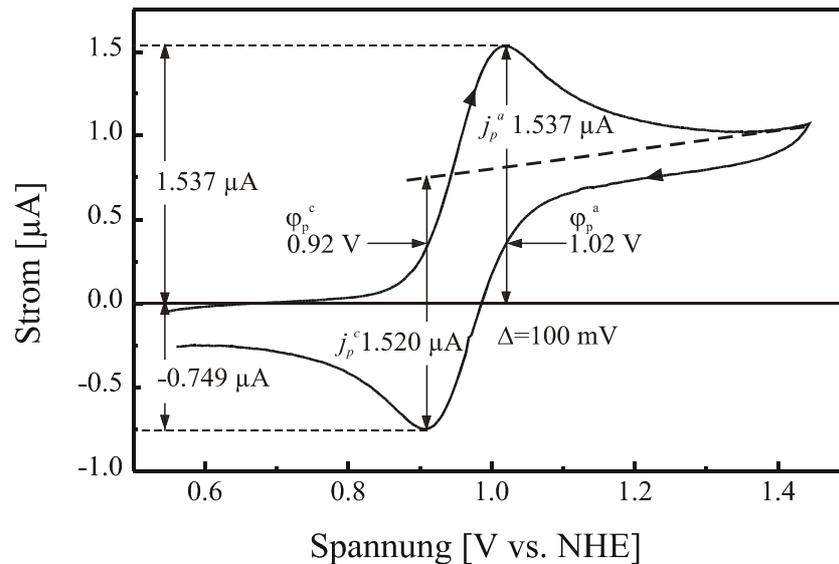


Abb. 10 Zyklisches Voltammogramm der Violursäure-Redoxreaktion an Platinelektrode, ausgehend von 10 mM Violursäure in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5, mit der Potentialanstiegsgeschwindigkeit 100 mV/s.

Es ist für den reversiblen und quasireversiblen Ein-Elektronentransfer ohne angekoppelte chemische Reaktion ein Verhältnis zwischen der Spitzenstromstärke j_p^a und j_p^c von ca. 0.8 mit dem Abstand zwischen Umkehrpotential ϕ_u und reversiblen Nernst-Potential ϕ_{rev} von 500 mV zu erwarten. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Stromspitzen sollte in diesem Fall unabhängig von der Durchlaufgeschwindigkeit sein, hängt jedoch ebenfalls ein wenig von der Lage des Umkehrpotentials ab. Es sollten ca. 57 mV erhalten werden [46, 47]. Die gemessenen Zyklovoltammogramme (Abbildung 10) entsprechen dem reversiblen und quasireversiblen Ein-Elektronentransfer ohne angekoppelte chemische Reaktion mit dem Verhältnis j_p^a/j_p^c von ca. 0.90 - 0.99 für Dimethylviolursäure bzw. Violursäure. Der Abstand zwischen den beiden Spitzenpotentialen, $\Delta\phi = \phi_p^a - \phi_p^c$, ist jedoch etwas größer als wie erwartet. Da mit abnehmender Durchtrittsgeschwindigkeit der Ladung sich die Größe $\Delta\phi$ vergrößert, wird in diesem Fall eine durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktion vermutet [46, 54]. Mit dem in beiden Systemen beobachteten Abstand $\Delta\phi$ von ca. 100 mV kann ein von Nicholson [54] eingeführter kinetischer Parameter ψ von ca. 0.56 ermittelt werden, welcher eindeutig mit der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Durchtritts der untersuchten

Elektrodenreaktion korreliert. In der Tabelle 1 wurden die für die qualitativen und quantitativen Untersuchungen wichtigen Größe der Elektrodenreaktion für Violursäure und Dimethylviolursäure zusammengestellt.

Tabelle 1	Redoxpotentiale und Verhältnis der Spitzenstromstärke bei pH 4.5				
	φ_{Ox}	φ_{Red}	φ_{rev}	$\Delta\varphi$	j_p^a/j_p^c
Violursäure	1.02 V	0.92 V	0.97 V	100 mV	0.989
Dimethylviolursäure	1.03 V	0.91 V	0.97 V	120 mV	0.907

4.1.2 Redoxvorgänge in Abhängigkeit vom pH-Wert

Da bei den zu untersuchenden Oximen mindestens eine deprotonierbare Stelle, C=N-OH, vorhanden ist, wird ein stark pH abhängiges Redoxsystem erwartet. Im diesem Kapitel wird der Einfluß des pH-Wertes sowohl auf die Lage der Oxidationspotentiale als auch auf die Stabilität der Zwischenstufe untersucht. Die für die Messungen eingesetzten Puffersysteme sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 2	Die Puffer-Systeme für die Einstellung der gewünschten pH-Werte
pH	Puffer-Komponente
3.0	Glycin/ HCl
4.5	Na-Acetat/ Essigsäure
6.0	Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄
7.0	Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄
9.0	Glycin/ NaOH
11.0	Na ₂ HPO ₄ / NaOH

4.1.2.1 Redoxpotential in Abhängigkeit vom pH-Wert

Da wie im Abschnitt 4.1.1 vermutet, die Redoxsysteme von Violursäure bzw. Dimethylviolursäure verhältnismäßig reversibel sind, sollten in diesen Fällen echte der Nernstschen Gleichung gehorchende Gleichgewichtspotentiale gemessen werden [46, 47]. Weiterhin ist wegen den deprotonierbaren Stellen der Violursäure und Dimethylviolursäure zu erwarten, daß die Redoxpotentiale durch den pH-Wert der Medien stark beeinflusst werden. In Abbildung 11 ist die pH Abhängigkeit der Oxidationspotentiale für Violursäure und Dimethylviolursäure dargestellt.

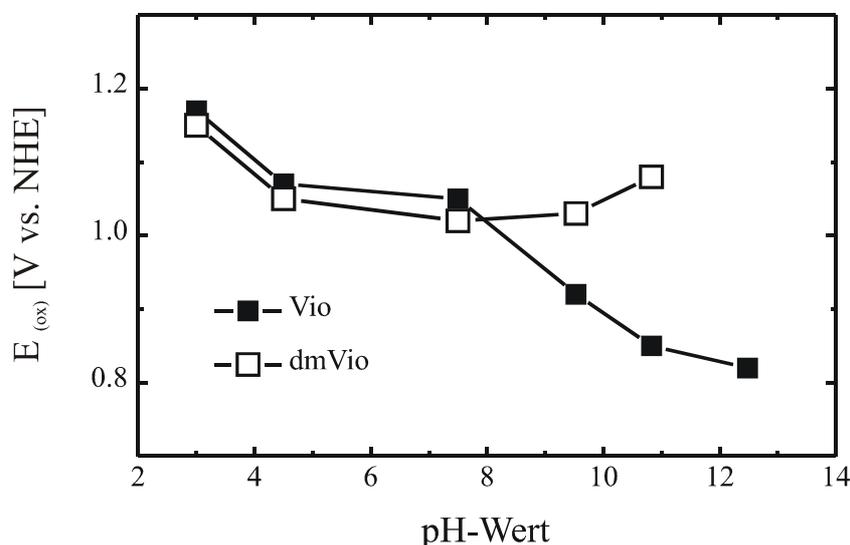


Abb. 11 Oxidationspotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Verlauf der Oxidationspotentiale bei beiden Verbindungen bis zu pH 8 nahezu identisch ist. Im saueren Bereich, zwischen pH 2 bis zum pH 4.5, wurde eine konstante Verschiebung des Oxidationspotentials um 66 mV pro pH-Stufe beobachtet. Im neutralen bzw. schwach alkalischen Bereich wurde die Lage der Oxidationspotentiale vom pH-Wert kaum beeinflusst. Der Unterschied zwischen Violursäure und Dimethylviolursäure ist erst im alkalischen Bereich deutlich zu erkennen. Violursäure zeigt im Bereich pH 8 - pH 11 eine pH-Abhängigkeit mit der Steigung von 60 mV/pH-Stufe. Bei der Dimethylviolursäure wurde dagegen in diesem Bereich keine pH-Abhängigkeit beobachtet und die schwache Abweichung bei pH 11 ist vermutlich auf die Überlappung mit dem Lösungsmittelsignal zurückzuführen. Im stark alkalischen Bereich zeigt Violursäure ein wiederum kaum pH-abhängiges Redoxsystem.

Diese pH-abhängige Redoxsysteme können durch Säure-Base-Eigenschaften der Oxime erklärt werden. Da die Oxime je nach pH-Wert des Mediums im Dissoziationsgleichgewichts stehen,

kann die Aktivität des Lösungsmittelprotons auf die Redoxsysteme der Oxime mitwirken. In Abbildung 12 wurden mögliche Redox-Prozesse der Violursäure bzw. Dimethylviolursäure in Abhängigkeit vom pH-Wert schematisch dargestellt.

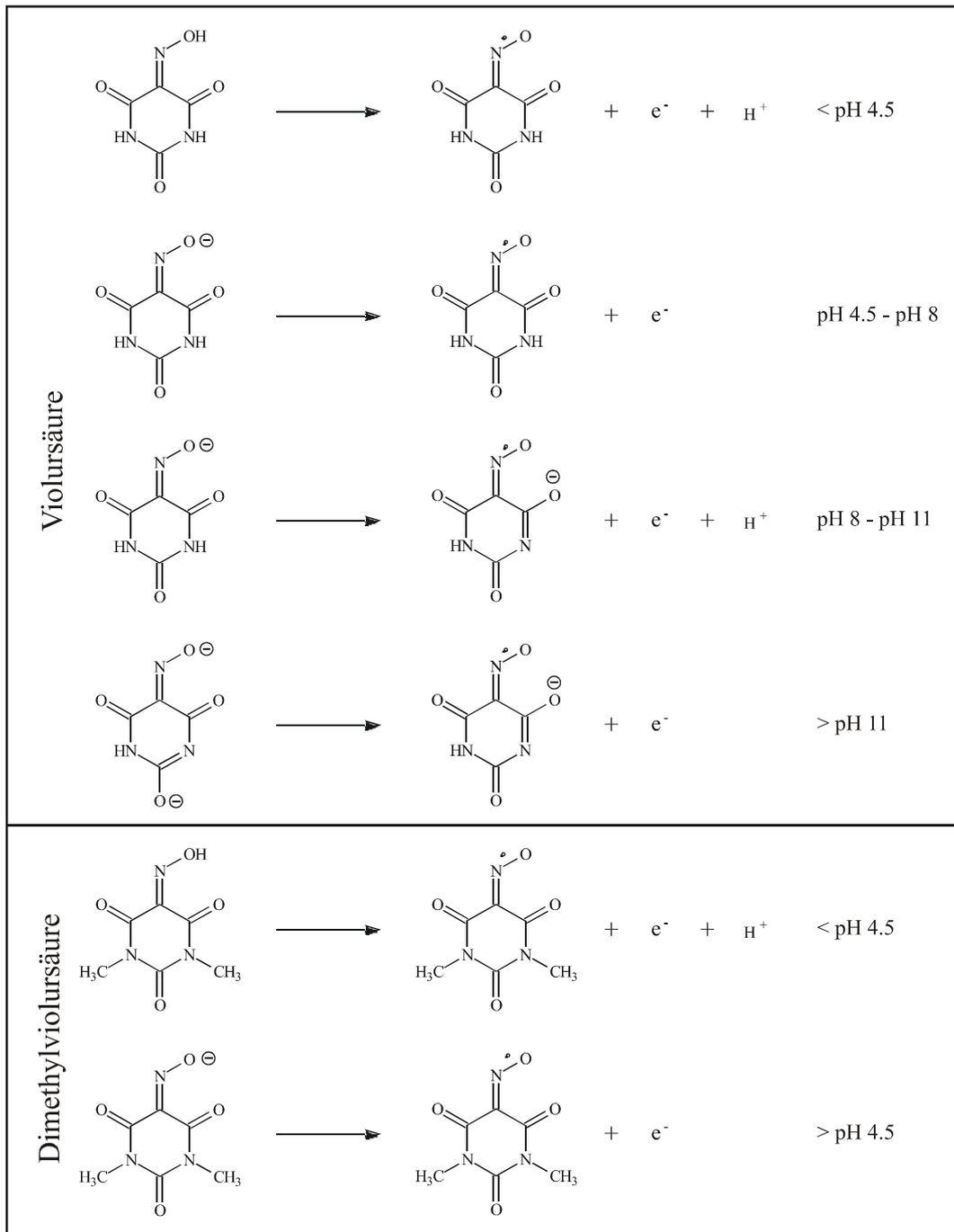


Abb. 12 pH-abhängige Redoxsysteme von Violursäure und Dimethylviolursäure

Aus der schematischen Darstellung in Abbildung 12 geht hervor, daß das Gleichgewichtspotential E im sauren Medien mit einem pH-Wert < 5 von der Protonenaktivität des Systems abhängig ist;

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a[\text{Radikal}]}{a[\text{Oxim}]} + \frac{RT}{F} \ln a[H^+] \quad \dots (18)$$

Bei Betrachtung der Gleichung 18 ist eine Verschiebung des Redoxpotentials um 59 mV pro pH-Stufe bei Raumtemperatur zu erwarten. Dies ist annähernd der Fall, da sowohl die Violursäure als auch die Dimethylviolursäure unter pH 5 eine lineare pH-Abhängigkeit mit einer Steigung von 66 mV/pH-Stufe zeigt. Weiterhin zeigt das Redoxsystem im Bereich vom schwach Sauren bis zum Alkalischen kaum eine pH-Abhängigkeit. Dies ist aus der Abbildung 12 deutlich zu erkennen. Da beide Verbindungen in diesem pH-Bereich infolge der Protonenübertragung als deprotonierte Form existieren, sollte die Protonenaktivität keinen Einfluß auf das Redoxsystem haben. Die Unterschiede zwischen Violursäure und Dimethylviolursäure sind erst im alkalischen Bereich merklich erkennbar. Im Gegensatz zur Dimethylviolursäure, bei der keine pH-abhängige Verschiebung des Oxidationspotentials beobachtet werden konnte, wurde bei der Violursäure eine pH-Abhängigkeit des Oxidationspotentials zwischen pH 8 - 11 beobachtet. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß die Aktivität des zweiten dissoziierten Protons (s. Gl. 18) in die Nernstsche Gleichung eingeht und damit im Redoxsystem mitwirkt. Die erhaltene Gerade bei der Violursäure hat die Steigung 60 mV/pH-Stufe. Im stark alkalischen Milieu, pH > 11 , liegt Violursäure vermutlich als zweifach geladenes Anion vor (s. Abbildung 12) und die Protonenaktivität spielt in diesem Fall kaum eine Rolle. Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, daß bei diesem pH-Wert im Experiment ein beinahe pH-unabhängiges Redoxsystem sowohl bei Violursäure als auch bei Dimethylviolursäure beobachtet wurden.

4.1.2.2 Reversibilität des Redoxsystems in Abhängigkeit vom pH-Wert

Da die Stabilität der nach dem heterogenen Elektronentransfer gebildeten aktiven Spezies ein wichtiges Kriterium für die Einsatzmöglichkeit des Mediators im EMB-System ist, wurde im folgenden die pH abhängige Stabilität der aktiven Spezies diskutiert.

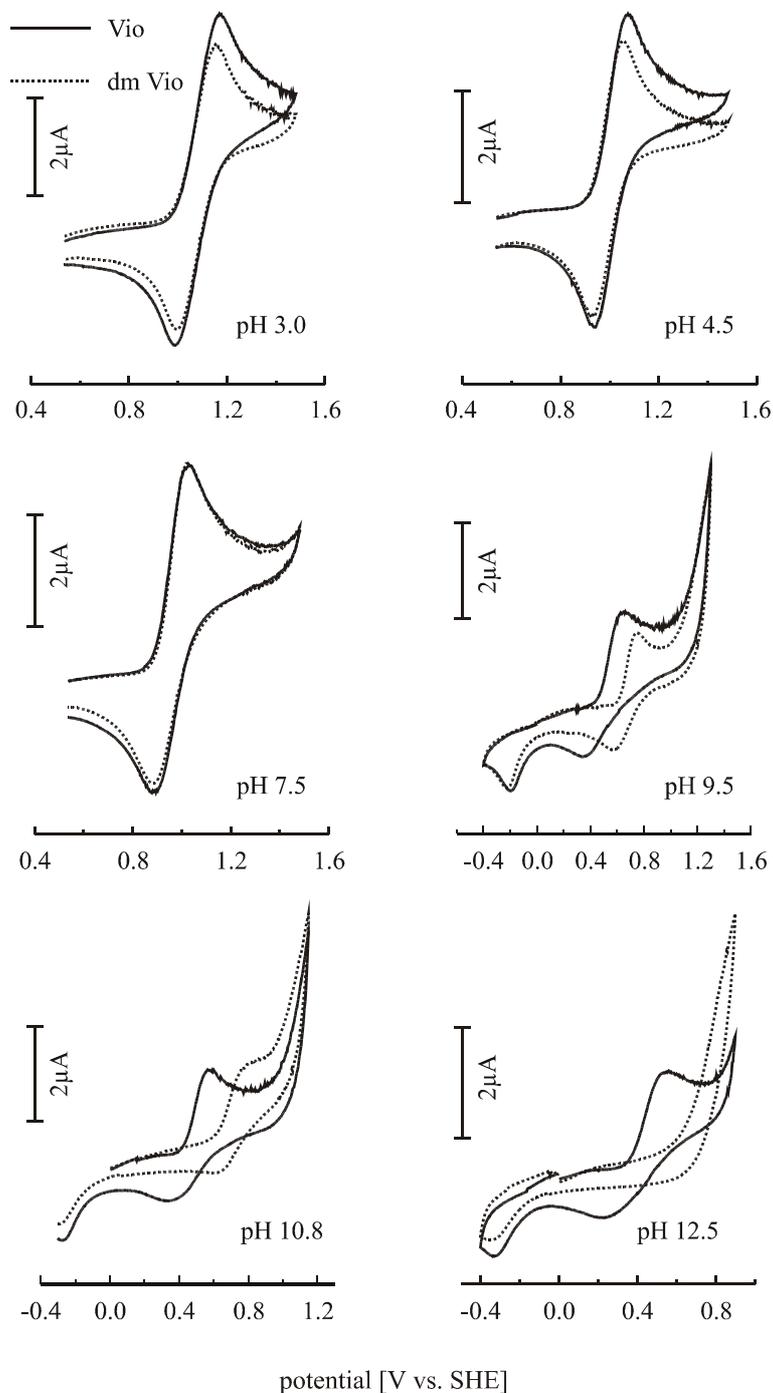


Abb. 13 Zyklovoltammogramme von Violursäure und Dimethylviolursäure in Abhängigkeit vom pH-Wert

Im Sauren bis neutralen Bereich zeigen die beide Verbindungen eine pH-unabhängige reversible Form der Zyklovoltamogramme, wobei die Verhältnisse der Spitzenströme beinahe unverändert bleiben. Ab pH 7 nimmt die kathodische Stromstärke mit zunehmendem pH-Wert allmählich ab. Die Unterschiede zwischen Violursäure und Dimethylviolursäure werden erst ab pH 9.5 deutlich. Im Vergleich zur Violursäure ist der kathodische Strom, deren Stärke ein Maß für die Stabilität des Zwischenstufe ist, bei Dimethylviolursäure kaum erkennbar. Aus der Abbildung 13 ist ersichtlich, daß die gebildeten Radikale im Allgemeinen geringere Stabilität im alkalischen Bereich zeigen als im Sauren. Das unterschiedliche Verhalten zwischen Violursäure und Dimethylviolursäure in stark alkalischen Medien kann vermutlich dadurch erklärt werden, daß bei der Violursäure der nucleophile Angriff des Lösungsmittels auf das Radikalzentrum durch die 2-fach negative Ladung auf dem Molekül und/ oder die infolge der Tautomerisierung verstärkte Stabilisierung der reaktiven Stelle verhältnismäßig gehindert werden könnte. Dieses Phänomen wurden mittels ESR-Spektroskopie weiter untersucht.

4.1.3 Cyclovoltammetrie in Abhängigkeit von der Scan-Geschwindigkeit

Nach der Randles-Sevcik-Gleichung (19) und deren modifizierter Form (20) ist zu erwarten, daß bei ungehemmtem und gehemmtem Ladungsdurchtritt ohne angekoppelte chemische Reaktionen die Spitzenstromdichte, j_p , mit der Wurzel aus der Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs, $v^{1/2}$ ansteigt [48, 54].

bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt;

$$j_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times D_{red}^{1/2} \times c_{red}^0 \times v^{1/2} \quad \dots (19)$$

bei gehemmtem Ladungsdurchtritt;

$$j_p = 3.01 \times 10^5 \times n^{3/2} \times \alpha^{1/2} \times D_{red}^{1/2} \times c_{red}^0 \times v^{1/2} \quad \dots (20)$$

Bei gehemmtem Ladungsdurchtritt tritt zusätzlich der Faktor $\alpha^{1/2}$ auf, der für den Fall gehemmtem Durchtritts für kleinere Peakstromdichten sorgen sollte. Da bei gehemmtem Ladungsdurchtritt eine Verschiebung des Spitzenpotentials um etwa 30 mV für eine Änderung von v um den Faktor 10 bei $n = 1$, $\alpha = 0.5$ zu erwarten ist, kann die Verschiebung des Peakpotentials bei Variation von v als Unterscheidungskriterium der Fälle ungehemmten- bzw. gehemmtten Ladungsdurchtritts verwendet werden. Die Messungen wurden in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 durchgeführt, da der optimale pH-Bereich sowohl für die elektrochemische, als auch für die enzymatische Delignifizierung mit Violursäure bei pH 4.5 liegt [26].

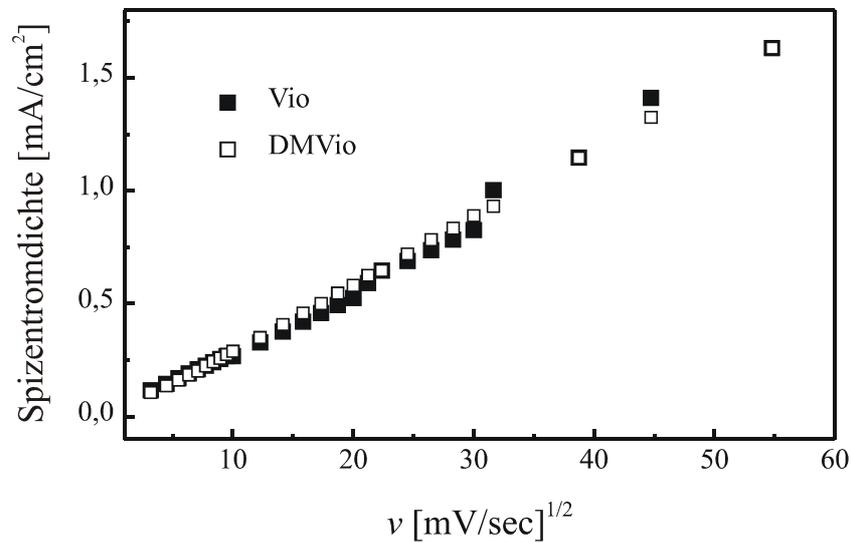


Abb. 14 Anodischer Spitzenstromdichte in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit, Elektrodenoberfläche 0.785 mm^2

In der Abbildung 14 wurde gezeigt, wobei die Spitzenstromdichte bei beiden Fällen mit $v^{1/2}$ linear steigt. Wenn die Spitzenstromdichte gegen die Wurzel aus der Potentialanstiegsgeschwindigkeit aufgetragen wird, erhält man eine Gerade mit der Steigung von $0.297 \mu\text{Acm}^2\text{s}^{1/2}/\text{mV}^{1/2}$. Die Steigung ist bei beiden Verbindungen nahezu identisch. Dies bedeutet, daß bei den Redox-Vorgängen der Ladungsaustausch allein durch Diffusion und die anschließende Durchtrittsreaktion bestimmt werden. In der Abbildung 15 wurden die Oxidationspotentiale als Funktion der Potentialanstiegsgeschwindigkeit angegeben.

Bei niedriger Potentialanstiegsgeschwindigkeit v , im Bereich zwischen 10 mV/sec bis zu 100 mV/sec , sind die Spitzenpotentiale beinahe unabhängig von der Durchlaufgeschwindigkeit v . Die Oxidationspotentiale betragen 1.02 V bzw. 1.03 V für Violursäure und Dimethylviolursäure. Oberhalb der Durchlaufgeschwindigkeit von 100 mV/sec treten beträchtliche Abweichungen von der Geraden auf. Es wurde bei beiden Verbindungen eine Verschiebung des Spitzenpotentials um ca. 35 mV für eine Änderung von v um den Faktor 10 beobachtet.

Obwohl die unterschiedlichen elektrochemischen Vorgänge allein durch CV-Messungen nicht immer eindeutig zugeordnet werden konnten, können anhand der Verhältnisse der Peakstromdichten und anhand der Peakpotentiale, jeweils in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit, Hinweise auf vorherrschende Mechanismen erhalten werden.

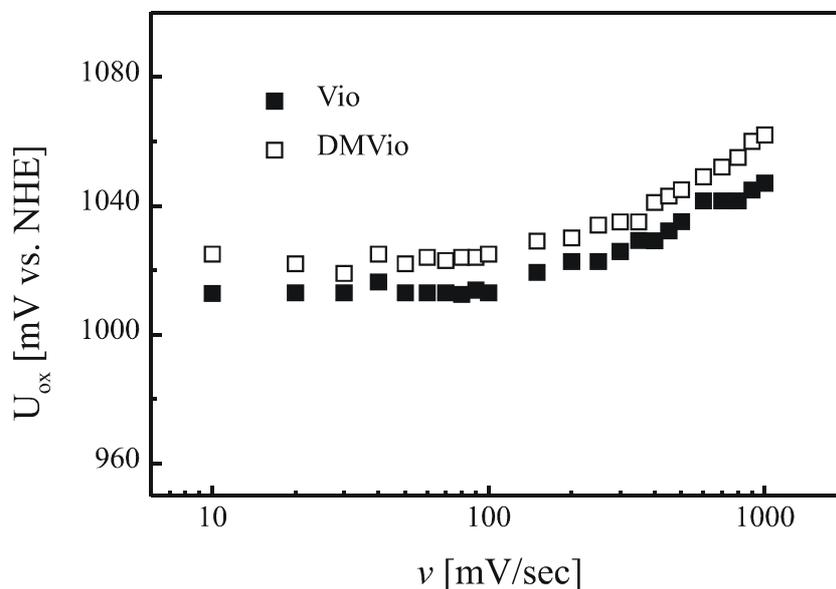


Abb. 15 Oxidationspotentiale als Funktion der Potentialanstiegsgeschwindigkeit

Da eine Verschiebung der Peakpotentiale in Vorschubrichtung beobachtet wurde und die Proportionalität von Peakstromdichten zu $v^{1/2}$ erhalten blieb, kann eine gehemmte Durchtrittsreaktion, wobei der Strom weitgehend durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert wird, angenommen werden. Dies bedeutet, daß mögliche vorgelagerte bzw. nachgelagerte chemische Reaktionen (CE- bzw. EC-Mechanismus) bei Ladungstransferprozessen von Violursäure und Dimethylviolursäure ausgeschlossen werden können. Auch bei niedrigen Durchlaufgeschwindigkeiten bleiben die Verhältnisse zwischen anodischem und kathodischem Spitzenstrom beinahe unverändert. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß die nach dem Elektronentransferschritt gebildete Spezies im Verhältnis zur experimentellen CV-Zeitskala relativ stabil ist und nicht durch die Folgereaktionen verbraucht wird.

4.1.4 Cyclovoltammetrie in Abhängigkeit von der Scan-Zahl

Anstatt nur einen einzelnen zyklischen Potentialdurchlauf durchzuführen, ist es in der experimentellen Praxis auch möglich, mehrfache Potentialdurchläufe durchzuführen. Aus dem

Verlauf der Zyklovoltammogramme während des mehrfachen Scannens können folgende wichtige Informationen erhalten werden. Wenn das Produkt des Elektronentransfers mit sich selbst, dem Edukt oder einer weiteren im System vorhandenen Verbindung reagiert und dessen Produkte selbst wieder elektroaktiv sind, dann sind zusätzliche Peaks im Verlauf der weiteren Messung zu erwarten. Im anderen Fall mit elektrochemisch inaktiven Produkten, sollte eine tendenzielle Abnahme der Spitzenstromstärke oder eine Elektrodenvergiftung durch an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Produkte beobachtet werden. Allerdings beschränkt sich die Interpretation aus folgenden Messungen vornehmlich auf phänomenologische Aussagen.

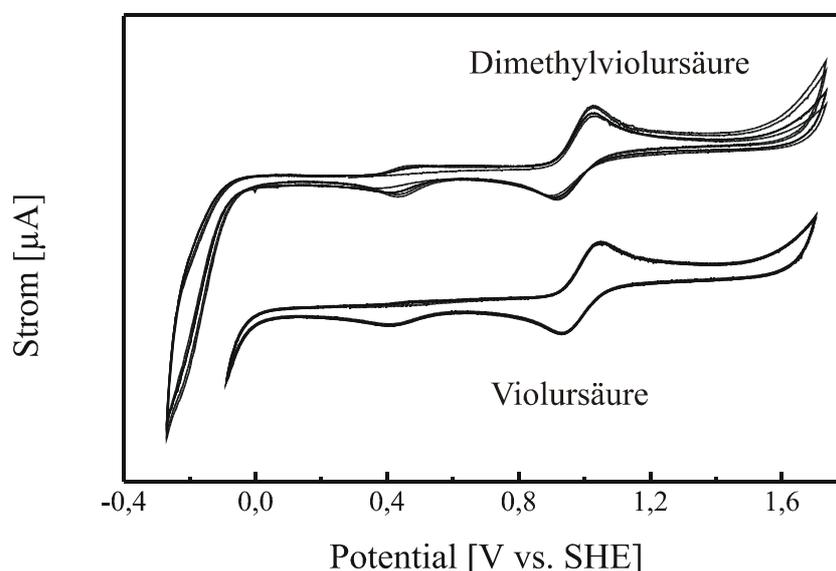


Abb. 16 Zyklovoltammogramme von Violursäure und Dimethylviolursäure in Abhängigkeit von Scanzahl bei pH 4.5. Scanzahl = 50.

In der Abbildung 16, wurden die erste und letzte Messungen dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, daß wichtige Größen, wie z. B. Spitzenstromstärke, Spitzenpotentiale, unabhängig von der Scan-Zahl nahezu konstant bleiben. Da keine zusätzlichen Redoxsysteme und keine Abnahme der Spitzenstromdichte unter experimentellen Bedingungen beobachtet wurden, kann die im vorherigen Abschnitt 4.1.3 vermutete Auffassung einer gehemmten Durchtrittsreaktion noch durch diese Ergebnisse verifiziert werden.

4.1.5 Zusammenfassung

Es konnte anhand zykl voltammetrischer Untersuchung gezeigt werden, daß Violursäure und Dimethylviolursäure nahezu identische Redoxsysteme mit dem Redoxpotential 1.02 V bzw.

1.03 V vs. NHE bei pH 4.5 zeigen. Da das zur Oxidation der phenolischen Fragmente des Lignins notwendige Oxidationspotential zwischen 0.8 V und 1.4 V vs. NHE liegt [55], befinden sich die gefundenen Redoxpotentiale der Violursäure und Dimethylviolursäure genau in dem geforderten Bereich. Im Vergleich zu bereits in der Technik eingesetzten Bleichmitteln, wie Chlordioxid, Ozon oder Sauerstoff-abgebenden Peroxoverbindungen, deren Redoxpotentiale im Bereich zwischen 1.2 V und 2.1 V vs NHE liegen [56], ist wegen der niedrigeren Oxidationspotentiale eine schonende Delignifizierung mit diesen Mediatoren zu erwarten. Dies bedeutet, daß die Qualitätsverminderung durch die unerwünschte Oxidation der Zellulose mit diesen Mediatoren vermieden werden kann. Dieser schonende Effekt konnte durch die nur geringfügige Abnahme der Viskosität der mit der Violursäure als EMB-Mediator behandelten Pulpe beobachtet werden. Die Untersuchungen an Viskositätsänderung in Abhängigkeit der Delignifizierung folgt in Abschnitt 4.4.1.5.

Unter dem Aspekt der Elektrodenreaktionen weisen Violursäure und Dimethylviolursäure eine gehemmte Durchtrittreaktion ohne angekoppelte chemische Reaktionen im sauren bis schwach alkalischen Bereich auf. Dieses reversible Redoxverhalten der Violursäure und Dimethylviolursäure deutet darauf hin, daß der elektrochemisch aktivierte Mediator während des Bleichprozesses für mehrere Reaktionszyklen zur Verfügung steht. Im Vergleich dazu werden die zur Zeit in der Technik verwendeten Bleichmittel beim Bleichprozess irreversibel verbraucht.

Weiterhin konnte erstmals in dieser Arbeit gezeigt werden, daß Violursäure im Vergleich zu anderen EMB-Mediator auch ein im alkalischen Bereich relativ stabiles Redoxsystem aufweist.

4.2 PROTONIERUNGSTHERMODYNAMIK VON α , α' -DICARBONYL-OXIMEN - UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Es wurde anhand von zykl voltammometrischen Untersuchungen (Abschnitt 4.1.2) festgestellt, daß die Redoxsysteme der Violursäure und Dimethylviolursäure stark von der Lage des Dissoziationsgleichgewichts abhängig sind. Es soll in diesem Abschnitt auf die Protonierungsthermodynamik der beiden Verbindungen in wässrigen Systemen eingegangen werden. Da die beiden Verbindungen einen Farbumschlag im Bereich zwischen pH 3 und pH 5 zeigen, wurde das Dissoziationsgleichgewicht mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht.

Die pH-abhängigen Meßreihen wurden mit 0.1 M gepufferter Violursäure bzw. Dimethylviolursäure (Abschnitt 4.1.2, Tab. 2) durchgeführt

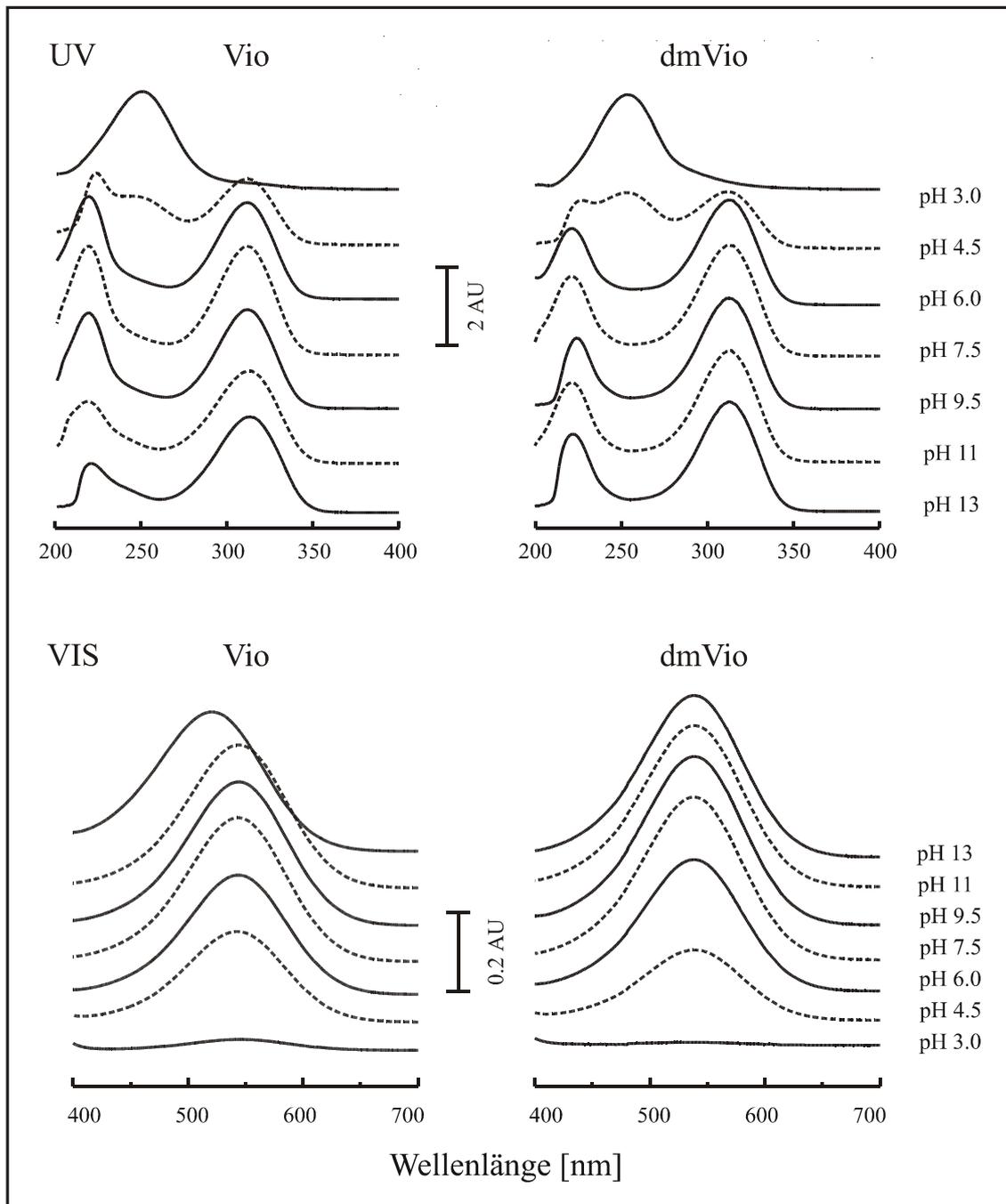


Abb. 17 UV/VIS-Spektren von Violursäure und Dimethylviolursäure in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Absorptionsbanden der Violursäure sowie Dimethylviolursäure zeigen im UV-Bereich (200 nm - 300 nm) eine starke Veränderung zwischen pH 3 und pH 6, welche sich durch das Dissoziationsgleichgewicht der 5-Oximgruppe erklären läßt [57].

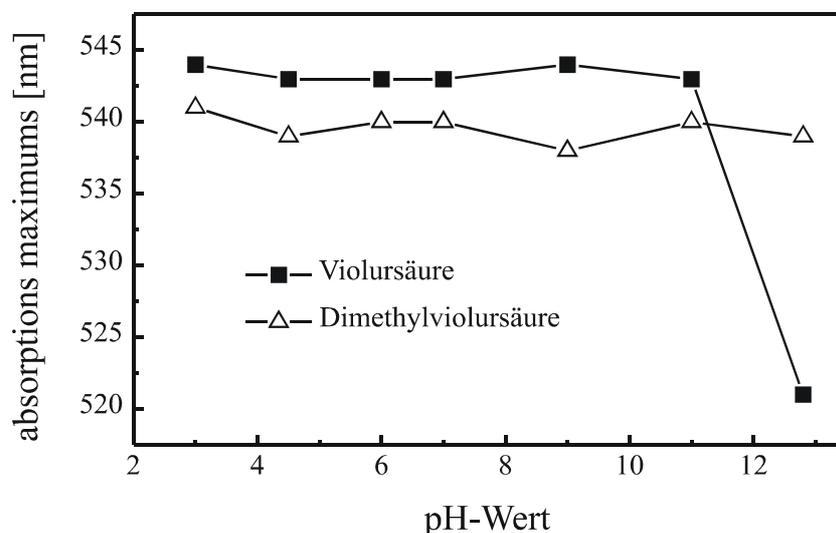


Abb. 18 Die Lage der Absorptionsmaxima im VIS-Bereich der Violursäure und Dimethylviolursäure in Abhängigkeit von pH-Wert

Betrachtet man die Abbildung 18, so stellt man fest, daß die Lage der Absorptionsbande im visuellen Bereich bei der Dimethylviolursäure unabhängig vom pH-Wert ist (ca. 540 nm). Zwischen pH 11 und pH 12 ist bei der Violursäure eine signifikante Veränderung des Absorptionsmaximums von 543 nm auf zu 521 nm beobachten. Dies kann über ein zweites Dissoziationsgleichgewicht des Violursäure-Anions erklärt werden, welches bei der Dimethylviolursäure nicht möglich ist, da hier die Wasserstoffatome an den Ring-Stickstoffatomen durch Methylgruppen substituiert sind. Der zweite Protolyseschritt bei der Violursäure macht sich durch eine Verschiebung der Absorptionsbande bemerkbar.

Tabelle 3 pKa-Werte von Violursäure und Dimethylviolursäure bei Raumtemperatur

	pK ₁		pK ₂		pK ₃	
	Exp.	Lit. [57]	Exp.	Lit. [57]	Exp.	Lit. [57]
Violursäure	ca. 4.5	4.61	ca. 11.5	10.25	-	14.18
Dimethylviolursäure	ca. 4.6	-	-	-	-	-

In folgender Abbildung wurden die Dissoziationsgleichgewichte der Violursäure und Dimethylviolursäure schematisch dargestellt.

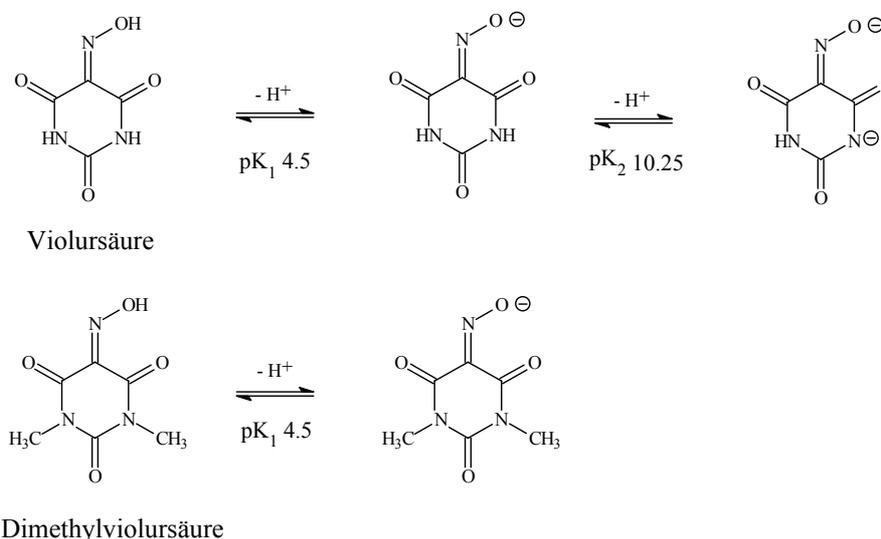


Abb. 19 Dissoziationsgleichgewichte der Violursäure und Dimethylviolursäure

Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den Vorstellungen, die aus den zykelvoltammetrischen Untersuchungen gewonnen wurden (Abschnitt 4.1.2). So kann die bemerkliche Veränderung in Redoxverhalten der Violursäure sowie Dimethylviolursäure bei pH 4 bis pH 5 durch die Dissoziation der 5-Oximgruppe erklärt werden. Das unterschiedliche Redoxverhalten zwischen beiden Verbindungen im stark alkalischen Bereich kann auf den zweiten Protolyseschritt der Violursäure zurückgeführt werden.

4.3 IDENTIFIZIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER α, α' -DICARBONYL-IMINOXY-RADIKALE

Es ist bekannt, daß Oxime durch eine Oxidation in die entsprechenden Iminoxy-Radikale überführt werden können [58, 59, 60, 61]. Im Vergleich zu den relativ häufig und gut untersuchten π -Radikalen sind die Iminoxy-Radikale als σ -Radikale zu betrachten. Die bisher nicht ausführlich untersuchten Iminoxidradikale sind durch ihre ungewöhnlich große Hyperfein(Hf)-Kopplungskonstante mit dem Stickstoffatom der Oximgruppe charakterisiert [58, 62, 63]. Diese Hf-Kopplungskonstante liegt im Bereich von 28 G bis 36 G und deutet auf eine

sehr hohe Spinpopulation am Stickstoffatom der Oximgruppe hin. Da annähernd 45 % der gesamten Spinpopulation an diesem Stickstoffatom verbunden ist, sind die meisten Iminoxidradikale wegen der hoch lokalisierten Spindichte relativ instabil [61]. Ausnahmen sind die Iminoxy-Radikale mit Oxo-Gruppen in α - und β - Stellungen, wie 3-Hydroxyimino-Acetylaceton, die vermutlich durch Konjugation mit den Oxo-Gruppen vergleichsweise hohe Stabilitäten zeigen [63]. Obwohl einige Iminoxy-Radikale mittels ESR analysiert wurden, waren die meisten Untersuchungen nur auf die Strukturklärung anhand der gemessenen Hf-Kopplungskonstante beschränkt [58, 60, 64, 65, 66]. Weiterhin wurden die Iminoxy-Radikale durch chemische Oxidation mit gewöhnlichen Oxidationsmitteln, wie Bleitetracetat oder Kaliumhexanitratocetate, in organischen Systemen hergestellt und untersucht. Die Eigenschaften der Iminoxidradikale in wässrigen Systemen wurden kaum untersucht. Erst nach der Entdeckung von Bourbonnais [14], wo Enzyme (Laccase) in Anwesenheit von Mediatoren in der Lage sind, Lignin abzubauen, ist das Interesse über die radikalische Form der Mediatoren im wässrigen System angestiegen. Trotz der dafür bekannten Studien, wo die Radikale durch enzymatische Behandlung mit Laccase hergestellt und deren Struktur untersucht wurden, sind die Radikaleigenschaften in Abhängigkeit von Prozessparametern kaum bekannt [63, 67]. Da im EMB-Prozess organische Radikale als Zwischenstufe auftreten und diese nach bisher akzeptierten Mechanismen, die tatsächliche Delignifizierung einleiten, werden in diesem Abschnitt die in technischen Prozessen wichtigen Eigenschaften der Iminoxy-Radikale, wie pH- bzw. Temperatureinfluß auf die Radikalstruktur und auf die Radikalstabilität, mittels ESR-Spektroskopie untersucht.

Bei den folgenden ESR-Messungen wurde wegen der genügenden Stabilität der elektrochemisch dargestellten Radikale eine *ex situ* Methode angewendet, in der die Elektrolyt-Lösung aus einer externen Elektrolysezelle in den Mikrowellenresonator überführt wird. Im Rahmen der Arbeit wurden die Radikalspezies elektrochemisch in wässrigen Systemen dargestellt und untersucht. Zur optimalen Einstellung des Arbeitspotentials wurde ein Dreielektrodensystem verwendet. Es wurden Platin-Netze als Arbeits- und Gegenelektrode und eine SCE als Referenzelektrode verwendet. Da relativ polare Lösungsmittel ebenso wie normale Gläser die eingestrahlte Mikrowellen ebenfalls absorbieren, wurde eine Flachzelle aus Quarzglas mit einem Innenvolumen von 150 μL verwendet. Die Totzeit, von der Elektrolysezelle bis zum Resonator, betrug 2 sec.

4.3.1 Identifizierung der Radikalstruktur im wässrigen System

Die ESR-Spektren von Violursäure und Dimethylviolursäure zeigen allesamt eine Aufspaltung in drei Liniengruppen, die durch starke Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffatom, N(1) hervorgerufen wird. Die Hf-Kopplungskonstanten betragen 31.71 G bei

Violursäure und 31.86 G bei Dimethylviolursäure und deuten darauf hin, daß sich die hohe Spindichte am Stickstoffatom befindet und, daß es sich bei den elektrochemisch dargestellten Radikalen um Iminoxy-Radikale handelt. Die weitere Aufspaltung dieser Liniengruppen wird durch Wechselwirkung vom ungepaarten Elektron mit anderen magnetischen Kernen im Moleküle verursacht. Anhand von Extended-Hückel (EH)-Berechnungen des Violursäureradikals ist bekannt, daß die hohe Spindichte auf der *cis*- Seite im Bezug auf die Oximgruppe lokalisiert ist. Da die Hf-Kopplungskonstante eine Größe proportional zur Spindichte am betreffenden Atom ist, sind größere Hfs-Konstanten mit den *cis*-ständigen Atomen zu erwarten. Diese EH-Berechnung wurde experimentell durch ESR-Messungen von einigen Iminoxy-Radikalen in aprotischen Systemen überprüft [62, 68, 69].

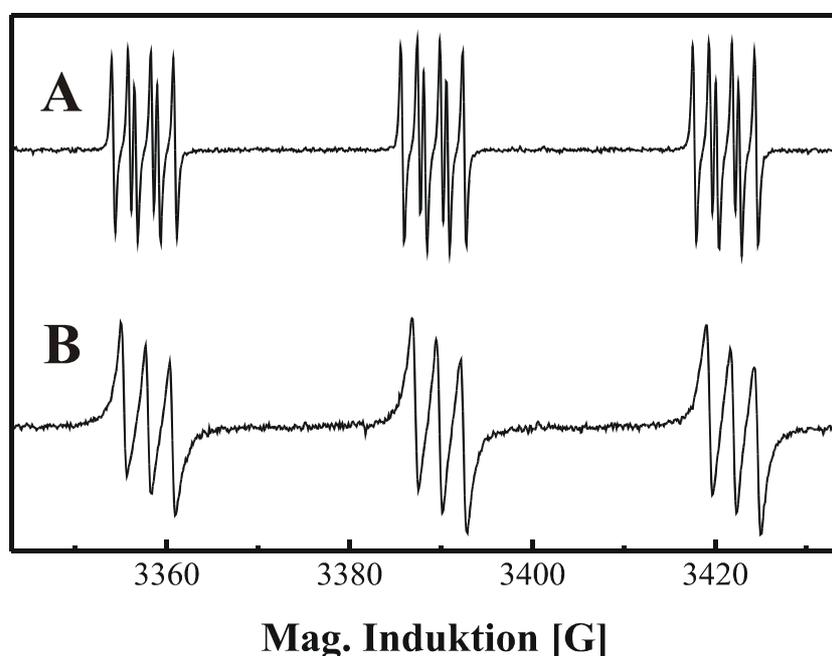


Abb. 20 ESR-Spektren von durch elektrochemische Oxidation gebildeten Iminoxidradikalen. 0.5 mM Violursäure bzw. Dimethylviolursäure in 1 M Acetatpuffer bei 1.2 V vs. SCE elektrolysiert. Frequenz: 9.5144 GHz, Leistung 2 mW. A: Violursäure, B: Dimethylviolursäure.

Zu ESR-Messungen wurde eine 0.5 mM Oxim-Lösung in Acetatpuffer pH 4.5 in einer externen Elektrolysezelle bei 1.2 V vs. SCE bei Raumtemperatur elektrolysiert.

Das ESR-Spektrum des Violursäure-Radikals zeigt insgesamt 18 Hf-Kopplungslinien mit nahezu gleicher Intensität und läßt sich durch eine Kopplung mit dem Stickstoffatom, N(2) und

dem Proton, H(3) erklären. Obwohl beim Dimethylviolursäure-Radikal die weitere Aufspaltung durch das Stickstoffatom, N(2) mit Hf-Kopplungskonstante 2.65 G beobachtet wurde, konnte die Kopplung mit den Protonen, H(3) nicht aufgelöst werden. Im beiden Fällen wurden die Hf-Kopplungen mit den *trans*-ständigen Atomen infolge der geringen Spindichte nicht aufgelöst.



Violursäureradikal

Dimethylviolursäureradikal

Abb. 21 Die Radikalstruktur aus Violursäure bzw. Dimethylviolursäure in Acetatpuffer pH 4.5

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Größen zur Interpretation der ESR-Spektren aufgeführt.

Tabelle 4 Hf-Kopplungskonstanten (in Gauss) und g-Werte von Violursäure- und Dimethylviolursäureradikalen in Acetatepuffer pH 4.5.				
	Violursäure		Dimethylviolursäure	
	Exp.	Lit. [62]	Exp.	Lit. [62]
g-value	2.0047	2.0043	2.0048	2.0044
a_{N1}	31.71	31.77	31.86	31.5
a_{N2}	2.47	2.50	2.65	2.8
a_{H3}	1.79	1.80	-	-

4.3.2 Eigenschaften der Radikale in Abhängigkeit vom pH-Wert

Zu pH-abhängigen ESR-Messungen wurden 1 mM Violursäure- bzw. Dimethylviolursäure-Lösungen in 0.1 M Puffersystemen, deren Zusammensetzung in Tabelle 5 aufgeführt ist, bei Raumtemperatur mit der Arbeitsspannung von 1.2 V vs. SCE elektrolysiert.

Tabelle 5 Die Puffer-Systeme für die Einstellung der gewünschten pH-Werten	
pH	Puffer-Komponente
3.0	Glycin/ HCl
4.5	Na-Acetat/ Essigsäure
6.0	Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄
7.0	Na ₂ HPO ₄ / NaH ₂ PO ₄
9.0	Glycin/ NaOH
11.0	Na ₂ HPO ₄ / NaOH

4.3.2.1 Radikalstruktur in Abhängigkeit vom pH-Wert

Im gemessenen pH-Bereich zeigt Dimethylviolursäure keine pH-abhängige Hyperfeinstruktur. Es wurde nur die Schwächung der Signalintensität mit zunehmendem pH-Wert beobachtet. Die ESR-Spektren in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden in Abbildung 22, 23 dargestellt.

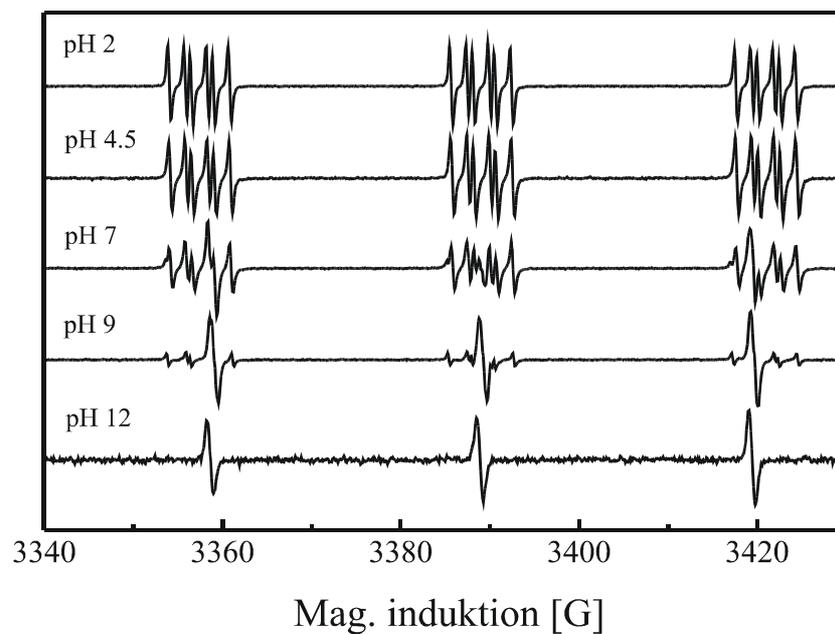


Abb. 22 ESR-Spektren von Violursäureradikal in Abhängigkeit vom pH-Wert

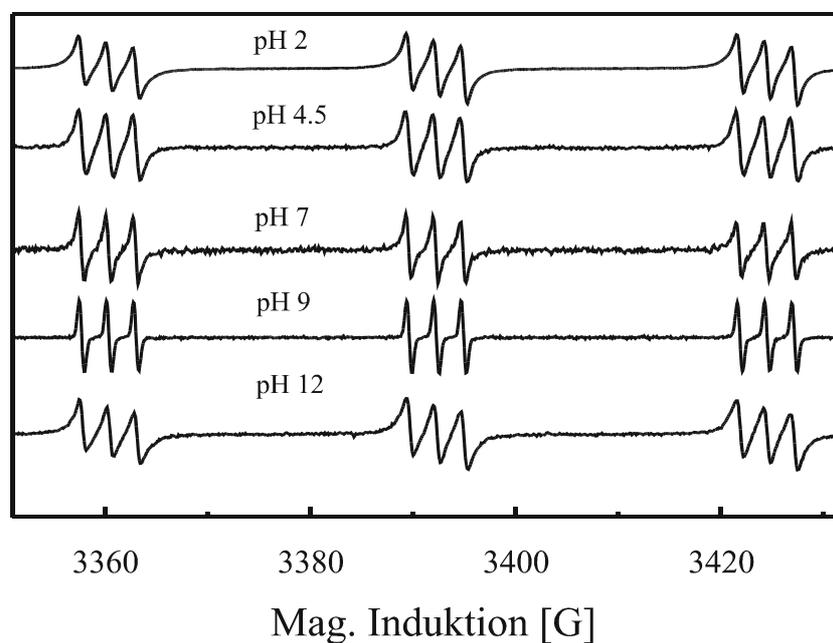


Abb. 23 ESR-Spektren von Dimethylviolursäureradikal in Abhängigkeit vom pH-Wert

Im Gegensatz zur Dimethylviolursäure zeigt Violursäure stark pH-abhängige ESR-Spektren. Das ESR-Spektrum der Violursäure erfährt beim Überschreiten des Neutralpunktes eine signifikante Änderung. Während im sauren Bereich das durch die im Abschnitt 4.3.1 diskutierten Kopplungen entstandene Spektrum zu sehen ist, zeigen die ESR-Spektren von pH 7 bis zum schwach alkalischen Bereich noch 3 zusätzliche Hf-Kopplungslinien. Im stark alkalischen Bereich $\text{pH} > 11$ verschwindet das im sauren Bereich dominierende ESR-Signal und es sind nur drei-Linien im Spektrum zu beobachten. Die Intensitätsverhältnisse der 3 Signale sind nahezu 1:1:1 bei einer Hf-Kopplungskonstante von 30.45 G. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei dem Radikal im stark alkalischen Bereich auch um ein Iminoxy-Radikal handelt. Es ist zu beachten, daß die beiden ESR-Signale nicht identische g -Werte zeigen. Daraus ist zu folgern, daß es sich vom neutralem bis zum schwach alkalischem Bereich um ein Gemisch aus zwei verschiedenen Radikalen handelt und das erhaltene ESR-Spektrum als Überlagerung zweier Hyperfeinstrukturen zu sehen ist.

In Tabelle 6 sind die Hf-Kopplungskonstanten und der g-Wert des Violursäureradikals in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgeführt.

Tabelle 6 Hf-Kopplungskonstanten (in Gauss) und g-Werte von Violursäureradikal in Abhängigkeit vom pH-Wert.

	pH < 4.5		pH > 11	
	Exp.	Lit. [62]	Exp.	Lit.
g-Wert	2.0047	2.0043	2.0048	-
a_{N1}	31.71	31.77	30.45	-
a_{N2}	2.47	2.50	-	-
a_{H3}	1.79	1.80	-	-

Die Hyperfeinstruktur im alkalischen Bereich konnte mit folgenden Überlegungen erklärt werden;

Da, wie aus den zykl voltammetrischen Untersuchungen bekannt, im stark alkalischen Bereich die Violursäure im Gegensatz zur Dimethylviolursäure eine zweite Deprotonierungsreaktion, vermutlich das Proton in der *cis*-Stellung H(3), eingeht, könnte die Verschmelzung des ESR-Signals auf das fehlende Proton, H(3) und auf die infolge merklich geänderte Spindichte im Radikal zurückgeführt werden (s. Abbildung 21).

Die andere mögliche Erklärung wäre, daß die an der Anode gebildeten Radikale mit einer Lösungsmittelkomponente eine irreversible chemische Reaktion eingehen. Da die große Hf-Konstante auf eine Iminoxid-Gruppe hinweist, wäre das erhaltene ESR-Signal auf ein sekundäres Produkt, bei dem es sich anhand des erhaltenen Spektrums vermutlich um einen Bruchstück vom primären Radikal handelt, zurückzuführen.

Zum Konkretisieren der oben genannten Annahmen wurde die Änderung der Elektronenstruktur am Violursäureradikal bei plötzlichem pH-Stress untersucht. Bei der Messung wurde Violursäure im stark alkalischen bzw. sauren Medium 12 min. bei 1.2 V vs. SCE elektrolysiert. Dann wurde die Elektrolysespannung abgeschaltet und die Elektrolytlösung durch die Zugabe von konz. Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf den entgegengesetzten pH-Wert gebracht. Die Änderung der Radikalstruktur während der plötzlichen pH-Änderung wurde mittels ESR-Spektroskopie untersucht.

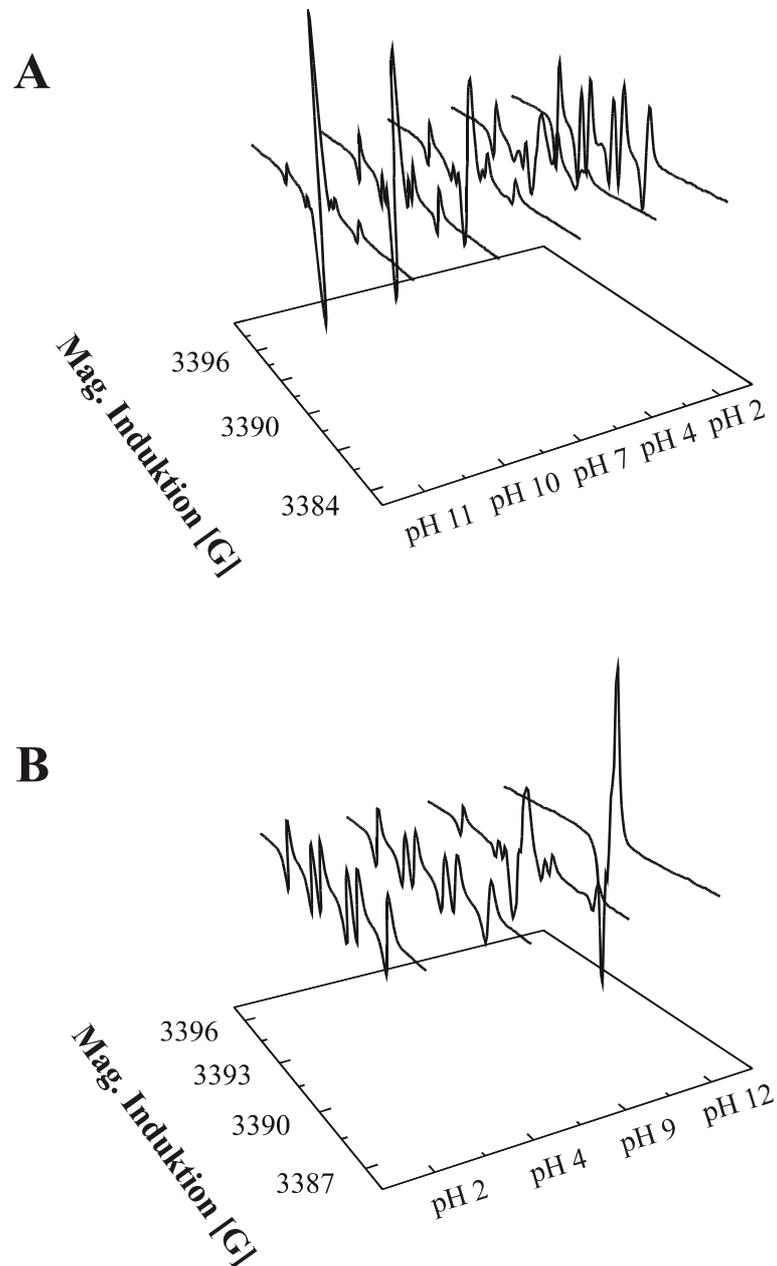


Abb. 24 ESR-Spektren von Violursäure-radikal beim pH-Stress.
A: von Alkalischem zum Sauren
B: von Saurem zum Alkalischen

Aus der Abbildung 24 ist ersichtlich, daß das Violursäureradikal bedingt durch den pH-Wert des Mediums eine reversible Strukturänderung eingeht und damit eine irreversible chemische Reaktion des primär gebildeten Radikals ausgeschlossen wird. Dies deutet darauf hin, daß die

Strukturänderung des Radikals nur durch den pH-Wert des Systems induziert wird. Im Bereich von pH 7-11 befindet sich Violursäure im Dissoziationsgleichgewicht und deshalb wurde ein gemischtes ESR-Spektrum beobachtet. Der Anteil des neutralen Radikals wird mit zunehmendem pH-Wert immer kleiner und verschwindet im stark alkalischen Bereich wegen der vollständigen Dissoziation. Die pH-abhängige Radikalstruktur wurde in folgender Abbildung dargestellt.

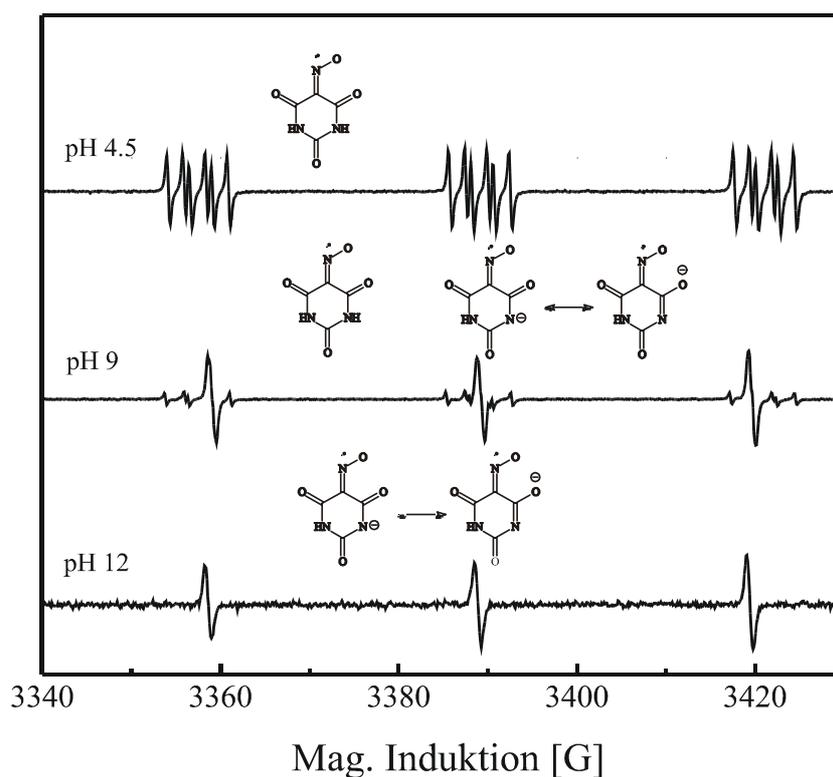


Abb. 25 pH-Abhängige Radikalstrukturen und ESR-Spektren

4.3.2.2 Radikallebensdauer in Abhängigkeit vom pH-Wert

Zur Messung wurden 80 mL einer 0.5 mM Violursäure bzw. Dimethylviolursäure in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 12 min. bei 1.2 V vs. SCE elektrolysiert. Anschließend wurde die Arbeitsspannung abgeschaltet und die Änderung der Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit mittels ESR-Spektroskopie untersucht. Da die Radikalkonzentration unter identischen Meßparametern direkt proportional zur Signalintensität ist, wurden die erhaltenen Signale zur Auswertung zweifach integriert.

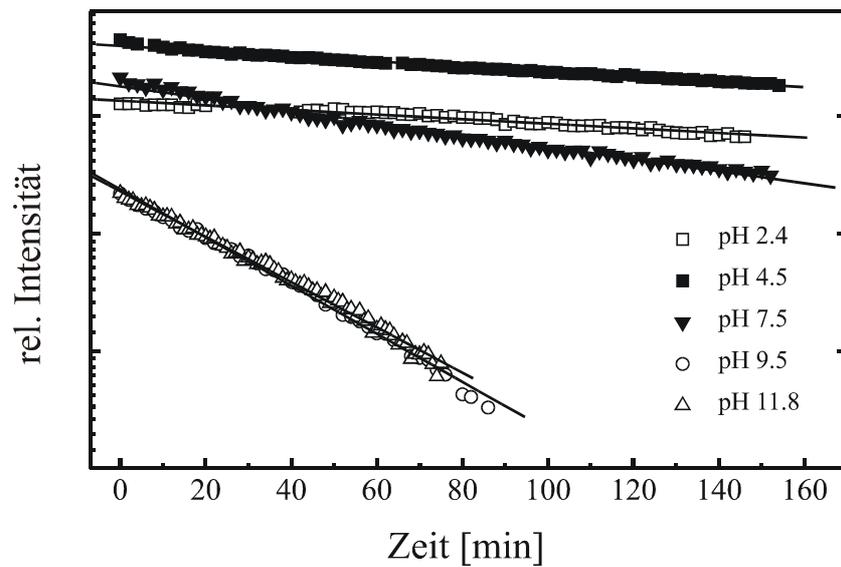


Abb. 26 pH-Abhängige Zerfallsreaktion des Violursäureradikal

Die Abklingkurve von Violursäure als auch Dimethylviolursäure läßt sich in guter Übereinstimmung mit einer exponentiellen Funktion beschreiben, wie die Arrheniusgerade in Abbildung 26 bestätigt. Es handelt sich um eine unimolekulare Zerfallsreaktion der Radikale. Da die Halbwertszeit für eine Reaktion erster Ordnung nicht von der Anfangskonzentration abhängt, wurde diese aus der Steigung der Arrheniusgeraden ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Abbildung 27 zusammengestellt.

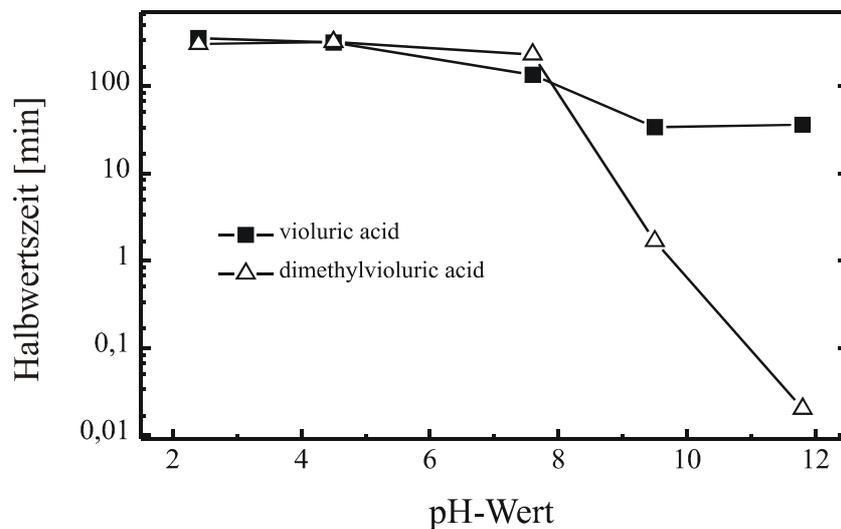


Abb. 27 Halbwertszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert

**Tabelle 7 Halbwertszeit der Radikalzerfallsreaktion in
Abhängigkeit vom pH-Wert**

pH-Value	Violursäure [min]	Dimethylviolursäure [min]
2.4	354	303
4.5	315	319
7.6	135	230
9.5	34	1.7
11.8	36	< 0.02

Aus Abbildung 27 ist ersichtlich, daß die beiden Radikalspezies im Sauren hohe Stabilität zeigen und die gemessene Halbwertszeit im Bereich zwischen pH 2 und pH 4.5 beinahe konstant bleibt. Die Stabilität des Radikals nimmt ab pH 7.6 ständig ab, wobei im Vergleich zur Violursäure, eine massive Abnahme der Radikalstabilität bei der Dimethylviolursäure beobachtet wurde. Da bei pH 12 keine ESR-Signale des Dimethylviolursäureradikals unter experimentellen Bedingungen gemessen werden konnte, ist zu vermuten, daß die Halbwertszeit weniger als die Totzeit von 2 sec beträgt. Die hohe Stabilität im Sauren liegt vermutlich an der Tatsache, daß die Radikalzerfallsreaktion durch nukleophilen Angriff des Lösungsmittels induziert wird und damit die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt. Die verhältnismäßig hohe Radikalstabilität der Violursäure im Alkalischen konnte durch das in Folge der Deprotonierung resultierende anionische Radikal erklärt werden. Im Vergleich zur Dimethylviolursäure läuft die durch nukleophilen Angriff induzierte Radikalzerfallsreaktion bei Violursäure wegen der negativen Ladung am Radikal viel langsamer ab.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Radikalstabilität

Die Radikalstabilität in Abhängigkeit von der Temperatur ist beim technischen Prozeß eine entscheidende Größe. Aus diesem Grund ist ein möglichst breiter verfügbarer Temperaturbereich für die mediatorgestützte Delignifizierung anzustreben. Da der Temperatureinfluß einer Reaktion streng von den Arrhenius-Parametern abhängt, wurden in den folgenden Messungen die Arrhenius-Parameter für die Radikalzerfallsreaktion anhand der Temperatur abhängigen Geschwindigkeitskonstante bestimmt.

Zur Messung wurden 80 mL einer Substanzlösung in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 bei 1.2 V vs. SCE bei der gewünschten Temperatur 12 min. elektrolysiert. Anschließend wurde die

Elektrolysespannung ausgeschaltet und die Abklingkurve mittels ESR-Spektroskopie gemessen. Die folgende Abbildung 28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Radikalstabilität.

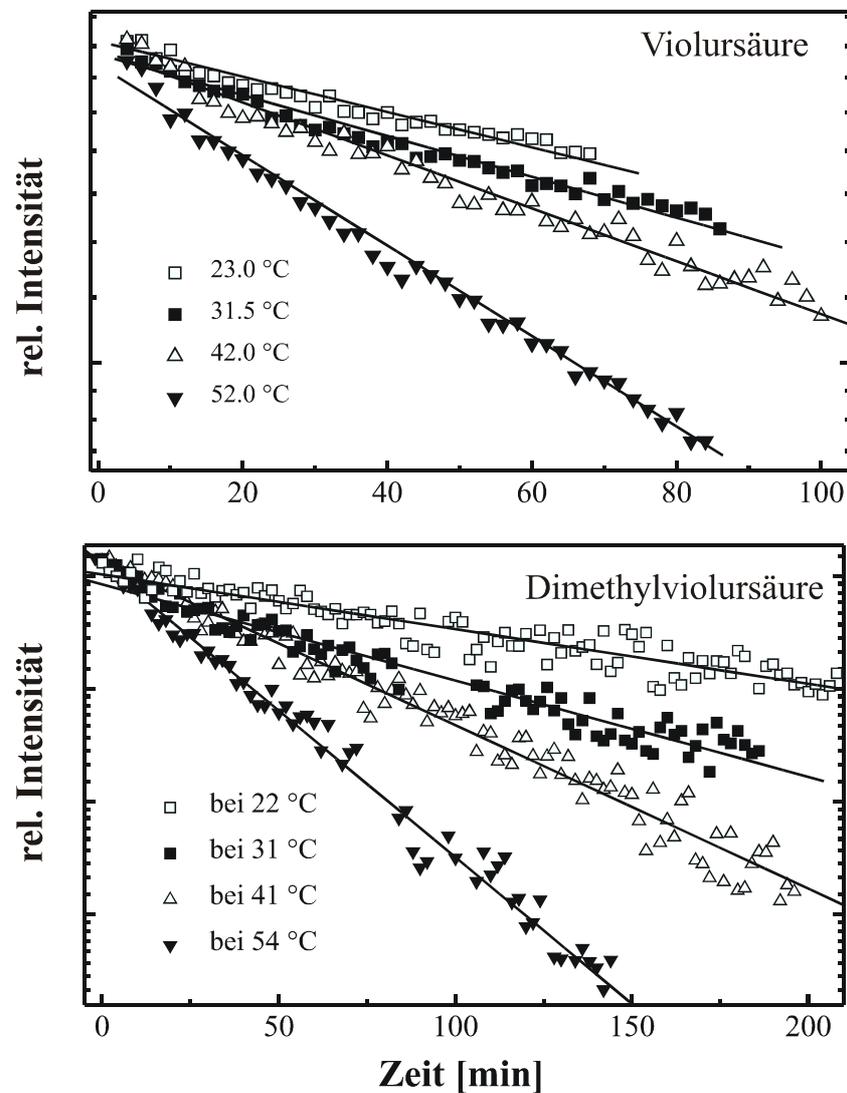


Abb. 28 Radikalstabilität in Abhängigkeit von Temperatur

Wie in Abschnitt 4.3.2.2 diskutiert, handelt es sich bei dem Radikalzerfall um eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion nimmt sowohl bei der Violursäure als auch bei der Dimethylviolursäure zu, wenn die Temperatur erhöht wird. Im Fall der Violursäure beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Radikalzerfallsreaktion bei 23.2 °C und bei 52.2 °C gleich 2.56, und das des Dimethylviolursäureradikals, für das der Faktor 5.35 beträgt.

Tabelle 8 Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. [°C]	Violursäure $k_{esr} \times 10^3 \text{ min}^{-1}$	Temp [°C]	Dimethylviolursäure $k_{esr} \times 10^3 \text{ min}^{-1}$
23.0	4.73	22.0	4.85
31.5	5.47	31.0	8.54
42.0	7.09	41.0	14.51
52.0	12.11	54.0	25.98

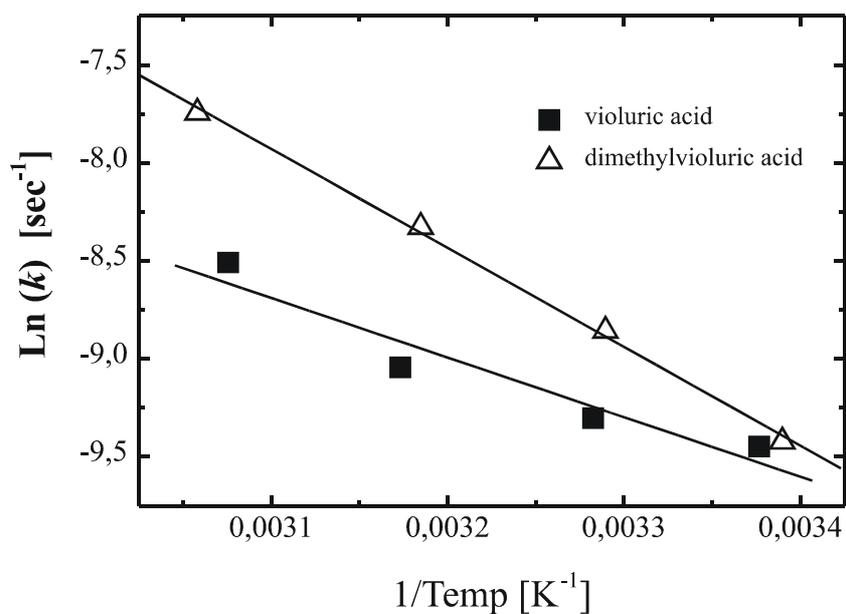


Abb. 29 Arrheniusplot der Radikalzerfallsreaktion von Violursäure und Dimethylviolursäure

In beiden Fällen gehorcht die Temperaturabhängigkeit dem Arrheniusverhalten, das aus dem linearen Zusammenhang zwischen $1/T$ und $\ln k$ zu erkennen ist. Die aus der Steigung der Kurve von $\ln k$ gegen $1/T$ ermittelte Aktivierungsenergie und der *präexponentielle* Faktor wurden in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9 Arrhenius-Parameter für die Radikalzerfallsreaktion von Violursäure und Dimethylviolursäure

	Aktivierungsenergie	<i>präexponentieller</i> Faktor
Violursäure	25 kJmol ⁻¹	2.0872 sec ⁻¹
Dimethylviolursäure	42 kJmol ⁻¹	2.244.1 sec ⁻¹

Unter dem Aspekt der Aktivierungsenergie wurden kaum Unterschiede zwischen beiden Oximen beobachtet, wobei Dimethylviolursäure eine etwa zweifach höhere Aktivierungsenergie als Violursäure zeigte. Die verhältnismäßig niedrige Aktivierungsenergie deutet darauf hin, daß die Geschwindigkeitskonstante des Radikalzerfalls wenig von der Systemtemperatur beeinflusst wird. Die Radikalstabilität hängt, wie im Abschnitt 4.3.2 diskutiert, viel mehr vom pH-Wert des Systems.

4.3.4 Zusammenfassung

Es wurden mit Hilfe der ESR-Spektroskopie die bei jeden technischen Prozeß wichtige Eigenschaften der Iminoxy-Radikale untersucht. Die EMB-Mediatoren Violursäure und Dimethylviolursäure wurden elektrochemisch in entsprechende Radikale oxidiert, wobei es sich um Iminoxy-Radikal handelt. Die Radikale weisen im optimalen pH-Bereich eine Halbwertszeit von mehr als ca. 300 min auf, welche bei organischen Radikalen mit hoher Oxidationskraft im wässrigen System selten beobachtet wird. Die Radikalstabilität nimmt mit zunehmendem pH-Wert ständig ab, wobei im Vergleich zur Dimethylviolursäure das Violursäureradikal bei pH 12 eine verhältnismäßig lange Halbwertszeit von 36 min. zeigt. Dieser Unterschied zwischen beiden Radikalen konnte dadurch erklärt werden, daß das Violursäureradikal eine pH-abhängige Elektronenstruktur aufweist. Die zweite Deprotonierung der Violursäure führt vermutlich zur Bildung eines anionischen Radikals, bei dem die durch nukleophilen Angriff induzierte Radikalzerfallsreaktion durch die negative Ladung am Radikal und infolge der Tautomeriestabilisierung gehemmt ist. Anhand der Temperatur-abhängigen Messungen wurde gezeigt, daß die Aktivierungsenergie der Radikalzerfallsreaktion im Bereich von 25 - 42 kJ/mol liegt. Diese niedrige Aktivierungsenergie deutet darauf hin, daß die Geschwindigkeitskonstante des Radikalzerfalls wenig von der Systemtemperatur aber viel mehr vom pH-Wert beeinflusst wird.

4.4 UNTERSUCHUNGEN ZUR RADIKALISCHEN DELIGNIFIZIERUNG IM EMB

4.4.1 Bestimmung von Zyklizität und Selektivität der Dimethylviolursäure als EMB-Mediator

Für die Bewertung eines Mediators ist es essentiell, wie selektiv der aktivierte Mediator mit dem Lignin reagieren und dessen Chromophor-Bausteine abbauen kann, ohne dabei den Zelluloseanteil in seiner Qualität zu mindern. Die Zyklizität eines Mediators im Bleichprozess spielt unter ökonomischen als auch ökologischen Aspekten eine sehr wichtige Rolle. Eine höhere Zyklizität eines Mediator bedeutet in großtechnischen Prozessen einen geringeren Verbrauch des Mediators und damit auch eine Verringerung der Umweltbelastung durch Nebenprodukte, die eventuell durch Klärung aus dem Abwasser entfernt werden müssen. Zu diesem Zweck wurde ein Bleich-System ohne Reaktivierung des Mediators analog untersucht. Die Delignifizierung findet mit definierten Mengen an aktiver Spezies statt, die stöchiometrisch in die chemische Reaktion eingehen sollen. Da in diesem Fall die Reaktivierung des Mediators durch die Elektrodenreaktion ausgeschlossen ist, sollte der aktivierte Mediator durch die Reaktionen mit einer reaktiven Stelle der Pulpe, einer Lösungsmittelkomponente oder einem anderen Mediatormolekül irreversibel verbraucht werden. Aus den Verhältnissen der Radikalmenge zur Delignifizierung und Eduktrückbildung können wichtige Informationen über die Mediator-Selektivität bzw. die Zyklizität des Mediators ermittelt werden.

4.4.1.1 Delignifizierung mit Dimethylviolursäure-Radikal in Abhängigkeit der Radikalmenge

Es ist bekannt, daß Oxime über ein Iminoxy-Radikal als Zwischenstufe in die entsprechende Nitro-Verbindung oxidiert werden [26]. Anhand von HPLC-Analysen ist festgestellt worden, daß keine weiteren Produkte außer dem Radikal unmittelbar nach der chemischen Oxidation von Dimethylviolursäure mit Bleidioxid entstehen. Da Bleidioxid durch Filtration leicht aus dem System zu entfernen ist, wurde dieses als Oxidationsmittel verwendet. Es wurden verschieden konzentrierte Dimethylviolursäure-Lösungen in 15 mL Acetatpuffer pH 4.5 mit der 2-fachen Menge an Bleidioxid bei Raumtemperatur 3 min. oxidiert. Zur Entfernung der Bleiverbindungen aus dem System wurde das Reaktionsgemisch über eine D4-Platte filtriert. Anschließend wurde das Filtrat mit 7.5 g Pulpe (Co-069, 5 % FS) bei 70 °C 1 h umgesetzt. Die quantitativen Analysen wurden mittels HPLC durchgeführt. Anhand der HPLC-Analyse war das eingesetzte Radikal nach der Reaktion in allen Fällen völlig abgebaut. Die Kappa-Zahl in Abhängigkeit von der Radikalmenge wurde nach der Extraktion mit 40 mM Natronlauge bestimmt. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse der Delignifizierung in Abhängigkeit von der Radikalmenge aufgeführt.

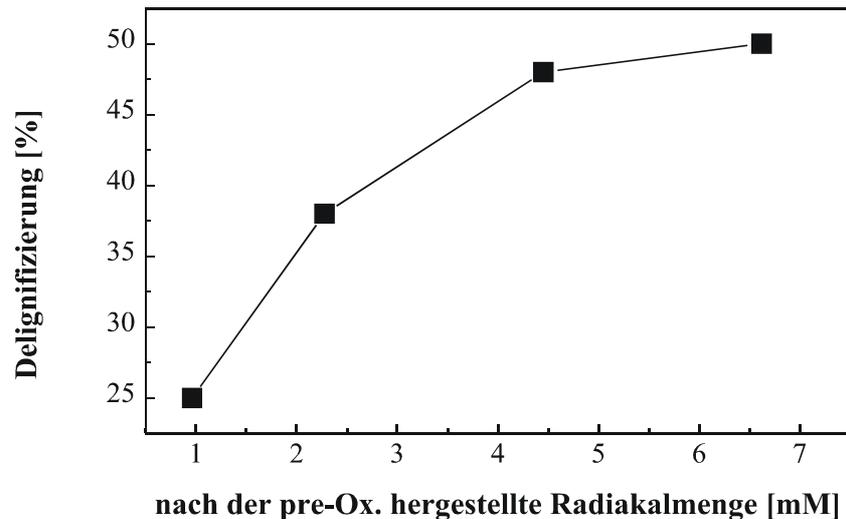


Abb. 30 Delignifizierung als Funktion der eingesetzten Radikalmenge.

Die maximale Delignifizierung von 50 % wurde beim Einsatz von 25 kg/t Dimethylviolursäure erreicht. Bis zum Einsatz von 18 kg/t wurde eine beinahe zur eingesetzten Radikalmenge proportionale Zunahme der Delignifizierung beobachtet. Es wird beim Einsatz von höheren Radikalmengen deutlich, daß ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der eingesetzten Radikalmenge und der erzielten Delignifizierung besteht. Im Vergleich zum 18 kg/t Einsatz zeigte eine Radikaldosage von 25 kg/t eine kaum verbesserte Delignifizierung. Das nichtlineare Verhalten bei höherer Radikaldosage könnte mit folgenden Gründen erklärt werden;

Da in der Ligninstruktur nur bestimmte Reaktionsstellen, wie phenolische Alkohole, mit dem Mediator, bedingt durch das Redoxpotential oxidiert werden können, kann man mit einer überschüssigen Mediator-Dosage keine weitere Delignifizierung erzielt werden (*Sättigungseffekt*).

Es ist bekannt, daß die nach dem oxidativen Schritt entstehenden Ligninfragmente, meistens Dimere bis Oligomere, erst nach dem alkalischen Extraktionsschritt aus der Pulpefaser entfernt werden [18]. Dies könnte eventuell einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der erzielten Delignifizierung und dem gesamten Bindungsbruch in der Ligninstruktur verursachen. Aus diesem Grund könnten Angriffe des Mediators an direkt benachbarte Stellen im Lignin infolge seiner hohen Konzentration zu kaum verbesserten Delignifizierungen führen (*uneffektiver Bindungsbruch*).

Es ist weiterhin zu vermuten, daß die eingesetzten Radikale infolge der höheren Konzentration durch Nebenreaktionen, wie z. B. Dimerbildung, ineffektiv verbraucht werden.

4.4.1.2 Delignifizierung in Abhängigkeit von der Menge an regenerierter Dimethylviolursäure

In diesem Abschnitt soll die Mediator-Selektivität bzw. Zyklizität diskutiert werden. In der Abbildung 31 ist die aus dem Radikal regenerierte Menge an Dimethylviolursäure gegen die erzielte Delignifizierung aufgetragen.

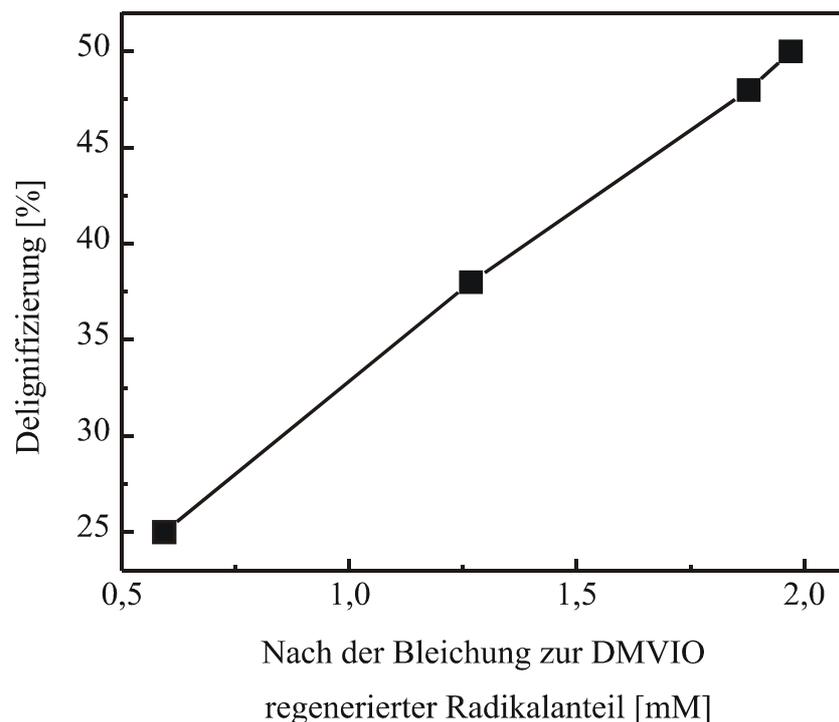


Abb. 31 Delignifizierung als Funktion der Dimethylviolursäure-Konzentration, die bei der Pulpeumsetzung aus dem Radikal regeneriert wird.

Aus der Abbildung 31 ist zu erkennen, daß die Delignifizierung direkt proportional dem Radikalanteil ist, der während der Umsetzung zu seinem Ausgangsstoff regeneriert wird. Daraus wird geschlossen, daß der mit der Pulpe bzw. dem Lignin reagierende Anteil des Radikals zur Dimethylviolursäure regeneriert wird. Der Abbau des Lignins geht dann von statten, wenn eine Redoxreaktion zwischen dem Lignin und dem aktivierten Mediator abläuft, deren Produkt der eingesetzte Mediator, in diesem Fall die Dimethylviolursäure, ist (vgl. Modell in Abbildung 5). Die Steigung der erhaltenen Gerade kann deshalb als Maß für die Selektivität des Mediators, genauer gesagt der aktiven Spezies gegenüber dem Lignin in der Pulpefaser angesehen werden. Eine höhere Steigung der Geraden deutet möglicherweise darauf hin, daß die gebildete aktive

Spezies bevorzugt mit zur Delignifizierung führenden Stellen in der Pulpe reagiert und weniger Nebenreaktionen eingeht. Bei der Messung wurde eine Steigung von ca. 20 %/mM gefunden.

Da die Steigung stark von den Prozessparameter, wie Temperatur und Pulpeanteil, abhängig ist, muß der direkte Vergleich zwischen verschiedenen Mediatoren unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

4.4.1.3 Regenerierung des Mediators in Abhängigkeit von der Radikalmenge

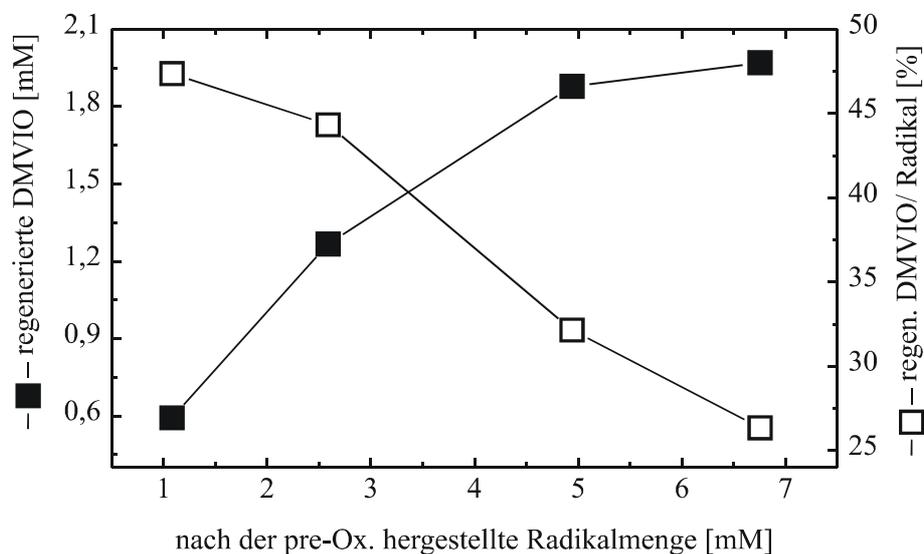


Abb. 32 Regenerierung des Mediators in Abhängigkeit von der Radikalmenge.

Die Abbildung 32 deutet darauf hin, daß die Mediator-Regenerierung mit zunehmender Anfangsradikalkonzentration allmählich schlechter wird. Bei höherer Radikalkonzentration reagiert ein merklicher Anteil des Radikals vermutlich miteinander oder mit für die Delignifizierung weniger effektiven Stellen der Pulpe oder mit einer Komponente des Lösungsmittel. Ca. 50 % des gebildeten Radikals reagieren bei geringer Radikalkonzentration zur Dimethylviolursäure zurück, werden regeneriert. Die Regenerierungsrate wird mit zunehmender Radikaldosage immer schlechter. Bei 25 kg/t Radikaleinsatz wurden nur 29 % zur Dimethylviolursäure regeneriert. Dies deutet darauf hin, daß Dimethylviolursäure unter diesen Bedingungen maximal ca. zwei Mediatorzyklen eingeht, d.h. die Chemo-Zyklizität ist ungefähr 2. Bei höherer Radikalkonzentration wird, wie erwartet, infolge der schlechteren Regenerierung des Mediators die Anzahl der Mediator-Zyklen immer geringer.

Diese Zahl beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß die aktivierte Spezies, d.h. das Radikal, die gewünschte Reaktion, die unter Regenerierung der Ausgangsverbindung stattfindet, mit ca. 50 %-iger Wahrscheinlichkeit eingeht. Davon abzugrenzen ist, daß die System-Zyklizität, die angibt, wie häufig ein Mediatormolekül im Prozeß im Durchschnitt aktiviert wird, stark von der Elektrodenoberfläche und deren Material abhängig ist. Die Systemzyklizität kann höchstens so groß werden wie die Chemo-Zyklizität. Um die Ergebnisse zu verifizieren wurden diese den aus dem EMB-System ermittelten Ergebnissen gegenübergestellt.

Die Delignifizierung wurde mit Edelstahlelektroden in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5, mit einem Feststoffgehalt von 5 % (Co-069), 1 h bei 70 °C durchgeführt. Die Kappa-Zahl der in dieser Versuchsreihe verwendeten Pulpe vor der Elektrolyse war 15.4 und das gesamte Volumen betrug 150 mL.

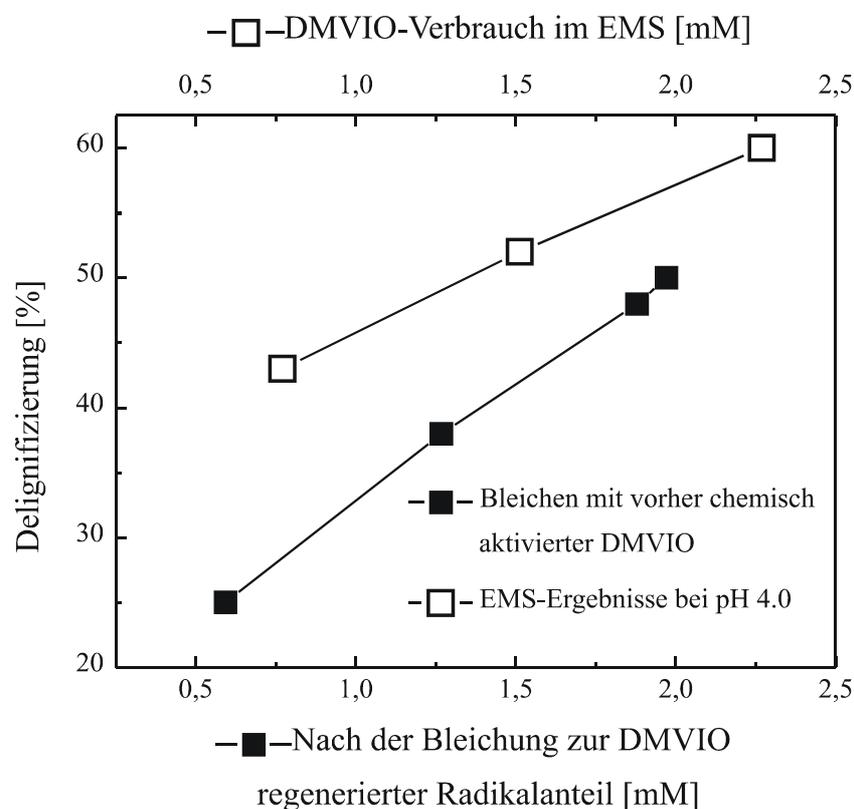


Abb. 33 Delignifizierungseffizienz der Dimethylviolursäure in Abhängigkeit von der Aktivierungsmethode.

Es ist zu erkennen, daß der erzielte Ligninabbau beim EMB-System größer ist. Trotz der geringeren Menge an Mediator beim EMB-System zeigte das EMB-System wegen der Reaktivierung des Mediators an der Anode bei niedrigen Mediator-Konzentrationen die zweifache Effektivität bei der Delignifizierung. Da Dimethylviolursäure infolge der Reaktion zwischen Lignin und Radikalen regeneriert werden kann, läßt sich die Anzahl der Mediator-

Zyklen im EMB-System unmittelbar aus einem Vergleich der Werte der beiden Geraden ermitteln. Die Anzahl der Mediator-Zyklen ist abhängig von der Mediatorkonzentration. Bei geringerer Dimethylviolursäurekonzentration kann der Mediator wie vorher ermittelt, ca zwei Mediator Zyklen eingehen. Die Anzahl der Mediator-Zyklen wird mit steigender Mediatorkonzentration immer kleiner. Bei niedrigen Mediatorkonzentrationen wird für Dimethylviolursäure die System-Zyklizität gleich der Chemo-Zyklizität.

4.4.1.4 Bildung von Dimethylnitrobarbitursäure in Abhängigkeit der Radikalmenge und der Pulpe

Es ist aus vorheriger Arbeit bekannt, daß die primären Nebenprodukte der elektrochemischen Delignifizierung mit Violursäure Alloxan und Nitrobarbitursäure sind. Über die Reaktion zur Bildung des Alloxan kann nur spekuliert werden. Es handelt sich aber wahrscheinlich um eine Abbruchreaktion des Mediatorzyklus. Die Nitrobarbitursäure entsteht durch unerwünschte Weiteroxidation des Radikals, die durch Pulpeüberschuß minimiert werden kann [26]. In folgenden wurde der Zusammenhang zwischen der Bildung von Nitrobarbitursäure und dem Pulpegehalt diskutiert.

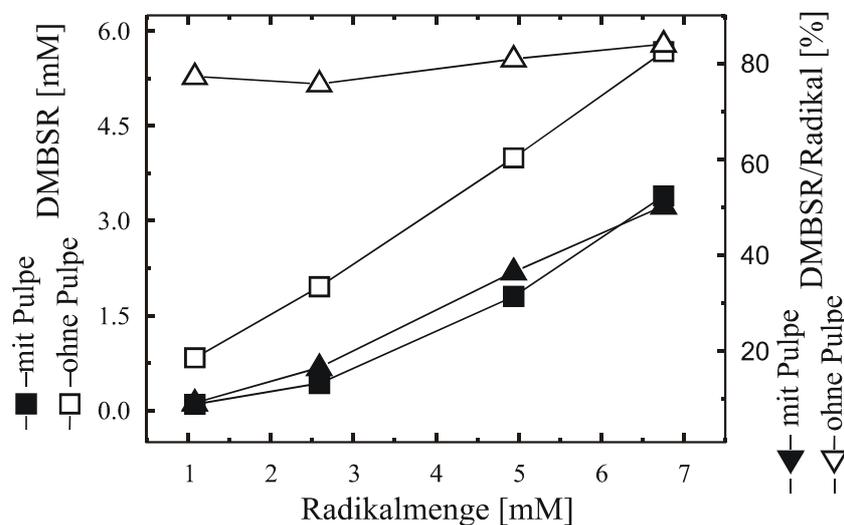


Abb. 34 Gebildete Dimethylnitrobarbitursäure (DMBSR) Menge in Abhängigkeit von den Ausgangsradikalkonzentrationen mit und ohne Pulpe

Aus der Abbildung 34 ist abzulesen, daß in Abwesenheit von Pulpe fast alle vorher gebildeten Radikale zur Dimethylnitrobarbitursäure reagieren. Mit abnehmender Radikalkonzentration wurde die Bildung von Dimehtylnitrobarbitursäure stark reduziert. Da bei Abwesenheit von

Pulpe die Reaktion zur Dimethylnitrobarbitursäure keine Abhängigkeit von der Radikal- bzw. Dimethylviolursäure-Konzentration zeigt, ist zu vermuten, daß der Reaktionspartner des Radikals im System reichlich vorhanden ist, d. h. vermutlich das Lösungsmittel Wasser oder Sauerstoff.

4.4.1.5 Viskositätsverlust in Abhängigkeit von der Delignifizierung

Wie einleitend erwähnt, ist die Selektivität eines Mediators ein wichtiges Kriterium für die technische Anwendung. Da der unerwünschte Zellulose-Abbau während des Bleichprozesses zu Qualitätsproblemen führt, wurde dies beispielhaft mit Violursäure als EMB-Mediator untersucht. Da der Abbau von Zellulose indirekt durch Abnahme der Viskosität der behandelten Pulpe bestimmt wird, wurde der Viskositätsverlust in Abhängigkeit von der Delignifizierung untersucht.

Die Delignifizierungsreaktionen fanden in einem wie im Abschnitt 3.2 beschriebenen Edelstahlbecher, der als Anode fungierte, statt. Zur Delignifizierung wurden 200 mL Leitungswasser mit Schwefelsäure auf pH 4.5 titriert und mit 10 g Pulpe auf 70 °C erhitzt. Nachdem diese Temperatur erreicht war, wurde Violursäure zudosiert. Die Reaktionsdauer betrug 1 h, die angelegte Spannung 5 V. Die Menge an Violursäure wurde zwischen 0.5 und 16 kg pro Tonne Pulpe variiert, um verschiedenen Delignifizierungsgrade zu erreichen. Die Viskositätsmessungen der Pulpe wurde nach der TAPPI-Methode T230 om-89 durchgeführt.

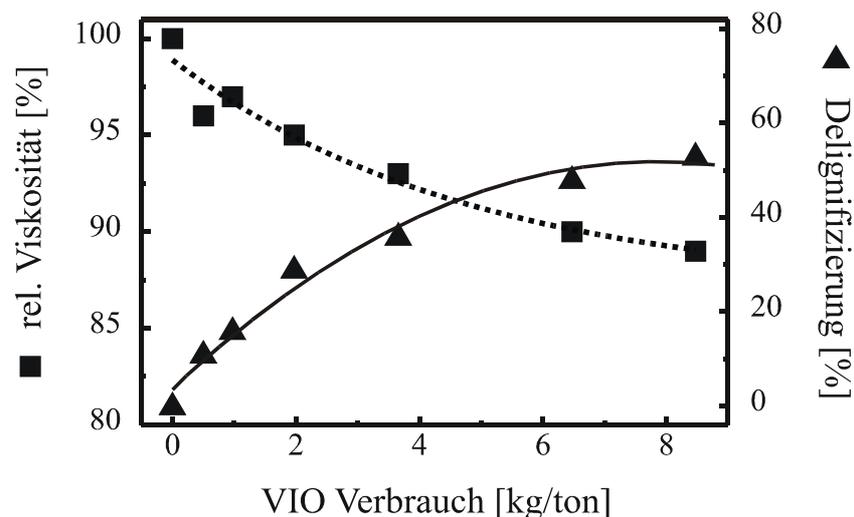


Abb. 35 Relative Viskosität und Delignifizierung in Abhängigkeit vom Violursäure-Verbrauch

Wie in Abbildung 35 zu erkennen ist, beträgt der Viskositätsverlust bei einer Delignifizierung von etwa 40 % immerhin weniger als 10 % ist. Die maximale Delignifizierung wurde mit 6.5 kg/ton Verbrauch an Violursäure erreicht. Mit weiter erhöhtem Mediator-Verbrauch, größer als 6.5 kg/ton, wurde eine kaum verbesserte Delignifizierung beobachtet.

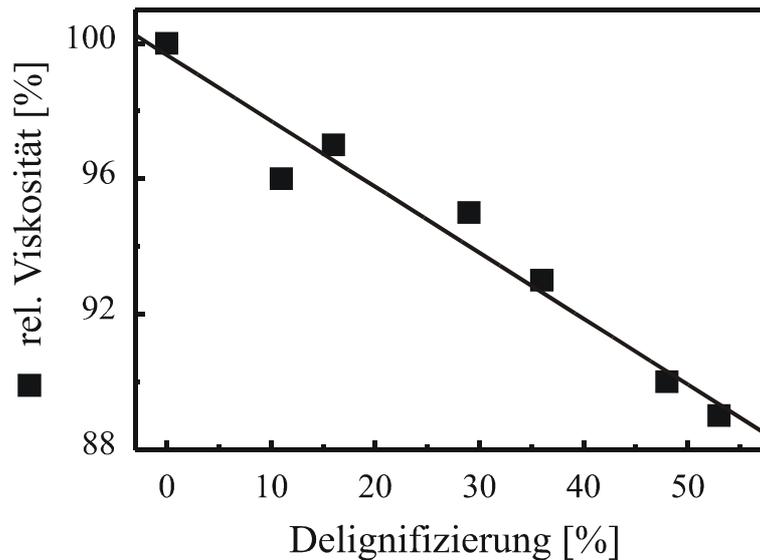


Abb. 36 Viskositätsänderung in Abhängigkeit von der Delignifizierung

Bei der Abhängigkeit des Viskositätsverlust von der erzielten Delignifizierung konnte ein nahezu linearer Zusammenhang gefunden werden, wie in Abbildung 36 sichtbar ist. Da der Viskositätsverlust als ein Maß für den Abbau von Zellulose zu sehen ist, deutet die geringe Steigung der erhaltenen Geraden auf eine effektive Delignifizierung hin. Bei einer technischen Maßstab geforderten Delignifizierung von 30 % wurde ein Viskositätsverlust von ca. 5 % beobachtet.

4.4.1.6 Beispielhafter Vergleich von Mediatorwirkung zwischen Dimethylviolursäure und Ce(IV)

Die oxidierende Wirkung des Ce(IV)-Ions auf den Ligninabbau ist wegen dessen Redoxsystem Ce(IV)/Ce(III) mit dem Normalpotential 1.76 V im Säuren von Interesse [56]. Da Cer in seinen Verbindungen in den Oxidationsstufen +3 und +4 vorliegt, ist bei der Delignifizierung nur ein 1-Elektrontransfer mit Lignin möglich, wo das Ce(IV)-Ion oxidierend bzw. möglicherweise delignifizierend wirkt. In folgenden wurden Ce(IV)-Ionen als aktivierte Form eines potentiellen

Mediators untersucht, um zu verifizieren, ob die vorhergehend abgeleiteten Bewertungsverfahren zumindest qualitativ anwendbar sind. Zum sinnvollen Vergleich mit der Dimethylviolursäure wurden die Umsetzungen mit Ce(IV)-Ionen mit den gleichen Reaktionsparametern durchgeführt.

Die Umsetzungen wurden in 100 mL 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 bei 70 °C mit einem Pulpegehalt von 5 g (Co-069, 5 % FS) und einer Reaktionsdauer von 1 h durchgeführt, wobei die Ce(IV)-Konzentration variiert wurde. Für die Auswertung wurde der Ce(IV)-Gehalt mittels Redox-Titration, Jodometrie, ermittelt. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse für die Delignifizierung als Funktion der Ce(IV) Konzentration aufgeführt.

Tabelle 10 Delignifizierung in Abhängigkeit von der eingesetzten Ce(IV)-Konzentration

Ce(IV)-Ammoniumnitrat	Delignifizierung	Ce(IV)-Reste
5 mM	29 %	0 mM
10 mM	36 %	0 mM
15 mM	49 %	0 mM
25 mM	68 %	< 1 mM

Anhand der Redox-Titration wurde festgestellt, daß nach den Umsetzungen keine oder nur Spuren Mengen von Ce(IV)-Ionen im System vorhanden sind. Die Delignifizierung ist, wie in der Abbildung 36 gezeigt, direkt proportional zur eingesetzten Ce(IV)-Menge. Im Vergleich zur aktiven Form der Dimethylviolursäure zeigt das Ce(IV)-Ion als delignifizierend wirkende Spezies schlechte Selektivität gegenüber Lignin, was aus der niedrigeren Steigung der Geraden zu erkennen ist. Diese schlechte Effizienz bzw. Selektivität des Ce(IV)-Ions gegen Lignin kann auf die starke Oxidationskraft des Ce(IV)-Ions zurückgeführt werden. Es ist zu vermuten, daß bei der Umsetzung sowohl delignifizierende Stelle als auch Zellulose in der Pulpe angegriffen werden. Dies stimmt mit dem großen Viskositätsverlust der Pulpe beim Einsatz des Ce(IV)-Ions als Mediator überein. Es wurde bei der Umsetzung mit 15 mM Cerammoniumnitrat bei 70 °C mit dem 5 % Pulpegehalt ca. 70 % Viskositäts-Verlust beobachtet. Es wurde in folgenden die Delignifizierungseffizienz zwischen dem Dimethylviolursäure-Radikal und Ce(IV) direkt miteinander verglichen.

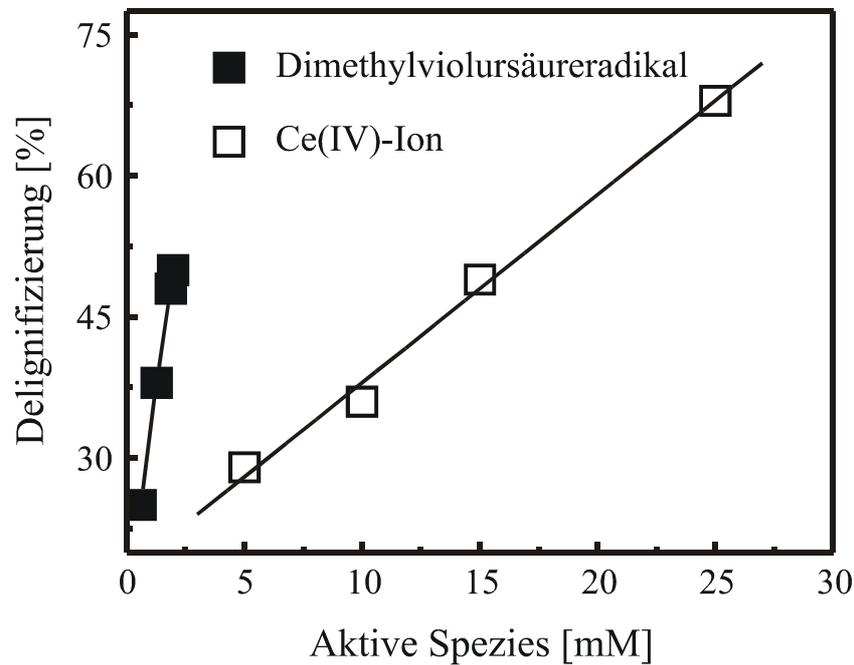


Abb. 37 Delignifizierungseffizient zwischen Dimethylviolursäure und Ce(IV)-Ionen

In Abbildung 37 ist ersichtlich, daß die Delignifizierung mit Dimethylviolursäure wesentlich effektiver als die mit Ce(IV)-Ionen ist. Bei gleichem Mediator-Verbrauch zeigt die Dimethylviolursäure mehr als zwei fache bessere Delignifizierung. Dies kann wiederum mit dem hohen Redoxpotential von 1.76 V des Ce(IV)/Ce(III)-System und die infolge davon resultierenden Reaktionen mit der Zellulose erklärt werden. Da der Viskositätsverlust der behandelten Pulpe ein Maß für den Zelluloseabbau ist, stimmt diese Vorstellung mit den großen Viskositätsverlust mit Ce(IV)-Ionen (ca. 70 %) gut überein.

4.4.1.7 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Zyklichkeit und Selektivität eines Mediators untersucht. Die Regenerierung des Mediators, die nach dem bisher angenommenen Mechanismus vermutet wird, wurde hier erstmals mit Dimethylviolursäure experimentell bestätigt. Die Regenerierungsrate wird mit steigender Radikaldosis immer schlechter. Es wurden 50 % des eingesetzten Radikalanteils bei niedriger Konzentration zur Dimethylviolursäure regeneriert. Dies deutet darauf hin, daß Dimethylviolursäure ca zwei Mediator Zyklen bei den verwendeten Prozessparametern eingehen kann.

Weiterhin wurden bei Delignifizierungen mit verschiedenen konzentrierten Radikal-Lösungen festgestellt, daß die erzielten Delignifizierungen nicht von der Radikalmenge sondern von dem während der Umsetzung zu seinem Ausgangsstoff regenerierten Radikalanteil abhängig sind. Anhand dieses linearen Zusammenhangs kann eine Selektivität des Mediators diskutiert werden. Da die erzielten Delignifizierungen direkt proportional zur aus dem Radikal regenerierten Menge an Mediator sind, wird die Steigung der erhaltenen Geraden als Maß für die Selektivität des eingesetzten Mediators angesehen. Bei einem beispielhaften Vergleich zwischen dem Dimethylviolursäure-Radikal und Ce(IV)-Ionen ist leicht zu erkennen, daß die Delignifizierung mit Dimethylviolursäure wesentlich effektiver als die mit Ce(IV)-Ionen läuft. Diese schlechte Selektivität des Ce(IV)-Ions läßt sich mit dem relativ hohen Redoxpotential des Ce(IV)/Ce(III)-Systems 1.76 V erklären. Das hohe Redoxpotential führt infolge der hohen Reaktivität zu unerwünschten Reaktionen mit der Zellulose und gleichzeitig zu Qualitätsverlusten der behandelten Pulpe. Diese Vorstellung stimmt mit der Viskositätsmessungen gut überein, wo bei der Umsetzung mit dem Ce(IV)-Ion ein Viskositätsverlust von etwa 70 % beobachtet wurde. Im Vergleich dazu wurde festgestellt, daß der Viskositätsverlust der mit Dimethylviolursäure behandelten Pulpe, bei einer Delignifizierung von 40 %, weniger als 10 % ist.

4.4.2 Korrelation zwischen der Delignifizierung und den Radikaleigenschaften

Eine Beteiligung von Radikalen an der Mediator gestützten Bleichverfahren wird seit langem angenommen [70]. Dies konnte in vorherigen Arbeiten durch ESR-Untersuchungen nachgewiesen werden, wobei eine sehr schnelle Reaktion des Violursäure-Radikals mit der Pulpe beobachtet wurde [26]. Die Schlüsselrolle des Radikals im Bleichprozess wurde weiterhin im Abschnitt 4.4.1.2 diskutiert. Hier konnte erstmals gezeigt werden, daß die erzielte Delignifizierung proportional zur aus Radikalen regenerierten Menge an Mediator ist. Um nun aus dem vorgestellten Mechanismus ein optimiertes Delignifizierungssystem zu entwickeln, wurde eine Korrelation zwischen der erzielten Delignifizierung und den Radikaleigenschaften untersucht.

Delignifizierung in Abhängigkeit von Redoxpotential und Stabilität des Mediator-Radikals

Die Delignifizierung wurde mit Edelmetallelektroden in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5, mit einem Feststoffgehalt von 7.5 %, 4 h lang, mit 5 V Elektrolysespannung, bei Raumtemperatur durchgeführt. In diesem Versuch wurde mit einer Mediatorkonzentration von 35 kg/ton Pulpe gearbeitet. Die chemische Struktur der untersuchten Mediatoren wurde in folgender Abbildung dargestellt.

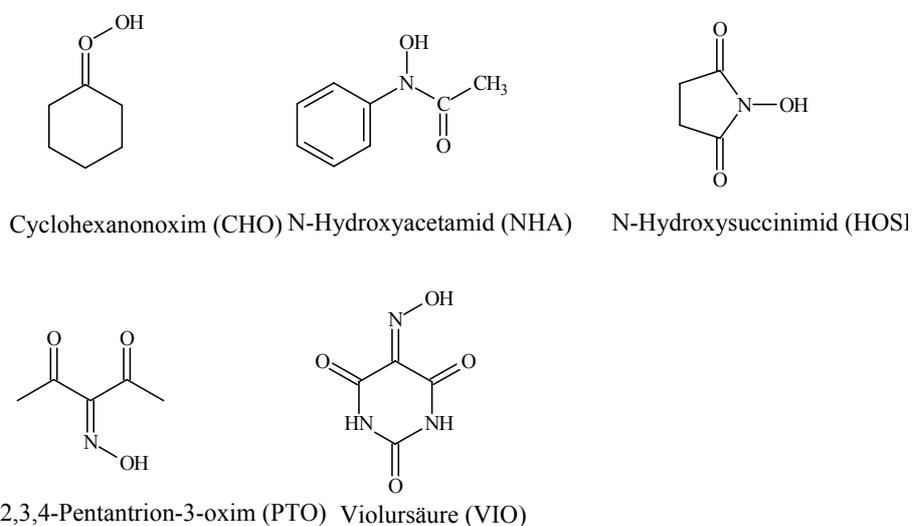


Abb. 38 Die chemische Struktur der im EMB-System untersuchten Mediatoren

Die folgende Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der Delignifizierungsreaktionen. Die angegebene Radikalhalbwertzeit ist mittels ESR-Spektroskopie bei Raumtemperatur in 0.1 M Acetatpuffer bestimmt worden [71].

Tabelle 11 Elektrochemische Delignifizierung in Abhängigkeit von Redoxpotential des Mediators

Mediator	CHO	HOSI	NHA	PTO	VIO
Radikalhalbwertzeit	-	10 sec	43 sec	72 sec	315 min
Redoxpotential	1.36 V	1.38 V	0.97/ 1.18 V	1.25 V	1.02 V
Delignifizierung	6 %	24 %	14 %	20 %	55 %

Alle untersuchten Verbindungen haben ein Oxidationspotential im, für die Oxidation des Lignins, relevanten Bereich. Cyclohexanonoxim kann zwar elektrochemisch aktiviert werden. Es zeigte aber eine kaum merkliche Delignifizierung. Von den beispielhaft untersuchten Verbindungen wurde die beste Delignifizierung mit Violursäure erreicht. Obwohl die elektrochemische Aktivierbarkeit und die Lage des Redoxpotentials eines Mediators beim elektrochemischen Bleichverfahren wichtige Parameter sind, konnte kein Zusammenhang zwischen der erzielten Delignifizierung und dem Redoxpotential des Mediators gefunden

werden. Wie in Tabelle 11 ersichtlich, scheinen die erzielten Delignifizierungsergebnisse viel mehr von der Stabilität des durch elektrochemische Oxidation gebildeten Radikals abhängig zu sein. Die Delignifizierung mit Violursäure verläuft verglichen zu der mit N-Hydroxyacetamid trotz der nahezu identischen Redoxpotentiale wesentlich effektiver. Dies kann mit der Stabilität des Violursäure-Radikals erklärt werden.

pH-Abhängigkeit - Delignifizierung in Abhängigkeit von der Radikalstabilität

Es wurden zur Untersuchung pH-abhängige Versuchsreihen mit Violursäure und Dimethylviolursäure durchgeführt. Die beiden Verbindungen zeigen im sauren Bereich sehr ähnliche Eigenschaften, wie z.B. Redoxpotential und Radikalstabilität; dagegen im stark alkalischen Bereich sehr unterschiedliche Radikalstabilitäten bei fast identischen Redoxpotentialen. Aus diesem Grund konnte die Rolle der Radikalstabilität im Delignifizierungsprozess dadurch entnommen werden, pH-abhängige Delignifizierung mit beiden Mediator direkt miteinander zu vergleichen.

Die Delignifizierungsreaktionen fanden in einem wie im Abschnitt 3.2 beschriebenen Edelstahlbecher statt. Zur Delignifizierung wurden 200 mL Leitungswasser mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert titriert und mit 10 g Pulpe (Feststoffgehalt 5 %) versetzt. Die Elektrolysespannung betrug 5 V. Die Umsetzungen im Säuren wurden mit einer Mediator dosage von 1.5 kg/ton Pulpe, bei 70 °C 1 h lang durchgeführt; in Alkalischen mit einer Mediator dosage von 4 kg/ton Pulpe, bei Raumtemperatur 4 h.

Tabelle 12 Delignifizierung in Abhängigkeit von der Radikalhalbwertszeit

	Radikalhalbwertszeit [min]		Delignifizierung [%]	
	pH 4.5	pH 12	pH 4.5	pH 12
Violursäure	315	36	31	40
Dimethylviolursäure	319	<0.02	25	8

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, wie wichtig die Stabilität des Mediator-Radikals im Delignifizierungsprozess ist. Die Delignifizierung mit beiden Verbindungen bei pH 4.5 ist entsprechend zur Radikalstabilität beinahe identisch. Mit Violursäure eine Delignifizierung von 31 % und mit Dimethylviolursäure die von 25 % wurde beobachtet. Die massive Abnahme der Delignifizierung mit Dimethylviolursäure bei pH 12 verglich zur Violursäure läßt sich durch die geringere Stabilität des Radikals erklären.

Um eine Korrelation zwischen der erzielten Delignifizierung und der Radikalstabilität zu ermitteln wird die pH-Abhängigkeit der beiden Werten miteinander verglichen. Die Delignifizierung wurde in einem Glasgefäß mit Edelstahlelektroden und einem Feststoffgehalt von 7.5 % 4h lang mit 5 V Spannung durchgeführt. Die Mediator dosage betrug 35 kg/ton Pulpe [26].

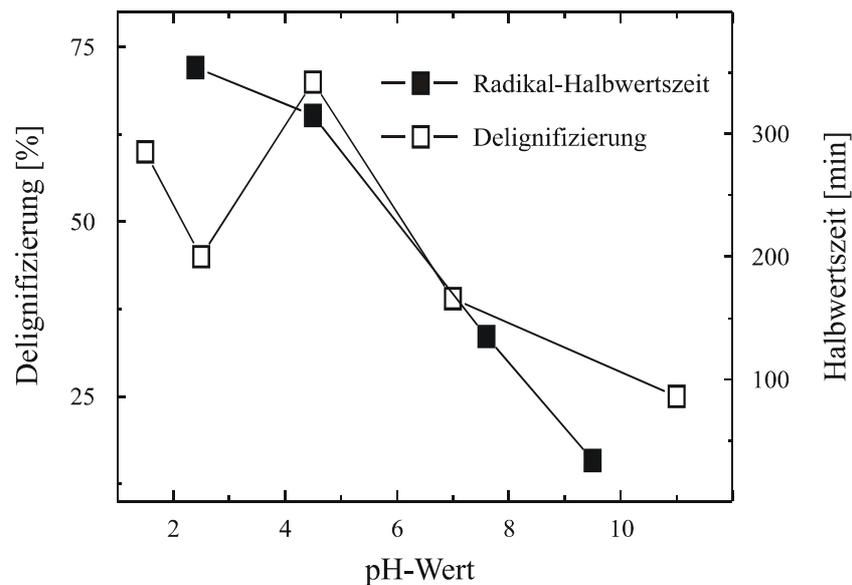


Abb. 39 Delignifizierung mit Violursäure in Abhängigkeit von der Radikal-Halbwertszeit bei verschiedenen pH-Werten

Aus Abbildung 39 ist ersichtlich, daß der Verlauf der beiden Kurven trotz der Abweichungen im schwach sauren Bereich eine gemeinsame Tendenz zeigt. Mit steigenden pH-Werten nehmen die Radikalstabilität sowie die erzielten Delignifizierungen ständig ab. Entsprechend der Radikalstabilität wurde eine um etwa dreifach schlechtere Delignifizierung im Alkalischen als im Sauren beobachtet. Diese Ergebnisse deutet darauf hin, daß die Delignifizierung streng an die Radikalstabilität des eingesetzten Mediators geknüpft ist.

4.5 EIN MODELLSYSTEM - DELIGNIFIZIERUNG IN EINEM KONTINUIERLICHEN VERFAHREN MIT EXTERNER RADIKALGENERIERUNG

Aus vorherigen, kinetischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Violursäure und Dimethylviolursäure außerordentlich stabile Radikale, mit zur selektiven Lignin-Oxidation geeigneten Redoxpotentialen bilden. Da ein neues Verfahren bei der Entwicklung eines technischen Prozesses leicht in bestehende Prozesse und Systeme zu integrieren sein sollte, wurde versucht, mit Hilfe eines externen Radikalgenerators (Elektrolysezelle) Violursäureradikale herzustellen und in der elektrochemischen Delignifizierung einzusetzen. Durch die räumliche Trennung des Mediator-Aktivierungsschritts und des Reaktors ist eine sehr variable Prozeßführung möglich. In folgender Abbildung 40 ist der schematische Aufbau des Modellsystems dargestellt.

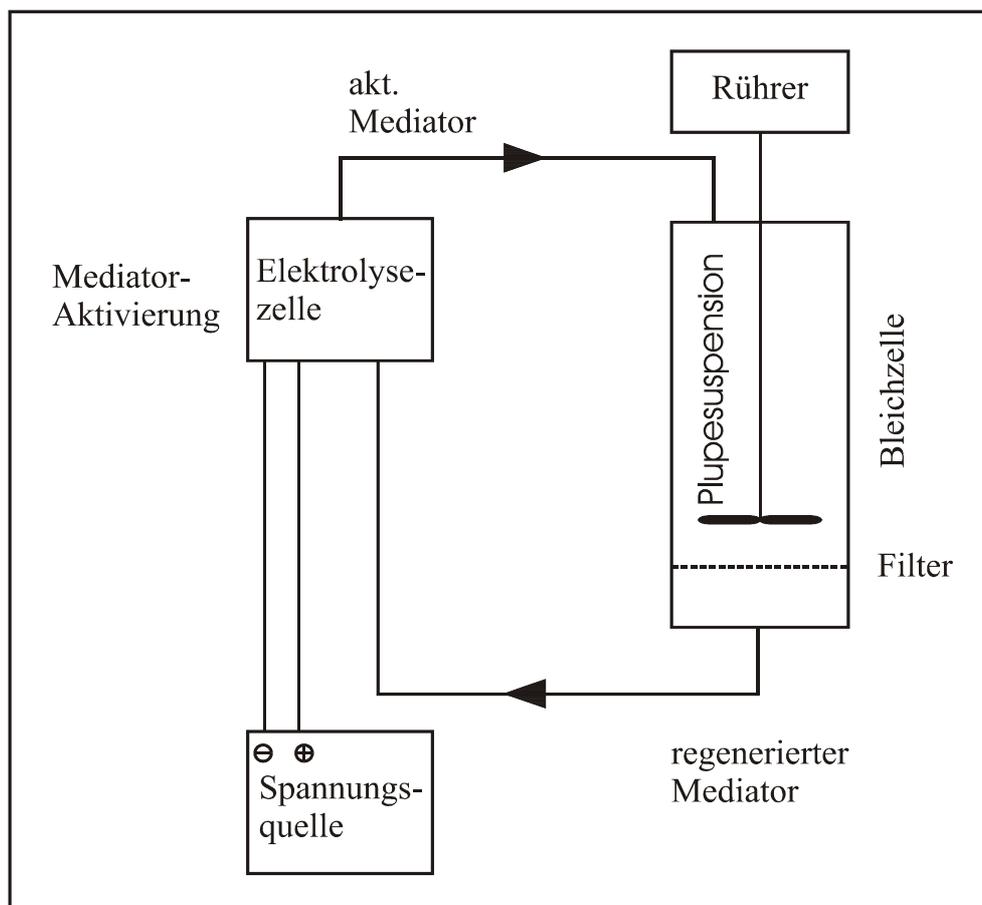


Abb. 40 Schematische Darstellung des Reaktor-Aufbaus. Der Mediator wird in einer externen Elektrolysezelle aktiviert und in die Bleichzelle transportiert, wo die Delignifizierung stattfindet.

Es wurden 250 mL 15 mM Violursäure in 0.1 M Acetatpuffer pH 4.5 mit 3.0 g frisch gewaschener Pulpe (60 kg Violursäure pro Tonne Pulpe) versetzt. Violursäure wurde in einer externen Elektrolysezelle aktiviert und von dort in die Bleichzelle transportiert. Die tatsächliche Delignifizierung findet in der Bleichzelle statt. Dabei werden die Radikale in ihre Ausgangsform Violursäure regeneriert. Die Lösung aus der Bleichzelle wurde zur Reaktivierung des Mediators in die Elektrolysezelle zurückgepumpt. Als Elektrodenmaterial wurde Edelstahl verwendet. Die Delignifizierung wurde bei Raumtemperatur mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 860 mL/min. durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 1h. Die Elektrolysespannung wurde zwischen 1.6 und 5.0 V variiert.

Spannung	Strommenge	Violursäure-Abbau	Delignifizierung
1.6 V	29 C	0.38 mmol 10 %	29 %
2.5 V	346 C	1.39 mmol 36 %	37 %
5.0 V	1872 C	3.08 mmol 82 %	53 %

Aus dieser Tabelle 13 ist ersichtlich, daß Delignifizierung in diesem Modellsystem realisierbar ist. Die erzielte Delignifizierung und der Mediator-Abbau hängen stark von der Elektrolysespannung ab. Bei der Elektrolysespannung von 5.0 V wurde die höchste Delignifizierung von 53 % und den maximalen Mediator-Abbau von 82 % beobachtet. Da bei der Bewertung eines Verfahrens für technische Anwendungen die irreversibel verbrauchte Menge an Mediator, sowie die Energieeffizienz eine essentielle Rolle spielen, wird dies kurz diskutiert.

Die angegebene Strom- bzw. Mediator-Effizienz ist ein von den Reaktionsparametern, wie z.B. Temperatur, Feststoffgehalt, und Elektrodenmaterial, stark abhängiger System-Faktor und läßt sich wie folgt berechnen;

$$\text{Strom-Effizienz} = \text{Delignifizierung [\%]} / \text{gesamte Strommenge [C]}$$

$$\text{Mediator-Effizienz} = \text{Delignifizierung [\%]} / \text{verbrauchte Menge an Mediator [mmol]}$$

Die Darstellung der Strom- bzw. Mediator-Effizienz in Abhängigkeit von der Elektrolysespannung ergibt, daß die beiden Werte oberhalb einer Elektrolysespannung von etwa 2 V signifikant schlechter werden. Dieses Phänomen wird auf die in vorherigen Arbeiten festgestellte Weiteroxidation von Violursäureradikal zur Nitrobarbitursäure bei höherer Elektrolysespannung zurückgeführt [26].

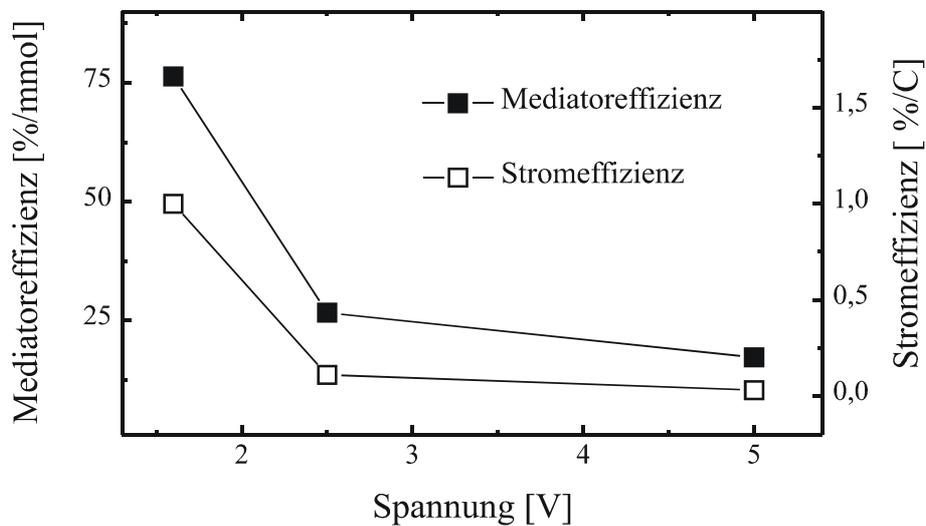


Abb. 41 Elektrolysespannung-abhängige Mediator- und Stromeffizienz im Durchflußsystem.

Es ist auch zu vermuten, daß die niedrige Delignifizierung bei 1,6 V trotz der günstigen Mediator- und Strom-Effizienz durch die Aktivierungsrate limitiert ist, die streng von der Elektrodengeometrie und Durchflußgeschwindigkeit abhängt. Diese Probleme können durch den Einsatz einer effektiveren Elektrolysezelle oder eine optimierte Elektrodengeometrie umgangen werden.

In diesem Abschnitt wurde ein Modellsystem vorgestellt, in welchem die Aktivierung des Mediators außerhalb des Reaktionsraums stattfindet. Diese Variante erlaubt es, das elektrochemische Verfahren mit bestehenden „up-flow tower-Systemen“ zu kombinieren.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, grundlagenorientierte Beiträge zur Entwicklung eines Bleichprozesses auf Basis elektrochemisch aktivierter Mediatoren zu leisten. Insbesondere die dabei eingesetzten Mediatoren wurden charakterisiert und deren Anwendung im System untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Korrelationen zwischen den Mediatoreigenschaften und der Delignifizierungseffizienz aufgeklärt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Mediatoren im Bezug auf ihre Delignifizierungseffizienz verglichen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Eigenschaften der die Delignifizierung vermittelnden Radikale gelegt, welche durch anodische Oxidation des Mediators dargestellt werden. Es wurden die folgenden Substanzen berücksichtigt: Cyclohexanonoxim, N-Hydroxyacetamid, N-Hydroxysuccinimid, 2,3,4-Pentantrion-3-Oxim, Violursäure und Dimethylviolursäure. Die Oxidationspotentiale liegen im Bereich zwischen 0.97 V und 1.38 V, was dem Bereich entspricht, der für die Reaktion mit Ligninstrukturen benötigt wird.

Anhand der Untersuchung der Radikalstabilität in wässrigen Systemen wurde der große Unterschied zwischen N-Hydroxy- und Oximverbindungen aufgezeigt. Während bei Violursäure und Dimethylviolursäure Radikalhalbwertszeiten von bis zu 345 min gemessen wurden, liegt die maximale Halbwertszeit für N-Hydroxy-Verbindungen bei 43 s. Wenn man die Reversibilität der Redoxsysteme betrachtet wird ein weiterer prinzipieller Unterschied bei der Verbindungsklassen, in bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften, deutlich. Alle Oxime zeigen ein reversibles Redoxverhalten, während alle N-Hydroxy-Verbindungen sich irreversibel verhalten.

Die Gruppe der Oxime läßt sich unter Berücksichtigung der Radikallebensdauer und der Reversibilität in offenkettige und ringförmige Verbindungen unterteilen. Während bei den ringförmigen Oximen wie Violursäuren die oben genannten maximalen Radikallebensdauern erreicht werden, liegt sie bei dem offenkettigen 2,3,4-Pentantrion-3-Oxim nur im Bereich von ca. 50 s. Während Violur- und Dimethylviolursäure ein fast vollständig reversibles Redoxverhalten zeigen, ist es bei 2,3,4-Pentantrion-3-Oxim nur sehr schwach ausgeprägt.

Die oben aufgeführten Eigenschaften der verschiedenen Substanzklassen implizieren auch ihre Delignifizierungseffizienz. Mit den Violursäuren werden bei definierten Bedingungen Delignifizierungen im Bereich von 50 % erreicht, die anderen Verbindungen rangieren im Bereich bis 25 %. Da beim „Mediator-Screening“ Violur- und Dimethylviolursäure sich als die besten Mediatoren herauskristallisiert haben, wurden die radikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von beiden Oximen im Detail untersucht.

Anhand zykelvoltageammetrischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß es sich bei der Elektrodenreaktion beider Verbindungen um eine „gehemmte Durchtrittsreaktion“ ohne angekoppelte chemische Weiterreaktionen handelt. Die beiden Verbindungen zeigen das schon erwähnte, vollständig reversible Redoxverhalten vom Sauren bis zum schwach alkalischen Bereich. Weiterhin zeigt Violursäure relativ zur Dimethylviolursäure ein stabileres Redoxsystem im stärker alkalischen Bereich. Es konnte gezeigt werden, daß sich dieser Unterschied durch das infolge der zweiten Protolyse der sekundären Stickstoffatome bei der Violursäure gebildete Anion und die tautomeren Strukturen erklärt.

Mittels ESR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß es sich bei den elektrochemisch aktivierten Oximen um Iminoxy-Radikale handelt. Die Stabilität der Radikale hängt vom pH-Wert und der Temperatur des Mediums ab. Die gemessene Radikallebensdauer wird mit steigendem pH-Wert kürzer. Im optimalen pH-Bereich von pH 2 bis pH 5 wurde eine Halbwertszeit von mehr als 300 min gefunden, welche bei organischen Radikalen im wässrigen System extrem selten beobachtet wird. Die verhältnismäßige hohe Stabilität des Violursäure-Radikals im stärker alkalischen Bereich verglichen zu dem der Dimethylviolursäure steht in gutem Einklang mit den zykelvoltageammetrischen Untersuchungen.

Bei der Oxidation des zweifach geladenen Violursäure-Anions wird ein anionisches Radikal gebildet, welches durch die negative Ladung gegenüber nucleophilem Angriff des Lösungsmittels geschützt ist und durch tautomere Strukturen stabilisiert wird. Damit wurde erstmals eine Möglichkeit aufgezeigt, einen elektrochemischen Mediator im alkalischen Bleich einzusetzen. Dies bedeutet, daß der alkalische Extraktionsschritt entfallen kann. Die ermittelten Aktivierungsenergien der Zerfallsreaktionen beider Radikale von 25 bzw. 42 kJ/mol zeigen, daß die Radikalstabilität wenig von der Temperatur, sondern viel mehr vom pH-Wert abhängt.

Unter dem Aspekt der Zyklizität und Selektivität, die bei Bewertung eines Mediators eine essentielle Rolle spielen, wurde die Delignifizierungsreaktion in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration untersucht. Es konnte erstmals in dieser Arbeit die Regenerierung des Mediators während der Delignifizierungsreaktion experimentell nachgewiesen werden. Bei Umsetzungen mit Dimethylviolursäure-Radikal wurde eine Regenerierungsrate von 50 % gemessen. Die Reaktionen mit Lignin bzw. anderen Pulpe Bestandteilen, die die Zyklizität limitieren, müssen noch weiter untersucht werden. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Faktoren Zyklizität und Selektivität sind von zentraler Bedeutung bei der Bewertung eines EMB-Mediators.

Eine wichtige Anforderung an einen neu entwickelten Prozeß ist die leichte Integrierbarkeit in bestehende Verfahren. Aus diesem Grund wurde eine Modellanlage mit externer Radikalgenerierung entwickelt. Die extrem hohe Stabilität des Violursäure-Radikals ermöglicht den Aktivierungsschritt des Mediators und den Reaktor räumlich zu trennen. Violursäure wurde in

einer externen Elektrolysezelle aktiviert und von dort in den Bleichreaktor eingeleitet. Diese „Pilot-Anlage“ wurde auf der ACHEMA in Frankfurt im Jahr 2000 vorgestellt.



Abb. 42 Ein EMB-Modellsystem mit externer Radikalgenerierung. Die „Pilot-Anlage“ wurde im Jahr 2000 auf der ACHEMA in Frankfurt vorgestellt.

Ausgehend von Literatur bekannten Mediatoren, wie 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT), 2,2'-Azino-bis-3-ethylthiazolin-6-sulfonsäure (ABTS) konnten Mediatoren mit wesentlich verbesserten Eigenschaften gefunden werden. Die Klasse der α,α' -Dicarbonyl-Oxime hat sich als derzeit beste Substanzgruppe für die elektrochemische, mediatorgestützte Delignifizierung herauskristallisiert. Die beiden Vertreter Violursäure und Dimethylviolursäure, deren chemische Synthese im Vergleich zu anderen bekannten Mediatoren, wie ABTS, keine größeren Probleme bereitet, wurden detailliert untersucht und die molekularen Ursachen für die herausragenden Eigenschaften, insbesondere die sehr hohe Radikalstabilität, aufgeklärt. Die Anwendbarkeit der elektrochemischen Delignifizierung mit Violursäure als Mediator konnte in einer Pilot-Anlage erfolgreich demonstriert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Sjöström, Woodchemistry, Fundamentals and Application, 2 Edn. Academic Press Inc. San Diego CA. (1993)
- [2] O. Kress, Pulp Bleaching Method, Can. Pat. 0274563 (1927)
- [3] D. C. Andrews, Pulp Bleaching Method, Can. Pat. 0278583 (1928)
- [4] O. Kress, Paper Pulp Bleaching Method, Can. Pat. 0291698 (1929)
- [5] D. O. Adams, G. B. Hughey, Hydrochlorite Bleaching of Ground Wood, Can. Pat. 0462416 (1950)
- [6] J. E. Brennan, R. M. Levy, Catalytic Bleaching with Chlorites, Can. Pat. 0468037 (1950)
- [7] L. Roy-Acrand, F. S. Archibald, Direct Dechlorination of Chlorophenolic Compounds by Laccases from *Trametes (Coriolus) vericolor*, *Enzyme Microb. Technol.* 13:3 (1991) 194-203
- [8] D.C Pryke, P. J. Bouree, P. Winter, C. Mickowski, The Impact of Chlorinedioxid Delignification Pulp Manufacturing and Effluent Characteristics at Grande Prairie Alberta, *Pulp & Paper Canada* 95:6 (1994), 230-237
- [9] T. L. Wiesemann, The environmental Impact of complete Chlorine dioxide Substution, Proceedings of the NCASI Technical Workshop, Effects of alternative Pulping and Bleaching Process on Production and Biorentability of Chlorinated organics, Washington D. C. (1994)
- [10] B. F. Griggs, T. P. Gandek, M. A. Pikulin, A. Rosen, Environmentally Improved process for Bleaching Lignocellulosis Materials with Ozone, US Pat. 5164043 (1992)
- [11] J. Basta, L. Holtinger, P. Lundgren, H. Fasten, In: Proc. of the Int. Pulp Bleaching Conf., Stockholm, Sweden, 3 (1991), 23
- [12] K. Poppius-Levlin, R. Mustonen, T. Huovila, J. Sundquist, MILOX Pulping with Acetic Acid/Peroxyacetic Acid, 73:2 (1991), *Pap. Puu.*, 154
- [13] T. Y. Tsai, Bleaching chemical Pulp using Chlorine/ Chlorine dioxide then Ozone, Can. Pat. 2089477 (1992)
- [14] R. Bourbonnais, M. G. Paice *FEBS Lett.*, Oxidation of Non-phenolic aubstrates an expanded role for Laccase in Lignin Biodegradation, 267:99 (1990)

-
- [15] H. P. Call, I. Mücke, History, Overview and Applications of Mediated Lignolytic Systems, Especially Laccase-Mediator-Systems, *J. Biothechnol.*, 53 (1997), 163-202
- [16] Novo Nordisk, Enhancement of Laccase Reaction with aromaticring-containing Organic Compounds and Use of Enzyme Compositions in Detergents and for Water Purification and Pulp Bleaching, WO 95/04126
- [17] H. Jakob, N. Nimmerfroh, N. J. Mahwah, M. Grosso, A. Küver, Verfahren zum Delignifizierung und Bleichen von Zellstoffen unter Verwendung elektrochemisch oxidierbarer organischer Verbindungen, DE 197 42 748 A1 (1999)
- [18] P. Bajpai, P. K. Bajpai, Reduction of Organochlorine Compounds in Bleach Plant Effluents, In: T. Scheper (edn) *Biotechnologie in the Pulp and Paper Industry*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1997), 213
- [19] N. Hampp, System and Process for the electrochemical Cleavage of Compounds, GE Pat.197 23 889 A1 (1997)
- [20] C. Padtberg, H.C. Kim, M. Mickel, S. Bartling, N. Hampp, Electrochemical Delignification of Softwood Pulp with Violuric Acid, *Tappi J.*(in press)
- [21] H.C. Kim, M. Mickel, S. Bartling, N. Hampp, Electrochemically Mediated Bleaching of Pulp Fibers, *Elec. Chem. Acta.*, (in press)
- [22] K. Poppius-Levin, W. Wang, M. Ranua, M.-L. Niku-Paavola, L. Viikari, Biobleaching of Chemical Pulps by Laccase/Mediator Systems, *Bio. Sci. Symp. Tappi Proc.*, 327-333 (1997)
- [23] K. Li, F. Xu, K. L. Eriksson, Comparison of Fungal Laccase and Redox Mediators in Oxidation of Nonphenolic Lignin Model Compound, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65 (1999), 2654
- [24] H. Jakob, N. Nimmerfroh, N. J. Mahwah, M. Grosso, A. Küver, Delignifizierung von Zellstoff mit Laccase und Mediator - ein Konzept mit Zukunft, *Das Papier* 2 (1999), 85
- [25] R. Bourbonnais, M. G. Paice, B. Freiermuth, E. Bodie, S. Borneman, Reactivities of various Mediators and Laccases with Kraft Pulp and Lignin Model Compounds, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63 (1997), 4627
- [26] C. Padtberg, Entwicklung und Optimierung neuer Delignifizierungsverfahren auf Basis elektrochemisch aktivierter Mediatoren, Dissertation, Universität Marburg (1999)
- [27] R. H. Whittaker, H. Likens GE, In: H. Lieth, R. H.. Whittaker (eds) *Primary productivity of the biosphere*. Springer, Berlin Heidelberg New York (1975), 305

-
- [28] R. C. Pettersen, The Chemical Composition of Wood. In: R. M. Rowell (eds) *The Chemistry of Solid Wood*, Adv. Chem. Ser., 207 (1984), 57-126
- [29] K. V. Sarkanen, H. L. Hergert, Classification and Distribution., In: K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig (eds) *Lignins. Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Wiley-Interscience, New York (1971), 43-94
- [30] W. Côté Jr., *Wood Ultrastructure*. Univ of Washington Press, Seattle (1967)
- [31] B. Fergus, D. Goring, The Distribution of Lignin in Birch Wood as Determined by Ultraviolet Microscopy, *Holzforschung* 24 (1970), 118-124
- [32] B. J. Fergus, A. Proeter, J. Scott, D. Goring, The Distribution of Lignin in Spucewood as Determined by Ultraviolet Microscopy, *Wood Sci. Technol.*, 3 (1969), 117-138
- [33] M. Erickson, S. Larsson, G. Miksche, Zur Struktur des Lignins des Druckholzes von *Pinus Munge*, *Acta. Chem. Scand.* 27 (1973), 1673-1678
- [34] S. Yasuda, A. Sakakibara, Hydrogenolysis of Protolignin in Compression Wood, *Mokuzai Gakkaischi*, 23 (1975), 383-387
- [35] E. Adler, Lignin chemistry- past, present and future, *Wood Sci. Technol.*, 11 (1977) 169-218
- [36] R. Bourbonnais, M. G. Paice, Demethylation and Delignification of Kraft Pulp by *Trametes Versicolor* Laccase in the Presence of 2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate), *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36:6 (1992), 823-827,
- [37] A. J. Verryne, L. A. Job, P. Rerolle, J. C. F. C. Richter, Delignification and Bleaching of Cellulose Pulp Layers with Oxygen Gas, US Pat. 3660225 (1972)
- [38] A. Suurnäkki, M. Tenkanen, J. Buchaert, L. Viikari, Hemicellulases in the Bleaching of Chemical Pulps, In: T. Scheper (edn) *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1997), 261
- [39] T. Y. Tsai, Bleaching Chemical Pulp Using Chlorine/ Chlorine dioxide then Ozone, Can. Pat. 2089477 (1992)
- [40] J. Freudenreich, M. Amann, E. Fritz-Langhals, J. Stohrer, Understanding the Lignozym-Process, *Proc. Int. Pulp Bleaching Conf.*, Helsinki, 71 (1998)
- [41] W. Lenk, M. Riedl, N-Hydroxy-N-Arylacetamides. VI, Chemical and Electrochemical Oxidation of N-Hydroxy-N-Arylacetamides, *J. Phys. Org. Chem.* 3 (1990), 687-693

-
- [42] A. J. Carnell, R. A. W. Johnstone, C. C. Parsy, W. R. Sanderson, N, N-Dialkylalloxans- a New Class of Catalyst for Dioxirane Epoxidations, *Tahedron Lett.*, 45 (1999), 8029-8032
- [43] W. Techow, Ueber die Verwandlungen des Dimethylalloxans, *Chem. Ber.*, 27 (1894), 3082
- [44] J. E. Tasman., V. Berzins, The Permanganate Consumption of Pulp Materials. I. Development of a Basic Procedure. *Tappi* 40 (1957), 691-694
- [45] J. E. Tasman., V. Berzins, The Permanganate Consumption of Pulp Materials. II. The KAPPA number. *Tappi* 40 (1957), 695-699
- [46] J. Heinze, Cyclovoltammetrie - die Spektroskopie des Elektrochemikers, *Angewandte Chemie*, 96 (1984), 823
- [47] G. A. Mabbott, An Introduction to Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Education*, 60 (1983), 697
- [48] H. Matsuda, Y. Ayabe, The Theory of the Cathode-ray Polarography of Randles-Sevcik, *Z. Elektrochem.* 59 (1955), 494
- [49] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thiemene Verlag, Stuttgart (1977)
- [50] R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance*, J. Wiley & Sons Verlag, New York (1968)
- [51] H. Engelhard, *Hochdruckflüssigkeitschromatographie*, Springer Verlag, Berlin (1975)
- [52] W. Gottwald, H. J. Möckel, *Liquidchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim (1991)
- [53] M. Amann, The Lignozym Prozess-Coming Closer to the Mill, *Proc. 9th Int Symp. Wood and Pulp Chemistry*, Motreal, F4:1 (1997)
- [54] R. S. Nicholson, Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Anal. Chem.* 37 (1965), 1351
- [55] A. Muheim, A. Fiechter, P. J. Harvery, H. E. Schoemaker, On the Mechanism of Oxidation of Non-phenolic Lignin Model Compounds by the Laccase-ABTS Couple, *Holzforschung* 46 (1992), 121
- [56] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed. 2000-2001

-
- [57] B. R. Singh, R. Ghosh, Protonation Thermodynamics of Violuric acid, *J. Anorg. Nucl. Chem.* 43 (1981), 727
- [58] J. R. Thomas, Electron Spin Resonance Study of Iminoxy Free Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), 1446
- [59] M. Bethoux, H. Lemaire, A. Rassat, Oxidation des Oximes par le tetraacetate de plomb, *A. Bull. Soc. Chim. Fr.* (1964), 1985
- [60] R. O. C. Norman, B.C. Gilbert, *J. Phys. Chem.*, Electron Spin Resonance Studies of Oxidation. Part V. Reactions of Lead Tetra-acetate. Iminoxy-Radicals Derived from Oximes, *J. Chem. Soc (B)*, (1966), 86
- [61] A. Alberti, G. Barbaro, A. Battaglia, M. Guerra, F. Benardi, A. dondomi, G. F. Pedulli, Stereochemistry of Iminoxy Radicals, *J. Org. Chem.*, 46 (1981), 742
- [62] H. Caldaru, A. Caragheorgheopol, V. E. Sahini, Electron Spin Resonance of the Iminoxy Radicals of Some Pyrimidine Derivatives, *J. Mag. Resonance*, 11 (1973), 335
- [63] C. Lagercrantz, Oxidation of Some 2-Oximino-1,3-dioxo Compounds to Iminoxy Radicals by Horseradish Peroxidase and Hydrogen Peroxide Studied by Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy, *Acta., Chem. Scand.* B42 (1988), 414
- [64] J. N. Herak, J. J. Herak, Electron Paramagnetic Resonance Study of Thermal Decomposition of Molecules I. Barbituric Acid Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972), 7646
- [65] W. M. Fox, W. A. Waters, Electron Spin Resonance Spectra of Some Iminoxy-benzoquione Radicals, *J. Chem. Soc.* (1964), 4628
- [66] T. Caronna, A. Quilico, F. Minisci, Free Radical Reactivity of Nitroxides. 1,3-Addition, *Tetrahedron Lett.* (1970), 3633
- [67] A. Potthast, Untersuchungen zum Laccase-Mediator-System, Dissertation, Techn. Universität Dresden (1998)
- [68] S. Wold, C. Lagercrantz, Extended Hückel Calculation on the Violuric Acid Radical, *Acta. Chem. Scand.*, 21 (1967), 1667
- [69] S. Wold, C. Lagercrantz, Extended Hückel Calculations on Some 2-Iminoxy-1,3-dicarbonyl Radicals, *Acta. Chem. Scand.*, 23 (1969), 1878
- [70] O. Milstein, A. Hüttermann, R. Fründ, H. Lüdermann, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40 (1994), 760

- [71] H. C. Kim, Delignifizierung von Pulpe mittels elektrochemisch aktivierter Mediatoren, Diplomarbeit, Universität Marburg (1997)