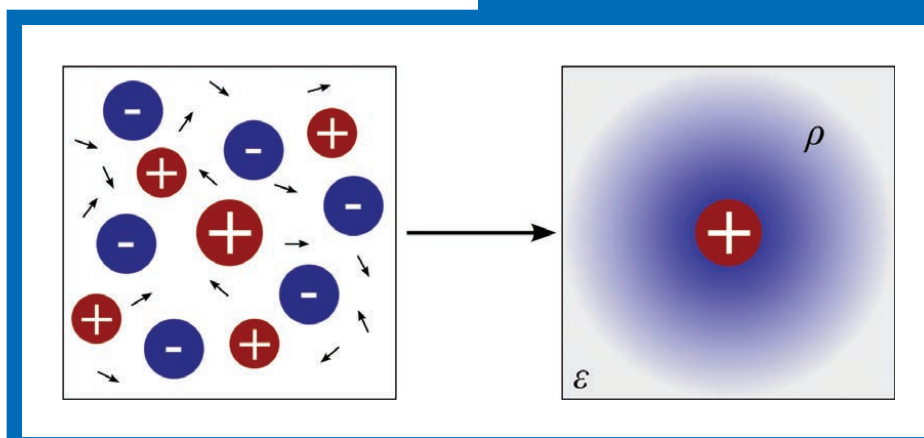


# BUNSEN MAGAZIN



- Leitartikel  
**Systemverständnis für die erfolgreiche Umsetzung der Energiewende** S.257
- Unterricht  
**Grundlagen elektrochemischer Grenzschichten** S.260
- Aspekte  
**Entwicklung von Photokatalysatoren für die Reduktion von CO<sub>2</sub> basierend auf isolierten Titanatspezies** S.268
- Understanding the 'native' solvent – from the test tube into the cell** S. 276
- Tagungen  
**Wissenschaftshistorisches Symposium zum 150. Geburtstag von Walther Nernst** S.282

Am **Department für Chemie** der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln ist zum Wintersemester 2015/16 eine

## Professur (W3) für Physikalische Chemie

zu besetzen.

Bewerber/-innen sollen durch international herausragende Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der materialorientierten Physikalischen Chemie (z. B. Polymere/Soft Matter), experimentelle Methodenentwicklung oder Sensorik ausgewiesen sein. Die Bereitschaft zur Kooperation mit Kollegen des Departments für Chemie im Rahmen (zukünftiger) koordinierter Forschungsprojekte wird genauso erwartet wie die Einbindung in den Forschungsschwerpunkt „Quantum Matter and Materials“ des Exzellenzkonzeptes der Universität. Eine Ergänzung der bisher am Department für Chemie vorhandenen Methodenvielfalt z. B. im Bereich der Spektroskopie ist erwünscht.

In der Lehre soll der/die zukünftige Stelleninhaber/-in das Fach Physikalische Chemie in seiner ganzen Breite im Haupt- und Nebenfach vertreten. Erwartet wird auch eine aktive Mitwirkung an allgemeinen Aufgaben der akademischen Selbstverwaltung.

Einstellungsvoraussetzungen sind, neben den in § 36 HG NRW genannten, exzellente wissenschaftliche Leistungen, Lehrkompetenz und nachgewiesene Lehrerfahrung. Bewerbungen schwerbehinderter Menschen sind besonders willkommen. Schwerbehinderte Menschen werden bei gleicher Eignung bevorzugt. Bewerbungen von Frauen sind ausdrücklich erwünscht. Frauen werden bei gleicher Eignung, Befähigung und fachlicher Leistung bevorzugt berücksichtigt, sofern nicht in der Person eines Mitbewerbers liegende Gründe überwiegen.

Bitte richten Sie Ihre Bewerbung mit den üblichen Unterlagen (Wissenschaftlicher Werdegang, Schriften- und Lehrveranstaltungsverzeichnis, Urkunden über akademische Prüfungen und Ernennungen) sowie einer ausgefüllten Kurzübersicht Ihrer Vita (siehe <http://www.mathnat.uni-koeln.de/mnfapplication.html>) bevorzugt via E-Mail an den **Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln**:

**Herrn Prof. Dr. A. Büschges** Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität zu Köln, Albertus-Magnus-Platz, 50923 Köln, [mnf-berufungen@uni-koeln.de](mailto:mnf-berufungen@uni-koeln.de). Schriftliche Unterlagen werden akzeptiert, aber nicht zurückgeschickt; daher senden Sie bitte keine Originale. Bewerbungsschluss ist der **30.11.2014**.

[www.uni-koeln.de](http://www.uni-koeln.de)

Universität  
zu Köln



## IMPRESSUM

### Bunsen-Magazin

Heft 6 Jahrgang 16

Herausgeber:  
Vorstand der Deutschen  
Bunsen-Gesellschaft  
Marcell Peuckert  
Joachim Sauer  
Wolfgang Grünbein

Schriftleiter:  
Rolf Schäfer  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische  
und Physikalische Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Str. 8  
D-64287 Darmstadt  
Tel.: 06151 / 16 27 07 oder 16 24 98  
Fax: 06151 / 16 60 24  
E-Mail: [bunsenmagazin@chemie.tu-darmstadt.de](mailto:bunsenmagazin@chemie.tu-darmstadt.de)

Geschäftsführer der Deutschen  
Bunsen-Gesellschaft  
Florian Ausfelder  
Theodor-Heuss-Allee 25  
D-60486 Frankfurt  
Tel.: 069 / 75 64 620  
Fax: 069 / 75 64 622  
E-Mail: [ausfelder@bunsen.de](mailto:ausfelder@bunsen.de)

Technische Herstellung:  
VMK-Druckerei GmbH  
Faberstraße 17  
D-67590 Monsheim  
Tel.: 06243 / 909 - 110  
Fax: 06243 / 909 - 100  
E-Mail: [info@vmk-druckerei.de](mailto:info@vmk-druckerei.de)

Robert Schlögl\*

# SYSTEMVERSTÄNDNIS FÜR DIE ERFOLGREICHE UMSETZUNG DER ENERGIEWENDE



*Die Wissenschaftsakademien haben ein gemeinsames Projekt zur Begleitung der Energiewende ins Leben gerufen. Über die Grenzen von Fachrichtungen und Forschungseinrichtungen hinweg bündelt das Akademienprojekt „Energiesysteme der Zukunft“ Kompetenzen in der Energieforschung, erarbeitet Handlungsoptionen für eine unabhängige, wissenschaftsbasierte Politikberatung und stellt seine Ergebnisse auf breiter gesellschaftlicher Basis zur Diskussion.*

Das Energiesystem muss nachhaltiger werden, künftig ohne Kernenergie auskommen und viel weniger Treibhausgase emittieren. Gleichzeitig soll Energie bezahlbar bleiben und in gewohnter Verlässlichkeit bereit stehen. So lassen sich die Herausforderungen der Energiewende in Deutschland unter Beachtung des energiepolitischen Zieldreiecks zusammenfassen. Einen Masterplan für diesen auf mehrere Jahrzehnte angelegten Umbau der Energieversorgung kann es aber schon alleine deshalb nicht geben, weil sich das Energiesystem ständig wandelt. Es geht vielmehr darum, mögliche Lösungswege zu einem nachhaltigen, sicheren und bezahlbaren Energiesystem aufzuzeigen, die im Laufe der Zeit immer wieder hinterfragt und angepasst werden müssen.

Vor diesem Hintergrund haben acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, die Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina und die Union der deutschen Akademien der Wissenschaften gemeinsam die Initiative „Energiesysteme der Zukunft“ ins Leben gerufen. Das Projekt soll wissenschaftliches Orientierungswissen bereitstellen, das die Politik in ihre Entscheidungsfindung einbeziehen kann. In unterschiedlichen fachlichen und thematischen Arbeitsgruppen beteiligen sich derzeit mehr als 150 Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler an dem Akademienprojekt. Technik- und Naturwissenschaftler arbeiten mit Fachleuten der Rechtswissenschaft, Soziologie, Ökonomie und Systemforschung zusammen. Sie berücksichtigen die Verfügbarkeit von Rohstoffen und Ressourcen, vorhandene und noch zu erforschende

Technologien, volkswirtschaftliche Kosten und Marktdesigns ebenso wie die gesellschaftlichen und die rechtlichen Rahmenbedingungen. Auf Basis wissenschaftlicher Erkenntnisse entwickeln sie gemeinsam Handlungsoptionen für die Umsetzung der Energiewende.

## WECHSELWIRKUNGEN IM KOMPLEXEN ENERGIESYSTEM

Mit dem interdisziplinären Ansatz wollen wir den systemischen Blick auf die komplexe Energieversorgung schärfen. Denn das Energiesystem ist hochgradig vernetzt und von politischen Maßnahmen sowie zahlreichen Akteuren beeinflusst. Gleichzeitig ist es sowohl über die technische Infrastruktur mit unseren europäischen Nachbarländern verbunden als auch in den europäischen Binnenmarkt und das Emissionshandelssystem ETS integriert. Wenn man nun beim Umbau dieses Systems an einer Stellschraube dreht, hat das oft unvorhergesehene Auswirkungen an ganz anderer Stelle. Solche Wechselwirkungen im Energiesystem hat eine Arbeitsgruppe im Akademienprojekt ausführlich beleuchtet.

Weitere Themen waren das Zielsystem der Energiewende sowie die rechtlichen Rahmenbedingungen der Förderung erneuerbarer Energien in Deutschland. Eine andere Arbeitsgruppe hat aus volkswirtschaftlicher Perspektive Reformoptionen für den Europäischen Emissionshandel ausgearbeitet, die ihn wirksamer im Hinblick auf die europaweite Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes machen und verlässliche Rahmenbedingungen für die Marktteilnehmer schaffen sollen. Die Ergebnisse werden bis zum Jahresende veröffentlicht. In Arbeit sind auch Analysen zur Versorgung mit metallischen Rohstoffen sowie zum Thema „Risiko und Resilienz“ des Energieversorgungssystems.

## FLEXIBILITÄT ALS SCHLÜSSEL DES ENERGIEVERSORGUNGSYSTEMS

Eine weitere Arbeitsgruppe des Akademienprojekts nimmt derzeit die mittel- und langfristigen Flexibilitätsbedarfe in Energiesystemen mit hohem Anteil fluktuierender erneuerbarer

Prof. Dr. Robert Schlögl  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Abteilung Anorganische Chemie  
Faradayweg 4-6, D - 14195 Berlin  
Telefon: +49 (0)30 8413 4404, Fax: +49 (0)30 8413 4401  
E-Mail: acsek@fhi-berlin.mpg.de

\* Robert Schlögl ist Direktor des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft und des Max-Planck-Instituts für Chemische Energiekonversion. Er leitet das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Akademienprojekt „Energiesysteme der Zukunft“ und wurde zum Vorsitzenden des Koordinierungskreises Forschung gewählt.

Energien in den Blick. Zeitliche Referenzpunkte sind die Jahre 2023 und 2050. Im Sinne des systemischen Ansatzes werden Speicherlösungen zusammen mit dem Netzausbau, Demand-Side-Management und Flexibilisierungsmaßnahmen auf Seiten der Energiebereitstellung betrachtet. Der zeitliche Verlauf der Wind- und Solarenergieeinspeisung und des Verbrauchs, die Zusammensetzung des Kraftwerksparks sowie der Grad der Integration mit den Nachbarländern werden berücksichtigt. Die Datenbasis für die technische Analyse wird von einer Vielzahl an Experten zusammengestellt und soll mit der Veröffentlichung weitgehend transparent gemacht werden. Gleiches gilt für die Auswahl der Szenarien, die einen sinnvollen Möglichkeitsraum für künftige Entwicklungen des Flexibilitätsbedarfs abstecken sollen. Im Ergebnis will die Arbeitsgruppe Handlungsoptionen aufzeigen, wie die Versorgungssicherheit im Energiesystem trotz eines wachsenden Anteils fluktuierender Wind- und Solarstroms zu möglichst geringen Kosten sichergestellt werden kann. Für verschiedene Szenarien soll der Ausbaubedarf an Stromnetzen, Speichern und Stromerzeugungsanlagen quantifiziert werden. Die gesellschaftlichen Voraussetzungen wie die Akzeptabilität der eingesetzten Technologien sowie der Forschungs- und Entwicklungsbedarf werden ebenfalls diskutiert.

#### GESELLSCHAFTLICHER DIALOG UND ENERGIEFORSCHUNG VON MORGEN

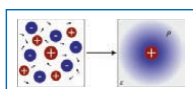
Neben der Politikberatung stellt das Akademienprojekt seine Ergebnisse auch zur Diskussion mit gesellschaftlichen Gruppen. Dies geschieht vor allem im „Forschungsforum Energiewende“, das hochrangige Vertreter aus Wirtschaft, Politik und organisierter Zivilgesellschaft zusammenbringt. Denn letztlich braucht es eine breit angelegte gesellschaftliche Debatte darüber, welche von der Wissenschaft entwickelten Handlungsoptionen auch politisch umsetzbar sind und von der Gesellschaft mitgetragen werden.

Dieser Dialog wird derzeit nicht nur über energiepolitische Fragen, sondern auch über Eckpfeiler der Energieforschung in Deutschland geführt. Aus dem Akademienprojekt heraus haben wir Vorschläge für die Struktur der Energieforschung entwickelt sowie zentrale Projektfelder identifiziert. Letztere umfassen intelligentere Netzstrukturen, Verfahren zur Umwandlung von Überschussstrom in Energieträger („Power-to-X“), das Recycling mineralischer Rohstoffe und die Flexibilisierung von Industrieprozessen. Ziel ist es, die Wirtschaft von Anfang an in die Projektentwicklung einzubinden. Über Modellsysteme oder Pilotanlagen gilt es, die benötigten Technologien kontinuierlich bis zur großtechnischen Anwendung zu entwickeln und in Demonstrationsanlagen oder -projekten mit systemrelevanten Ausmaßen (*grid-scale*) zu erproben. Darüber hinaus wird in den Projekten das notwendige Wissen darüber geschaffen, unter welchen Rahmenbedingungen die entwickelten Technologien wirtschaftlich realisierbar sind und einen relevanten Beitrag zum Gesamtsystem leisten können. So wird das „Tal des Todes“ überwunden, das heute oft zwischen der Forschung und der industriellen Anwendung neuer Technologien liegt.

Der Koordinierungskreis Forschung, in dem die großen außeruniversitären Wissenschaftsorganisationen sowie die TU9 vertreten sind, tragen das Konzept mit. Nun werden die Struktur- und Projektvorschläge von den Akteuren des Forschungsforums und weiteren Stakeholdern diskutiert, kommentiert und ergänzt. Anschließend erarbeitet das Forschungsforum eine „Strategische Forschungsagenda Energiewende“. Diese soll in die Weiterentwicklung des Energieforschungsprogramms der Bundesregierung einfließen.

Wissenschaftsbasierte Handlungsoptionen für die Energiepolitik entwickeln, konkrete Vorschläge für die Energieforschung von morgen unterbreiten, und zwar im Dialog mit der Gesellschaft – mit diesen Beiträgen wollen wir im Rahmen des Akademienprojekts die Energiesysteme der Zukunft mitgestalten.

|   |  |            |
|---|--|------------|
| <b>Leitartikel</b>                          | <b>Robert Schlögl</b><br>Systemverständnis für die erfolgreiche Umsetzung der Energiewende   | <b>257</b> |
| <b>Unterricht</b>                           | <b>Lehel Sabo und Timo Jacob</b><br>Grundlagen elektrochemischer Grenzschichten  | <b>260</b> |
| <b>Aspekte</b>                              | <b>Jennifer Strunk und Anna Pougin</b><br>Entwicklung von Photokatalysatoren für die Reduktion von CO <sub>2</sub> basierend auf isolierten Titanatspezies | <b>268</b> |
|   | <b>Michael Senske, Steffen Büning and Simon Ebbinghaus</b><br>Understanding the 'native' solvent – from the test tube into the cell                        | <b>276</b> |
| <b>Tagungen</b>                             | <b>Horst Kant</b><br>Wissenschaftshistorisches Symposium zum 150. Geburtstag von Walther Nernst, 16. Juni 2014 in Berlin                                   | <b>282</b> |
| <b>Zeitschrift für Physikalische Chemie</b> | Inhalt Heft 8 (2014)   | <b>284</b> |
| <b>Nachrichten</b>                          | <b>Wilhelm Keim</b><br>Hans-Jürgen Leuchs zum 65. Geburtstag   | <b>285</b> |
|   | Personalia   | <b>287</b> |
|   | Veranstaltungen/Events   | <b>287</b> |
|   | Ausschreibungen  | <b>288</b> |
| <b>GDCh</b>                                 | Nachhaltigkeit im Fokus  |            |

**Zum Titelbild**

Im Debye-Hückel Modell wird ein Bezugsion (hier größer dargestellt) ausgewählt, die Lösungsmittelmoleküle (Pfeile) als Dielektrikum (grau) betrachtet und die Ladungen der Ionen zu einer Wolke (blau) verschmiert. Siehe Artikel von Lehel Sabo und Timo Jacob Seite 260.

Lehel Sabo und Timo Jacob

# GRUNDLAGEN ELEKTROCHEMISCHER GRENZSCHICHTEN

## EINLEITUNG

Der Anfang der technischen Nutzung elektrochemischer Elemente geht auf Alessandro Volta zurück, der 1800 der Welt erstmals eine Batterie präsentierte, die kontinuierlich Strom liefern konnte. Diese nach ihm benannte Volta-Säule bestand aus einer 10–40 fach gestapelten Anordnung runder Platten eines edlen und eines unedlen Metalls, welche durch getränkte Tücher voneinander getrennt waren. Bei Berührung der äußersten Kontakte war eine deutliche elektrische Erregung zu spüren [1]. Bereits kurz darauf entdeckten Nicholson und Carlisle die Umkehrung dieses stromgewinnenden Prozesses, die *Elektrolyse*. Mithilfe der Voltaschen Säule gelang ihnen die elektrochemische Zersetzung von Wasser an Platindrähten zu Sauerstoff und Wasserstoff [2]. Doch erst nachdem Werner von Siemens 1867 das dynamoelektrische Prinzip entdeckte, dessen wirtschaftliche Bedeutung erkannte und somit die Elektrifizierung vorantrieb, waren technische Elektrolysen möglich.

Daraufhin folgte eine rasante Entwicklung neuer Anwendungen zur Energiespeicherung wie Batterien, Akkumulatoren, Brennstoffzellen und technischer Verfahren zur Raffinierung und Veredelung von Werkstoffen. Heutzutage werden wichtige Chemikalien wie Chlor, Natronlauge, Wasserstoff (Chloralkali-Elektrolyse), sowie Aluminium, sämtliche Alkali- und die meisten Erdalkalimetalle (Schmelzflusselektrolyse<sup>1</sup>) und hochreines Kupfer (elektrolytische Raffinierung) fast ausschließlich durch elektrochemische Verfahren gewonnen. Allein in Deutschland werden beachtliche Mengen dieser Stoffe hergestellt und stellen damit einen wichtigen wirtschaftlichen Faktor dar (Tab. 1).

Technisch haben sich die wirtschaftlichsten Verfahren durchgesetzt, die hinsichtlich der Reaktionsbedingungen und beteiligten Spezies optimiert sind und oftmals aus einer komplexen Abfolge vieler Teilschritte bestehen. Vom Prinzip her lassen sich allerdings Gemeinsamkeiten aller elektrochemischen Reaktionen formulieren. Der grundlegende Prozess ist der Elektronentransfer von einer Spezies weg oder zu einer Spezies hin, was der chemischen Oxidation bzw. Reduktion entspricht. Die Basis für jeden elektrochemischen Prozess ist also eine Spezies, die unter den gegebenen Bedingungen Elektronen abgeben oder aufnehmen kann. Häufig wird ein Elektron aus einer Metallelektrode herausgelöst und an ein Ion in Lösung übertragen. An dieser Stelle beginnt die Wissenschaft der Elektrochemie, denn wie soll man die für den Chemiker interessanten Reaktionsraten beschreiben? Eine vollständige Theorie dazu gibt es noch nicht. Man kann versuchen quantenmechanische Gleichungen für den Ladungstransfer durch die fest/flüssig Grenzfläche aufzustellen und zu lösen, aber dies würde in aller Regel nur einen sehr speziellen Prozess beschreiben. Vielmehr ist die Kenntnis der gesamten Grenzschicht<sup>2</sup> und ihrer Umgebung notwendig. Glücklicherweise steht dem Elektrochemiker dazu das Repertoire der Material- und Oberflächenwissenschaften zur Verfügung, das zahlreiche Phänomene im Festkörper und an Oberflächen zu beschreiben hilft. Der Ansatzpunkt einer elektrochemischen Theorie wäre somit die Beschreibung geladener Grenzschichten und der Transport der Ladung im Elektrolyten. Zudem setzt die Thermodynamik die energetischen und entropischen Grenzen der Reaktion fest.

In Bezug zur Elektrolyse kann also ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Prozesse auf praktische Fragen, wie etwa die

| Stoff                                       | 2011              | 2012              | 2013              |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| Natronlauge/t (Mio. €)                      | 3.301.157 (507,3) | 3.489.719 (615,2) | 3.510.737 (652,6) |
| Chlor/t (Mio. €)                            | 3.858.073 (429,5) | 3.980.516 (432,9) | 3.896.417 (427,3) |
| Aluminium (aus Erzen, unlegiert)/t (Mio. €) | 343.697 (699,9)   | 321.323 (599,6)   | 310.729 (543,1)   |
| Magnesium/t (Mio. €)                        | 17.040 (75,3)     | 15.568 (75,0)     | 16.036 (77,9)     |

Tabelle 1: Nach Angaben des Statistischen Bundesamtes in Deutschland (elektrolytisch) hergestellte Mengen für ausgesuchte Stoffe [4].

Prof. Dr. Timo Jacob, Lehel Sabo  
 Universität Ulm  
 Albert-Einstein-Allee 47, 89081 Ulm  
 Telefon +49 (0)731 50-25401, Telefax +49 (0)731 50-25409  
 E-Mail: timo.jacob@uni-ulm.de  
 E-Mail: lehel.sabo@uni-ulm.de

<sup>1</sup> Als elektronegativstes Element kann Fluor ausschließlich durch Schmelzflusselektrolyse gewonnen werden.

<sup>2</sup> Grenzfläche und Grenzschicht werden hier unterschieden, in dem Sinn, dass die Grenzfläche eine scharfe 2-dimensionale Phasengrenze, die Grenzschicht hingegen eine gewisse Dicke zulässt, in der die physikalischen Eigenschaften keine der beiden Phasen entsprechen, sondern „verschommen“ sind.



Überspannung an den Elektroden gesenkt, die Ohmschen Verluste in der Zelle verringert und die Thermodynamik der Reaktion selbst beeinflusst werden kann, eine Antwort liefern. Für dieses grundlegendere Verständnis werden in den folgenden Abschnitten einige zentrale Aspekte zusammengefasst [5-10].

## PHÄNOMENE IM ELEKTROLYTEN

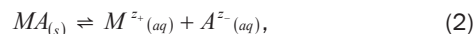
Im Gegensatz zur Elektronenleitung in Metallen erfolgt der Ladungstransport im Elektrolyten durch Ionen. Dabei kann es sich um (meist wässrige) Lösungen von Salzen oder Schmelzen von Ionenkristallen handeln, wobei diese, falls ihr Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C liegt, ionische Flüssigkeiten genannt werden [10]. Im Prinzip kommt jeder Stoff mit ausreichend hoher Ionenbeweglichkeit als Elektrolyt in Frage, was auch auf einige Festkörper (bei erhöhter Temperatur und Defekten im Kristallgitter), den sog. Festkörperelektrolyten, zutrifft [6]. Historisch bedingt, beziehen sich aber die meisten Theorien auf wässrige Elektrolyte. Neben dem Interesse für die reine Elektrochemie sind sie bei ozeanischen und geologischen Vorgängen beteiligt und sind in biologischen und physiologischen Prozessen aller Lebewesen anzutreffen. Aber auch für das Grundlagenverständnis ist eine Beschränkung auf wässrige Elektrolyte zunächst sinnvoll und bildet auch die Basis für eine mögliche Abstraktion auf eine allgemeine Beschreibung von Flüssigkeiten, Lösungen und Elektrolyten.

Analog zur Theorie idealer Gase findet man auch bei ideal verdünnten Lösungen Eigenschaften, die nur von der Konzentration des gelösten Stoffes, jedoch nicht von ihrer Spezies abhängen. Zu diesen sogenannten kolligativen Eigenschaften gehören der osmotische Druck, die Dampfdruckerniedrigung und die Siedepunkterhöhung bzw. Schmelzpunkterniedrigung eines Lösemittels. Bei hohen Ionenkonzentrationen im Elektrolyten findet man jedoch eine bedeutende Abweichung vom idealen Verhalten. Auch hier ist die Ursache der Grad der Wechselwirkungen, die im Fall des Elektrolyten zwischen den Ionen untereinander und mit den Lösemittelmolekülen auftreten. Als Erster stellte Svante Arrhenius einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit einer Lösung und der gleichzeitigen Abweichung der kolligativen Eigenschaften vom idealen Verhalten fest. Er postulierte, dass im Elektrolyten eine spontane Dissoziation zu Ionen stattfindet, wodurch die Lösung leitend wird. Die tatsächliche Leitfähigkeit  $\Lambda$  wird vom Dissoziationsgrad  $\alpha$  des jeweiligen Elektrolyten bestimmt, wobei dieser

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (1)$$

ein Bruchteil der Leitfähigkeit bei vollständiger Dissoziation  $\Lambda_0$  ist. Einen Vorschlag, wie der Dissoziationsgrad von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt, erbrachte Wilhelm Ostwald im Jahre 1888. Im Folgenden betrachten wir der Einfachheit halber ein Salz  $MA$  mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\nu_+ = \nu_- = 1$  und verwenden historisch bedingt die Konzentration als experimentell leicht zugängliche Größe.<sup>3</sup>

Die Dissoziation dieses Salzes stellt eine chemische Gleichgewichtsreaktion dar



worauf man unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Dissoziationskonstante  $K_{\text{diss}}$  erhält

$$K_{\text{diss}} = \frac{[M^{z_+}][A^{z_-}]}{[MA]}. \quad (3)$$

Diese Gleichung kann mit der Ausgangskonzentration  $c_0$  zu

$$K_{\text{diss}} = \frac{(\alpha c_0) \cdot (\alpha c_0)}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)} \quad (4)$$

umgeschrieben werden, woraus durch Lösen der quadratischen Gleichung nach  $\alpha$  und einsetzen von (1) ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ausgangskonzentration

$$\Lambda = \frac{\Lambda_0 K_{\text{diss}}}{2c_0} \left[ \sqrt{1 + (4c_0/K_{\text{diss}})} - 1 \right] \quad (5)$$

hergestellt werden kann. Für stark verdünnte Elektrolyte, d.h.  $c_0 \ll K_{\text{diss}}/4$ , kann von einer vollständigen Dissoziation ausgegangen werden ( $\alpha = 1$ ) und man erhält nach Reihenentwicklung der Wurzel<sup>4</sup>

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\Lambda_0/K_{\text{diss}})c_0. \quad (6)$$

Ebenso erhält man für hohe Konzentration, also  $c_0 \gg K_{\text{diss}}/4$  und geringem Dissoziationsgrad für die Leitfähigkeit

$$\Lambda = \Lambda_0 \sqrt{K_{\text{diss}}/c_0}, \quad (7)$$

was als Ostwaldsches Verdünnungsgesetz bekannt ist [9]. Diese ausführliche Herleitung soll zeigen, dass der Dissoziationsgrad nach (4) konzentrationsabhängig und die Einteilung in schwache und starke Elektrolyte diesbezüglich willkürlich ist. Historisch bedingt, bezeichnete man einen Stoff (z.B. Natriumchlorid), der in Wasser gelöst die Leitfähigkeit deutlich erhöht als starken Elektrolyt, einen Stoff, der sie nur gering erhöht als schwachen Elektrolyt (z.B. Essigsäure). Verwendet man jedoch flüssigen Ammoniak als Lösemittel, weist Essigsäure eine ähnliche Äquivalenleitfähigkeit wie Natriumchlorid auf [7]. Daher ist es zeitgemäßer Elektrolyte nach einer inhärenten Eigenschaft unabhängig vom Lösemittel einzuteilen in *ionophore*, die bereits vor dem Lösen aus Ionen bestehen (und durch Schmelzen zu einer leitenden Flüssigkeit werden) und *ionogene*, die kovalente Verbindungen (und im flüssigen Zustand nichtleitend) sind, aber durch Reaktion mit einem Lösemittel Ionen bilden können. In dieser Hinsicht ist eine Analogie zur Säure-Base Theorie nach Brønsted erkennbar. Starke Säuren verhalten sich wie starke Elektrolyte und schwache Säuren wie schwache Elektrolyte, da die leitenden Ionen durch Reaktion mit Wassermolekülen gebildet werden. Allerdings zeigt sich im Vergleich zu experimentell bestimmten Leitfähigkeiten [11], dass (7) nur für verdünnte Lösungen schwacher Elektrolyte gültig ist. Für starke Elektrolyte versagt diese Theorie selbst bei geringen Konzentrationen. Dies ist wenig verwunderlich, da Arrhenius' Theorie weiterhin kolligative Eigenschaften impliziert und somit auf ideal verdünnte Lösungen begrenzt ist.

<sup>3</sup> Zudem war zu diesem Zeitpunkt das Konzept der Aktivität noch nicht etabliert.

<sup>4</sup>  $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8$

Durch die Bildung von Ionen erhöht sich zwar die Teilchenzahl, es wird aber weiterhin keine Wechselwirkung zwischen den Ionen berücksichtigt. Dabei ist der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ionen bereits ab Konzentrationen von 0,1 – 1 mmol/l nicht mehr vernachlässigbar [9].

Einen bedeutenden Beitrag zur Wechselwirkung zwischen den Ionen leisteten 1923 Debye und Hückel mit einem einfachen aber aussagekräftigen Modell<sup>5</sup>. Darin besteht die Elektrolytlösung aus solvatisierten Ionen und Wassermolekülen. Man wählt ein Bezugsign, das eine Ladung erhält und betrachtet die umgebenden Wassermoleküle als dielektrisches Medium mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ . Alle weiteren Ionen werden ihrer Identität beraubt und ihre Ladungen zu einem Kontinuum verschmiert. In der gesamten Lösung befinden sich gleich viele positiv und negativ geladene Ionen, wodurch die Lösung an sich elektrisch neutral ist. In der unmittelbaren Umgebung des Bezugsigns ist dies durch thermische Bewegung nicht zwingend der Fall und die im betrachteten Volumenelement resultierende Überschussladung wird als „Ladungswolke“ mit der Dichte  $\rho$  betrachtet. Damit wurde das dynamische Problem der Ionenverteilung innerhalb der Lösung auf ein elektrostatisches zurückgeführt, nämlich wie sich die Ladungsdichte  $\rho(r)$  im Abstand  $r$  zum Bezugsign verhält.

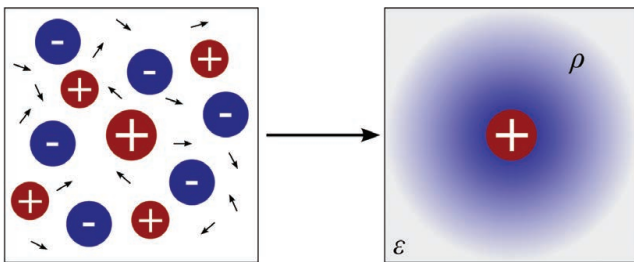


Abbildung 1: Im Debye-Hückel Modell wird ein Bezugsign (hier größer dargestellt) ausgewählt, die Lösemittelmoleküle (Pfeile) als Dielektrikum (grau) betrachtet und die Ladungen der Ionen zu einer Wolke (blau) verschmiert.

Den Zusammenhang zwischen der radial-symmetrischen Ladungsdichte  $\rho(r)$  und dem elektrostatischen Potential  $\psi(r)$  liefert die Poisson-Gleichung, die in sphärischen Koordinaten als

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon} \quad (8)$$

formuliert werden kann. Für die Dielektrizitätskonstante setzt man die des reinen Wassers ein und die Ladungsdichte im betrachteten Volumenelement ist durch die Summe der abstandsabhängigen Teilchenzahldichten  $n_i(r)$  der Ionen der Sorte  $i$  mit der Ladungszahl  $z$

$$\rho(r) = n_1(r)z_1e + n_2(r)z_2e + \dots + n_k(r)z_k e = \sum_{i=1}^k n_i(r)z_i e \quad (9)$$

gegeben. Nimmt man an, dass die Ionen  $n_i$  einer Boltzmann-Verteilung mit einer potentiellen Energie  $E_{pot,i} = z_i e \psi(r)$  unterlie-

gen, dann erhält man

$$n_i(r) = n_{i,0} e^{-E_{pot,i}/(k_B T)} = n_{i,0} e^{-z_i e \psi(r)/(k_B T)} \quad (10)$$

und für die Ladungsdichte

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^k n_{i,0} z_i e e^{-z_i e \psi(r)/(k_B T)} \approx \sum_{i=1}^k n_{i,0} z_i e \left( 1 - \frac{z_i e \psi(r)}{k_B T} \right). \quad (11)$$

Da die Poisson-Gleichung mit dem Exponentialterm nur schwer lösbar ist, wurde eine Taylorentwicklung<sup>6</sup> bis zur ersten Ordnung durchgeführt, die für kleine  $\psi(r)$  durchaus gültig ist (genauer falls  $z_i e \psi(r) \ll k_B T$ ). Nach Ausmultiplizieren der Klammer und Aufspalten der Summe erhält man zunächst

$$\rho(r) = \underbrace{\sum_{i=1}^k n_{i,0} z_i e}_{=0} - \sum_{i=1}^k \left( \frac{n_{i,0} z_i^2 e^2 \psi(r)}{k_B T} \right), \quad (12)$$

wobei  $n_{i,0} z_i e$  die gesamte Ladung der Spezies  $i$  angibt und die Summe über alle Spezies null ergibt, da die Lösung insgesamt elektrisch neutral ist. Setzt man nun die Ladungsdichte in (8) ein, gelangt man zur linearisierten Poisson-Boltzmann Gleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = -\frac{1}{\epsilon} \rho(r) = \left( \frac{1}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^k n_{i,0} z_i^2 e^2 \right) \psi(r). \quad (13)$$

Das mathematische Vorgehen zur Lösung ist ausführlich in [7] beschrieben. Man erhält

$$\psi(r) = \underbrace{\frac{z_i e}{\epsilon r}}_{\psi_{Ion}} + \underbrace{\frac{z_i e}{\epsilon r} (e^{-\kappa r} - 1)}_{\psi_{Wolke}}. \quad (14)$$

In dieser Form geschrieben ist erkennbar, dass das gesamte Potential  $\psi(r)$  im Abstand  $r$  vom Zentralion  $i$  eine Superposition des vom Zentralion selbst  $\psi_{Ion}$  und von der Ionenwolke  $\psi_{Wolke}$  verursachten Potentials ist. Dabei entspricht das Potential des Ions dem einer Punktladung. Der Beitrag der Ionenwolke kann für hinreichend verdünnte Lösungen (dabei gilt  $\kappa r \ll 1$ ) durch Entwicklung des Exponentialterms bis zur ersten Ordnung vereinfacht werden

$$\psi_{Wolke} = \frac{z_i e}{\epsilon r} (e^{-\kappa r} - 1) \approx \frac{z_i e}{\epsilon r} (1 - \kappa r - 1) = -\frac{z_i e}{\epsilon \kappa^{-1}}. \quad (15)$$

Hierbei verschwindet die Abhängigkeit vom Abstand  $r$  und durch das negative Vorzeichen wird das Potential des Ions um den Beitrag der Wolke verringert. Anschaulich ist dieses Ergebnis äquivalent zu dem, als würde sich im Abstand  $r = \kappa^{-1}$  eine Punktladung mit zum Zentralion entgegengesetzten Vorzeichen befinden. Berücksichtigt man die sphärische Symmetrie, ergibt sich das Bild einer geladenen Kugelschale mit dem Radius  $\kappa^{-1}$ . Daher wird diese Länge auch Debye-Radius genannt, da sie den Radius der Ionenwolke angibt.

Welche Konsequenz hat die Debye-Hückel Theorie nun für die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung? Dazu ist es zweckmäßig, zunächst das Konzept der Aktivität einzuführen, da durch das nicht-ideale Verhalten auch die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration  $c_i$  nicht ideal, d.h.

$$\mu_i - \mu_i^0 \neq RT \ln c_i \quad (16)$$

ist. Daher wird ein empirischer Korrekturfaktor  $f_i$  eingeführt

<sup>5</sup> Da selbst heute mit modernster Computertechnik die Teilchen eines realen Systems (in der Größenordnung von  $10^{23}$ ) nicht explizit mathematisch beschrieben werden können, ist die Arbeit mit Modellen unerlässlich. Ein Modell beinhaltet in der Regel nur die notwendigsten Eigenschaften des realen Systems, wodurch es mathematisch lösbar wird. Der Vergleich der Vorhersagen mit experimentellen Befunden entscheidet über die Qualität des Modells.

<sup>6</sup> Reihenentwicklung:  $e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2} x^2 - \dots$



$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln f_i c_i = RT \ln a_i, \quad (17)$$

der zu der effektiven Konzentration  $a_i$ , auch Aktivität genannt, führt. Für ein reales System mit wechselwirkenden Teilchen kann man daher

$$\mu_i(\text{real}) = \mu_i^0 + RT \ln f_i + RT \ln c_i \quad (18)$$

schreiben und für eine Elektrolytlösung bestehend aus Kationen ( $M^+$ ) und Anionen ( $A^-$ )

$$\mu_{M^+} + \mu_{A^-} = (\mu_{M^+}^0 + \mu_{A^-}^0) + RT \ln(f_{M^+} f_{A^-}) + RT \ln(c_{M^+} c_{A^-}). \quad (19)$$

Da die Aktivität einzelner Spezies nicht gemessen werden kann, werden die chemischen Potentiale (arithmetisch) und die Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten (geometrisch) gemittelt

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{M^+} f_{A^-}}, \quad (20)$$

wodurch eine zum chemischen Potential des Salzes  $MA$  äquivalente Gleichung

$$\frac{1}{2} \mu_{MA} = \mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln f_{\pm} + RT \ln c_{\pm} \quad (21)$$

erhalten wird. Verknüpft man den mittleren Aktivitätskoeffizienten mit der Debye-Hückel Theorie, erhält man nach einiger Umformung [7]

$$\ln f_{\pm} = -k(z_+ z_-) \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2} = -k\sqrt{c}, \quad (22)$$

wobei der Ausdruck für einen 1:1-wertigen Elektrolyt besonders einfach wird.  $k$  ist eine temperaturabhängige Konstante. Die erhaltene Gleichung erfüllt die Randbedingung für unendlich verdünnte Lösungen, da der Aktivitätskoeffizient gegen eins geht für verschwindende Konzentrationen. Für geringe Konzentrationen stimmt der Verlauf aus Gl. (22) gut mit experimentell bestimmten mittleren Aktivitätskoeffizienten überein [5], weshalb die Gleichung auch Debye-Hückelsches Grenzgesetz genannt wird. Bei höherwertigen Ionen sind aber deutliche Abweichungen feststellbar, da die Theorie nur die Ladungszahl eines Ions berücksichtigt und Effekte wie die konzentrationsabhängige Solvatisierung oder die Ionengröße nicht beachtet. Dazu ist eine Erweiterung der Theorie notwendig.

Die Leitfähigkeit realer Lösungen ist ebenfalls von der Konzentration abhängig und wird überwiegend durch zwei Effekte beeinflusst. Die Wanderung des Bezugions bei angelegtem elektrischen Feld wird durch die Ionenwolke gebremst (da entgegengesetzte Ladungen sich in unterschiedliche Richtung bewegen), ähnlich der Stokes'schen Reibung einer Kugel in viskosem Medium (elektrophoretischer Effekt). Da die Ionenwolke nicht instantan auf die Bewegung des Bezugions reagiert, sondern eine Zeit  $t_{\text{relax}}$  zum Erholen braucht, wird sie eierförmig verformt und hängt dem Bezugion in der Bewegung hinterher.<sup>7</sup> Durch diese Ladungstrennung wird in der Ionenwolke ein elektrisches Feld erzeugt, das dem äußeren Feld entgegenwirkt, wodurch die Bewegung gebremst wird. Die molare Leitfähigkeit  $\lambda_i$  der Ionen, die formal als

$$\lambda_i = \lambda_{i,0} - \Delta\lambda_{i,\text{sp}} - \Delta\lambda_{i,\text{relax}} \quad (23)$$

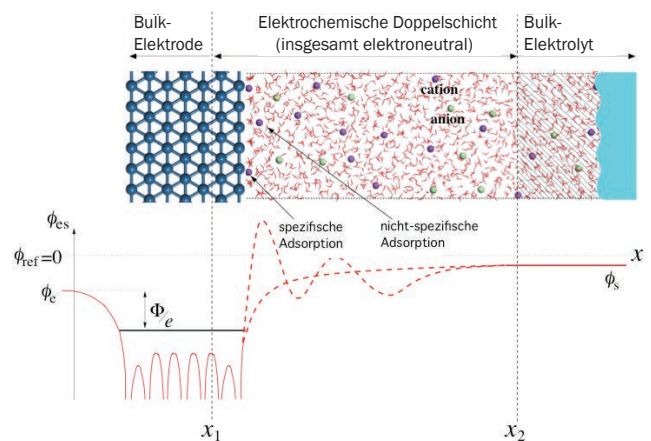
geschrieben werden kann, wird durch diese Effekte verringert. Durch quantitative Bestimmung dieser beiden Terme kann die Debye-Hückel-Onsager Gleichung

$$A = A_0 - \underbrace{(A + BA_0)}_{\text{konst.}} \sqrt{c} \quad (24)$$

für einen 1:1-wertigen Elektrolyt abgeleitet werden [12], wobei  $A$  und  $B$  Konstanten sind. Diese stimmt mit dem empirisch gewonnenen Kohlrausch'schen Quadratwurzel-Gesetz überein und erweist für verdünnte starke Elektrolyte (im wässrigen) ausgezeichnete Gültigkeit [vgl. Ref. 7, S. 436].

### MODELLE DER DOPPELSCHICHT

Wir haben nun eine Vorstellung davon, wie sich Ionen im Inneren eines Lösemittels verhalten, doch was passiert, wenn man sich dem metallischen Leiter nähert? Gleichwohl ob man aus der Richtung der metallischen Phase ( $x < x_1$  in Abb. 2) oder der Elektrolytlösung her ( $x > x_2$  in Abb. 2) kommt, stellt die Phasengrenze eine Asymmetrie dar, wodurch die physikalischen Größen eine (makroskopisch) sprunghafte Änderung erfahren. Mikroskopisch betrachtet sind die Verhältnisse in der Grenzschicht äußerst komplex und werden durch die Konzentration und Art des Elektrolyten, sowie durch das Elektrodenpotential  $\phi_e$ , das z.B. relativ zum Potential einer Ladung im Vakuum definiert werden kann, beeinflusst.



**Abbildung 2: Atomistisches Modell der Metall/Elektrolyt Grenzschicht. Der Verlauf des elektrostatischen Potentials  $\phi_{es}$  ist in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche schwer vorhersagbar (gestrichelt), im Gegensatz zum Potential im Metall  $\phi_e$  bzw. im Elektrolyt Reservoir  $\phi_s$  (durchgezogen). Das Bezugspotential  $\phi_{ref}$  kann beliebig gewählt werden. Um ein Elektron aus dem Leitungsband des Metalls ins unendlich entfernte Vakuum zu entfernen, wird die Austrittsarbeit  $\Phi$  benötigt [13].**

Auch ohne äußeres Potential findet ein Ladungstransfer zwischen Metall und Elektrolyt statt, solange das gesamte System sich nicht im elektrochemischen Gleichgewicht befindet. Durch spontan ablaufende Reduktions- bzw. Oxidationsprozesse erhält die Metalloberfläche eine Überschussladung. Fließt etwa ein Strom vom Metall in die Lösung, wird die Oberfläche durch den Mangel an Elektronen positiv geladen. Umgekehrt erhält eine dünne Schicht der Lösung eine negative Überschussladung. Somit kommt es zu einem Potentialgefälle innerhalb der

<sup>7</sup> Dies ist wieder eine einfache Näherung gegenüber der Tatsache, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Boltzmann-Verteilung aufgehoben wird, da die Ionen nun eine Vorzugsrichtung erhalten.

Grenzschicht. Durch Anlegen eines äußeren Potentials kann diese Überschussladung beeinflusst werden. Die Kationen und Anionen in der Lösung reagieren auf das elektrische Feld und die Grenzschicht wird reorganisiert. Die Gegenionen sammeln sich nahe der Oberfläche, um die Überschussladung auszugleichen. Ist die Anziehung stark genug, kann die Solvathülle abgestreift werden und es kommt zur spezifischen Adsorption an der Oberfläche. Die schwache Wechselwirkung mit der Oberfläche wird nicht-spezifische Adsorption genannt. Bei Erreichen des elektrochemischen Gleichgewichtes wird die Überschussladung der Oberfläche durch die angesammelten Ionen exakt ausgeglichen und der Potentialverlauf durch die Grenzschicht ergibt ein zeitlich konstantes Bild, die elektrische Doppelschicht.

Zur Beschreibung des Potentialverlaufes wurden verschiedene Modelle entwickelt. Das erste wurde von Helmholtz und Perrin aufgestellt und betrachtet die Ansammlung der Gegenionen als starre Schicht. Man erhält dadurch zwei entgegengesetzt geladene Flächen im Abstand  $a$  voneinander, was dem Aufbau eines Plattenkondensators entspricht. Daher rührt auch die Bezeichnung der elektrischen Doppelschicht. Für die spezifische Kapazität  $C_H$  erhält man

$$C_H = \frac{\epsilon}{a} \tag{25}$$

Da die spezifische Kapazität weder von der Konzentration des Elektrolyten noch vom Elektrodenpotential abhängt, ist dieses Modell nur sehr begrenzt anwendbar. Aber warum sollte sich die Gegenladung auch auf eine starre Schicht fixieren? Von diesem Gedanken beseelt entwickelten unabhängig Gouy (1910) und Chapman (1913) ein Modell, bei dem die Ionen nicht fixiert, sondern der thermischen Bewegung unterliegen. Die Frage, wie ein Ion mit einer geladenen Oberfläche wechselwirkt, ähnelt der Problemstellung der Debye-Hückel Theorie, jedoch mit dem Unterschied, dass aufgrund der Symmetrie kein radiales, sondern ein eindimensionales Problem vorliegt. Parallel zur Elektrode wird die Ladungsdichte  $\rho(x)$  einer dünnen Schicht der Elektrolytlösung betrachtet und die Poisson-Gleichung analog zu (8) aufgestellt und gelöst.<sup>8</sup>

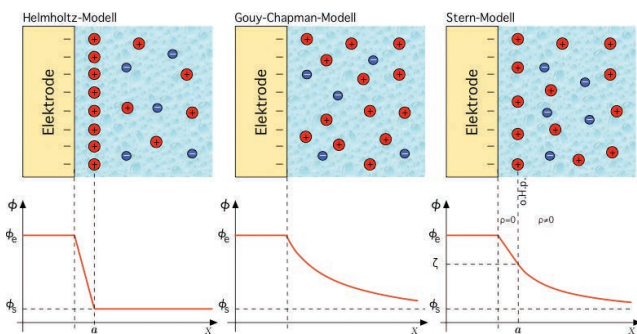


Abbildung 3: Schematische Darstellung der geläufigen Doppelschicht-Modelle mit dem zugehörigen resultierenden Potentialverlauf [13].

Mit der Randbedingung, dass an der Oberfläche das Potential der Elektrode angenommen wird:  $\phi(x=0) = \phi_e$ , erhält man einen exponentiellen Abfall des Potentials

$$\phi(x) = \phi_e e^{-\kappa x} + \phi_s, \tag{26}$$

falls  $ze\phi \ll k_B T$  gilt. So wie in der Debye-Hückel Theorie die Länge  $\kappa^{-1}$  dem Radius der Ionenwolke entspricht, kann hier die diffuse Doppelschicht durch eine Platte der Fläche  $A$  mit der diffusen Ladung  $q_d$  im Abstand  $\kappa^{-1}$  von der Elektrode ersetzt werden. Die entgegengesetzte Platte bildet die Metalloberfläche mit der Ladung  $-q_d$ . Sobald diese Ladung, welche vom Elektrodenpotential abhängt, bekannt ist, kann die spezifische Kapazität der Doppelschicht

$$C_{GC} = \frac{1}{A} \frac{\partial q_d}{\partial \phi_e} \tag{27}$$

bestimmt werden. Das Gouy-Chapman Modell berücksichtigt somit das Elektrodenpotential und die Konzentration des Elektrolyten und stimmt für niedrige Konzentrationen gut mit dem Experiment überein, versagt jedoch für konzentrierte Lösungen.

Bei Betrachtung der beiden gegensätzlichen Modelle kommt die Vermutung auf, dass die Wirklichkeit wohl beides zulassen könnte, sowohl adsorbierte als auch bewegliche Ionen. Die Kombination beider Modelle geht auf Stern (1924) zurück und wurde von Grahame (1954) verbessert. Darin werden die Ionen, wie bereits im Helmholtz-Modell, nicht als punktförmig betrachtet, sondern erhalten eine Ausdehnung, die es ihnen unmöglich macht, näher als bis zu einem Abstand  $a$  zur Oberfläche zu gelangen, während auch weiter entfernt diffundierende Ionen mit berücksichtigt werden. Dadurch erfolgen zwei Potentialabfälle in der Grenzschicht [13]

$$\begin{aligned} x < a: \quad \phi_x &= \phi_e - \frac{\phi_e - \zeta}{a} x \\ x \geq a: \quad \phi_x &= \zeta e^{-\kappa(x-a)} + \phi_s. \end{aligned} \tag{28}$$

Innerhalb der inneren Helmholtz Schicht (i.H.p) fällt das Potential bis zu einem Abstand  $x = a$  linear ab (dieser Wert wird  $\zeta$ -Potential genannt), in der äußeren Helmholtz Schicht (o.H.p) exponentiell bis es das Potential des Elektrolytreservoirs erreicht. Die Kapazität der Stern Doppelschicht  $C_S$  entspricht der Reihenschaltung zweier Kapazitäten

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}. \tag{29}$$

### ÜBER POTENTIALE UND ELEKTROMOTORISCHE KRÄFTE

Um sich eindeutig über Potentiale an Grenzflächen unterhalten zu können, sind einige Konventionen<sup>9</sup> notwendig, wie folgendes Gedankenexperiment verdeutlichen soll. Betrachtet man zwei Metalle  $M_1$  und  $M_2$ , die voneinander isoliert sind, dann lässt sich i.A. eine Potentialdifferenz zwischen ihnen feststellen, abhängig von der zufälligen Überschussladung an ihren Oberflächen. Werden beide Metalle in Kontakt miteinander gebracht, dann verschwindet die Potentialdifferenz, falls es sich um identische Metalle handelt. Bei verschiedenen Metallen bleibt jedoch eine

<sup>9</sup> Die im Folgenden definierten Potentiale sind historisch etabliert, entsprechen aber nicht unmittelbar physikalisch zugänglichen Größen. Ihnen liegt auch keine quantenmechanische Vorstellung der Materie zugrunde. Dennoch sind sie ein nützliches Hilfsmittel, um die elektrostatischen Verhältnisse in der elektrochemischen Grenzschicht zu beschreiben.

<sup>8</sup> Eine schöne Ableitung ist in Ref. 8, S.724ff. zu finden.

Potentialdifferenz bestehen, deren Betrag von der Art der Metalle abhängt. Das Potential im Inneren der Metalle wird Galvanipotentiale  $\phi$  genannt und die Potentialdifferenz zwischen dem Inneren der beiden Metalle wird demnach zu

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1. \quad (30)$$

Je nach Bezugspunkt ( $M_1$  oder  $M_2$ ) ändert sich das Vorzeichen. Bringt man nun eine positive Probeladung aus dem unendlich entfernten Vakuum an einen beliebigen Punkt  $P$  nahe der Oberfläche, muss die Arbeit

$$\psi = -\int_{\infty}^P F_x dx. \quad (31)$$

gegen die Coulombkraft (durch die Elektrode ausgeübt) aufgebracht werden. Unterschreitet der Abstand einen gewissen Wert (Größenordnung  $10^{-5}$  m) wird die in der Oberfläche induzierte Bildladung<sup>10</sup> deutlich bemerkbar und die Wechselwirkung mit ihr muss berücksichtigt werden. Wählt man  $P$  in einem Abstand, so dass gerade die Kräfte durch die Bildladung vernachlässigt werden können, wird  $\psi$  äußeres Potential oder auch Voltapotentiale genannt. Das Voltapotentiale, wie auch die Potentialdifferenz

$$\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1, \quad (32)$$

können experimentell gemessen werden, da sich beide Punkte im Vakuum befinden.

Wird die Probeladung über die Phasengrenze ins Metall überführt, muss neben dem Bildladungspotentiale ein zusätzliches Potential überwunden werden, das vom Oberflächenendipol verursacht wird. Dieses kommt zustande, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen unmittelbar außerhalb des Metalls nicht null ist und somit die Ladungsschwerpunkte der Elektronen und Atomkerne nicht mehr zusammenfallen. Das resultierende Potential, das bei diesem Phasentransfer überwunden werden muss, wird Oberflächenpotential  $\chi$  genannt. Nun ist auch klar, dass absolute Werte der Galvanipotentiale nicht gemessen werden können, da experimentell kein Kontakt zum Inneren des Metalls hergestellt werden kann, ohne die Oberfläche zu passieren. Dasselbe gilt auch für das Oberflächenpotential, da die Oberfläche nicht vom Festkörper getrennt werden kann. Geht man aber den vollständigen Weg aus dem unendlich entfernten Vakuum durch die Oberfläche ins Innere des Festkörpers, dann folgt für das Galvanipotentiale

$$\phi_1 = \psi_1 + \chi_1. \quad (33)$$

Der Schritt zur Elektrochemie ist nun ein leichter. Befindet sich das Metall  $M$  in Kontakt mit einer Elektrolytlösung  $S$ , dann erhält diese ebenfalls ein Galvani-, Volta- und Oberflächenpotential. Durch adsorbierte Lösemittelmoleküle an der Metalloberfläche entsteht hier eine zusätzliche Dipolschicht.

Um beide mit einer Probeladung zu passieren, muss die Potentialdifferenz

$$\Delta\chi = \chi_M - \chi_S \quad (34)$$

<sup>10</sup> Im Gegensatz zu unserer positiven Probeladung ist die induzierte Bildladung keine reale Punktladung, die sich im Metall bewegt, sondern eine mathematische Hilfe, um die durch die Probeladung hervorgerufene Veränderung der Ladungsdichte im Metall zu beschreiben.

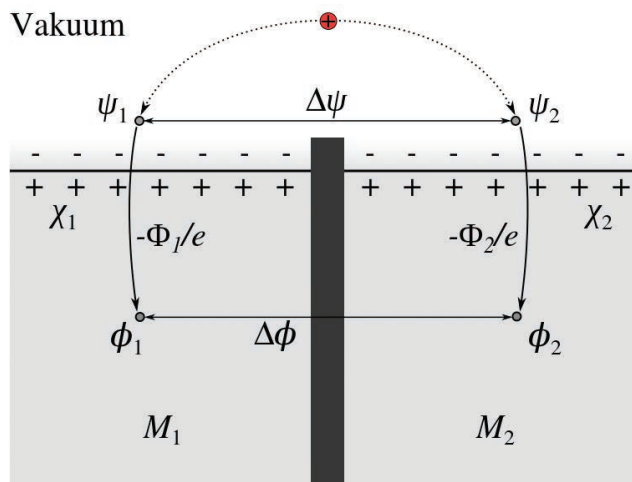


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Volta-, Galvani- und Oberflächenpotentials. Das Oberflächenpotential liegt gedanklich nahe der Oberfläche, kann jedoch nicht räumlich lokalisiert werden. Auf dem Weg zwischen Galvani- und Voltapotentiale wird die Austrittsarbeit  $\Phi$  verrichtet. Sie ist zudem die Summe des chemischen Potentials  $\mu/N_A$  und der Arbeit gegen das Oberflächenpotential  $z_e\chi$ .

überwunden werden. Zusammenfassend gilt für die gesamte Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \phi_M - \phi_S & (35) \\ &= (\psi_M + \chi_M) - (\psi_S + \chi_S) \\ &= (\psi_M - \psi_S) + (\chi_M - \chi_S) \\ &= \Delta\psi + \Delta\chi. \end{aligned}$$

Auch diese Potentialdifferenz in der Grenzschicht zwischen  $M$  und  $S$  ist experimentell nicht zugänglich, denn ein in Kontakt gebrachtes Messgerät würde eine neue Grenzschicht erzeugen. Bezieht man das Messgerät jedoch in das System von Grenzschichten mit ein, kann die Potentialdifferenz innerhalb der gesamten elektrochemischen Zelle gemessen werden.

Welchen Einfluss hat das elektrostatische Potential auf Ionen? Wird ein Ion etwa aus dem Vakuum ins Innere einer metallischen Phase gebracht, müssen neben den chemischen auch elektrostatische Kräfte überwunden werden, die abhängig von der Ladung eine zusätzliche Arbeit erfordern. Die gesamte Arbeit, die dazu notwendig ist und auf ein Mol Ionen der Komponente  $i$  bezogen wird, bezeichnet man als elektrochemisches Potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi. \quad (36)$$

Im Vergleich zum chemischen Potential  $\mu_i$  der Ionen ist dieses um einen Term elektrischer Arbeit erweitert. Auch das elektrochemische Potential einer einzelnen Spezies kann nicht gemessen werden, da die Kationen und Anionen einer Elektrolytlösung nicht voneinander getrennt betrachtet werden können, sondern stets miteinander wechselwirken.

Wie bereits Bruno Boddenberg bemerkte, kursieren verschiedene Auffassungen über den Zusammenhang zwischen Galvanipotentiale und der Elektromotorischen Kraft (EMK) [14]. Betrachtet man etwa ein System metallischer Leiter  $M_1 | M_2 | M_3 | M_1'$  in Kontakt (wobei  $M_1$  und  $M_1'$  die Endmetalle sind), müssen die

Beiträge aller Grenzschichten berücksichtigt werden

$$\phi_1 - \phi_1 = \Delta\phi_{1,3} + \Delta\phi_{3,2} + \Delta\phi_{2,1}. \quad (37)$$

Lediglich im Fall identischer Endmetalle ( $M_1 = M_1'$ ) verschwindet die Potentialdifferenz<sup>11</sup> zwischen ihnen und im Gleichgewicht kann für die elektromotorische Kraft

$$\text{EMK} = \phi_1 - \phi_1 = \Delta\phi_{1,3} + \Delta\phi_{3,2} + \Delta\phi_{2,1} = 0 \quad (38)$$

geschrieben werden. Nach dem Voltaschen Gesetz verschwindet die EMK zwischen identischen Metallen gleicher Temperatur und ohne äußeres elektrisches Feld. Ebenso gilt für eine galvanische Zelle  $M_1|S||M_2|M_2'$  im Fall identischer Endmetalle

$$\phi_1 - \phi_1 = \Delta\phi_{1,2} + \Delta\phi_{2,S} + \Delta\phi_{S,1} \quad (39)$$

$$\text{EMK} = \Delta\phi_{1,2} + \Delta\phi_{2,S} - \Delta\phi_{1,S}.$$

Die Änderung des Vorzeichen rührt daher, dass  $\Delta\phi_{S,1} = -\Delta\phi_{1,S}$  gilt. Für den Fall, dass die Potentialdifferenzen zwischen der Elektrolytlösung und den Metallen sich gegenseitig kompensieren, vereinfacht sich die EMK zu

$$\text{EMK} = \Delta\phi_{1,2}. \quad (40)$$

### ELEKTRODENKINETIK

Abschließend wollen wir noch Prozesse betrachten, die an der Elektrode auftreten, sobald diese in die Elektrolytlösung eintaucht und sich noch nicht im Gleichgewicht befindet. Falls die elektrochemischen Potentiale einer Komponente in der Elektrode oder im Elektrolyten nicht identisch sind, kommt es zum Elektronentransfer. Zum Beispiel können mit Hilfe einer Zinkelektrode Elektronen an Silberionen übertragen werden, wodurch nach Neutralisation Silberatome entstehen. Allgemein formuliert, geht ein Elektron an ein Akzeptorion  $A^+$  über, wodurch eine neue Substanz  $D$  gebildet wird



Es fließt somit ein Strom an Elektronen aus der Elektrode in die Lösung.<sup>12</sup> Die Potentiallandschaft nahe der Elektrode ist jedoch nicht homogen, wodurch verschiedene Barrieren überwunden werden müssen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Frequenz bei der das Ion die Barriere erfolgreich überwinden kann und der Konzentration<sup>13</sup> der Akzeptorionen abhängig und kann als

$$\vec{v}_c = \frac{k_B T}{h} c_{A^+} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \quad (42)$$

angegeben werden [8]. Der Pfeil gibt die Richtung der Reaktion an und der Index  $c$  bedeutet, dass es sich um den chemischen Anteil in der Freien Aktivierungsenthalpie handelt. Wird nun ein elektrisches Feld an der Elektrode angelegt, beeinflusst dies die Aktivierungsbarriere. Eine positiv geladene Elektrode erhöht die Barriere für positiv geladene Ionen. In einem einfa-

chen Modell wird der Elektronentransfer nicht explizit betrachtet, sondern nur die Bewegung des Ions zur Oberfläche. Die Arbeit, die zur Aktivierung aufgewendet werden muss, ergibt sich aus dem Produkt der Ladung des Ions und der überwundenen Potentialdifferenz. Da jedoch nicht alle Ionen die gesamte Potentialdifferenz überwinden müssen, sondern je nach Anfangsposition nur einen Bruchteil, wird ein Faktor  $\beta$  (auch Symmetriefaktor genannt) eingeführt, wodurch die Barriere um den Betrag  $\beta\Delta\phi F$  verringert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nun um diesen Anteil erweitert

$$\vec{v}_e = \frac{k_B T}{h} c_{A^+} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} e^{-\beta F \Delta\phi / RT}. \quad (43)$$

Diese Geschwindigkeit gibt die reagierende Stoffmenge pro Elektrodenfläche pro Sekunde an. Multipliziert man mit der Ladungsmenge  $F$  pro mol, erhält man die Stromdichte

$$\vec{i} = F \vec{v}_e. \quad (44)$$

Diese rein exponentielle Zunahme des Stromes ist aber noch sehr unphysikalisch. Da die atomistische Welt keine Einbahnstraßen kennt, muss auch die Rückreaktion



betrachtet werden. Für dasselbe Ion wird die Barriere um den entsprechenden Anteil  $(1-\beta)\Delta\phi F$  verändert und die Rate in Rückrichtung wird zu

$$\vec{v}_e = \frac{k_B T}{h} c_D e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} e^{(1-\beta)F \Delta\phi / RT} \quad (46)$$

mit der Stromdichte entsprechend

$$\vec{i} = F \vec{v}_e. \quad (47)$$

Falls keine externe Stromquelle angeschlossen ist, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Strömen in Hin- und Rückrichtung ein. Beim Betrieb einer galvanischen Zelle ist man jedoch fernab vom Gleichgewicht. Um den Strom bei nicht-Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten, wird eine Abweichung  $\eta$  vom Gleichgewichtspotential

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{eq}} + \eta \quad (48)$$

eingeführt. Für die resultierende Stromdichte erhält man eine fundamentale Gleichung der Elektrodenkinetik

$$i = \vec{i} - \vec{i} = i_0 \left[ e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT} \right], \quad (49)$$

die als Butler-Volmer Gleichung bekannt ist. Die Austauschstromdichte  $i_0$  ist definiert im Gleichgewichtsfall

$$i_0 = \vec{i} = \vec{i}, \quad (50)$$

das vom Gleichgewichtspotential  $\Delta\phi_{\text{eq}}$  erfüllt wird. Daher wird  $i_0$  Gleichgewichts-Austauschstromdichte genannt. Für höhere Stromdichten ist die Butler-Volmer Gleichung jedoch nur begrenzt gültig, da hier die Stromdichte häufig durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen begrenzt wird.

### ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die hier vorgestellten Konzepte sind besonders einfach, behalten in ihren Grenzen aber durchaus ihre Gültigkeit und stellen somit einen Ausgangspunkt zur Entwicklung weiter verfeinerter Theorien dar.

<sup>11</sup> Es herrscht die Konvention, die Potentialdifferenz zwischen der rechten und linken Elektrode zu messen. Anderenfalls ändert sich das Vorzeichen.

<sup>12</sup> Dieser Strom ist identisch mit dem der Ionen zur Oberfläche.

<sup>13</sup> Die Konzentration bezieht sich hier auf die Elektrodenoberfläche.



Die Debye-Hückel Theorie konnte erstmals hinreichend die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen beschreiben. Doch sie hat ihre Grenzen, da nur Coulomb-Wechselwirkungen betrachtet werden. Für stark konzentrierte Lösungen fallen aber auch kurzreichweitige Ion-Dipol, Dipol-Dipol und Dispersionskräfte deutlich ins Gewicht. Zudem ist die genaue Struktur von flüssigem Wasser noch immer Gegenstand aktueller Forschung und wird mit Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Röntgenemissionsspektroskopie (XES) untersucht [15]. Ebenso ist die Nahordnung des Lösemittels (Koordination von gelösten Ionen) i.A. nicht trivial [16, 17]. Die Verwendung nicht wässriger Lösungen ermöglicht neue Perspektiven, wozu die bisherigen Theorien jedoch angepasst werden müssen.

Bei der Beschreibung der Doppelschicht ist das Stern Modell weit verbreitet, da es das Verhalten der Doppelschicht recht genau beschreibt. Dennoch werden darin Effekte der Oberflächenpolarisation und die Wechselwirkung mit Lösemitteldipolen vernachlässigt, wodurch die Ausdehnung der Grenzschicht oft unterschätzt wird.

Die Butler-Volmer Gleichung lässt sich auf viele Fälle im Bereich der Elektrodenkinetik anwenden. Sie kann elektrochemische Grenzflächen ohne, bei schwachen und starken äußeren Feldern, sowie kleinen und großen Überspannungen beschreiben. Im Gleichgewicht geht sie in die Nernst Gleichung über, nahe dem Gleichgewicht ähnelt sie dem Ohmschen Gesetz. Jedoch gilt sie nur für einstufige Elektronentransfer-Reaktionen. Ebenso ist der Symmetriefaktor nicht theoretisch fundiert, wobei eine Ableitung auf Basis von Wechselwirkungspotentialen denkbar wäre.

Da heute leistungsstarke Computer und Rechenmethoden zur Verfügung stehen, mit denen etwa Systemenergien oder Energiebarrieren direkt zugänglich sind, änderte sich die Entwicklung fundamentaler Theorien bedeutend. Im Rahmen der *ab-initio* Thermodynamik werden Verknüpfungen zwischen atomistischen und makroskopischen Größen geschaffen, wobei auch vermehrt elektrochemische Aspekte berücksichtigt werden.

Während mit diesem Beitrag zunächst die Eigenschaften von separierten Elektroden und Elektrolyten sowie darauffolgend der elektrochemischen Doppelschicht bei Kontakt beider besprochen wurde, bildet dies die Grundlage zu genauen Betrachtungen aktueller Erkenntnisse zur Elektrolyse, die in einem Folgebeitrag genauer betrachtet werden sollen.

## LITERATUR

- [1] Mr. Alexander Volta F.R.S. & Right Hon. Sir Joseph Banks Bart. K.B. P.R.S., *Philosophical Magazine Series 1*, **7:28**, 289-311 (1800).
- [2] Messr. Nicholson, Messr Carlisle & Messr Cruickshank, *Philosophical Magazine Series 1*, **7:28**, 337-347 (1800).
- [3] W. Siemens, *Ann. Phys.*, **206**, 332–335 (1867).
- [4] Statistisches Bundesamt, Produzierendes Gewerbe Jahr 2013, Fachserie 4, Reihe 3.1, 25.04.2014
- [5] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich: *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [6] Bergmann, Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 2006.
- [7] J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy: *Modern Electrochemistry*, Vol. 1, Plenum Press, New York 1970.
- [8] J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy: *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1970.
- [9] V. S. Bagotzky: *Fundamentals of Electrochemistry*, Plenum Press, New York 1993.
- [10] W. Plieth: *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, Oxford 2008.
- [11] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Rato 2002.
- [12] J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackove: *Electrochemistry*, Methuen & Co., Ltd., London 1970.
- [13] A. Renken M. Beller (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- [14] B. Boddenberg, *Bunsenmagazin*, **1**, 2010, S. 23 ff.
- [15] T. Tokushima et al., *Chem. Phys. Lett.*, **460** (4-6) (2008).
- [16] D. R. Sandstrom et al., Structural Evidence for Solutions from EXAFS Measurements, in EXAFS-Spectroscopy, Techniques and Application, *Plenum Press*, New York 1981.
- [17] D. R. Sandstrom, F. W. Lytle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 215 (1979).

Jennifer Strunk\* und Anna Pugin

# ENTWICKLUNG VON PHOTOKATALYSATOREN FÜR DIE REDUKTION VON CO<sub>2</sub> BASIEREND AUF ISOLIERTEN TITANATSPEZIES

## EINLEITUNG

Viele aktuelle Problemstellungen in Bezug auf den Klimawandel und die Rohstoffversorgung könnten gelöst werden, wenn die chemische Industrie in der Lage wäre, das in zu großen Mengen ausgestoßene Abfallprodukt Kohlendioxid eigenständig wieder in nutzbare Produkte zu recyceln. Umwege über Biomasse oder ein unterirdisches Einlagern für eine nicht absehbare Zeitspanne würden so vermieden. Die größte Hürde bei der Verwirklichung von Prozessen zur Umsetzung von CO<sub>2</sub> ist dessen hohe thermodynamische Stabilität. Es gibt bereits industrielle Prozesse, in denen CO<sub>2</sub> als Edukt zum Einsatz kommt, zum Beispiel in der Synthese von Harnstoff, Salizylsäure oder zyklischen Carbonaten [1]. Zum einen stehen die Produktionsmengen dieser Stoffe aber in keinem Verhältnis zur Menge des ausgestoßenen Kohlendioxids, und zum anderen sollte möglichst vermieden werden, in den Prozessen zur Nutzung von CO<sub>2</sub> wieder fossile Brennstoffe zu verbrauchen, z.B. für die Bereitstellung von Wasserstoff oder anderer hochreaktiver Reaktionspartner. Ein in diesem Zusammenhang verfolgtes Ziel ist die sogenannte künstliche Photosynthese, also die Umsetzung von CO<sub>2</sub> und Wasser mithilfe von (Sonnen)Licht an einem geeigneten Photokatalysator. Dabei werden als Produkte diejenigen Kohlenwasserstoffe angestrebt, die auch in großen Mengen als Kraftstoff verwendet werden könnten (engl.: „Solar Fuels“), insbesondere Methanol und Methan. Trotz weltweiter umfangreicher Forschungsvorhaben auf diesem Gebiet ist die Wissenschaft jedoch von einer Umsetzung im industriellen Maßstab noch weit entfernt, da die Umsätze, die derzeit erreicht werden, viel zu gering sind. Biotechnologische oder (photo)elektrochemische Prozesse, die ebenfalls das Ziel intensiver Forschungs- und Entwicklungsvorhaben sind, stehen in diesem Zusammenhang in direkter Konkurrenz zu photokatalytischen Prozessen, aber auf keinem Gebiet wurde bislang ein signifikanter Durchbruch erzielt.

Dabei wissen wir bereits seit den 1990er Jahren, dass die rein photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub>, ganz ohne zusätzliches elektrisches Potential, prinzipiell möglich ist. In richtungswei-

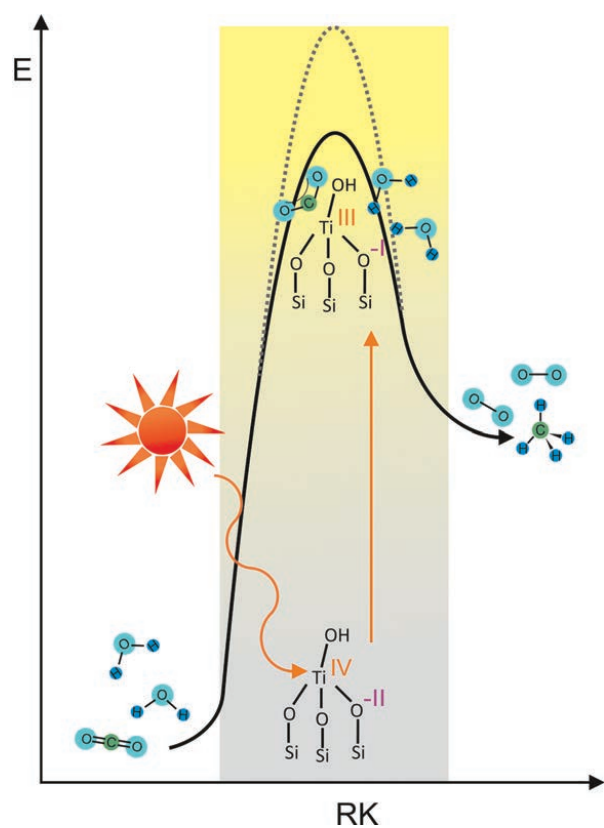


Abb. 1: Schematische Darstellung des Konzepts der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> an isolierten Titanatspezies; die gepunktete Linie stellt die Aktivierungsenergie in der Gasphasenreaktion dar, während die durchgezogene Linie die abgesenkte Aktivierungsbarriere in der katalysierten Reaktion veranschaulicht.

senden Studien von Masakazu Anpo et al. [2-5] wurde gezeigt, dass isolierte Titanatspezies mit tetraedrischer Struktur geträgert auf SiO<sub>2</sub> in der Lage sind, gasförmiges CO<sub>2</sub> und Wasser zu Methan und Methanol umzusetzen (schematische Darstellung in Abb. 1). Leider lagen die Umsätze, die zudem in mehreren Stunden Reaktionszeit erhalten wurden, noch unterhalb eines Mikromols. Aber der Grundstein war gelegt, auf den noch heute aufgebaut wird. Tatsächlich sind die isolierten Titanatspezies immer noch eines der am intensivsten studierten Photokatalysatorsysteme für die Reduktion von CO<sub>2</sub> in der Gasphase. Auch der überwiegende Teil der sonstigen Forschungen auf dem Gebiet der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion, sowohl in Bezug auf den Prozess in der Gas- als auch in der Flüssigphase, beschäftigt

\*korrespondierende Autorin

Dr. Jennifer Strunk  
Ruhr-Universität Bochum  
Lehrstuhl für Technische Chemie, NBCF 04/685  
Universitätsstr. 150, D-44801 Bochum  
Tel.: +49 234 32 23566  
E-Mail: jennifer@techem.rub.de



sich mit titanoxidbasierten Systemen [6, 7] Photokatalysatoren des Typs  $\text{InTaO}_4$  [8, 9],  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  [10] und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  [11] gehören zu den wenigen Ausnahmen, die ohne Titanoxid auskommen.

Folglich liegen inzwischen mehr als 20 Jahre Forschung auf dem Gebiet der isolierten Titanatspezies hinter uns. Haben wir deswegen nun große Fortschritte gemacht? Die einzige Antwort, die hier fairerweise gegeben werden kann, ist: Ja und Nein. Ja, weil wir anfangen, das isolierte Titanat besser zu verstehen. Nein, weil die Umsätze in der Reduktion von  $\text{CO}_2$  bisher nicht signifikant gesteigert werden konnten, weder mit dem isolierten Titanat, noch mit einem anderen Photokatalysatorsystem. In diesem Zusammenhang sei auf ein aktuelles Review von Kondratenko et al. [6] verwiesen, in der die Methanausbeuten in der Reduktion von  $\text{CO}_2$  als Funktion der Zeit dargestellt sind. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die Ausbeuten immer unterhalb von  $10 \mu\text{mol g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Methan ist oft das Haupt- und gelegentlich auch das einzige Produkt der Reaktion. Daneben werden vor allem Methanol und  $\text{CO}$  als Produkte berichtet. Die geringe Abweichung der Produktausbeuten verschiedenster Gruppen weltweit ist vor allem deswegen überraschend, weil die Reaktionsbedingungen in Bezug auf die Geometrie des Photoreaktors, die Lichtquelle und die eingesetzte Katalysatormenge zum Teil stark variieren. In Ref. [6] wurden sogar Ergebnisse der Flüssigphasen- und der Gasphasenreaktion miteinander verglichen. Es muss zudem festgehalten werden, dass die Reinheit der Prozessgase, der Aufbau des Photoreaktors und eine vorherige Reinigung der Photokatalysatoren entscheidend sind, um verlässliche Daten zu erhalten. Darauf wird später noch genauer eingegangen.

Das Fehlen signifikanter Aktivitätssteigerungen in den letzten zwanzig Jahren deutet an, dass das isolierte Titanatsystem als Photokatalysator entweder verworfen werden muss, oder dass wir endlich anfangen müssen, diesen Photokatalysator, seine Stärken und Schwächen, systematisch besser zu verstehen. Da vielversprechendere Systeme derzeit nicht bekannt sind, erscheint ein schlichtes Verwerfen des isolierten Titanatsystems nicht zielführend. Zudem sind Systeme, die nur aus Titanoxidspezies und  $\text{SiO}_2$  bestehen, für einen großtechnischen Maßstab erstrebenswert, da alle Komponenten preiswert und ausreichend verfügbar sind. Somit verfolgen Wissenschaftler weltweit das Ziel, das isolierte Titanat und verwandte Photokatalysatoren besser zu verstehen. Der vorliegende Artikel soll einen Überblick geben über den Stand des Wissens zur isolierten Titanatspezies im Hinblick auf eine Anwendung in der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  und Impulse geben für mögliche weitere Forschungsansätze. Es wird hier nicht eingegangen auf Epoxidierungsreaktionen, die klassisch heterogen-katalysiert an einem strukturell identischen System ablaufen. Der Leser sei hier auf umfassende Literatur von Sir John M. Thomas [12, 13] verwiesen.

## SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER ISOLIERTEN TITANATSPESIES

Während im kristallinen Titandioxid alle Titankationen oktaedrisch von den Sauerstoffanionen umgeben sind, so ist die isolierte Titanatspezies durch die erzwungene Anpassung an die Struktur der  $\text{SiO}_2$ -Tetraeder in  $\text{SiO}_2$  ebenfalls tetraedrisch auf-

gebaut (Abb. 1). Generell können solche isolierten Titanatspezies auf zwei Arten synthetisiert werden:

- Titanatvorstufe bei der Synthese hinzugegeben  $\rightarrow$  Einbau in die Struktur des  $\text{SiO}_2$
- Titanatvorstufe postsynthetisch auf der Oberfläche verankert  $\rightarrow$  Aufbringen auf  $\text{SiO}_2$

Der Unterschied der beiden über die verschiedenen Wege synthetisierten Titanatspezies besteht darin, dass die Spezies in der Wand des  $\text{SiO}_2$  vier Ti-O-Si-Bindungen ausbilden, wie die Titanattetraeder im Material TS-1, während die Spezies auf der Oberfläche nur drei Ti-O-Si-Bindungen besitzen und stattdessen eine Hydroxylgruppe tragen wie in Abb. 1 schematisch gezeigt. Eine sehr anschauliche Abbildung der beiden Strukturen ist in Ref. [13] zu finden. Trotz dieses geringen strukturellen Unterschieds sind beide Typen von Titanatspezies aktiv für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  [2, 5, 14, 15]. Beide Synthesewege haben Vor- und Nachteile: Bei einem Einbau in die Wand des  $\text{SiO}_2$  besteht die Gefahr, dass einige Titanatspezies nicht zugänglich sind. Beim geträgerten Titanat ist die Agglomeration der Titanatprecursor während der Abscheidung auf der bereits vorgefertigten  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche wahrscheinlicher, so dass möglicherweise nicht alle Titanatspezies isoliert sind. Als Beispiel für die Synthese isolierter Titanatspezies auf  $\text{SiO}_2$  soll hier die Verankerung hydrolysierbarer Titanoxidprecursor am Beispiel des Tetraisopropyltitanats ( $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ , TTIP) auf der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  beschrieben werden.

Die Verankerung von TTIP kann entweder mittels Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition, CVD) oder in unpolaren Lösungsmitteln, z.B. in Toluol, durchgeführt werden. Der Prozess in Lösung wird oft als „Grafting“ bezeichnet [16]. Die Verankerung, die zwangsläufig in Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden muss, geschieht über eine stöchiometrische Reaktion des metallorganischen Precursors mit den Hydroxylgruppen des  $\text{SiO}_2$ . Solch eine Verankerung ist im Prinzip auf allen Oxiden mit Oberflächenhydroxylgruppen möglich. Für die Kombination von TTIP und  $\text{SiO}_2$  wurde der Mechanismus der Verankerung im Detail von der Gruppe um Susannah Scott [17] aufgeklärt. Wenn TTIP aus der Gasphase mit  $\text{SiO}_2$  zur Reaktion gebracht wird, werden dimere Spezies auf der Oberfläche gebildet. Die Dimerbildung geschieht über eine erste Reaktion eines Äquivalents TTIP mit den Oberflächenhydroxylgruppen und eine daran anschließende Anbindung eines zweiten TTIP-Moleküls. Durch die erhöhte Lewis-Acidität des gebundenen Precursormoleküls ist die Anbindungsreaktion des zweiten Precursormoleküls sogar schneller als die eigentliche Reaktion mit der Oberfläche. Je nach anfänglicher Bedeckung des  $\text{SiO}_2$  mit Hydroxylgruppen wird so entweder ein Titanatom pro OH-Gruppe gebunden (also ein Dimer an zwei OH-Gruppen) oder zwei Titanatome pro OH-Gruppe bei geringerer Hydroxylgruppendichte. Nach der Gasphasenabscheidung bleiben diese Dimere bestehen [17]. Da aber bei einem Grafting aus der Lösung dennoch nach der Kalzinierung isolierte Spezies erhalten werden [16], liegt die Vermutung nahe, dass entweder die Dimerbildung durch das Lösungsmittel verhindert wird, oder dass das zweite Precursormolekül durch das Waschen mit reinem Lösungsmittel oder die Evakuierung zur Entfernung des Solvens abgelöst werden kann [17]. Zudem werden die Proben nach dem Grafting üblicherweise erst in Inertgas aufgeheizt,

um schwach gebundenen Precursor zu entfernen, bevor die eigentliche Kalzinierung in synthetischer Luft eingeleitet wird.

Die wichtigste Kenngröße bei Proben, die durch das Grafting hergestellt wurden, ist die Oberflächenbeladung des  $\text{SiO}_2$  mit Titanatspezies, die meist in der Einheit Titanatome pro Quadratnanometer ( $\text{Ti}/\text{nm}^2$ ) angegeben wird. Da die Koordination der Titanatspezies mit steigender Beladung und zunehmender Ti-O-Ti-Koordination variiert, werden Proben dieses Typs auch oft als  $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$  bezeichnet [16]. Üblicherweise wird beim Grafting die Konzentration des Titanatprecursors in der Lösung so eingestellt, dass die angestrebte Oberflächenbeladung erhalten wird. Bis zu einem Äquivalent von  $1 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  erfolgt die Reaktion dabei mit Vollumsatz, das heißt alle in Lösung befindlichen Titanatprecursor werden an die Oberfläche gebunden. In Studien von A. T. Bell [16] und der Gruppe der Autorin [18] wurde reproduzierbar gefunden, dass in einem einzigen Graftingschritt unabhängig von einer Erhöhung der Konzentration des Titanatprecursors in Lösung maximal 1 bis  $1,2 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  auf  $\text{SiO}_2$  abgeschieden werden können. Ab Beladungen oberhalb von ca.  $1 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  werden außerdem zunehmend agglomerierte Spezies erhalten [16, 18]. Üblicherweise wird als Monolagenbedeckung jedoch ein Wert von  $4 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  angenommen. In Studien von I. E. Wachs [19] wurden ab dieser Beladung mittels Ramanspektroskopie erste Anzeichen der Banden von Anatas gefunden, also ein deutliches Zeichen, dass ab dieser Beladung die Kristallisation einsetzt. Somit ist eine Beladung von  $4 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  unzweifelhaft als Kristallisationsgrenze anzusehen. Ob dies aber einhergeht mit einer einfachen, jedoch vollständigen Bedeckung der Oberfläche, ist nicht eindeutig. In der Studie von S. Scott (Ref. [17]) wurde die Monolagenbedeckung als eine vollständige Reaktion aller Hydroxylgruppen definiert, die in ihren Studien bei  $2,5 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  für das gebundene Dimer und bei  $1,3 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  für ein Monomer erreicht war. Dabei wurde der  $\text{SiO}_2$ -Träger vor der Verankerung der Titanatprecursor einer Temperaturbehandlung bei  $200^\circ\text{C}$  ausgesetzt, nach der die Hydroxylgruppendichte mit  $2,6 \text{ OH}/\text{nm}^2$  angegeben wurde [17, 20]. Eine Monolagenbedeckung von  $1,3 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  aus dem Gasphasenprozess deckt sich mit der Maximalbeladung von 1 bis  $1,2 \text{ Ti}/\text{nm}^2$ , die in einem Graftingschritt erhalten werden kann.

Die Charakterisierung der isolierten Titanatspezies ist generell eine Herausforderung, insbesondere der Nachweis, dass die Spezies tatsächlich isoliert vorliegen. Weder die isolierten Titanatspezies noch das oft als Träger verwendete mesoporöse  $\text{SiO}_2$  weisen eine Fernordnung auf, so dass Charakterisierungsmethoden wie die Röntgenbeugung und die Transmissionselektronenmikroskopie von vornherein ausscheiden. Der Massenanteil des Titans in den Proben ist ebenfalls oft gering. Wenn SBA-15 mit einer Oberfläche von  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  als Trägermaterial verwendet wird, so entspricht eine Beladung von  $1 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  einem Massenanteil von ca. 6%. Allgemein sind die zwei wichtigsten strukturellen Charakterisierungsmethoden für die isolierten Spezies die Ramanspektroskopie und die Röntgenabsorption im Nahkantenbereich (engl.: X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES), die im Folgenden näher beschrieben werden sollen. Natürlich können auch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) [18] oder die Adsorption von Sondenmolekülen gekoppelt mit Infrarotspektroskopie [19, 21] zur Charakterisierung der Titanatspezies

verwendet werden. Allerdings sind die Messergebnisse dieser Methoden weniger aufschlussreich, um die isolierte Natur der Titanatspezies aufzudecken. Deswegen wird auf XPS und IR-Spektroskopie im Folgenden nicht genauer eingegangen.

Im Ramanspektrum von  $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$  sind die Schwingungen der Ti-O-Si-Bindungen um  $920$  und  $1080 \text{ cm}^{-1}$  zu finden [16, 19]. Banden bei ca.  $460$ ,  $710$  und  $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  deuten stattdessen auf eine vermehrte Bildung von Ti-O-Ti-Bindungen, also auf verstärkte Agglomeration, hin [22]. Bei Beladungen oberhalb von  $4 \text{ Ti}/\text{nm}^2$  kann schließlich die Bildung von Anatas anhand der charakteristischen Banden bei  $144$ ,  $400$ ,  $520$  und  $643 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, aber die Bildung von Rutil oder Brookit wird üblicherweise nicht beobachtet [19]. Eine weitere Möglichkeit zur Identifikation von Agglomeration der Titanatspezies besteht in der Studie der Reduzierbarkeit von  $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ : Da die ideal isolierten Spezies ausschließlich Ti-O-Si-Bindungen in der Peripherie besitzen, sind diese Spezies bis  $673 \text{ K}$  nicht reduzierbar. Die Reduzierbarkeit ist in diesen Systemen eine Funktion der Beladung. Ti-O-Ti-Bindungen in Systemen mit höherer Beladung können nur dann reduziert werden, wenn die beiden Titankationen in dieser Bindung von einer weiteren Koordinationsphäre aus Ti-O-Ti-Bindungen umgeben sind. Dies ist vermutlich auf eine Stabilisierung der zusätzlichen negativen Ladungen an den zentralen, dann in den dreiwertigen Zustand  $\text{Ti}^{3+}$  übergegangenen Titankationen durch Verteilung auf die umgebende Koordinationsphäre zurückzuführen [16].

Röntgenabsorptionsmessungen im Nahkantenbereich (XANES) der K-Kante des Titans sind die beste Methode für den Nachweis der tetraedrischen Struktur. Die thermodynamisch stabilste Koordination eines vierwertigen Titankations in  $\text{TiO}_2$  ist eine oktaedrische Anordnung von sechs Sauerstoffanionen. Wenn das isolierte Titanat durch eine Anpassung an die Struktur des  $\text{SiO}_2$  die tetraedrische Koordination einnehmen muss, so ist eine Absorption vor der eigentlichen K-Kante (Vorkantenpeak) zu sehen. Eine quantitative Auswertung der Position und der Höhe dieses Vorkantenpeaks kann genutzt werden, um die Menge an vier-, fünf- und sechsfach-kooordinierten Titankationen zu identifizieren. [23, 24] Die Höhe des Vorkantenpeaks nimmt mit höheren Beladungen ab, was auf eine stärkere Agglomeration und den damit einhergehenden Verlust der tetraedrischen Struktur hindeutet [18].

## OPTOELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN DER ISOLIEREN TITANATSPEZIES

Für die isolierten und agglomerierten Titanatspezies unterscheidet sich die erforderliche Anregungsenergie durch den Größenquantisierungseffekt deutlich von der des kristallinen  $\text{TiO}_2$ . Während die kristallinen Modifikationen von Titandioxid eine Bandlücke von  $3,2 \text{ eV}$  (Anatas) bzw.  $3,0 \text{ eV}$  (Rutil) aufweisen, so nimmt die erforderliche Anregungsenergie für kleine Titanatagglomerate kontinuierlich zu, bis für den HOMO-LUMO-Übergang des vollständig isolierten Titanats schließlich eine Anregungsenergie von mehr als  $4 \text{ eV}$  erforderlich ist (Abb. 2). Dazu wird UV-Strahlung mit Wellenlängen von ca.  $280$  bis  $230 \text{ nm}$  benötigt [2, 25]. Dies ist auch bereits einer der größten Nachteile der isolierten Titanatspezies in der Photokatalyse. Bereits beim

kristallinen Titandioxid limitiert die Notwendigkeit, UV-Licht für eine Anregung zu verwenden, die Anwendungen im Bereich der Photokatalyse, und es werden eine Vielzahl von Ansätzen verfolgt, um eine Anregung mit Sonnenlicht zu ermöglichen [26]. So gesehen geht die Entwicklung von Photokatalysatoren basierend auf isolierten Titanatspezies in die falsche Richtung. Es ist aber zu bedenken, dass vermutlich gerade das hohe Reduktionspotential des photoangeregten Elektrons im LUMO und das hohe Oxidationspotential des Lochs im HOMO die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  ermöglichen (Abb. 3) [27]. Formal wird bei der Photoanregung der isolierten Titanatspezies ein Elektron von einem der benachbarten Sauerstoffatome in einem Ligand-Metal-Ladungstransfer (engl.: *ligand-to-metal charge transfer, LMCT*) auf das zentrale Titanatom übertragen, so dass sich im angeregten Zustand eine  $\text{Ti}^{3+}$ -Spezies ausbildet, die mittels Elektronenspinresonanz (ESR) nachgewiesen werden kann [2, 25].

te genutzt werden. Eine Absorptionskante größer als 4 eV deutet dabei auf völlig isolierte Spezies hin, während polymere Spezies um 3.4 eV absorbieren. Kristalline Domänen mit einer Anregungsenergie  $\leq 3.3$  eV unterscheiden sich in ihrer Absorption kaum noch vom reinen  $\text{TiO}_2$  [19].

### REAKTIONSTECHNISCHE ASPEKTE DER PHOTOKATALYTISCHEN REDUKTION VON $\text{CO}_2$

Wie bereits in den Arbeiten von Anpo [2-5] wird die photokatalytische Aktivität der isolierten Titanatspezies bis heute vorrangig im Gas/Feststoffsystem untersucht, in dem die Reaktanden in der Gasphase vorliegen und die Reaktion an der Oberfläche des festen Katalysators abläuft. Dies hat den Vorteil, dass  $\text{CO}_2$  und Wasser in beliebigen stöchiometrischen Verhältnissen gemischt werden können und keine Limitierung durch die

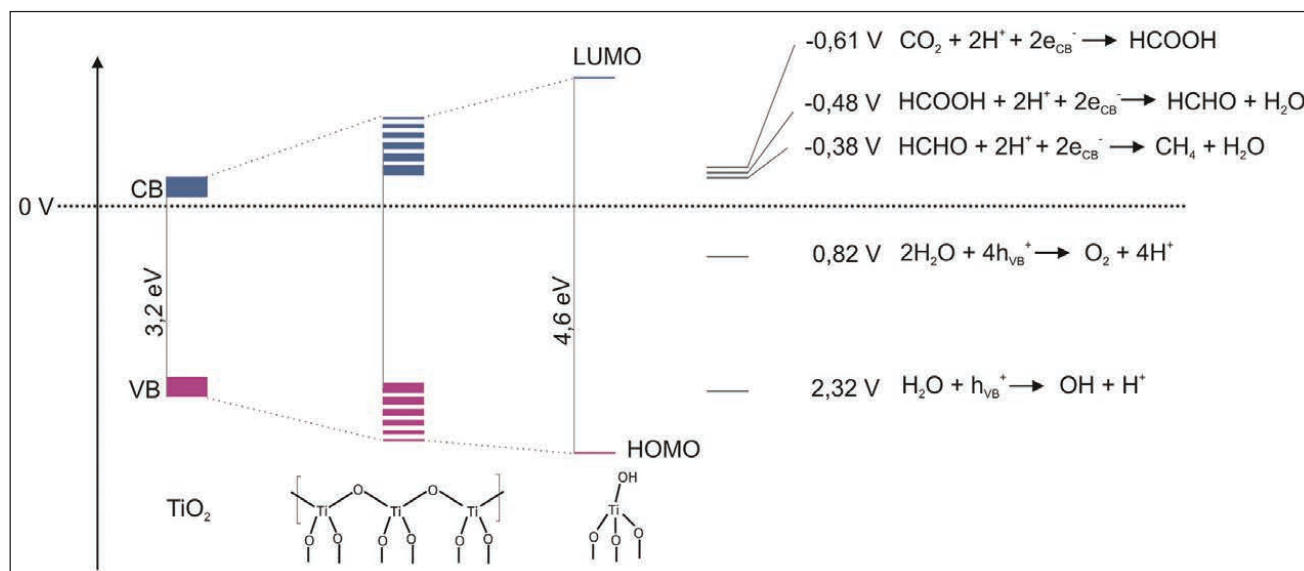
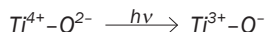


Abb. 2: Veranschaulichung der Vergrößerung der Bandlücke bei Verkleinerung der Domänengröße ausgehend von kristallinem  $\text{TiO}_2$  bis hin zum HOMO-LUMO-Übergang bei molekularen Spezies; die genaue Lage des HOMO und LUMO der isolierten Titanatspezies sind jedoch nicht im Detail bekannt. Werte für die Potentiale der relevanten Teilschritte der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  gelten im Bezug auf die Normalwasserstoffelektrode bei pH 7 (Ref. 27);  $h_{\text{VB}}^+$  = Loch im Valenzband bzw. in HOMO,  $e_{\text{CB}}^-$  = Elektron im Leitungsband bzw. im LUMO.



Die erzeugten Ladungsträger sind an der Titanatspezies lokalisiert, da sie sich nicht über den  $\text{SiO}_2$ -Träger bewegen können. Es könnte nun vermutet werden, dass die Lebenszeit der Ladungsträger durch den geringen Abstand voneinander stark verkürzt ist. Tatsächlich wurde aber für isolierte Titanatspezies eingebaut in die Struktur von Zeolithen eine deutlich höhere Ladungsträgerlebenszeit gefunden als im kristallinen  $\text{TiO}_2$  [5]. Die systematische Charakterisierung der Agglomeration der Titanatspezies mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde von Ross-Medgaarden et al. studiert [19]. Über die Messung von Ramanspektren der Proben unterschiedlichen Agglomerationsgrads konnten in eine Korrelationskurve zwischen der Anregungsenergie und der Titanatbeladung die Übergänge vom isolierten in den polymeren Zustand und schließlich in die Kristallinität identifiziert werden. Dieses Wissen kann dann umgekehrt für eine Bestimmung des Agglomerationszustands aus der Messung der Absorptionskante

schlechte Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser besteht. Ein Grund für Messungen in der Gasphase ist vielleicht auch, dass die Photokatalysatoren basierend auf isolierten Titanatspezies völlig ungeeignet sind für die Photoelektrochemie, da sie aufgrund des hohen Gehalts an  $\text{SiO}_2$  vollständig nichtleitend sind. Bei der Reaktionsführung in der Gasphase kann das benötigte Wasser experimentell über einen Sättiger zugeführt werden, wobei die Konzentration über dessen Temperatur eingestellt wird.

Wie oben bereits erwähnt liegen die Ausbeuten an Methan in der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion üblicherweise unterhalb von  $10 \mu\text{mol g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Um bei solch geringen Reaktionsgeschwindigkeiten überhaupt eine Produktmenge zu erhalten, die verlässlich quantifizierbar ist, werden sehr lange Verweilzeiten benötigt, die sich nur in einem Satzreaktor realisieren lassen. Die Gasanalyse erfolgt dann über die Injektion geringer Mengen des Reaktionsgases in einen Gaschromatographen. Dieser muss über eine sorgfältige Auswahl und Verschaltung



der Trennsäulen sowie ein geeignetes Temperaturprogramm für die Spurenanalyse von Kohlenwasserstoffen ausgelegt werden. Eine gleichzeitige Detektion von CO, H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> ist dann üblicherweise nicht mehr möglich [14, 15].

Bei den geringen Produktkonzentrationen ist es zudem sehr wichtig, die Bildung von Produkten aus Verunreinigungen auszuschließen. Insbesondere muss dabei beachtet werden, dass entweder noch kohlenstoffhaltige Spezies von den Photokatalysatoren desorbieren können, z.B. Lösungsmittel aus der Präparation oder Reste des organometallischen Reagenz aus dem Grafting, oder dass Dichtungsmaterialien im Photoreaktor, z.B. Schliff fett oder Gummiringe, Kohlenwasserstoffe ausgasen können. Die eleganteste Methode, den Nachweis der ausschließlichen Produktbildung aus CO<sub>2</sub> zu erbringen, würde darin bestehen, die Stoffbilanz zu schließen, also den als Koppelprodukt gebildeten Sauerstoff zu quantifizieren und über die Stöchiometrie der jeweiligen Reaktionen mit den gebildeten Mengen der Kohlenwasserstoffe in Bezug zu setzen. Da jedoch die Quantifizierung von Sauerstoff in dieser Größenordnung ausgesprochen schwierig ist, wird dieses Produkt meist nicht detektiert. Alternativ kann der Nachweis über <sup>13</sup>C-markiertes CO<sub>2</sub> erfolgen, wenn gezeigt werden kann, dass das schwerere Kohlenstoffisotop auch im Produkt zu finden ist. Auch dies gestaltet sich als schwierig, da die geringen Kohlenwasserstoffmengen üblicherweise gaschromatographisch getrennt und analysiert werden, so dass die Trennung auf ihrer Polarität basiert, und nicht auf ihrer Masse.

Guido Mul konnte jedoch noch einen dritten Weg aufzeigen, um die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus CO<sub>2</sub> und nicht aus Verunreinigungen zu belegen [14]. Dazu wird die Probe vor der Messung der eigentlichen CO<sub>2</sub>-Reduktion in einer Gasphase bestrahlt, die nur Wasserdampf und ein Inertgas enthält. Im Fall der frisch präparierten isolierten Titanatspezies wird auch unter diesen Bedingungen die photokatalytische Bildung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Methan und Ethan, beobachtet [15]. Aufgrund des Fehlens einer Kohlenstoffquelle in der Gasphase können die Kohlenwasserstoffe nur aus Verunreinigungen gebildet werden (Abb. 3). Diese Vorbehandlung wird so lange oder in so vielen Zyklen durchgeführt, bis keine Kohlenwasserstoffbildung mehr beobachtet wird. Erst danach wird die eigentliche Messung der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion begonnen. Es sind nun keine Verunreinigungen mehr vorhanden, aus denen Kohlenwasserstoffe gebildet werden können, und alle kohlenstoffhaltigen Produkte, die nun beobachtet werden, müssen zwangsläufig aus dem in der Gasphase zugefügten CO<sub>2</sub> gebildet worden sein [14].

Die oben genannte photokatalytische Reinigung der Proben kann nur funktionieren, wenn der Photoreaktor selbst keine Quelle von Verunreinigungen ist. Eine Möglichkeit dies auszuschließen besteht darin, den Photoreaktor mit metallgedichteten Ventilen zu versehen und so zu gestalten, dass er für Hochvakuumbedingungen geeignet ist (Abb. 4) [15]. Ein Ausgasen von Kohlenwasserstoffen aus Dichtungsmaterialien wird hier vermieden, und ein Evakuieren des Reaktors vor jeglicher Messung erlaubt bereits das Desorbieren eines Teils der Verunreinigungen. Kombiniert mit der photokatalytischen Reinigungsprozedur von Guido Mul [14] kann so sichergestellt werden, dass die Produktbildung wirklich aus CO<sub>2</sub> erfolgt [15].

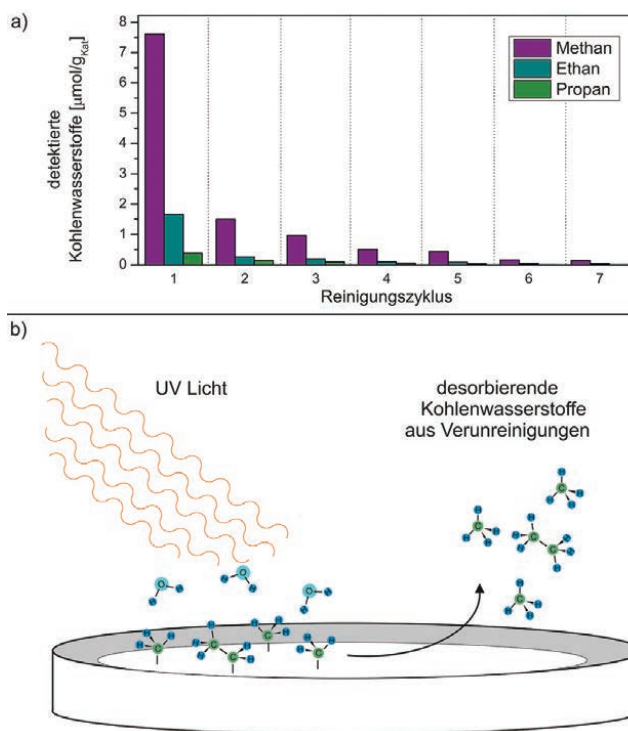


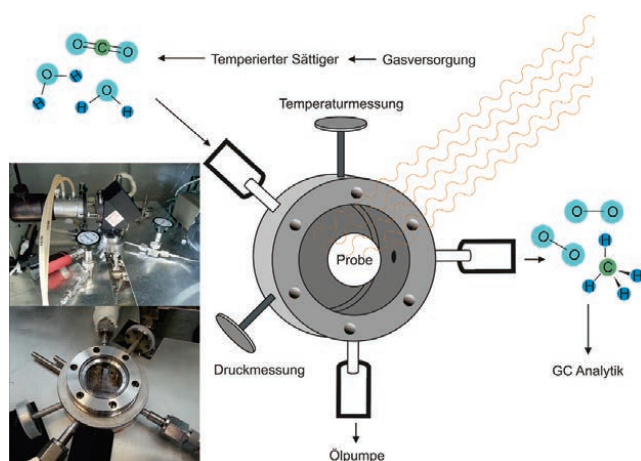
Abb. 3: a) Messwerte für Methan, Ethan und Propan aus Reinigungsprozedur eines mit photoabschiedenen Goldnanopartikeln modifizierten TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysators. Der Katalysator wurde unter einer Atmosphäre aus Inertgas und 0,6 % H<sub>2</sub>O mit UV-Licht bestrahlt, um die Hydrierung oder Photolyse und anschließende Desorption der kurzkettigen Kontaminationen zu erwirken. Jeder Reinigungszyklus dauerte 5 Stunden. Ein potenzieller Abfall der auf der Probe befindlichen Verunreinigungen ist zu beobachten, wobei das Verhältnis zwischen Methan und Ethan bei etwa 1:2 liegt und zwischen Methan und Propan bei etwa 1:5. b) Veranschaulichung der bei der Reinigung ablaufenden Prozesse.

### MECHANISTISCHE ASPEKTE DER PHOTOKATALYTISCHEN REDUKTION VON CO<sub>2</sub> AN ISOLIERTEN TITANATSPEZIES

In seinen ursprünglichen Studien beobachtete Anpo die Bildung von Methan und Methanol an den isolierten Titanatspezies. Auf die Koordination der Reaktanden an das isolierte Titanat wurde in diesen Studien über eine Abschwächung der Photolumineszenz geschlossen. Es wurde kein direkter Nachweis der Adsorption von CO<sub>2</sub> und Wasser, z.B. mittels Schwingungsspektroskopie erbracht [2]. Basierend auf Studien mittels Elektronenspinresonanz (ESR) erklärte er den Mechanismus durch einen vollständigen Zerfall des CO<sub>2</sub> als auch des Wassers und eine Bildung der Produkte aus C- und H-Radikalen über diverse radikalische CH<sub>x</sub>-Zwischenstufen [2].

In Studien mit UV-Ramanspektroskopie, in der ein Laser mit einer Wellenlänge von 244 nm für die Ramananregung verwendet wird, konnten Danon et al. [28] zwar die Adsorption von Wasser an isolierten Titanatspezies gefaßt auf MCM-41 und SBA-15 nachweisen, aber es wurden keine Hinweise gefunden auf eine Adsorption von CO<sub>2</sub>. Weder in Abwesenheit von Wasser, noch unter Wasserzugabe, wurde die Bildung von Carbonaten beobachtet [28]. In späteren temperaturprogrammierten Desorptionsstudien wurde ebenfalls keine stabile Adsorption von CO<sub>2</sub> nahe Raumtemperatur beobachtet [18]. Da aber dennoch an einem identischen TiO<sub>2</sub>/SBA-15-System eine photokatalytische Reakti-

on beobachtet werden kann [15], könnte dies darauf hindeuten, dass  $\text{CO}_2$  nur dann mit der isolierten Titanatspezies wechselwirken kann, wenn sie bereits im angeregten Zustand vorliegt. Dies wäre konsistent mit den Beobachtungen von Anpo zur Abschwächung der Photolumineszenz [2]. Die schwache Adsorption des Kohlendioxids am isolierten Titanat könnte zudem erklären, warum ein deutlicher stöchiometrischer Unterschuss von Wasser für die Methanausbeute günstig ist. Es wäre möglich, dass die Titanatspezies sonst mit Wasser abgesättigt werden und kein Adsorptionsplatz mehr für  $\text{CO}_2$  zur Verfügung steht. Es wurde in diesem Zusammenhang beobachtet, dass eine Bildung von Methan auf  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  auch dann erfolgte, wenn in der Gasphase gar kein Wasser zugesetzt wurde. Das bedeutet, dass das in den Poren des SBA-15-Trägers adsorbierte Wasser ausreichend ist, um photokatalytisch Methan zu bilden [15].



**Abb. 4: Satzweise betriebener Gasphasenphotoreaktor für die Reduktion von  $\text{CO}_2$ .** Der Photokatalysator wird auf ein Glasschälchen dispergiert, das auf ein Metallnetz am Boden des Reaktors gestellt wird. Die Wasserzugabe erfolgt über einen temperierten Sättiger, und ein Vakuumfenster ermöglicht die Bestrahlung. Der Reaktor kann durch das Metallnetz am Reaktorboden evakuiert werden. Er ist zudem mit Temperatur- und Drucksensoren versehen. Alle Ventile sind metallgedichtet. Die Fotos in der linken unteren Ecke zeigen den Reaktor, der an der Ruhr-Universität Bochum betrieben wird.

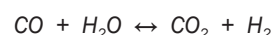
Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Anpo wurde in späteren Studien die Bildung von Methanol an isolierten Titanatspezies üblicherweise nicht beobachtet. In einer infrarotspektroskopischen Studie von Heinz Frei et al. [21] wurde an  $\text{Ti-MCM-41}$  unter Bestrahlung mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm das aus einer Zwei-Elektronen-Reaktion hervorgehende  $\text{CO}$  als einziges Produkt gefunden. Wasser wirkte dabei als stöchiometrischer Elektronendonator. In dieser Studie wurde auch der Sauerstoff quantitativ als Koppelprodukt nachgewiesen. In Studien an Titanatspezies auf und in der Wand von SBA-15 wurde dahingegen überwiegend Methan zusammen mit geringen Mengen Ethan, Ethen und höheren Kohlenwasserstoffen gebildet [14, 15]. Guido Mul [14] vermutete auf der Basis seiner systematischen Studien, dass neben Kohlenmonoxid auch Formaldehyd ein Intermediat der Reaktion ist. Eine Zugabe von Wasserstoff hatte jedoch keinen positiven Effekt auf die Produktausbeute. Formaldehydspezies konnten mittels Infrarotspektroskopie in einer späteren Studie als stabile Intermediate auf der Oberfläche der titanatbasierten Photokatalysatoren nachgewiesen werden [15]. In diesen Studien wurde zudem gezeigt, dass sich im Verlauf der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduk-

tion ein großer Vorrat teilhydrierter  $\text{CH}_2\text{O}_y$ -Intermediate auf der Oberfläche bildet. Dieser kann in einem zweiten konsekutiven Experiment an der Produktbildung teilnehmen. Dies zeigt sich dadurch, dass die Produktbildung in diesem zweiten Reaktionslauf wesentlich früher beginnt. Das Formaldehyd, sowie polymerisiertes Paraformaldehyd, sind Bestandteile dieses Kohlenstoffvorrats (engl.: carbon pool) [15].

Ein wichtiger Aspekt, der erst seit Kurzem systematisch untersucht wird, ist der Einfluss der Rückreaktion, also eine photokatalytische Zersetzung der gebildeten Produkte zurück zu  $\text{CO}_2$ . Es gibt dabei zwei Möglichkeiten: Zum einen können die gebildeten Kohlenwasserstoffe, z.B. das Methan, durch den als Koppelprodukt gebildeten Sauerstoff wieder oxidiert werden. Diese Reaktion ist die tatsächliche Rückreaktion der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion. Alternativ kann mit dem Überschuss an Wasser in der Gasphase eine Photoreformierreaktion der gebildeten Kohlenwasserstoffe ablaufen. Hamdy et al. geben die Reaktionsgleichung wie folgt an [29]:



Dadurch würden dann Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  gebildet, die sich mit dem Wasser und Wasserstoff in der Gasphase gegebenenfalls auch über das  $\text{CO}$ -Konvertiergleichgewicht wieder ineinander umwandeln können:



Diese Rückreaktionen, insbesondere die Photoreformierreaktion wurde von Guido Mul studiert [29]. Zwar setzt das isolierte Titanat Kohlenwasserstoffe in der Gasphase nur langsam um, aber auf modifizierten Systemen mit zusätzlich eingebrachtem  $\text{ZnO}$  oder  $\text{CrO}_x$  waren die Auswirkungen der Rückreaktion signifikant. Besonders die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Ethen und Propen wurden recht schnell abgebaut: Die zudosierten 25 ppm der Verbindungen wurden in unter zwei Stunden komplett abgebaut. Angesichts dieser Ergebnisse ist es nicht überraschend, dass die Modifikation der isolierten Titanatspezies mit Zn und Cr nicht zu einer Erhöhung der Produktausbeute führten. Das Einbringen isolierter  $\text{ZnO}$ -Spezies ermöglicht jedoch die Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf der Oberfläche des Photokatalysators [18].

## WEITERE ENTWICKLUNGEN

Eine Forschungsrichtung geht den Weg, andere Übergangsmetallkationen zusätzlich zu dem isolierten Titanat auf die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche aufzubringen, um Bindungen des Typs  $\text{Ti-O-M}$  zu erzeugen, die eine verbesserte Aktivität im Vergleich zu den  $\text{Ti-O-Si}$ -Bindungen aufweisen. So beschreibt Heinz Frei [30] Systeme mit  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Co}^{II}$  und  $\text{Ce}^{III}$ , in dem genau eine  $\text{Ti-O-Cu}$ -Spezies, bzw. das Analogon mit Co und Ce, ausgebildet wird. Die Photoanregung dieser Chromophorspezies führt zu einem Metall-zu-Metall-Ladungstransfer (engl.: metal-to-metal-charge-transfer, MMCT), im Verlauf dessen das Titankation vom vierwertigen in den dreiwertigen Zustand übergeht. Aufgrund der Position ihres Oxidationspotentials sind die Chromophore mit Co und Ce interessante Kandidaten für die Wasseroxidation [30]. Systeme

matische Studien zur  $\text{CO}_2$ -Reduktion wurden jedoch noch nicht berichtet. Allerdings untersuchte die Gruppe von Heinz Frei titanfreie Zr-O-Cu und Zr(IV)-O-Co(II)-Systeme. Das Zr(IV)-O-Cu(I)-System konnte  $\text{CO}_2$  spalten, so dass CO gebildet wurde [31]. Am Zr-O-Co-System wurde die Bildung von CO und Formiat beobachtet, allerdings war dazu die Anwesenheit eines Amins als Opferreagenz notwendig [32].

Ein zusätzliches Grafting von Zinkacetylacetonat auf Titanat/ $\text{SiO}_2$  ermöglicht das Einbringen isolierter Zinkoxidspezies. Diese ZnO-Spezies verändern nicht die Absorption von Licht, aber sie sind basische Zentren, und ermöglichen so die Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf der Katalysatoroberfläche. Das System kann entscheidend beeinflusst werden, je nachdem, in welcher Reihenfolge Zn und Ti auf der Oberfläche abgeschieden werden. Wenn bereits vor dem Grafting der Titanatspezies Zink auf der Oberfläche vorliegt, dann bindet der Titanatprecursor bevorzugt an den Zinkoxidspezies. Dadurch werden vorrangig Ti-O-Zn-Bindungen ausgebildet, und nicht Ti-O-Si. Der Zinkoxidprecursor bindet hingegen bevorzugt an Si-OH, wodurch ein Grafting von Zn nach einem Aufbringen der Titanatspezies keinen Einfluss auf die Anzahl der Ti-O-Si-Bindungen hat [18]. Das Vorliegen von Ti-O-Zn oder Ti-O-Si-Bindungen hat dabei keinen Einfluss auf die Adsorption von  $\text{CO}_2$ , modifiziert aber die photokatalytischen Eigenschaften: In einer Testreaktion für die Reaktivität der durch Photoanregung erzeugten Löcher war eine Probe, in der vorrangig Ti-O-Zn-Bindungen vorhanden waren, wesentlich weniger aktiv als eine Probe mit Ti-O-Si-Bindungen. Es muss allerdings angemerkt werden, dass in diesen Studien Goldnanopartikel als Kokatalysator photoabgeschieden wurden, wie weiter unten beschrieben wird. In der  $\text{CO}_2$ -Reduktion kann ein Einbringen von Zinkoxid die Methanausbeute in der photokatalytischen Reaktion erhöhen. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn die Zinkoxidspezies in Form größerer Agglomerate vorliegen (Abb. 5). Solche größeren ZnO-Agglomerate können über das Grafting eines Zinkkubanprecursors eingebracht werden [33]. Isolierte ZnO-Spezies senken die Produktbildung in der  $\text{CO}_2$ -Reduktion [34] (Abb. 5), möglicherweise

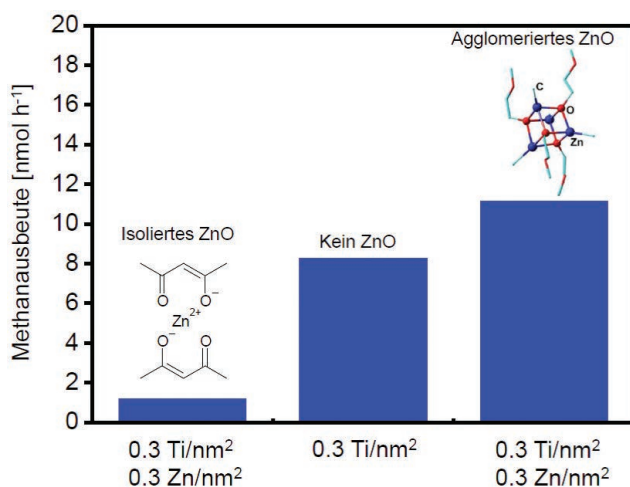


Abb. 5: Methanausbeute an unterschiedlichen ZnO/TiO<sub>2</sub>/SBA-15-Proben; Reaktionsbedingungen: 0.6% H<sub>2</sub>O/1,5% CO<sub>2</sub>/He, 50 mg Photokatalysator, 6 h Bestrahlung mit 200 W Hg/Xe-Lampe; alle Proben enthalten 0.3 Ti/nm<sup>2</sup>. Für das Grafting isolierter ZnO-Spezies (0.3 Zn/nm<sup>2</sup>) wurde Zinkacetylacetonat verwendet (links); das Grafting agglomerierter ZnO-Spezies (ebenfalls 0.3 Zn/nm<sup>2</sup>) war über Verwendung eines Zinkkubanprecursors möglich [33] (rechts); nur die agglomerierten ZnO-Spezies erhöhen die Methanausbeute [34].

aufgrund eines Einflusses der Rückreaktion [29]. Der genauere Zusammenhang zwischen der Struktur des Zinkoxids und der Aktivität der Titanatspezies wird derzeit untersucht [34].

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung des TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Systems besteht in der Abscheidung von Edelmetallpartikeln. Dies kann über Photoabscheidung geschehen. Dabei wird der Photokatalysator in einer Lösung bestrahlt, in der ein geeigneter Precursor vorliegt, zum Beispiel HAuCl<sub>4</sub> für die Abscheidung von Gold [15]. Unter Bestrahlung werden die aus der Photoanregung hervorgehenden Elektronen auf die an der Oberfläche adsorbierten Edelmetallkationen übertragen. Es werden so Edelmetallnanopartikel auf der Photokatalysatoroberfläche abgeschieden [35]. Wenn Goldnanopartikel auf dem isolierten Titanatsystem photoabgeschieden werden, wird in der gleichen Zeitspanne eine doppelt so große Menge Methan gebildet. Zudem wird die Bedeckung der Oberfläche mit stabilen Kohlenstoffspezies zurückgedrängt [15]. Es wurde jedoch mittels hochauflösender transmissionselektronenmikroskopischer Studien gefunden, dass die ursprünglich isolierten Titanatspezies nicht mehr isoliert blieben, sondern eine titanreiche Schale um die Goldnanopartikel bilden. Diese Schale scheint für den Elektronentransfer notwendig zu sein [36], aber ihre genaue Bedeutung für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  wurde noch nicht aufgeklärt.

## SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass wir das Titanat als Photokatalysator inzwischen gut kennen. Gezielte Syntheseprotokolle sind etabliert worden, um nicht nur die Titanatspezies allein auf SiO<sub>2</sub> herzustellen, sondern auch zusammen mit Fremdkationen. Die Struktur und die optoelektronischen Eigenschaften sind für das isolierte Titanat und auch für Agglomerate der Titanatspezies umfassend charakterisiert worden. In der Photokatalyse wurden unterschiedliche Reaktionsführungen getestet. Die Notwendigkeit der vorherigen Entfernung von Verunreinigungen wurde erkannt und umgesetzt. Die bisher gesammelten Ergebnisse in der photokatalytischen Reaktion deuten an, dass die schwache Adsorption des Kohlendioxids einer der Faktoren sein könnte, der die photokatalytische Aktivität limitiert. Zudem könnte die recht schnelle Rückreaktion insbesondere an den mit Fremdkationen modifizierten Systemen die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen limitieren. Außerdem wissen wir jetzt, dass sich im Verlauf der photokatalytischen  $\text{CO}_2$ -Reduktion stabile kohlenstoffhaltige Spezies wie zum Beispiel Paraformaldehyd auf der Oberfläche bilden, und dass CO sowie Formaldehyd sehr wahrscheinlich Intermediate der Reaktion sind.

Basierend auf diesem Wissen können nun gezielt Lösungen für diese Probleme gefunden werden. Es muss dabei eingewandt werden, dass die Grenzen beim einfachen isolierten Titanat vermutlich bereits erreicht sind, denn es ist in seinen strukturellen, optoelektronischen und Adsorptionseigenschaften nun einmal festgelegt. Das isolierte Titanat ist aber eine Ausgangsbasis auf der aufgebaut werden kann, insbesondere, wenn andere Elemente hinzugenommen werden, zum Beispiel um die Adsorption von  $\text{CO}_2$  zu verbessern. Ebenso können gezielt Modifikationen des Systems angestrebt werden, die die Rückreaktion zurückdrängen. Ein weiterer Ansatz besteht in der Destabilisierung der



stabilen Intermediate, also in einer Beschleunigung ihrer Weiterreaktion. Anstelle der Modifikation des isolierten Titanatsystems ist es darüber hinaus eine Option, strukturell verwandte, aber titanfreie Systeme zu verwenden, wie zum Beispiel Zr-O-Cu oder Zr-O-Co. Mit den Methoden und Reaktoren, die bis jetzt entwickelt wurden, erscheint es nur eine Frage der Zeit zu sein, bis ein deutlich aktiveres System gefunden wird.

## REFERENZEN

- [1] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 8510.
- [2] M. Anpo, K. Chiba, *J. Mol. Catal.* **74** (1992) 207.
- [3] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, *J. Electroanal. Chem.* **396** (1995) 21.
- [4] S. G. Zhang, Y. Fujii, H. Yamashita, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo, *Chem. Lett.* (1997) 659.
- [5] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, *Catal. Today* **44** (1998) 327.
- [6] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environm. Sci.* **6** (2013) 3112.
- [7] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 7372.
- [8] P.-W. Pan, Y.-W. Chen, *Catal. Commun.* **8** (2007) 1546.
- [9] Z.-Y. Wang, H.-C. Chou, J. C. S. Wu, D. P. Tsai, G. Mul, *Appl. Catal. A* **380** (2010) 172.
- [10] Q. Liu, Y. Zhou, J. Kou, X. Chen, Z. Tian, J. Gao, S. Yan, Z. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 14385.
- [11] S. C. Yan, S.X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. Y. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou, Z. G. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 6400.
- [12] J. M. Thomas, *Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysts* (Imperial College Press, London, 2012) und die enthaltenen Referenzen.
- [13] J. M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 6456 und die enthaltenen Referenzen.
- [14] C.-C. Yang, J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, G. Mul, *J. Catal.* **284** (2011) 1.
- [15] B. Mei, A. Pougín, J. Strunk, *J. Catal.* **306** (2013) 184.
- [16] J. Strunk, W. C. Vining, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 16937.
- [17] A. O. Bouh, G. L. Rice, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 7201.
- [18] B. Mei, A. Becerikli, A. Pougín, D. Heeskens, I. Sinev, W. Grünert, M. Muhler, and J. Strunk, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 14318.
- [19] E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs, W. V. Knowles, A. Burrows, C. J. Kiely, M. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 680.
- [20] G. L. Rice, S.L. Scott, *Langmuir* **13** (1997) 1545.
- [21] W. Lin, H. Han, H. Frei, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 18269.
- [22] M. A. Vuurman, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5008.
- [23] F. Farges, G.E. Brown Jr., J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 1809.
- [24] W. C. Vining, A. Goodrow, J. Strunk, A. T. Bell, *J. Catal.* **270** (2010) 163.
- [25] M. Anpo and P. V. Kamat, *Environmentally benign photocatalysts. Applications of titanium oxide-based materials* (Springer, New York, 2010)
- [26] O. Carp, C.L. Huismann, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **32** (2004) 33.
- [27] N. M. Dimitrijevic, B. K. Vijayan, O. G. Poluektov, T. Rajh, K. A. Gray, H. He, P. Zapol, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 3964.
- [28] A. Danon, P. C. Stair, E. Weisz, *Catal. Lett.* **141** (2011) 1057.
- [29] M. S. Hamdy, R. Amrollahi, I. Sinev, B. Mei, G. Mul, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 594.
- [30] H. Frei, *Chimia* **63** (2009) 721.
- [31] W. Lin, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1610.
- [32] M. L. Macnaughtan, H. S. Soo, H. Frei, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 7874.
- [33] M. van den Berg, S. Polarz, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, M. Bandyopadhyay, L. Khodeir, H. Gies, M. Muhler, W. Grünert, *J. Catal.* **241** (2006) 446.
- [34] A. Pougín, M. Dilla, B. Mei, J. Strunk, wird zur Publikation eingereicht (2014).
- [35] G. W. Busser, B. Mei, M. Muhler, *ChemSusChem* **5** (2012) 2200.
- [36] B. Mei, C. Wiktor, S. Turner, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, M. Muhler, J. Strunk, *ACS Catal.* **3** (2013) 3041

Michael Senske, Steffen Büning and Simon Ebbinghaus

# UNDERSTANDING THE ‘NATIVE’ SOLVENT – FROM THE TEST TUBE INTO THE CELL

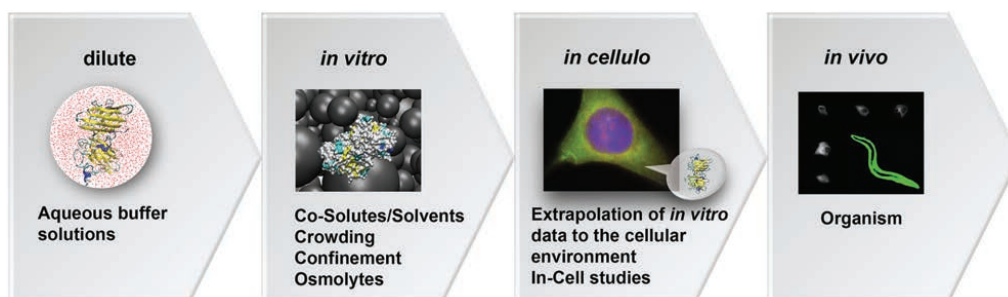
## 1. INTRODUCTION

Most biomolecules function inside the cell. However, biochemical assays and analytical tools are mainly applied *in vitro*, in aqueous buffer solutions. The effect of the cellular environment is rarely taken into account when such experiments are used to interpret the intracellular function. One major difference between the cell and the test tube is that the cell is crowded by up to 400 mg of macromolecules per ml of cytosol [1, 2]. In terms of volume, 1/3 of the available space in the cell is occupied by macromolecules, illustrating that the cellular conditions are quite different compared to a dilute aqueous solution. The high crowding density increases the viscosity of the cellular milieu and slows down diffusion controlled reactions. Entropic and enthalpic effects modulate the free energy landscape of a biomolecule. Further, the macromolecules affect the dynamics of the interstitial water molecules via long-range effects [3]. Thus, intracellular water properties are likely to be quite different compared to a dilute aqueous solution. Another striking difference of the intracellular environment compared to the test tube is the subdivision of the cell into distinct compartments which results in a heterogeneity of the intracellular milieu. Cellular compartments vary substantially in their chemical make-up [4, 5] and pH gradients exist even within the cytoplasm itself [6]. Despite this heterogeneity, biomolecules are required to retain their functionality in various working conditions throughout the cell. However, one could also speculate that the different physicochemical properties of the cellular milieu are utilized as an active control mechanism. One observation that supports this hypothesis is that the activity of specific enzymes varies with subcellular lo-

calization [7, 8]. A third aspect is that, in the cell, biomolecules are affected by a myriad of specific and unspecific interactions. For example, molecular chaperones interact with proteins to prevent misfolding and aggregation [9].

Thus, it is highly desirable to study biomolecules directly in the cellular environment. However, in-cell experiments are demanding. A high specificity is needed to selectively probe the molecule of interest in the diverse cellular pool of molecules. Therefore, most standard biophysical methods like circular dichroism spectroscopy or calorimetry are not applicable. Further, it is desirable to preserve the cellular integrity. This substantially restricts the possibilities to physically or chemically modify the sample conditions when studying the thermodynamics or kinetics of a biochemical reaction.

In recent years, several in-cell techniques have been evolved to overcome these challenges [10, 11]. For example, small temperature modulations were used to study in-cell DNA-hybridization [12]. The hybridization kinetics were significantly slower in the cell. In-cell nuclear magnetic resonance spectroscopy showed that the protein ubiquitin is destabilized in the cell [13]. On the other hand, the B1 domain of protein G (GB1) was stabilized by the cytoplasm of *E.Coli* compared to the aqueous solution [14].



**Fig. 1:** Sequential workflow to interpret *in cellulo* and *in vivo* studies by comparative *in vitro* studies in cell-like environments. Different macromolecular crowders and other cosolutes are commonly used to mimic the cellular environment and therefore to extrapolate *in vitro* experimental results in dilute aqueous solution into the cell.

Michael Senske (M. Sc.), Steffen Büning (M. Sc.) and Jun.-Prof. Dr. Simon Ebbinghaus  
Michael Senske and Steffen Büning contributed equally to this publication.  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
Fakultät für Chemie und Biochemie  
Ruhr-Universität Bochum  
<http://www.rub.de/pc2/ebbinghaus>  
E-Mail: [simon.ebbinghaus@rub.de](mailto:simon.ebbinghaus@rub.de)

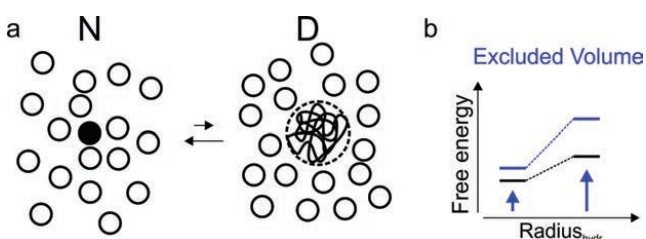
In this article, we discuss how the cellular environment modulates the protein folding equilibrium. First, we consider the physicochemical mechanisms of how macromolecular crowders affect the unfolding of ubiquitin. We then highlight a novel technique, called Fast Relaxation Imaging (FReI), to measure the stability and folding kinetics of phosphoglycerate kinase (PGK) directly in the cell. We interpret the results by comparative *in vitro* studies with artificial crowding agents (Fig. 1).

## 2. PROTEIN FOLDING STABILITY IN CELL-LIKE SOLVENTS AND COSOLUTES

### 2.1 MACROMOLECULAR CROWDING EFFECTS STABILIZE PROTEINS

The high macromolecular crowding fraction in cells is often mimicked *in vitro* using artificial crowding agents like Ficoll [15], dextran [16] or poly(ethylene glycol) (PEG) [17]. These are highly soluble macromolecules that are supplemented to the test tube in high concentrations. Macromolecular crowders, and cosolutes in general, can modify the Gibbs free energy of unfolding  $\Delta G_u$  of proteins by either modifying the enthalpy of unfolding  $\Delta H_u$  or the entropy of unfolding  $\Delta S_u$  (Eq. 1). The most prominent theory in this field – the excluded volume theory – predicts an entropic stabilization of the native protein relative to its denatured state in crowded solutions based on hard-core repulsions among the different macromolecules [18, 19]. The added macromolecules are treated as inert cosolutes that do not interact with the protein of interest and only act via their excluded volumes. This volume exclusion reduces the configurational entropy of the folded and the unfolded protein state. The loss of configuration entropy is usually more pronounced for the more flexible and expanded denatured state compared to the native state, leading to an overall stabilization of the native protein (Fig. 2).

$$\Delta G_u(T) = \Delta H_u - T\Delta S_u \quad (1)$$



**Fig. 2:** The excluded volume effect in crowded environments favors more compact conformations of biomolecules due to steric hard-core repulsions. a) The folded native state of a protein (N, filled black circle) is favored over the expanded denatured state (D, random coil structure) because of its compact structure. b) The excluded volume effect (represented in blue) increases the free energy of both, the native and the denatured state. However, the increase in free energy is larger for the expanded denatured state leading to an effective stabilization of the native protein. Fig. 2a is adapted from reference [20].

Recent studies suggest that real crowders differ from ideal volume crowders due to the existence of enthalpic effects which can be both destabilizing and stabilizing. Unspecific direct interactions usually destabilize the native protein [21-23]. In general, the solvent accessible surface area (SASA) is increased for the denatured state compared to the native state. Thus, the crowder can interact more strongly with the denatured state, leading to a reduction of  $\Delta H_u$ . Stabilizing enthalpic effects are known for osmolytes [24, 25] which are excluded from the direct contact to the protein surface. This stabilization mechanism is therefore described as a preferential hydration of the protein [26]. This enthalpic stabilization is thought to be mediated by the interstitial hydration water between the cosolute and the protein [27]. Recently, it was shown that also a macromolecular crowder can stabilize a protein enthalpically [28].

Here, we discuss that different cosolute effects can be classified within an enthalpic scheme [29]. Polymers like dextran and PEG can have a stabilizing enthalpic effect on the folding equilibrium of ubiquitin while their entropic contribution is destabilizing.

### 2.2 THERMAL UNFOLDING OF UBIQUITIN IN DIFFERENT COSOLUTES

For a systematic study of the thermodynamic cosolute effects on proteins, the thermal unfolding of ubiquitin was studied in the presence of different cosolutes and compared to the dilute scenario [29]. Dextran, as a hydrophilic branched glucose-based polymer, and the more hydrophobic linear polymer PEG were used as macromolecular crowders. Glucose was chosen as a typical osmolyte for a direct comparison to dextran, urea as a common protein denaturant, and KCl as an inorganic salt. These cosolutes are typical representatives or mimics of the most important cosolute classes occurring *in cellulo*.

In order to study their stabilizing or destabilizing mechanisms, we determined the melting (unfolding) temperature  $T_m$  and  $\Delta H_u$  of ubiquitin in solutions of increasing concentrations of each cosolute at different pH by far-UV circular dichroism (CD) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC) [29]. The measurements were conducted in the low pH regime (pH 2-3.5) to maintain a high reversibility of the folding and unfolding process of ubiquitin [30] while its native structure is preserved [31].

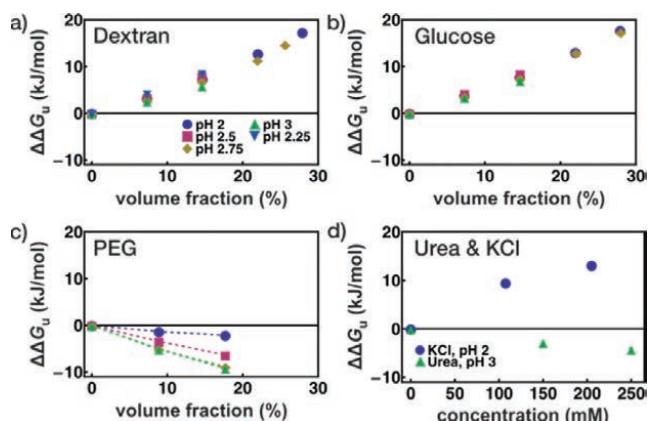
Kirchhoff's laws (Eq. 2 and 3) were used to extrapolate  $\Delta H_u$  and  $\Delta S_u$  of ubiquitin in the presence of cosolutes to the  $T_m$  of ubiquitin in the dilute solution in order to compare the thermodynamic parameters of the crowded and dilute solution at the same temperature. Furthermore, by combining Eq. 1-3, an expression for  $\Delta G_u(T)$  can be obtained (Eq. 4). For an accurate extrapolation of all parameters, the temperature dependence of the heat capacity change  $\Delta C_p(T)$  of ubiquitin has to be taken into account.  $\Delta C_p(T)$  can be determined via Kirchhoff's law (Eq. 2) by measuring  $\Delta H_u(T)$  of ubiquitin in dilute solution and in the presence of cosolutes. Therefore, the pH of solutions of a fixed cosolute concentration was varied in order to record  $\Delta H_u$  at different  $T_m$ . It was shown that  $\Delta C_p$  is independent of pH [30]. The estimation of  $\Delta C_p(T)$  via Kirchhoff's law was confirmed by calorimetric measurements. Further, it has been shown that  $\Delta C_p(T)$  is only moderately influenced by the presence of the tested cosolutes [29]. Since  $\Delta C_{p,cos}(T)$  does not span the entire measured temperature range, the assumption  $\Delta C_{p,cos}(T) = \Delta C_{p,dilute}(T)$  is used for all calculations presented here [29]. The differences of  $\Delta G_u$ ,  $\Delta H_u$ , and  $\Delta S_u$  between ubiquitin in a dilute and a cosolute solution can be expressed via the respective excess parameters  $\Delta\Delta X_u = \Delta X_{u,cos} - \Delta X_{u,dilute}$  with  $X = G, H, S$ .

$$\Delta H_u(T) = \Delta H_u(T_m) + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$\Delta S_u(T) = \Delta S_u(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

$$\Delta G_u(T) = \Delta H_u(T_m) \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T^2} dT \quad (4)$$

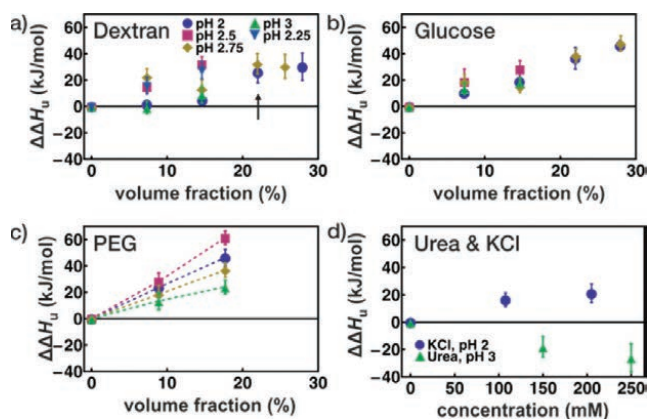




**Fig. 3:** Excess free energy of ubiquitin unfolding  $\Delta\Delta G_u$  for all tested cosolutes. The data are shown as a function of the cosolute volume fraction (a-c) or the cosolute concentration (d). Data points in (c) are connected by dashed lines to indicate a systematic pH trend. The temperatures (in K) to which  $\Delta G_{u,cos}$  of ubiquitin was extrapolated are  $323.38 \pm 0.13$  (pH 2),  $328.70 \pm 0.08$  (pH 2.25),  $332.42 \pm 0.12$  (pH 2.5),  $339.50 \pm 0.18$  (pH 2.75), and  $345.75 \pm 0.54$  (pH 3). Reprinted with permission from reference [29]. Copyright 2014 American Chemical Society.

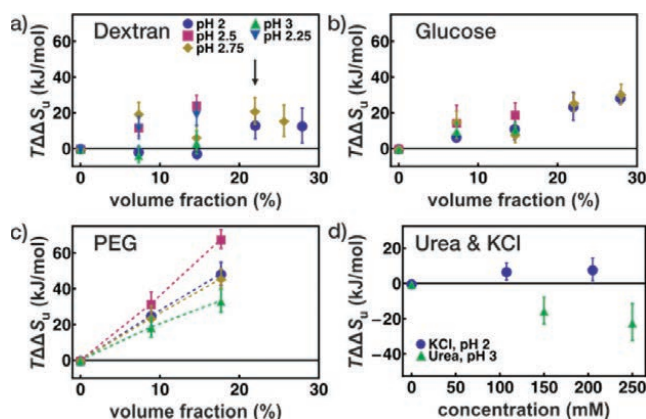
Dextran, glucose, and KCl stabilize ubiquitin due to an increase of  $T_m$  and  $\Delta\Delta G_u$  (Fig. 3). In the case of glucose and dextran,  $\Delta\Delta G_u$  exceeds a linear increase with increasing volume fraction. On the contrary, PEG and urea destabilize ubiquitin due to a reduction of  $T_m$  and a linear decrease of  $\Delta\Delta G_u$ . In the case of PEG, a pH-dependent cosolute effect can be observed. The higher the pH, the larger the destabilizing effect of PEG.

For insights into the molecular stabilizing or destabilizing mechanisms of the tested cosolutes,  $\Delta\Delta G_u$  was dissected into its enthalpic and entropic contributions,  $\Delta\Delta H_u$  (Fig. 4) and  $\Delta\Delta S_u$  (Fig. 5) for all cosolutes. In the case of dextran, glucose, PEG, and KCl  $\Delta\Delta H_u$  is positive, i.e., stabilizing in the entire measured concentration range. While  $\Delta\Delta H_u$  increases linearly with concentration for glucose and PEG,  $\Delta\Delta H_u$  reaches a maximum at around 20% volume fraction of dextran. As observed for  $\Delta\Delta G_u$ , PEG has also a pH-dependent influence on  $\Delta\Delta H_u$ . In contrast, the presence of urea leads to a reduction of  $\Delta\Delta H_u$  with increasing concentrations.



**Fig. 4:** Excess enthalpy of ubiquitin unfolding  $\Delta\Delta H_u$  for all tested cosolutes.  $\Delta\Delta H_u$  is plotted as a function of the cosolute volume fraction (a-c) or concentration (d). The arrow in (a) indicates that  $\Delta\Delta H_u$  reaches a maximum. Data points in (c) are connected by dashed lines to indicate a systematic pH trend which was not present for dextran (a) and glucose (b). The temperatures to which  $\Delta H_{u,cos}$  of ubiquitin was extrapolated correspond to the values listed in the caption of Fig. 3. Reprinted with permission from reference [29]. Copyright 2014 American Chemical Society.

A similar trend can be observed for  $T\Delta\Delta S_u$ . Dextran, glucose, PEG, and KCl lead to positive  $T\Delta\Delta S_u$  values in the entire measured concentration range. While PEG and glucose increase  $T\Delta\Delta S_u$  linearly,  $T\Delta\Delta S_u$  reaches a maximum at around 20% volume fraction of dextran. The pH-dependence of the cosolute effect of PEG is also revealed in the entropy data. Urea reduces  $T\Delta\Delta S_u$  with increasing concentrations.



**Fig. 5:** Excess entropy of ubiquitin unfolding  $T\Delta\Delta S_u$  for all tested cosolutes. The data are presented as a function of the cosolute volume fraction (a-c) or concentration (d). The arrow in (a) indicates the point of maximal  $T\Delta\Delta S_u$ . Data points in (c) are connected by dashed lines to indicate a systematic pH trend which could not be observed for dextran (a) and glucose (b). The temperatures to which  $\Delta S_{u,cos}$  of ubiquitin was extrapolated correspond to the values listed in the caption of Fig. 3. Reprinted with permission from reference [29]. Copyright 2014 American Chemical Society.

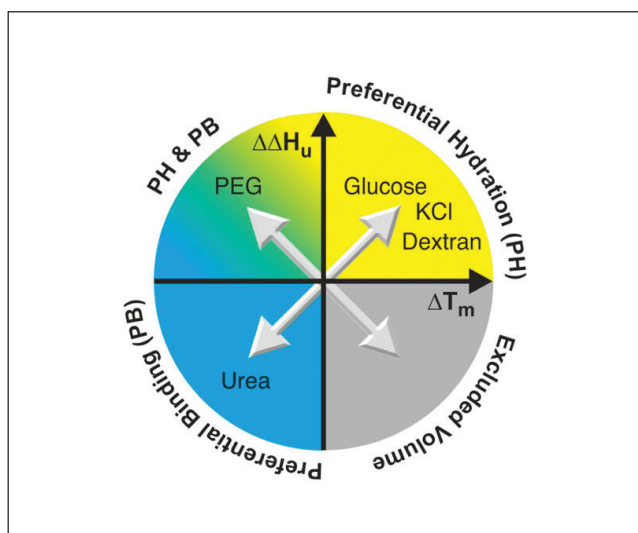
### 2.3 AN ENTHALPIC CLASSIFICATION OF COSOLUTE EFFECTS

The cosolute effects can be classified within one of four categories according to their effects on  $\Delta H_u$  and  $T_m$  (Fig. 6). Glucose and dextran stabilize ubiquitin via the preferential hydration mechanism. Interestingly, the glucose-based polymer dextran induces a quantitatively very similar enthalpic stabilization as its monomeric equivalent glucose. In contrast, dextran is widely used as a crowding agent in biochemical studies and interpreted via its entropic excluded volume effect [16, 32]. However, the thermodynamic fingerprint of dextran on the folding equilibrium of ubiquitin clearly shows that the polymeric constitution of dextran and thereby its excluded volume effect does not play the primary role in the cosolute effect of dextran on the folding equilibrium of ubiquitin.

Nevertheless, hardcore repulsions, and thus the excluded volume effect, have a contribution to the stabilization of ubiquitin in solutions of dextran at high volume fractions ( $>20\%$ ). The increasing hardcore repulsions at high crowding fractions presumably lead to the observed onset of nonlinearity of the cosolute induced  $\Delta\Delta G_u$  (Fig. 3). A power-law dependence of  $\Delta\Delta G_u$  on the volume fraction and crowder radius of a polymer is predicted by theoretical considerations [33, 34]. Furthermore,  $\Delta\Delta H_u$  (Fig. 4) and  $T\Delta\Delta S_u$  (Fig. 5) reach a maximum at around 20% indicating an additional stabilizing entropic contribution. However,  $T\Delta\Delta S_u$  remains positive in the entire measured concentration range.

The enthalpic stabilization mechanism by glucose and dextran can be attributed to a solvent mediated mechanism of the ex-

cluded cosolutes [35]. On the molecular level, the enthalpic stabilization can be understood by an optimization of hydrogen bonds as a consequence of cosolute induced distortions in the hydrogen bond network of the hydration water of the protein [27]. The positive  $T\Delta\Delta S_u$  values can be explained by an enthalpy-entropy compensation [36, 37] as a result of the enthalpy-mediated stabilization.



**Fig. 6:** Classification scheme of different cosolute effects according to their impact on  $\Delta\Delta H_u$  and  $T_m$ . The experimentally tested cosolutes are classified within one of four categories: Preferential hydration, excluded volume, preferential binding, preferential hydration plus preferential binding. Reprinted with permission from reference [29]. Copyright 2014 American Chemical Society.

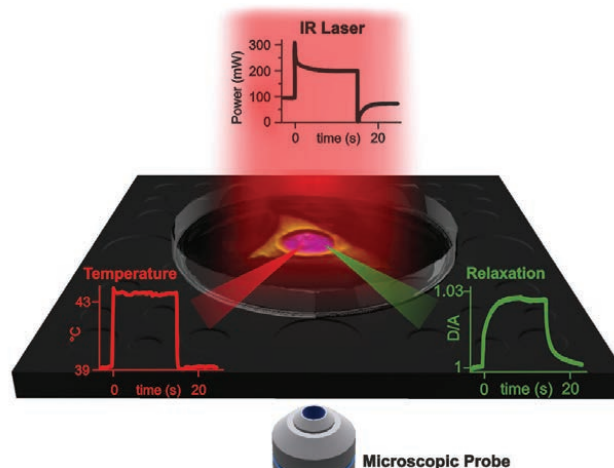
While in the case of glucose and dextran the stabilizing enthalpic contribution exceeds the destabilizing entropic term, for PEG,  $T\Delta\Delta S_u > \Delta\Delta H_u$  leading to a destabilization of ubiquitin. Thereby, PEG can be classified as an intermediate between a stabilizing osmolyte and a denaturant such as urea. The molecular mechanism of how urea and guanidine hydrochloride affect protein stability is well described in the literature. It is widely accepted that those denaturants reduce the stability of the folded protein by a preferential binding to the protein surface leading to a reduction of  $\Delta\Delta H_u$  [24, 38, 39].

The pH-dependence of the cosolute effect of PEG indicates that PEG destabilizes ubiquitin via a preferential binding mechanism while the positive  $\Delta\Delta H_u$  is based on a preferential hydration contribution. The pH change from pH 3 to pH 2 has a strong effect on the stability of ubiquitin in the presence of PEG which can be explained by the changing charge of the protein. By lowering the pH from pH 3 to pH 2, the two salt bridges of ubiquitin break exposing two additional positive charges at the protein surface [40, 41]. These two additional charges interfere with unspecific hydrophobic contacts between PEG and ubiquitin increasing the probability that PEG acts like an excluded cosolute inducing the preferential hydration mechanism. This goes along with a lowered destabilization and an increase in  $\Delta\Delta H_u$ . Going from pH 3 to 2,  $\Delta\Delta H_u$  increases more strongly than  $T\Delta\Delta S_u$  indicating a contribution of a solvent mediated enthalpic stabilization.

### 3. PROTEIN FOLDING STABILITY IN CELLULAR ENVIRONMENTS

#### 3.1 FAST RELAXATION IMAGING PROBES PROTEINS INSIDE SINGLE LIVING CELLS

The thermodynamic analysis of ubiquitin unfolding in different cosolutes suggests that enthalpic solvent effects might be the dominant factor that determines protein stability in the cell. *Fast Relaxation Imaging* (FRel) allows to study the thermal unfolding and refolding of proteins on a millisecond timescale directly in the living cell [42]. The method combines high speed fluorescence imaging with fast temperature jumps (Fig. 7). An infrared laser with a specifically modulated output power can be used to induce such temperature jumps in cells [12, 42]. The temperature can be monitored using molecular thermometers such as intracellular fluorescent proteins [42]. The relaxation kinetics, following the fast temperature jump, can be measured with high spatio-temporal resolution by fluorescence microscopy, e.g. by using a Förster resonance energy transfer (FRET) based approach.

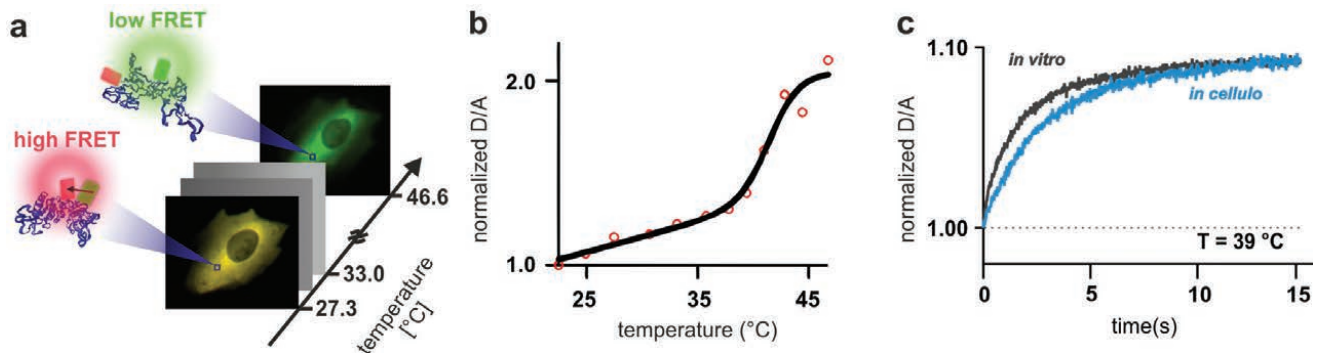


**Fig. 7:** Schematic of the in-cell temperature jump experiment. The entire cell and its surrounding media is heated up rapidly by an infrared laser. A tailored function of the laser output power (black graph) is used to generate the temperature jump (red graph). The relaxation kinetics are spatially resolved by fluorescence imaging (green graph) [42].

#### 3.2 PHOSPHOGLYCERATE KINASE UNFOLDING IN LIVING CELLS

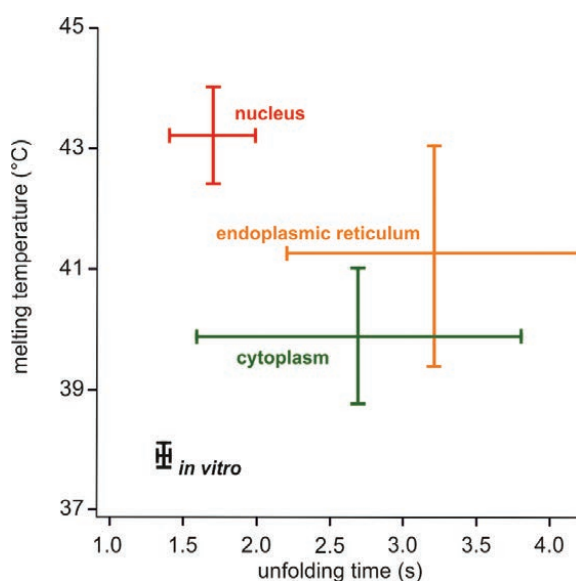
To probe a specific biomolecule by FRel, the melting temperature must be near the physiological temperature range. One example is a triple mutant of the enzyme phosphoglycerate kinase (PGK) that was labeled with the fluorescent proteins AcGFP1 and mCherry at the N- and C-terminus, respectively (Fig. 8a). The construct melts at 39 °C in an aqueous buffer solution (Fig. 8b) [42]. Temperature jump experiments show that the unfolding time of PGK is 2-3 fold slower in the cellular environment compared to an aqueous solution (Fig. 8c), an effect that arises from a modulation of the folding energy landscape and the diffusion coefficient of the protein chain in the transition state ensemble [43].

Further, PGK is stabilized in the cellular environment as the melting temperature is increased to approximately 41.5 °C



**Fig. 8:** Thermal melting curve and unfolding kinetics of the phosphoglycerate kinase mutant. **a)** Schematic of the in-cell thermal melting experiment. Unfolding of the protein is observed by FRET between the N-terminal donor AcGFP1 (green) and C-terminal acceptor mCherry (red) fluorescent proteins. **b)** A decrease in FRET is observed upon thermal unfolding, shown as an increase in the normalized D/A ratio (donor/acceptor fluorescence ratio). **c)** Unfolding kinetics upon a temperature jump from 39 °C to 43 °C measured in the cell (blue) in comparison to a dilute aqueous solution (black).

[42]. Both, the unfolding rate and the melting temperature, depend on the subcellular localization (Fig. 9). They vary between different compartments of a single cell [44], from cell to cell [43], as well as between different states of the cell cycle [45]. To understand this cellular heterogeneity and to study the functional consequences of the increased unfolding rate and melting temperature, comparative studies were conducted in aqueous solution and in solutions of the polysaccharide Ficoll as an artificial macromolecular crowding agent. The experiments show that the increase in stability for PGK *in cellulo* can be mimicked *in vitro* by high concentrations of Ficoll [15]. Further, Ficoll induces a more compact structure of the native PGK in which the two substrate binding domains of the two domain enzyme are in closer proximity. This structure was shown to enable more efficient catalysis of the ADP phosphorylation [15]. Thus, the measured thermodynamic and kinetic changes for PGK in the cell are also likely to play a functional role by accelerating the enzyme catalysis.



**Fig. 9:** Melting temperature and unfolding times of PGK in different cellular compartments compared to the comparative *in vitro* measurements. The error bars show the root of the variance and reflect the cell-to-cell heterogeneity. Adapted from reference [44].

#### 4. CONCLUSION

Although, recently several new in-cell techniques have been developed that probe biomolecules directly in the cellular environment, a mechanistic understanding of how the cell modifies e.g. protein stability is still lacking. By combining both, *in cellulo* and comparative *in vitro* experiments, we set out to derive general physicochemical principles that govern the in-cell structure and dynamics. The results suggest that enthalpic effects could play a major role for the in-cell protein stability. This questions the entropy-centered view of the macromolecular crowding effect.

Further, the cellular milieu is a non-homogenous complex mixture of different cosolutes ranging from salts to osmolytes and biological or chemical chaperons that may influence the conformational dynamics of proteins. In a living cell or in organisms the local cellular environment further undergoes temporal changes. The in-cell measurements illustrate the heterogeneity across a single cell or among a cell population. Such effects cannot be accounted for in the test tube. Future studies will show how such effects extrapolate to the organism level and how cells utilize the cellular milieu to actively control biomolecular function.

#### 5. REFERENCES

- [1] Zimmerman, S. B.; Trach, S. O. *J. Mol. Biol.* 1991, **222**, 599-620.
- [2] Fulton, A. B. *Cell* 1982, **30**, 345-347.
- [3] Ebbinghaus, S.; Kim, S. J.; Heyden, M.; Yu, X.; Heugen, U.; Gruebele, M.; Leitner, D. M.; Havenith, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2007, **104**, 20749-20752.
- [4] Anderson, R. G.; Pathak, R. K. *Cell* 1985, **40**, 635-643.
- [5] Ohkuma, S.; Poole, B. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1978, **75**, 3327-3331.
- [6] Gibbon, B. C.; Kropf, D. L. *Science (New York, N.Y.)* 1994, **263**, 1419-1421.
- [7] Michels, A. A.; Nguyen, V. T.; Konings, A. W.; Kampinga, H. H.; Bensaude, O. *Eur. J. Biochem.* 1995, **234**, 382-389.
- [8] Ouyang, M.; Sun, J.; Chien, S.; Wang, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2008, **105**, 14353-14358.



- [9] Hartl, F. U.; Hayer-Hartl, M. *Nat. Struct. Mol. Biol.* 2009, **16**, 574-581.
- [10] Theillet, F. X.; Binolfi, A.; Frembgen-Kesner, T.; Hingorani, K.; Sarkar, M.; Kyne, C.; Li, C.; Crowley, P. B.; Gierasch, L.; Pielak, G. J.; Elcock, A. H.; Gershenson, A.; Selenko, P. *Chem Rev* 2014, **114**, 6661-6714.
- [11] Hingorani, K. S.; Gierasch, L. M. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2014, **24**, 81-90.
- [12] Schoen, I.; Krammer, H.; Braun, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, **106**, 21649-21654.
- [13] Inomata, K.; Ohno, A.; Tochio, H.; Isogai, S.; Tenno, T.; Nakase, I.; Takeuchi, T.; Futaki, S.; Ito, Y.; Hiroaki, H.; Shirakawa, M. *Nature* 2009, **458**, 106-109.
- [14] Monteith, W. B.; Pielak, G. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2014, **111**, 11335-11340.
- [15] Dhar, A.; Samiotakis, A.; Ebbinghaus, S.; Nienhaus, L.; Homouz, D.; Gruebele, M.; Cheung, M. S. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, **107**, 17586-17591.
- [16] Sasahara, K.; McPhie, P.; Minton, A. P. *J. Mol. Biol.* 2003, **326**, 1227-1237.
- [17] Lee, L. L.; Lee, J. C. *Biochemistry* 1987, **26**, 7813-7819.
- [18] Minton, A. P. *Biopolymers* 1981, **20**, 2093-2120.
- [19] Zhou, H. X.; Rivas, G.; Minton, A. P. *Annu. Rev. Biophys.* 2008, **37**, 375-397.
- [20] Minton, A. P. *Biophys. J.* 2000, **78**, 101-109.
- [21] Wang, Y.; Sarkar, M.; Smith, A. E.; Krois, A. S.; Pielak, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 16614-16618.
- [22] Minton, A. P. *Biopolymers* 2013, **99**, 239-244.
- [23] Zhou, H. X. *FEBS Lett.* 2013, **587**, 394-397.
- [24] Attri, P.; Venkatesu, P.; Lee, M. J. *J. Phys. Chem. B* 2010, **114**, 1471-1478.
- [25] Politi, R.; Harries, D. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2010, **46**, 6449-6451.
- [26] Timasheff, S. N. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 1993, **22**, 67-97.
- [27] Gilman-Politi, R.; Harries, D. *J. Chem. Theory Comput.* 2011, **7**, 3816-3828.
- [28] Benton, L. A.; Smith, A. E.; Young, G. B.; Pielak, G. J. *Biochemistry* 2012, **51**, 9773-9775.
- [29] Senske, M.; Törk, L.; Born, B.; Havenith, M.; Herrmann, C.; Ebbinghaus, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 9036-9041.
- [30] Wintrode, P. L.; Makhatadze, G. I.; Privalov, P. L. *Proteins* 1994, **18**, 246-253.
- [31] Colley, C. S.; Griffiths-Jones, S. R.; George, M. W.; Searle, M. S.; Clark, I. P. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 2000, 1493-1494.
- [32] Waegele, M. M.; Gai, F. *J. Chem. Phys.* 2011, **134**, 095104.
- [33] Cheung, M. S.; Klimov, D.; Thirumalai, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2005, **102**, 4753-4758.
- [34] Sakaue, T.; Raphael, E. *Macromolecules* 2006, **39**, 2621-2628.
- [35] Sapir, L.; Harries, D. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, **5**, 1061-1065.
- [36] Liu, L.; Yang, C.; Guo, Q. X. *Biophys. Chem.* 2000, **84**, 239-251.
- [37] Chodera, J. D.; Mobley, D. L. *Annu. Rev. Biophys.* 2013, **42**, 121-142.
- [38] Canchi, D. R.; Garcia, A. E. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2013, **64**, 273-293.
- [39] Makhatadze, G. I.; Privalov, P. L. *J. Mol. Biol.* 1992, **226**, 491-505.
- [40] Vijay-Kumar, S.; Bugg, C. E.; Cook, W. J. *J. Mol. Biol.* 1987, **194**, 531-544.
- [41] Ibarra-Molero, B.; Loladze, V. V.; Makhatadze, G. I.; Sanchez-Ruiz, J. M. *Biochemistry* 1999, **38**, 8138-8149.
- [42] Ebbinghaus, S.; Dhar, A.; McDonald, D.; Gruebele, M. *Nat. Methods* 2010, **7**, 319-323.
- [43] Dhar, A.; Ebbinghaus, S.; Shen, Z.; Mishra, T.; Gruebele, M. *Biophys. J.* 2010, **99**, L69-L71.
- [44] Dhar, A.; Girdhar, K.; Singh, D.; Gelman, H.; Ebbinghaus, S.; Gruebele, M. *Biophys. J.* 2011, **101**, 421-430.
- [45] Wirth, A.; Platkov, M.; Gruebele, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 19215-19221.

Horst Kant

# WISSENSCHAFTSHISTORISCHES SYMPOSIUM ZUM 150. GEBURTSTAG VON WALTHER NERNST, 16. JUNI 2014 IN BERLIN

Der 150. Geburtstag von Walther Nernst am 25. Juni 2014 war der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Verbund mit der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und dem Max-Planck-Institut für Wissenschaftsgeschichte Anlass zu einem wissenschaftshistorischen Kolloquium, das am 16. Juni im Berliner Magnus-Haus stattfand. Nernst war 1894 Mitbegründer der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (gegründet als Deutsche Elektrochemische Gesellschaft), 1905-1908 ihr Vorsitzender und seit 1912 Ehrenmitglied; in der Physikalischen Gesellschaft war er seit 1891 Mitglied (zeitweilig als Vorstandsmitglied und Vorsitzender des Gauvereins Berlin) und seit Gründung 1917 war er zudem Mitglied des Direktoriums des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik – um nur einige Verbindungen zu den genannten Veranstaltern zu nennen. Nach Stationen in Heidelberg und Göttingen wirkte Nernst seit 1905 in Berlin, zuerst als Professor und Institutsdirektor für Physikalische Chemie an der Universität, dann zwei Jahre als Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und schließlich ab 1924 als Professor und Institutsdirektor für Physik wiederum an der Universität.

Unter der Überschrift *Walther Nernst – Ikone der Physikalischen Chemie* gab Helmut Baumgärtel (Freie Universität Berlin) eine biographische Übersicht (zur Biographie vgl. auch den Beitrag von H.-G. Bartel im Heft 4/2014 des Bunsen-Magazins). Dabei verstand er Ikone natürlich nicht als Heiligenfigur, sondern als herausragende Persönlichkeit, die tief im Gedächtnis der Physiker und Chemiker verwurzelt sei. Baumgärtel sah die Grundlagen für Nernsts spätere Erfolge in der Zielstrebigkeit seiner jungen Jahre vorgezeichnet: er hatte stets Interesse an Neuem und Modernem (so besaß er im Laufe seines Lebens 17 Autos). Sein Studium begann er in Zürich – aus welchem Grunde gerade dort, sei nicht ganz klar, vielleicht wollte er etwas aus dem Preußischen heraus. Von dort wechselte er nach Berlin, dann nach Graz. Seit seinem Studium war er der Elektrochemie verbunden und ging wohl auch deshalb zu Kohlrausch nach Würzburg. Gewissermaßen war die Elektrochemie der Vorläufer der Physikalischen Chemie und Nernst dürfte laut Baumgärtel einer der wenigen Vertreter dieser Forschergruppe sein, die weit über die Elektrochemie hinaus nachgewirkt haben, insbesondere mit der nach ihm benannten Gleichung (1889) über

die Konzentrationsabhängigkeit vom Elektrodenpotential (elektrische Spannung) eines Redox-Paares.

Werner Ebeling (Humboldt-Universität zu Berlin) sprach über *Walther Nernst und die Thermodynamik bei tiefen Temperaturen*. Nernst fand 1905 gewissermaßen „den fehlenden Baustein im Gebäude der Thermodynamik“. Denn während es auf der Grundlage der beiden ersten Hauptsätze nur möglich war, die Verschiebung von Gleichgewichten mit der Temperatur bei Kenntnis der Molwärmen der Reaktionsteilnehmer zu ermitteln, konnte man jetzt die Absolutwerte beliebiger Gleichgewichte berechnen. Nernsts Überlegungen beruhten auf Analysen von Messungen bei tiefen Temperaturen, also auf experimentellen Ergebnissen. Was er allerdings dazu in seiner „Theoretischen Chemie“ von 1907 formulierte, sei nicht sehr klar – Eucken habe das später besser gemacht. Ebeling diskutierte dann verschiedene spätere Formulierungen.

Nernsts 3. Hauptsatz hat die Physik tiefer Temperaturen enorm stimuliert, ja man kann sagen, die Messungen der Nernstschen Schule bei tiefen Temperaturen – die Richtigkeit des Nernstschen Wärmesatzes durch genaue Messungen zu erhärten, galt der Hauptteil seiner Arbeit wie der seiner Schüler in Berlin – haben die Tieftemperaturphysik mit begründet. Nernsts Physikalisch-Chemisches Institut hatte einen großen Anteil an der Entwicklung der Messtechnik für tiefe Temperaturen; auch eine im Labor einsetzbare Wasserstoffverflüssigungsanlage wurde entwickelt (aber offenbar funktionierte sie außerhalb des Nernstschen Labors nicht, was nicht zuletzt einen Hinweis auf die Geschicklichkeit der Nernstschen Labortechniker gestattet).

Helge Kragh (Universität Aarhus, Dänemark) betrachtete in seinem Vortrag Nernsts Ideen über das Universum, die er vor allem in den beiden letzten Dezennien seines Lebens entwickelte. Was sein Interesse an diesen Fragen hervorrief, wissen wir eigentlich nicht (vermutlich spielte eine Rolle, dass er gegen Arrhenius' diesbezügliche Vorstellungen – z.B. vom sog. „Wärmemetod“ – einige Vorbehalte hatte), und wirklich greifbare Ergebnisse blieben letztlich aus. Nernsts Überlegungen standen nicht im Zusammenhang mit der Allgemeinen Relativitätstheorie, die er nicht mochte. Er ging von einem statischen Universum aus, nicht von einem expandierenden. In seinem Aufsatz „Die Strahlungstemperatur des Universums“ (1938) gab er aber erstmals eine Grundtemperatur des Universums an. Auch bezüglich der mysteriösen dunklen Energie im Universum führe eine Spur zu Nernst, und zwar zu einer Arbeit von 1916, und

Dr. Horst Kant  
Max-Planck-Institut für Wissenschaftsgeschichte  
Boltzmannstraße 22  
14195 Berlin  
E-Mail: kant@mpiwg-berlin.mpg.de

Kragh bezeichnete ihn als „Großvater der dunklen Energie“ (vgl. dazu Kragh in *Astronomy & Geophysics* 53(2012)1).

Den akademisch-industriellen Verbindungen in der Physikalischen Chemie spürte Jeffrey Johnson (Villanova University, Pennsylvania/USA) am Beispiel Nernsts nach. Das Deutsche Reich bot ein frühes Modell für solche Entwicklungen. Akademische Innovationen wurden in die Industrie „überführt“, und Ende des 19. Jahrhunderts gingen etwa 90% der chemischen Doktoren in die Industrie; für die physikalischen Chemiker war es allerdings etwas schwieriger. Johnson diskutierte die Rolle der entsprechenden wissenschaftlichen Gesellschaften in diesem Prozess, so der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft (gegründet 1894), die 1902 in die Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie umgewandelt wurde – Gründungsmitglied war neben van't Hoff und Ostwald auch Nernst –, der Göttinger Vereinigung für Förderung der Angewandten Physik und Mathematik (gegründet 1898) oder dem Verein Chemische Reichsanstalt (gegründet 1908), der zu einem Ausgangspunkt für die Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft wurde (wobei das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie unter Beckmann und das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie unter Haber die beiden ersten realisierten Institute wurden). Schließlich analysierte Johnson einige konkrete Beispiele für Nernsts Beziehungen zur Industrie, so u.a. zu den Elektromechanischen Werkstätten Gebr. Ruhstrat in Göttingen zu widerstandsbeheizten Elektroöfen (ab 1898 baute die Firma Hochtemperaturöfen für die Industrie), zur AEG bezüglich der Nernst-Lampe, zu Siemens bezüglich Gasdruckmessgeräten oder zur Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (1906-1910) bezüglich der Ammoniak-Synthese.

Peter Donhauser vom Technischen Museum Wien sprach über den Entwicklungsstand der elektronischen Musik um 1930 und den von Nernst inspirierten Neo-Bechsteinflügel. Nernst sei zwar kein großer Musikkennner gewesen, war aber als ein aller neuen Technik gegenüber aufgeschlossener Forscher an der Entwicklung der elektronischen Musik bzw. elektromechanischer Musikinstrumente interessiert. Die Entwicklung der elektromechanischen Musikinstrumente hatte etwa um 1895 mit dem Telharmonium in den USA begonnen. Eine wichtige Station in der weiteren Entwicklung war das Theremin (Aetherophon) von 1919. Der an Berlins Akademie der Künste wirkende Komponist Ferruccio Busoni suchte nach einer neuen Ästhetik der Tonkunst und meinte, dass diese an den vorhandenen Musikinstrumenten scheitern würde. Das war eine Motivation für Nernst, sich diesem Problem zu widmen. In Berlin waren dafür mit dem 1928 gegründeten Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung sowie mit der Rundfunkversuchsstelle bei der Hochschule für Musik gute Rahmenbedingungen gegeben. Am Institut für Physik der Berliner Universität, dem Nernst seit 1924 vorstand, wurde Anfang der 1930er Jahre gemeinsam mit der Klavierfabrik Bechstein (Mechanik) und Siemens/Telefunken (Elektronik) auf seine Initiative hin ein elektro-akustisches Klavier entwickelt, eben jener Neo-Bechsteinflügel. Wesentlich beteiligt daran waren Nernsts Assistenten Oskar Vierling und Hans Driescher und auch die mechanische Werkstatt des Instituts. Aber die Idee, dass man für ein solches Instrument auch neue Musik schreiben müsse, war damals noch nicht reif, und Beethoven oder Mozart klangen eben doch nicht so wie auf ei-

nem Konzertflügel (was einige vom Vortragenden vorgeführte Tonaufnahmen eindrucksvoll verdeutlichten).

*Walther Nernst als Wissenschaftsorganisator* betitelte Dieter Hoffmann (MPI für Wissenschaftsgeschichte Berlin) seinen Vortrag und führte überblicksweise die verschiedenen Positionen und Funktionen auf, die Nernst im Laufe seines Lebens neben seiner Hochschullehrer- und Forschertätigkeit ausfüllte. Das begann mit seiner Mitherausgeberschaft bei der Zeitschrift für Elektrochemie (1895-1901), seinem Wirken als Erster Vorsitzender der Bunsen-Gesellschaft (1905-1908) sowie als Dekan der Philosophischen Fakultät der Berliner Universität (1911/12) und deren Rektor (1921/22). Aktiv war er bei der Propagierung der Idee einer Chemisch-Technischen Reichsanstalt (nach dem Vorbild der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt), die schließlich in die Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft mit einging. Dabei setzte er sich vehement für die Komplettierung der mit der Gründung einhergehenden Errichtung der beiden chemischen Kaiser-Wilhelm-Institute durch ein Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik ein, und deshalb war er auch besonders an der Gewinnung Einsteins für Berlin interessiert (er fuhr deshalb 1913 gemeinsam mit Planck nach Zürich, um Einstein zu „überreden“). Besonders hervorzuheben ist nicht zuletzt seine Rolle als Initiator und (Mit-)organisator der Solvay-Konferenzen ab 1911, um die aktuellen fundamentalen Probleme der Physik – Quantentheorie, Struktur der Materie – auf höchstem Niveau zu diskutieren. Im 1. Weltkrieg wirkte Nernst auch als Berater der Obersten Heeresleitung für Spreng- und Schießversuche und als Leiter der Fachkommission Physik in der Kaiser-Wilhelm-Stiftung für kriegstechnische Wissenschaft, die sich u.a. mit ballistischen Fragen befasste. Und als Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (1922-1924) setzte er 1923 eine Neugliederung dieser Institution durch.

Hans-Georg Bartel (Humboldt-Universität zu Berlin) schließlich widmete sich Nernsts Aktivitäten im Ersten Weltkrieg: *Tätigkeiten für den Krieg – Efforts pour parvenir à la paix*. Diese Aktivitäten spielten auch bereits in den vorangegangenen Vorträgen (insbesondere Baumgärtel, Hoffmann) eine entsprechende Rolle. Aus heutiger Sicht sind diese Aktivitäten nicht ganz einfach zu verstehen und Nernsts teilweise Begeisterung dafür nicht unbedingt nachvollziehbar. Nernst war sicher kein Nationalist oder Militarist, aber er verstand sich als Patriot (selbst unter dem Eindruck, dass seine beiden Söhne im Krieg gefallen waren) – so stellte er sich gleich nach Ausbruch des Krieges mit seinem Auto dem Heer als Meldefahrer zur Verfügung (da er wegen seiner Augen eigentlich dienstuntauglich war, fungierte er als sogenannter „Benzinleutnant“ bei der Heeresverwaltung ohne militärischen Dienstrang). Ab Ende Oktober 1914 wurde er zunächst zur Artillerieprüfungskommission in Berlin kommandiert, ab April 1915 war er als wissenschaftlicher Beirat der Obersten Heeresleitung einem Minenwerfer-Bataillon zugeteilt. Letzteres hing damit zusammen, dass dort Gaskampfgeschosse entwickelt wurden und Nernst sich direkt mit dem möglichen Einsatz von Reiz- und Giftgasen befasste. Nicht zuletzt deshalb stand Nernst (gemeinsam mit Haber und anderen) zum Kriegsende auch auf Kriegsverbrecherlisten. Nernst bekam mehrere Kriegsauszeichnungen. Andererseits engagierte sich Nernst für ein baldiges Kriegsende (nicht unbedingt unter dem Aspekt eines deutschen Sieges) und son-

dierte in Abstimmung mit dem deutschen Reichskanzler sogar mit dem belgischen Bankier Philippson Möglichkeiten für Friedensverhandlungen. Trotz dieser Erfahrungen im 1. Weltkrieg und seiner unverhohlenen Nazigezignerschaft in den 1930er Jahren bot er auch nach Beginn des 2. Weltkrieges dem Militär seine Dienste an. – Siehe hierzu detaillierter die Aufsätze von H.-G. Bartel in *Physik-Journal* 13(2014)7, S. 49-53 und *Nachrichten aus der Chemie* 62(2014)6, S. 623-628.

An das Kolloquium schloss sich ein wissenschaftlicher Abendvortrag von Nobelpreisträger Gerhard Ertl (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin) an, der in eindrucksvoller Weise *Walther Nernst und die Entwicklung der Physikalischen Chemie* beleuchtete. Mit der Ausgangsformulierung, dass Physikalische Chemie die Untersuchung von Problemen der Chemie mit Mitteln der Physik sei, knüpfte er an eine auf DuBois-Reymond (und letztlich auf Kant) zurückgehende Erkenntnis an, dass Chemie erst dann eine wirkliche Wissenschaft wird, wenn darin Mathematik anzutreffen sei. Als Begründer der Physikalischen Chemie gilt – neben van't Hoff und Arrhenius

– insbesondere Wilhelm Ostwald, und dessen Lehrbuch der allgemeinen Chemie verstand auch Nernst als Geburtsstunde der Physikalischen Chemie. Während Ostwald noch Direktor am 2. Chemischen Institut in Leipzig war, bekam Nernst 1894 in Göttingen das erste nominelle Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Ertl ging dann auf die Bedeutung des 3. Hauptsatzes für die Berechnung chemischer Gleichgewichte ein. Aktuelles Problem war die Ammoniaksynthese, und Ertl diskutierte dazu die Haber-Nernst Kontroverse über ihre Realisierungsmöglichkeiten. Auch ging er noch einmal auf die von Nernst maßgeblich vorbereitete Solvay-Tagung von 1911 und ihre Bedeutung für die Quantentheorie ein. Schließlich schlug er den Bogen bis zu den einschlägigen quantentheoretischen Arbeiten am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (u.a. von Bonhoeffer, Hardeck und Polanyi).

Es ist beabsichtigt, die Beiträge dieser Veranstaltung zu publizieren.

## ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

### INHALT HEFT 8 (2014)

|   |     |  |     |
|---|-----|--|-----|
| Elisabetta Arato and Angelo Morro<br><i>A Thermodynamic Approach to Kinetics of Reactions</i>   | 793 | Nadeen Awwad, Xiangyang Liu, Waheed Afzal, and John M. Prausnitz<br><i>Viscosities and Densities of Phosphonium-Based Ionic Liquids Mixed with Dodecane</i>  | 839 |
| Sharadrao A. Vanalakar, Sawanta S. Mali, Mahesh P. Suryawanshi, Nilesh L. Tarwal, Ganesh L. Agawane, Kishor V. Gurav, Seung W. Shin, Annasaheb V. Moholkar, Jin H. Kim, and Pramod S. Patil<br><i>Thickness Dependent Photoelectrochemical Performance of Chemo-Synthesized Nanostructured CdS Thin Films</i> | 817 | Qingguo Zhang, Meichao Li, Xinyuan Zhang, and Xuanyu Wu<br><i>The Thermodynamic Estimation and Viscosity, Electrical Conductivity Characteristics of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate Ionic Liquids</i> | 851 |
| Chengzhi Xu, Xiaohui Chen, and Kemei Wei<br><i>Pore Size Estimation of Mesoporous Materials through Surfactant Self-Assembly Prediction</i>   | 829 | Krzysztof Kazimierz Zborowski, Andreas Koch, Erich Kleinpeter, and Leonard Marian Proniewicz<br><i>Searching for Aromatic Chelate Rings. Oxygen versus Thio and Seleno Ligands</i>                             | 869 |



## HANS-JÜRGEN LEUCHS ZUM 65. GEBURTSTAG



Es gehört zur Tradition wissenschaftlicher Gesellschaften besondere Geburtstage verdienter Mitglieder mit einer Laudatio zu würdigen. Hans-Jürgen Leuchs zählt wahrlich zu diesem Personenkreis. Er hat sich stets für eine Allianz und für einen fruchtbaren Dialog zwischen Wissenschaft und Wirtschaft eingesetzt. So war er z.B. von 2001-2002 1. Vorsitzender unserer Gesellschaft.

Die Chemie in Deutschland, die zu den bedeutendsten Wirtschaftszweigen unseres Landes zählt, zeichnet sich traditionell durch eine gute Zusammenarbeit von Akademia und Industrie aus. Chemie ist die einzige Naturwissenschaft, die eine eigene Industrie hervorgebracht hat. Viele industrielle Erfolge gehen auf die Grundlagenforschung universitärer Forschung zurück. Wir nennen dies heute Technologie-Transfer. Auch das Zusammenspiel zwischen Chemischer Industrie, Akademia und Wissenschaftlichen Gesellschaften ist einzigartig in Deutschland. So heißt es auch in der Satzung unserer Gesellschaft: „Die DBG bezweckt auf gemeinnütziger Grundlage die Pflege und Förderung der gesamten physikalischen Chemie in wissenschaftlicher und technischer Beziehung und strebt eine möglichst in-igene Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik an.“

Vor diesem Hintergrund ist es nicht überraschend, dass Vorstände großer chemischer Unternehmen traditionell in wissenschaftlichen Gesellschaften mitarbeiten. Als Mitglied der Unternehmensleitung von Boehringer Ingelheim sah sich auch Hans-Jürgen Leuchs dieser Tradition verpflichtet.

Hans-Jürgen Leuchs wurde 1949 in Unna geboren. Im Jahr 1968 legte er das Abitur am Staatlichen Naturwissenschaftlichen Gymnasium in Wuppertal-Elberfeld ab. Hier wurde seine

Liebe für Naturwissenschaften geweckt. Es ist die Schule, die großen Einfluss auf die Berufswahl ausübt, es ist die Schule, die die spätere berufliche Entwicklung wesentlich beeinflusst. „Dank meiner sehr guten Schulausbildung konnte ich mein Vorexamen in Chemie im Mai 1970, nach nur dreieinhalb Semestern ablegen“, schreibt Hans-Jürgen selbst. Wie an naturwissenschaftlichen Gymnasien üblich war die erste Fremdsprache für 7 Jahre Latein, und ich möchte Hans-Jürgen auch hier zitieren: „Mindestens 4 Jahre lang habe ich mich gefragt, wofür Latein wohl nützlich sei: als ich 1988 nach Brasilien kam und Portugiesisch lernen musste, wusste ich es!“ Heute gehören Englisch, Portugiesisch und Spanisch zu seinem Sprachschatz. Seine Sprachkenntnisse haben seinem steilen Werdegang bei der raschen Internationalisierung der deutschen chemischen Industrie sicherlich sehr geholfen. Nach dem Abitur beschloss er Chemie zu studieren. Zu seiner Studienwahl führte er selbst aus: „Eigentlich interessierten mich Physik – wegen ihrer Exaktheit – und Biologie – als Wissenschaft vom Leben – mehr als Chemie, aber damals war die Welt noch in Ordnung und die Vorstandsvorsitzenden der großen deutschen Chemiefirmen waren noch Chemiker. Also beschloss ich mit wenig Phantasie, ebenso wie meine beiden Eltern, Chemie zu studieren, und immatrikulierte mich im Oktober 1968 zum Wintersemester an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen.“ Hier promovierte er in 1978 in meinem Arbeitskreis im Fach Technische Chemie. Die Technische Chemie versteht sich als Brücke zwischen Chemie und Verfahrenstechnik, zwischen Naturwissenschaften und Ingenieurwesen. Eine Disziplin der Technischen Chemie ist die Katalyse. Hier war seine Doktorarbeit „Reforming mittels bimetallischer Katalysatoren des Platins und Zinns“ angesiedelt.

Seine Liebe zum Fach Biologie veranlasste ihn, „freundlichere“ Reaktionsbedingungen als beim Reforming (500 °C, 20 bar) in der Biokatalyse kennenzulernen. Er bewarb sich bei einem der besten auf diesem Gebiet, Professor G. Whitesides am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge. Prof. Whitesides schätzte Hans-Jürgen sehr. Als später andere Mitarbeiter meines Arbeitskreises sich auch bei Professor Whitesides bewarben, fragte letzterer nur an: „good as Hans-Jürgen?“

Hans-Jürgen gewann sehr rasch meine Wertschätzung, so dass ich ihm die sehr wichtige Aufgabe des Praktikumsassistenten übertrug. Dies weckte sein Interesse an einer Hochschullehrerlaufbahn, und er wäre sicherlich ein sehr guter Hochschullehrer geworden, aber er entschied sich in 1980 für ein Berufsleben in der Chemischen Industrie bei der Hoechst AG in Frankfurt, wo er in drei unterschiedlichen Betrieben des Geschäftsbereiches Pharma an der Entwicklung von Prozessen arbeitete, eine Tätigkeit, die ihm als Technischer Chemiker sehr lag.

Hans-Jürgen interessierte sich seit seiner Schulzeit für Aufenthalte im Ausland, um seinen Horizont zu erweitern. So verbrachte er seine Sommerferien 1966 und 1967 an der Anglo-Continental School of English in England. Im Sommer 1969 reiste er mit dem Jugend-Austausch- und Besucherdienst der BRD nach Japan. Prägend für seine Liebe zu Schwellenländern war auch seine Lehrtätigkeit als Gastprofessor in Homs, Syrien, wo unser Institut an der Gründung einer Hochschule für Erdölingenieurwesen im Rahmen einer GTZ-Förderung (Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) mit verantwortlich war. Als er einmal in Homs mit einem Kasten Bier auf den Schultern, den er organisiert hatte, gesichtet wurde, verzieh ihm die islamische Welt aufgrund seines freundlichen und hochgeschätzten Naturells. Es ist nicht überraschend, dass er in 1983 beim Höchster Angebot, die Position des Vice President Operations bei Calbiochem Div. of American Hoechst in La Jolla, Kalifornien zu übernehmen, gleich zusagte.

In 1986 kehrte er nach Deutschland zurück und wurde Assistent des Pharma-Vorstandes und Referent des Geschäftsbeereiches Pharma in der Zentralen Direktionsabteilung, dem Vorstandsstab der Hoechst AG, die als Kaderschmiede für weitere höhere Aufgaben galt. Letztere folgten 1988 in einem Angebot als Produktionsleiter der Fabriken Hoechst do Brasil, dem mit 2500 Mitarbeitern größten Hoechstwerk außerhalb Deutschlands, nach Suzano in Brasilien zu gehen. Schon zwei Jahre später wurde er Werksleiter. Hans-Jürgen schreibt über diese Zeit: „Zwei meiner ursprünglichen Sehnsüchte konnten in Brasilien erfüllt werden: das Verlangen, in eine fremde Kultur ganz einzutauchen, und der Wunsch nach beruflicher Pionierarbeit in einem Schwellenland“. Anerkennung fand sein Einsatz für Brasilien in der Ehrenbürgerwürde der Stadt Suzano.

Ende 1993 erreichte ihn der Ruf von Boehringer Ingelheim als Technischer Geschäftsführer und als Geschäftsführender Gesellschafter Mitglied der Unternehmensleitung zu werden. In 1994 folgte er dem Ruf und wurde zuständig für Technologie und Pharma-Herstellung sowie für das Tiergesundheitsgeschäft. Boehringer Ingelheim wuchs von 1994 bis 2008 von 3 Mrd Euro Umsatz auf fast 12 Mrd Euro, die Zahl der Mitarbeiter stieg von 24.000 auf über 41.000. Boehringer In-

gelheim zählt heute zu den größten Pharmakonzernen. Zum Jahresende 2008 schied er aus der Geschäftsleitung von Boehringer Ingelheim aus.

Dies bedeutete aber keineswegs Untätigkeit: die Firma E. Merck KG berief in 2009 in den Aufsichtsrat und zum Mitglied des Gesellschafterrates; bei der Firma Zeton ist er Member Supervisory Board Zeton BV und Zeton International Inc. Canada. Die Firma Zeton ist ein weltweit tätiges Unternehmen für den Bau von Pilotanlagen, ein Arbeitsgebiet, das Hans-Jürgen auf Grund seiner beruflichen Erfahrung und seiner Ausbildung sehr interessiert.

Das Wirken von Hans-Jürgen Leuchs ist aber nicht nur auf berufliche Ziele ausgerichtet. So muss auch sein bürgerliches Engagement erwähnt werden. Er ist im Arbeitskreis Evangelischer Unternehmen tätig und bringt seine Erfahrung bei Rotary ein, wo er District Governer in 2014-2015 ist.

Hans-Jürgen ist verheiratet mit Sabine geb. Bulla und hat 3 Kinder.

Ein kluger Lehrer hat einmal gesagt: „Man ist nur dann ein guter Lehrer, wenn die Schüler besser werden als man selbst ist.“ Ich bin stolz auf Hans-Jürgen. Eine herzliche Freundschaft verbindet uns und unsere Familien.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft wünscht Hans-Jürgen Leuchs noch viele gesunde Jahre in seiner eigenen aber auch wissenschaftlichen Familie. Ad multos annos!

Prof. Dr. Wilhelm Keim  
ITMC RWTH-Aachen



## EHRUNGEN/PREISE/ AUSZEICHNUNGEN

Herr Prof. Dr. Jürgen **Wolfrum**, Mitglied der DBG, wurde am 10. Oktober 2014 für seine Arbeit bei der Übertragung der Erkenntnisse physikalisch-chemischer Grundlagenforschung in die technische Anwendung sowie für die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses, die Ehrendoktorwürde der Fakultät für Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing. e.h.) der Universität Duisburg-Essen verliehen.

## GEBURTSTAGE IM NOVEMBER 2014

Thomas **Dreier**, Dr.,  
Duisburg,  
60. Geburtstag am 10.11.

Rudolf **Holze**, Prof. Dr.,  
Chemnitz,  
60. Geburtstag am 14.11.

Reinhard **Zellner**, Prof. Dr. rer. nat.,  
Essen,  
70. Geburtstag am 06.11.

Michael **Katz**, Dr.-Ing.,  
Huntingdon, Cambs. PE28 OUT,  
70. Geburtstag am 17.11.

Jürgen **Heinze**, Prof. Dr.,  
Freiburg,  
75. Geburtstag am 18.11.

Edmund **Wagner**, Dr.-Ing.,  
Wiesbaden,  
80. Geburtstag am 28.11.

Wolfgang **Lüttke**, Prof. Dr.,  
Göttingen,  
95. Geburtstag am 20.11.

## GEBURTSTAGE IM DEZEMBER 2014

Hans **Bettermann**, Prof. Dr.,  
Düsseldorf,  
65. Geburtstag am 06.12.

Dieter **Borstel**, Prof. Dr.,  
Bad Lauterberg,  
65. Geburtstag am 07.12.

Hans-Jürgen **Leuchs**, Dr.,  
Ingelheim,  
65. Geburtstag am 07.12.

Klaus **Funke**, Prof. Dr.,  
Münster,  
70. Geburtstag am 16.12.

Barin **Ihsan**, Prof. Dr.,  
Aachen,  
75. Geburtstag am 27.12.

Wilhelm **Keim**, Prof. em. Dr. Dr. h.c.,  
Aachen,  
80. Geburtstag am 01.12.

## GEBURTSTAGE IM JANUAR 2015

Werner **Schwartzmann**, Dr.,  
Essen,  
65. Geburtstag am 10.01.

Manfred **Bohn**, Dr.,  
Karlsruhe,  
65. Geburtstag am 27.01.

Rolf **Mehlmann**, Dr.,  
Netphen,  
70. Geburtstag am 22.01.

Gerhard **Wegner**, Prof. Dr.,  
Mainz,  
75. Geburtstag am 03.01.

Reinhard **Ahlich**, Prof. Em. Dr.  
Karlsruhe,  
75. Geburtstag am 16.01.

Hans-Dietrich von **Zerssen**, Dr.,  
Gießen,  
75. Geburtstag am 20.01.

Bernhard **Haas**, Dr.,  
Tübingen,  
80. Geburtstag am 16.01.

Georg Ludwig **Hofacker**, Prof. Dr.,  
München,  
85. Geburtstag am 12.01.

## VERSTORBEN

Prof. Dr. Bernhard **Brutschy**,  
Oberursel,  
im Alter von 68 Jahren

## NEUANMELDUNGEN ZUR MITGLIEDSCHAFT

B. Sc. David Budina  
Moischer Str. 40  
35043 Marburg

Prof. Dr. Stefanie Gräfe  
Universität Jena  
Institut für Physikalische Chemie  
Helmholtzweg 4  
07743 Jena

Christian Wiebeler  
Linnenstr. 4  
33129 Delbrück

## VERANSTALTUNGEN/EVENTS

### Tagungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft

#### Bunsentagung 2015

#### Solvation science

14-16 May 2015, Bochum

Organization: Dominik Marx; Martina Havenith, Karina Morgenstern, Martin Muhler (Bochum)

Information: <http://www.bunsen.de/bunsentagung2015>

#### Bunsen-Kolloquium

#### Solid-State Batteries – from Fundamentals to Application

27-28 November, 2014, HOLM, Frankfurt  
Organization: Jürgen Janek (Gießen), Bernhard Roling (Marburg), Thorsten Ochs (Stuttgart), Johan ter Maat (Ludwigshafen)

Information: [http://www.bunsen.de/Solid\\_State+Batteries+from+Fundamentals+to+Application-p-776.html](http://www.bunsen.de/Solid_State+Batteries+from+Fundamentals+to+Application-p-776.html)

## WEITERE VERANSTALTUNGEN

### GeCatS-Infotag „Synergien zwischen Chemie- und Energieproduktion“

7. November 2014, Frankfurt

Information: [http://www.processnet.org/gecatsinfo\\_2014.html](http://www.processnet.org/gecatsinfo_2014.html)

### 3<sup>rd</sup> Ertl Symposium on Surface Analysis and Dynamics

9-12 November 2014, Harnack House, Berlin

Organization: Jaeyoung Lee (Gwangju, South Korea), Robert Schlögl (Berlin), Martin Wolf (Berlin)  
 Information: <http://env1.gist.ac.kr/ertl/new/ERTLCenter/>

### 9. Deutsches BioSensor Symposium

11.-13. März 2015, München

Information: <http://www.dbs2015.de/>

### 1<sup>st</sup> European Conference on Physical, Theoretical and Computational Chemistry

6-11 September 2015, University of Catania, Sicily, Italy

Organization: EuCheMS Physical Chemistry Division

## VERSCHIEDENES

### Berichte der Bunsen-Gesellschaft abzugeben

Im Namen eines Mitglieds vermittelt die Geschäftsstelle die Vergabe eines Satzes der „Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie“, Jahrgänge 1977-1998, an ein interessiertes Mitglied oder eine interessierte Bibliothek. Bedingung ist die Bereitschaft zur Abholung, bzw. Übernahme der Transportkosten. Sollten Sie Interesse haben, kontaktieren Sie bitte die Geschäftsstelle ([weidner@bunsen.de](mailto:weidner@bunsen.de)).

### Neue Karriereperspektiven entdecken: Der jobvector career day für Naturwissenschaftler & Ingenieure

Das branchenspezifische Recruiting Event „jobvector career day“ bietet Naturwissenschaftlern & Ingenieuren vielfältige Berufsperspektiven und Bewerbungstipps. Bewerber haben die Möglichkeit, mit führenden High-Tech-Unternehmen aus den MINT-Bereichen persönlich zu sprechen und selbst ihren nächsten Karriereschritt zu bestimmen - kostenfrei.

Mehr Informationen & kostenlose Anmeldung: [www.jobvector.de/jobvector-career-day](http://www.jobvector.de/jobvector-career-day)

Jobvector career day:  
 20.11.2014 in Düsseldorf

## AUSSCHREIBUNGEN



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

## WILHELM-OSTWALD-NACHWUCHSPREIS

Die Wilhelm-Ostwald-Gesellschaft zu Großbothen e.V. (WOG) verleiht gemeinsam mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (DBG) erneut im Jahre 2015 den Wilhelm-Ostwald-Nachwuchspreis.

Der Preis wird für eine herausragende Dissertation oder gleichwertige Leistung verliehen, in der im Sinne Ostwalds Brücken zwischen ganz unterschiedlichen Disziplinen geschlagen werden, die damit helfen, fachliche Grenzen und Hindernisse zu überwinden, neue Forschungsrichtungen und Zusammenhänge aufzuzeigen sowie das interdisziplinäre Wissen zu vernetzen. Die auszuzeichnende Arbeit darf zum Zeitpunkt des Einsendeschlusses nicht mehr als zwei Jahre zurückliegen und der/die vorgeschlagene Nachwuchswissenschaftler/in nicht älter als 33 Jahre alt sein.

Der Preis ist mit 2.500 € dotiert. Die Auszeichnung ist darüber hinaus mit einer zweijährigen kostenfreien Mitgliedschaft in der Wilhelm-Ostwald-Gesellschaft, der GDCh und der DBG verbunden. Der/Die Preisträger/in erhält die Gelegenheit, seine/ihre Arbeit in einem wissenschaftlichen Vortrag im Rahmen einer Tagung der drei Trägergesellschaften vorzustellen.

Vorschlagsberechtigt sind Hochschullehrer. Die Vorschläge sind unter Beilegung der auszuzeichnenden Dissertation oder der gleichwertigen Leistung in einfacher Ausfertigung, sowie einer elektronischen Form der Dissertation in fünffacher Ausfertigung (CD), einer Würdigung der wissenschaftlichen Arbeit des/der Nachwuchswissenschaftlers/in (1-2 Seiten) und eines kurzen Lebenslaufes sowie unter Angabe der aktuellen Anschrift des/der Kandidaten/in beim Vorsitzenden der Wilhelm-Ostwald-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Knut Löschke, bis spätestens **15. Dezember 2014** einzureichen.

Herr Prof. Dr. Knut Löschke  
 Wilhelm-Ostwald-Gesellschaft zu Großbothen e.V.  
 Grimmaer Str. 25  
 D-04668 Grimma, OT Großbothen  
 E-Mail: [ostwaldenergie@gmx.de](mailto:ostwaldenergie@gmx.de)

## NACHHALTIGKEIT IM FOKUS

„Nachhaltigkeit bedeutet: Es gibt kein weiter so. Wir brauchen für ein gutes Leben nicht immer mehr Ressourcen und Energie“, sagte einst Angela Merkel. Um aber verantwortungsvoll mit unseren Ressourcen umzugehen, ist es erforderlich, eine langfristige Perspektive einzunehmen, die dauerhafte Entwicklung über kurzfristige Effekte stellt. Was die Chemie dazu bereits beiträgt oder zukünftig noch beitragen kann, zeigten Fachgruppentagungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) im Herbst.

### ERNEUERBAR, NACHWACHSEND UND EFFIZIENT

Auf der Tagung „Sustainability in Chemistry“ wurden neue Forschungsergebnisse präsentiert, die für zeitgemäße und marktfähige chemische Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen und mit „grüner Chemie“ sorgen sollen. Vom 28. bis 30. September 2014 stellte die Fachgruppe Nachhaltige Chemie der GDCh an der Universität Erlangen-Nürnberg einige wegweisende Forschungsarbeiten vor.

Nachhaltige Chemie bedeutet nicht nur, Umweltschäden zu vermeiden und Emissionen zu mindern, sondern auch sparsam mit Rohstoffen umzugehen und die „Lebensabschnitte“ eines Produkts vorauszukalkulieren. Dr. Christopher Blum, Umweltbundesamt Dessau-Rosslau, und Dr. Peter Saling, BASF Ludwigshafen, stellten Methoden vor, mit denen sich nachhaltige Produkte „ökoeffizient“ herstellen lassen.

Insbesondere industrielle Anwendungen bieten im Hinblick auf Nachhaltigkeit ein enormes Potenzial. Mehr als 80 Prozent aller Produkte der chemischen Industrie werden mithilfe von Katalysen erzeugt. Das nahm Professor Dr. Matthias Beller vom Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock zum Anlass, um neue, effizientere Katalysatoren zu entwickeln. Auf der Tagung berichtete er, vor welchen Herausforderungen die Katalyseforschung steht und welche Chancen für industrielle Anwendungen bestehen.



Unterschiedliche Katalysatoren; Quelle: LIKAT

Auch Josef Meier vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf beschäftigte sich in seiner Dissertation mit der Optimierung von Katalysatoren. Er entwickelte Methoden, mit denen er neue Erkenntnisse über Alterungsmechanismen von

Elektrokatalysatoren gewann. Dadurch konnte er Kriterien für das Design stabilerer Katalysatoren zu entwickeln, die eine effektive Speicherung und Umwandlung von Energie aus erneuerbaren Quellen ermöglichen können. Für diese Leistung erhielt er den von der Evonik Industries AG gestifteten Fachgruppenpreis für die beste Promotionsarbeit auf dem Gebiet der nachhaltigen Chemie.

In weiteren Vorträgen wurden bioabbaubare und erneuerbare Polymere thematisiert. Außerdem kamen innovative und nachhaltige Reaktionswege und Techniken sowie die Reduzierung von Treibhausgasen durch Fixierung von CO<sub>2</sub> und die Vermeidung von Methan-Emissionen zur Sprache.

### VIEL MEHR ALS „STEIN AUF STEIN“

Auch in der modernen Bauchemie spielt Nachhaltigkeit eine Rolle. Auf der Tagung der Fachgruppe Bauchemie der GDCh vom 6. bis 8. Oktober in Kassel wurden die neuesten Erkenntnisse aus Wissenschaft und Industrie im Bereich Baustoffe und Materialien diskutiert. Die Bandbreite reichte dabei von Zementalternativen und Zementhydratation über Baustoffanalytik und -prüfung bis hin zu Trends wie nachhaltige Baustoffe und Einsatz organischer Zusatzmittel.

So ging es beispielsweise darum, bestehende Potenziale zur Stromerzeugung besser zu nutzen. Solarenergie wird bereits vielerorts über Silizium-Photovoltaikzellen gewonnen, doch ist ihre Herstellung ressourcen- und kostenintensiv und nutzbare, sonnenexponierte Flächen sind begrenzt. Mit farbstoffsensibilisierten Solarzellen im Betonverbund lassen sich große Bereiche eines Hauses für die Produktion von Solarenergie nutzen, wie Johannes Arend, Universität Kassel, aufzeigte. Farbstoffsolarmodulen funktionieren durch die Kombination eines photosensitiven Farbstoffs mit einem halbleitenden Material – in diesem Fall elektrisch leitfähigem Beton. Damit könnten die Farbstoffsolarmodulen direkt auf Häuserfassaden aufgetragen werden.

Ein nicht zu vernachlässigender Energiesparfaktor in Privathaushalten und somit auch relevant zum Erreichen von Klimazielen sind Wärmedämmungen. Wärmedämm-Verbundsysteme werden außen an Gebäuden angebracht, um gegen die Einflüsse des Wetters zu schützen und die Wärmedämmung zu verbessern. Veit Steinbauer von der Universität Bern stellte Modellrechnungen vor, mit denen sich Belastungen und Beanspruchungen durch extreme Effekte, beispielsweise Hagel, auf die vielschichtigen Materialien visualisieren und quantifizieren lassen. Auf diese Weise lassen sich kritische Regionen im Material aufzeigen.

Außerdem ging es auf der Tagung darum, wie Hydraulic Fracturing (Fracking) durch Know-how aus der Bauchemie umweltverträglicher werden könnte und um die Bedeutung und die Folgen des Einsatzes von Nanopartikeln in Hochleistungsbindemitteln. Darüber hinaus verlieh die Fachgruppe den diesjährigen Förderpreis an die Nachwuchswissenschaftlerinnen Grit Losch, TU Bergakademie Freiberg, und Dr. Manuela Marschetzky, Bauhaus-Universität Weimar.

