

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 179 612 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

13.02.2002 Patentblatt 2002/07

(51) Int Cl.7: **C25B 11/04, C25B 3/04**

(21) Anmeldenummer: **01117681.5**

(22) Anmeldetag: **26.07.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **10.08.2000 DE 10039171**

(71) Anmelder: **Consortium für elektrochemische**

Industrie GmbH

81379 München (DE)

(72) Erfinder: **Fritz-Langhals, Elke, Dr.**

85521 Ottobrunn (DE)

(74) Vertreter: **Potten, Holger et al**

**Wacker-Chemie GmbH Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)**

(54) **Kathode für Elektrolysezellen**

(57) Kathode bestehend aus einem elektrisch leitenden Träger mit einem Überzug aus elektrochemisch abgeschiedenem Blei mit einer Dichte zwischen 0,001 und 2 g/cm³.

EP 1 179 612 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kathode, die zur elektrochemischen Reduktion organischer Verbindungen eingesetzt wird, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur elektrochemischen Reduktion organischer Verbindungen.

[0002] Die elektrochemische Reduktion organischer Verbindungen ist eine wichtige Methode zur Darstellung einer Vielzahl von Produkten. Häufig wird hierbei Blei als Kathode verwendet, welches sich durch eine hohe Überspannung gegenüber Wasserstoff auszeichnet.

[0003] An Bleiplatten werden beispielsweise Reduktionen von Disulfidverbindungen (A. Aldaz et al. in *Electrochemical Processing Technologies*, 1997, Miami, Florida), zu den entsprechenden Thiolen durchgeführt. Großtechnisch wird Cysteinhydrochlorid durch Reduktion von Cystin an Bleikathoden erhalten. (Übersicht: T.R. Ralph et al., *J. Electroanal. Chem.* 1994, 375, 17). Hohe chemische Ausbeuten erhält man hierbei bei Stromdichten bis zu 700 A/qm. Bedingt durch die konkurrierende Wasserstoffentwicklung sind die Stromausbeuten auf ca. 46% begrenzt. Verschiedene Autoren beschreiben eine fortschreitende Passivierung der Bleioberfläche bei dieser Umsetzung (C. Daobao in *Jingxi Huagong* 1998, 15, S. 258ff. und S. 297ff, M. Li *ibid.*, S. 294) bereits bei Stromdichten von 200-500 A/qm.

[0004] Weitere Beispiele für die Verwendung von Bleikathoden sind die Reduktion von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Carbonsäureestern zu Alkoholen, die Reduktion von Heterocyclen und Dehalogenierungen (Übersicht: M.M. Baizer in *Organic Electrochemistry*, Verlag Marcel Dekker, New York 1991, S. 362 ff., I. Nishiguchi et al., *Electroorg. Synth.* 1991, S. 331). Zahlreiche Prozesse werden auch großtechnisch mit Bleikathoden durchgeführt (Übersicht: "Industrial Electrochemistry" von Pletcher und Walsh, Chapman and Hall, London 1989, S. 313-319).

[0005] Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität des Bleis bei hohem Eigengewicht und der schwierigen Kontaktierbarkeit werden für industrielle Anwendungen, bei denen große Elektrodenflächen benötigt werden, Blei-plattierte Träger-kathoden, beispielsweise aus Kupfer oder Titan, bevorzugt (M.M. Baizer in *Organic Electrochemistry*, Verlag Marcel Dekker, New York 1991, S.274). Entsprechende Beschichtungsverfahren sind allerdings kostspielig und kompliziert. Hierbei ist man auf ebene Geometrien angewiesen, damit die Beschichtung eine gute Haftfähigkeit auf dem Träger erhält. Es ist ferner bekannt, daß Bleioberflächen leicht deaktiviert werden (EP 0 931 856), wodurch die Stromausbeuten und die Flächen-Zeit-Leistungen sinken. Ebenfalls ist die Korrosion von Bleielektroden beschrieben. Zur Regenerierung der Kathodenoberfläche muß die Elektrolysezelle jeweils komplett demontiert werden. Die dadurch entstehenden hohen Ausfallzeiten schränken die wirtschaftliche Nutzbarkeit stark ein.

[0006] Der Patentschrift DE 1 024 518 ist zu entnehmen, daß an Zinnkathoden bei einer Stromdichte von 500 A/qm Cystin zu Cystein mit 100 % Stromausbeute reduziert werden kann. Eigene Versuche zeigen, daß durch Erhöhung der Stromdichten bis auf 2000 A/qm an Zinn die Stromausbeuten auf unter 30% sinken, weil unter diesen Bedingungen die Wasserstoffentwicklung wesentlich früher einsetzt. Zudem nimmt die Stromausbeute bei Folgeversuchen weiter ab.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Kathode mit hoher Wasserstoffüberspannung, die leicht herstellbar und regenerierbar ist und die sich zur Reduktion organischer Verbindungen in industriellem Maßstab eignet.

[0008] Die Aufgabe wird gelöst durch eine Kathode bestehend aus einem elektrisch leitenden Träger mit einem Überzug aus elektrochemisch abgeschiedenem Blei mit einer Dichte zwischen 0,001 und 2 g/cm³.

[0009] Diese Bleischicht besitzt eine lockere Struktur mit einer gegenüber massivem Blei stark verringerten Dichte im Bereich zwischen 0,001 und 2 g/cm³, bevorzugt zwischen 0,01 und 1 g/cm³. Die durch die verringerte Dichte belegte Oberflächenvergrößerung wirkt sich vorteilhaft auf die Flächen-Zeit-Leistung chemischer Prozesse aus.

[0010] Der Träger der erfindungsgemäßen Kathode besteht aus einem elektrisch leitenden Material, bevorzugt aus einem Metall ausgenommen einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder einer Metallegierung oder Grafit.

[0011] Besonders bevorzugt besteht der elektrisch leitende Träger aus einem Metall bzw. einer Metallegierung ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Titan, Eisen, Stahl, Edelstahl, Cadmium und Blei.

[0012] Als Legierungsbestandteile können ferner Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Wolfram, Chrom, Kobalt, Molybdän, Mangan, Wismut, Aluminium, Quecksilber, Zirkonium, Vanadium, Silicium, Bor, Niob, Tantal, Antimon, Phosphor und Kohlenstoff, vorhanden sein.

[0013] Im folgenden umfaßt der Begriff Metall auch Metallegierungen, wie sie vorstehend ausgeführt sind.

[0014] Ein derartiger Träger kann mit einem oder mehreren weiteren der genannten Metalle beschichtet sein. Für die Beschichtung sind alle dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z.B. Galvanisieren oder Sputtern geeignet.

[0015] Die Form des elektrisch leitenden Trägers ist unkritisch. Sie wird vorzugsweise aus der Vielzahl der bekannten bzw. verfügbaren Elektrodengeometrien, z.B. Platte, Netz, Schaum, Scheibe, Rohr, Siebplatte, Stab usw. ausgewählt.

[0016] Die auf dem elektrisch leitenden Träger abgeschiedene Bleischicht ist durch eine gegenüber massivem Blei verringerte Dichte im Bereich von 0,001 bis 2 g/cm³, bevorzugt zwischen 0,01 und 1 g/cm³ ausgezeichnet.

[0017] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kathode.

[0018] Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Kathode ist dadurch gekennzeichnet, daß in einer an sich bekannten Elektrolysezelle an einem elektrisch leitenden Träger, der als Kathode geschaltet ist, aus einer Bleisalz-haltigen

wäßrigen Katholyt-Lösung mittels elektrochemischer Abscheidung eine Bleischicht mit verringerter Dichte abgeschieden wird.

[0019] Als Elektrolysezelle ist jede dem Fachmann bekannte Zelle geeignet. Eine Auswahl häufig verwendeter Zellen findet sich in Lehrbüchern, z. B. in "Industrial Electrochemistry" von Pletcher und Walsh, Chapman and Hall, London 1989, S. 141-166.

[0020] Als Bleisalze für die Bleisalz-haltige wäßrige Lösung eignen sich alle Bleisalze, die Blei in der zweiten Wertigkeitsstufe enthalten, z.B. Blei(II)carbonat, Blei(II)chlorid, Blei(II)fluorid, Blei(II)acetat, Blei(II)formiat, Blei(II)oxalat, Blei(II)nitrat sowie deren basische Salze, Blei(II)sulfat und Blei(II)oxid.

[0021] Es kann auch eine Kombination metallisches Blei mit einer entsprechenden Säure, aus welcher sich dann eine Bleisalz-haltige Lösung bildet, verwendet werden.

[0022] Als Lösungsmittel eignet sich Wasser unter Zusatz von Mineralsäuren, bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure in einer Konzentration zwischen 0.5 M und 12 M, im Falle von Salzsäure bis zu 8.5 M (konz. Salzsäure). Weitere mögliche Zusätze sind organische Säuren, z.B. Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Milchsäure oder deren Salze mit Ammonium-, Tetraalkylammonium, Natrium- oder Kaliumionen, oder Komplexbildner für zweiwertige Bleiionen, beispielsweise EDTA oder NTA in Mengen von 1 bis 3 Äquivalenten bezogen auf die vorhandene Menge an Blei.

[0023] Gegebenenfalls kann die Bleisalz-haltige Lösung zusätzlich anorganische Salze als Leitsalze enthalten. Beispiele hierfür sind alle Alkali-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze, z. B. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumchlorid, Lithiumperchlorat.

[0024] Gegebenenfalls kann die Bleisalz-haltige wäßrige Lösung ferner wassermischbare Cosolventien wie Ethanol, Methanol, i-Propanol, n-Propanol, Acetonitril, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Ameisensäure, Dimethylformamid, Sulfolan, Ethylencarbonat, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, N,N'-Dimethylethylenharnstoff, N-Methylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff und Hexamethylphosphorsäuretriamid in Konzentrationen von 0,1 bis 80-Gew.%, bevorzugt 1 bis 50 Gew. % enthalten.

[0025] Die Bleiionenkonzentration liegt in der Bleisalz-haltigen wäßrigen Lösung bevorzugt zwischen 1 ppm und 20 g/l, besonders bevorzugt zwischen 10 ppm und 10 g/l.

[0026] Der pH-Wert der Elektrolyselösung liegt bevorzugt zwischen 1 und 6, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3. Die Abscheidung der Bleischicht wird vorzugsweise durch Anlegen eines Kathodenpotentials zwischen -0,1 V und des Wertes, bei dem Wasserstoffentwicklung an der Kathode einsetzt, erreicht. Stromdichten von 0,1 A/m² bis 4000 A/m², bevorzugt 10 bis 3000 A/m² werden hierbei eingestellt.

[0027] Die Temperatur ist bei der Durchführung des Verfahrens unkritisch. Sie kann in weiten Bereichen frei gewählt werden. Eine untere Temperaturgrenze ist durch den Gefrierpunkt der Katholytlösung gegeben, eine obere Grenze durch die Stabilität der Elektrolysezelle. Im Falle von Membranzellen ist dies insbesondere die thermische Stabilität der Membran. In diesem Fall ist die Temperatur auf maximal 60°C begrenzt.

[0028] Die Ausbildung der Bleischicht kann vor oder auch gleichzeitig mit der Reduktion einer organischen Verbindung erfolgen.

[0029] Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur elektrochemischen Reduktion einer organischen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß anstelle einer herkömmlichen Kathode aus massivem Blei oder einer Kathode mit einer massiven Bleibeschriftung, z.B. eines Bleifilms, die erfindungsgemäße Kathode verwendet wird.

[0030] Diese Verfahren können analog zu den bekannten elektrochemischen Verfahren zur Reduktion solcher Verbindungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kathode durchgeführt werden. (Übersicht: M.M. Baizer in Organic Electrochemistry, Verlag Marcel Dekker, New York 1991, S. 362 ff.)

[0031] Die zu reduzierende Verbindung ist bevorzugt eine organische Schwefelverbindung, z. B. eine Disulfidverbindung, eine Sulfinsäure, Sulfoxid oder ein Thioether, oder eine organische Carbonylverbindung, z.B. ein Aldehyd oder Keton.

Besonders bevorzugte Disulfidverbindungen sind Cystin, N-Alkanoyl-cystin, Homocystin und N-Alkanoylhomocystin. Die Konzentration der zu reduzierenden Verbindung beträgt 0.01 M bis 10 M, bevorzugt 0.1 bis 5 M. Als Solvens wird vorzugsweise eine wässrige Lösung von Mineralsäure, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder von Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat oder -acetat, Ammoniak, Ammoniumchlorid oder Ammoniumacetat in Konzentrationen zwischen 0.1 M und 12 M verwendet.

Die elektrochemische Reduktion des Cystins und Homocystins wird bevorzugt in wässriger Salzsäure, Schwefelsäure, Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung oder in ammoniakalischer Lösung durchgeführt. Die Konzentration des Cystins kann zwischen 0.1 M und der Sättigungskonzentration liegen. Besonders bevorzugt sind gesättigte Cystin- bzw. Homocystinlösungen.

Die Reduktion von N-Acetylcystin wird bevorzugt bei pH-Werten zwischen 5 und 13 durchgeführt.

Die Elektrolysen werden bei Temperaturen zwischen 0°C und 70°C durchgeführt, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C.

Stromdichten betragen 0.1 A/qm bis 20000 A/qm, bevorzugt 10-5000 A/qm.

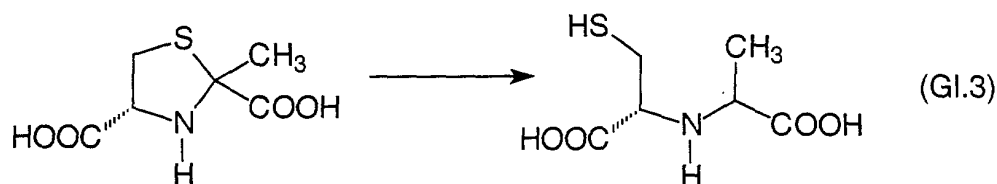
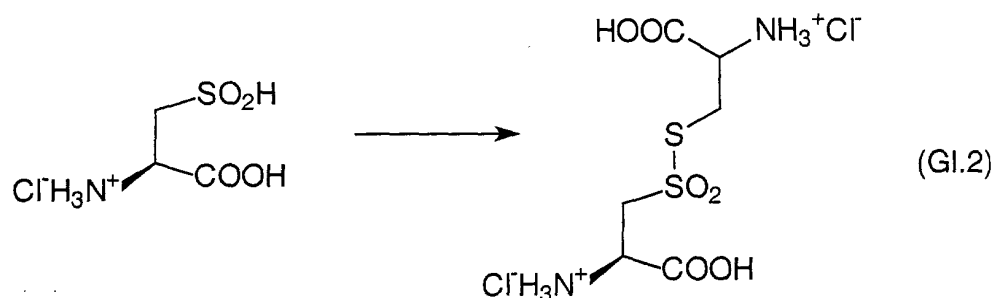
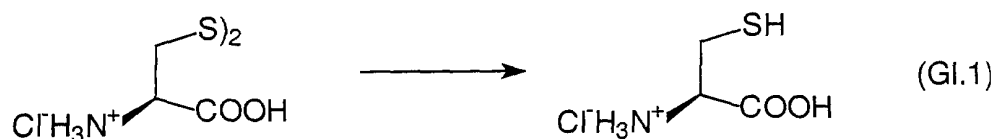
[0032] Für die Reduktion von organischen Schwefel- und Sauerstoffverbindungen können alle dem Fachmann bekannten geteilten Zellen verwendet werden (Übersicht z. B. in "Industrial Electrochemistry" von Pletcher und Walsh, Chapman and Hall, London 1989, S. 141-166.).

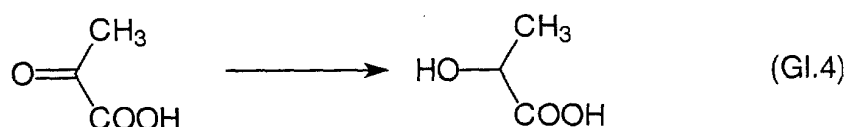
[0033] Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kathode kann Cysteinhydrochlorid aus Cystin in einer salzsauren Elektrolyselösung bei der ungewöhnlich hohen Stromdichte von 2000 A/qm mit einer Flächen-Zeit-Leistung von 7,3 kg Cysteinhydrochlorid-hydrat pro Std. und qm Membranfläche hergestellt werden (siehe G1.1 in Schema 1). Diese Flächen-Zeit-Leistung ist bis mindestens 5 Tage Betriebsdauer konstant. In der Elektrolyselösung ist bei einer Nachweisgrenze von 0,5 ppm kein Blei nachweisbar.

[0034] Ein Vergleichsexperiment mit einer herkömmlichen Kathode aus massivem Blei ergab bei 2000 A/qm eine Flächen-Zeit-Leistung von nur ca. 4 kg pro Std. und qm Membranfläche. Insbesondere bei Umsätzen von über 90 % tritt bei den hohen Stromdichten im Falle der herkömmlichen Bleikathode eine starke Verlangsamung der Umsetzung durch Vorherrschen der Wasserstoffentwicklung auf. Dies ist ebenso bei Verwendung der in DE 1 024 518 beschriebenen Zinn-Kathode zu beobachten (siehe Vergleichsbeispiele 7 und 8).

[0035] Mit der erfindungsgemäßen Kathode können auch weitere Reduktionen, wie z.B. die Homolyse von aktivierten C-S-Bindungen, die Reduktion von Sulfin säuren oder die Reduktion von Ketogruppen sehr leicht durchgeführt werden.

[0036] Die folgenden Schemata (Schema 1) verdeutlichen beispielhaft weitere Anwendungsmöglichkeiten.





Schema 1

[0037] Die Reduktion von Cysteinsulfinsäure führt zur Bildung des Cystin-(S,S)-dioxids (Gleichung 2). Die Reduktion von 2,4-Dicarboxy-2-methyl-thiazolidin führt zur Bildung von N-(1-Carboxyethyl)cystein (Gleichung 3).

[0038] Brenztraubensäure wird quantitativ zu Milchsäure reduziert (Gleichung 4).

[0039] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kathode ist ihre leichte Regenerierbarkeit. Die Regenerierung ist ohne Demontage der Zelle möglich. Die Bleischicht wird dabei in einer Ausführungsform durch Spülen des Katholytraums mit Wasser oder mit der Katholytflüssigkeit mechanisch entfernt.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform wird die Bleischicht teilweise oder ganz aufgelöst. Hierzu eignen sich wäßrige Lösungen von Mineralsäuren oder organischen Säuren in Konzentrationen zwischen 0,1 und 10 M außer Schwefelsäure. Beispiele hierfür sind Salzsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure. Gegebenenfalls können der wäßrigen Säurelösung Komplexbildner zur Löslichkeitserhöhung des entstehenden Bleisalzes in Mengen zwischen 0,5 und 5 Äquivalenten bezogen auf die aufzulösende Bleimenge zugesetzt werden. Komplexbildner für Blei(II)-Ionen sind z.B. EDTA, NTA und Citronensäure. Die Temperaturen liegen hierbei innerhalb des Arbeitsbereichs der elektrochemischen Zelle.

[0041] Zum Schutz der Elektrode vor Korrosion wird während des Abtrags des Bleischicht eine Schutzspannung aufrechterhalten.

[0042] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Beispiel 1: Herstellung einer erfindungsgemäßen Kathode

[0043] Verwendete Zelle: Eine mittels einer Membran aus Nafion 324 (Elektroden- bzw. Membranfläche 0,01 m²) geteilte Zelle mit planparallel angeordneten Elektroden bestehend aus einer Kupferkathode, einer Sauerstoff-entwickelnden DSA-Anode (Fa. DeNora Deutschland GmbH, Anolyt: 20 proz. Schwefelsäure). Der Elektroden-Membranabstand betrug 1,8 cm.

Katholyt- und Anolytlösung wurden aus Reservoirs durch die Zelle gepumpt (batch-recycle-Betrieb).

[0044] Durch Umpumpen des Katholyten bestehend aus einer Lösung von 2,00 g basischem Bleicarbonat in 1,8 l 1N HCl bei Durchflußraten von 1-2 l/h und einer Stromstärke I von 5 A wurde Blei an der Kathode in lockerer Struktur abgeschieden. Nach 5 h Reaktionszeit betrug der Restgehalt an Blei in Lösung 21,8 ppm.

Beispiel 2: Herstellung einer erfindungsgemäßen Kathode

[0045] Analog zu Beispiel 1 erfolgte die elektrolytische Abscheidung des Bleis an der Kupferkathode aus einer Lösung von 2,00 g basischem Bleicarbonat in einer Lösung aus 360 g Cystin und 367 g konz. HCl in 1314 g Wasser bei 6,9 A.

Reaktionszeit: 15 h.

Restgehalt an Blei in Lösung < 0,5 ppm.

Umsatz von Cystin zu Cysteinhydrochlorid: 99,7 % (gemessen mit HPLC und Drehwert α).

Beispiel 3: Reduktion von Cystin zu Cysteinhydrochlorid

[0046] In der Elektrolyseapparatur nach Beispiel 1 mit der nach Beispiel 1 vorbereiteten Kathode wurde 1,00 kg Cystin in 3,65 l Wasser und 1019 g konz. HCl bei einer Stromdichte von 2000 A/qm und Umpumpraten von 10-12 l/h zu Cysteinhydrochlorid umgesetzt. Nach 11 h waren 90 % des Cystins zu Cysteinhydrochlorid umgesetzt. Die Umsetzung war nach 20 h vollständig. (Umsetzungsgrad >99,7 %, bestimmt mit HPLC). Chemische Ausbeute > 99,9 % (Untersuchung der nach mehrfach durchgeführter Kristallisation erhaltenen Mutterlauge). Errechnete Flächen-Zeit-Leistung: 7,31 kg Cysteinhydrochlorid-monohydrat pro Std. und qm Membranfläche.

Beispiel 4: Reduktion von Cystin zu Cysteinhydrochlorid

[0047] In einer 0,01 qm ElectroMPCell (Fa. ElectroCell AB, Tåby, Schweden) mit verzinnter Kupferkathode, DSA-Anode (Fa. Parmascand, Schweden) und Nafion-324-Kationenaustauschermembran wurde wie in Beispiel 2 beschrieben eine lockere Bleischicht abgeschieden (Umpumprate 1-2 l/h). Anschließend wurden analog zu Beispiel 3 4,0 kg Cystin bei 2000 A/qm zu Cysteinhydrochlorid umgesetzt (Umpumprate 12 l/h). Die Reaktionsdauer betrug 79 Std. Errechnete Flächen-Zeit-Leistung 7,41 kg Cysteinhydrochlorid-monohydrat pro qm Membranfläche und pro Std.

Beispiel 5: Reduktion von Cystin zu Cysteinhydrochlorid

[0048] In einer 0,01 qm ElectroMPCell (Fa. ElectroCell AB, Tåby, Schweden) mit Nickel-Kathode, einer Sauerstoff-entwickelnden DSA-Anode (Fa. Parmascand, Schweden) und Nafion-324-Kationenaustauschermembran wurde wie in Beispiel 2 beschrieben eine lockere Bleischicht abgeschieden (Umpumprate 1-2 l/h). Anschließend wurden 360 g Cystin zu Cysteinhydrochlorid analog zu Beispiel 4 umgesetzt. Nach 7,0 h Reaktionszeit war die Umsetzung vollständig. (Umsetzungsgrad >99,7 %, bestimmt mit HPLC). Errechnete Flächen-Zeit-Leistung 7,52 kg Cysteinhydrochlorid-monohydrat pro qm Membranfläche und pro Std.

Beispiel 6: Reduktion von Cystin zu Cysteinhydrochlorid

[0049] Analog zu Beispiel 1 wurde aus 750 mg gelöstem Bleiweiß lockeres Blei auf einer Bleikathode abgeschieden. 1,00 kg Cystin wurde wie in Beispiel 3 zu Cysteinhydrochlorid reduziert. Gesamtreaktionsdauer: 21,8 Std. Berechnete Flächen-Zeit-Leistung: 6,71 kg Cysteinhydrochlorid-monohydrat pro qm Membranfläche und pro Std..

Beispiel 7: Reduktion von Cystin zu Cysteinhydrochlorid - Vergleichsbeispiel

[0050] In einer Elektrolysezelle mit einer Bleiplatte als Kathode wurde wie in Beispiel 3 360 g Cystin zu Cysteinhydrochlorid reduziert. Gesamtreaktionsdauer 9,4 Std. Errechnete Flächen-Zeit-Leistung 4 kg Cysteinhydrochlorid-monohydrat pro qm Membranfläche und pro Std.

Beispiel 8: Reduktion von Cystin zu Cysteinhydrochlorid - Vergleichsbeispiel zu Beispiel 3

[0051] In einer Elektrolyseapparatur nach Beispiel 4 mit einer verzinnten Kupferplatte als Kathode wurde eine Katholytlösung aus 360 g Cystin, 3,00 g Zinn(II)chlorid- dihydrat, bei einem Durchfluß von 1-2 l/h und einer Stromstärke I von 5 A umgesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von 22 h betrug der Umsatz zu Cystein 98,1% (HPLC-Analyse). Der Zinngehalt der Lösung betrug nach dieser Zeit noch ca. 0,7 ppm (entspr. ca. 0,6 mg). Die Katholytlösung wurde aus Zelle und Vorratsbehälter abgelassen und durch eine Lösung von 1,00 kg Cystin, 1019 g konz. HCl und 3651 g Wasser ersetzt. Diese wurde bei einer Stromstärke von 20 A und einem Durchfluß von 11 l/h umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15,2 Std. waren 90 % Cystin umgesetzt. Nach 24 h enthielt die Lösung noch 2,7 % Cystin.

Beispiel 9: Reduktion von Cysteinsulfinsäure zu Cystin-(S,S)- dioxid (Gl. 2)

[0052] In einer Elektrolyseapparatur bestehend aus einer Elektrolysezelle mit scheibenförmigen Elektroden (Anode: DSA-Titan-Streckmetall, Kathode: Blei-Siebplatte mit locker abgeschiedenem Blei, Elektroden beidseitig genutzt und jeweils mit Hilfe von konzentrisch angeschweißten Stäben aufgehängt, Durchmesser 7,5 cm) und der wie in Beispiel 1 aufgebauten Peripherie wurde eine Lösung aus 1,523 g L-Cysteinsulfinsäuremonohydrat in 600 ml 2N Salzsäure bei 10 A und einer Reaktionstemperatur von 15°C 4,5 h umgesetzt. Die Reaktionslösung enthält 60 % Cystin-(S,S)-dioxid, 20 % Cysteinsulfinsäure und 20 % Cystin (¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung).

Beispiel 10: Reduktion von 2,4-Dicarboxy-2-methyl-thiazolidin zu N-(1-Carboxyethyl)cystein (Gl. 3).

[0053] In der Elektrolyseapparatur nach Beispiel 10 wurde eine Lösung von 130,0 g 2,4-Dicarboxy-2-methyl-thiazolidin in einer Mischung von 526 ml Wasser und 144 g Salzsäure bei 9,5 A und Temperaturen von 16-20°C umgesetzt. Nach 5 Std. Reaktionszeit wurden 66 % N-(1-carboxyethyl)cystein, 19 % Milchsäure und 15 % Cystein erhalten. Die Reaktionslösung wurde eingedampft und der Feststoff aus 0,5 M Salzsäure unter Sauerstoffausschluß umkristallisiert. Man erhält N-(1-Carboxyethyl)cystein in Form von farblosen Kristallen.

Patentansprüche

1. Kathode bestehend aus einem elektrisch leitenden Träger mit einem Überzug aus elektrochemisch abgeschiedenem Blei mit einer Dichte zwischen 0,001 und 2 g/cm³.
2. Kathode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger aus einem Metall ausgenommen einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder einer Metallegierung oder Graphit besteht.
3. Kathode nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der elektrisch leitende Träger aus einem Metall oder einer Metallegierung ausgewählt aus der Gruppe Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Titan, Eisen, Stahl, Edelstahl, Cadmium und Blei besteht.
4. Kathode nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Metallegierung ferner Elemente ausgewählt aus der Gruppe Wolfram, Chrom, Kobalt, Molybdän, Mangan, Wismut, Aluminium, Quecksilber, Zirkonium, Vanadium, Silicium, Bor, Niob, Tantal, Antimon, Phosphor und Kohlenstoff enthält.
5. Verfahren zur Herstellung einer Kathode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einer an sich bekannten Elektrolysezelle an einem elektrisch leitenden Träger, der als Kathode geschaltet ist, aus einer Bleisalz-haltigen wäßrigen Katholyt-Lösung mittels elektrochemischer Abscheidung eine Bleischicht mit verringerter Dichte abgeschieden wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bleisalz-haltige wäßrige Lösung mittels einer Kombination von metallischem Blei mit einer Säure, gebildet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bleiionenkonzentration in der Bleisalz-haltigen wäßrigen Lösung zwischen 1 ppm und 20 g/l liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Bleischicht durch Anlegen eines Kathodenpotentials zwischen -0,1 V und dem Wert, bei dem Wasserstoffentwicklung an der Kathode einsetzt, abgeschieden wird, wobei eine Stromdichte von 0,1 A/m² bis 4000 A/m² eingestellt wird.
9. Verfahren zur elektrochemischen Reduktion organischer Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Kathode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 verwendet wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die organische Verbindung eine organische Schwefelverbindung oder eine organische Carbonylverbindung ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schwefelverbindung eine Disulfidverbindung ist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Disulfidverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Cystin, N-Alkanoyl-cystin, Homocystin und N-Alkanoylhomocystin.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7681

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 2 925 371 A (CARL E. VAN WINCKEL) 16. Februar 1960 (1960-02-16) * Spalte 6, Zeile 57 - Spalte 7, Zeile 2 *	1-5,7,9	C25B11/04 C25B3/04
A	US 2 422 468 A (THOMAS S. CHAMBERS) 17. Juni 1947 (1947-06-17) * Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 15 *	1-5,8,9	
D,A	DE 10 24 518 B (ASCHAFFENBURGER ZELLSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT) * Spalte 4; Ansprüche 1-5 *	1,9-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. September 2001	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 7681

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-09-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2925371 A	16-02-1960	KEINE	
US 2422468 A	17-06-1947	KEINE	
DE 1024518 B		KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82