

## Das anodische Verhalten von Acetationen in nichtwäßriger Lösung an einer rotierenden Platinscheibenelektrode\*

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Sommer

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

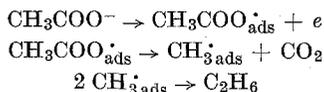
(Eingegangen am 1. Juni 1970)

Die Oxidation der Acetationen in nichtwäßriger Lösung verläuft irreversibel. Es wird angenommen, daß der Durchtrittsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Steigende Zusätze von Essigsäure, die selbst nicht oxidiert wird, verschieben das Halbwellenpotential zu positiven Werten. Dies wird auf die Bildung eines 1 : 1-Komplexes Essigsäure—Acetationen zurückgeführt. Diese Verschiebung bedingt auch, daß *DMF* in Essigsäure—Acetat-Grundelektrolytlösung eine polarographische Stufe liefert, obwohl die Acetationen ihrerseits in *DMF* oxidiert werden.

### *The Anodic Behaviour of Acetate Ions in Nonaqueous Solution*

Acetate ions are irreversibly oxidized in nonaqueous solutions. The electron transfer reaction is believed to be the rate determining step. Increasing addition of acetic acid which itself is not oxidized shifts the half wave potential towards more positive values. This change is interpreted in terms of the formation of a 1 : 1 complex between acetate ions and acetic acid. This shift allows to obtain a polarographic wave for *DMF* in acetic acid-acetate system although the acetate ions on their part give a polarographic wave in *DMF*.

Bei der Elektrolyse von Acetationen in wäßriger Lösung wird das Auftreten von adsorbierten Radikalen als Zwischenprodukt angenommen<sup>1</sup>.



\* Herrn Prof. Dr. Engelbert Broda zu seinem 60. Geburtstag mit den besten Glückwünschen gewidmet.

<sup>1</sup> A. K. Vijh und B. E. Conway, Chem. Rev. **67**, 623 (1967).

Führt man die Elektrolyse in Gegenwart eines radikalisch polymerisierbaren Monomeren (z. B. Methylmethacrylat) durch, so bildet sich im Anodenraum ein Polymeres<sup>2, 3</sup>.

In nichtwäßriger Lösung erhält man ebenso wie in wäßriger Lösung als Elektrolysenprodukte Äthan und CO<sub>2</sub><sup>1, 4-6</sup>. In Gegenwart eines Monomeren läßt sich durch die Entladung der Acetationen auch in nichtwäßriger Lösung die Polymerisation nach radikalischem Mechanismus starten<sup>7, 8</sup>.

Im Zusammenhang mit den Polymerisationsversuchen<sup>7</sup> wurde die anodische Oxidation der Acetationen in Acetonitril und in Dimethylformamid polarographisch untersucht.

### Experimenteller Teil

Die rotierende Platinelektrode, die Reinigung von Acetonitril und die Herstellung einer nichtwäßrigen Bezugslektrode wurden bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>9</sup>.

Dimethylformamid (*DMF*) wurde durch mehrmalige frakt. Destillation über eine wirksame Kolonne bei 25 Torr gereinigt. Die Aufbewahrung erfolgte unter N<sub>2</sub> und unter Lichtausschluß.

Essigsäure (Eisessig zur Chromatographie, Merck) wurde durch Schütteln mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, anschließend durch Glaswolle filtriert und im Vak. destilliert. Das Destillat wurde durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Schmp. 17,0° C.

Wasserfr. Natriumacetat wurde durch Entwässerung des Trihydrats (Merck, p. A.) (trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vak. bei 100° C) hergestellt.

Als Leitsatz diente Tetraäthylammoniumperchlorat.

Die Grundelektrolyt-Lösungen (0,1*n*-Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) wurden jeweils vor der Verwendung frisch bereitet, unter Feuchtigkeitsausschluß in die Zelle gefüllt und 5 Min. mit gereinigtem N<sub>2</sub> gespült.

Die Strom—Spannungskurven wurden mit einer Dreielektrodenschaltung aufgenommen (Beckman: Electroscan 30). Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf die modifizierte Ag/AgCl-Elektrode<sup>9</sup> in dem jeweiligen Lösungsmittel.

Die Messungen wurden bei 25° C durchgeführt.

<sup>2</sup> J. W. Breitenbach und Ch. Srna, Pure and Appl. Chem. **4**, 245 (1962).

<sup>3</sup> B. L. Funt, Macromolecular Review **1**, 35 (New York, Interscience 1966).

<sup>4</sup> B. E. Conway und M. Dziecinch, Canad. J. Chem. **41**, 38, 55 (1963).

<sup>5</sup> C. M. Shearer, Univ. of Detroit Diss. Abstr. B, **29**, 950 (1968).

<sup>6</sup> N. Sato, T. Sekine und K. Sugino, J. Electrochem. Soc. **115**, 242 (1968).

<sup>7</sup> J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Sommer, Mh. Chem. **99**, 203 (1968).

<sup>8</sup> B. L. Funt und K. C. Yu, J. Polymer Sci. **62**, 359 (1962).

<sup>9</sup> F. Sommer, J. W. Breitenbach und O. F. Olaj, Mh. Chem. **99**, 2422 (1968).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der polarographischen Untersuchungen der anodischen Oxidation der Acetationen in *DMF* und Acetonitril sind in Tab. 1 zusammengestellt. Da Natriumacetat in beiden Lösungsmitteln schwer löslich ist, wurde zur Erhöhung der Löslichkeit Essigsäure zugegeben. Essigsäure selbst gibt in beiden Lösungsmitteln keine Oxidationsstufe. Abb. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration und der Wurzel aus der Umdrehungszahl.

Tabelle 1. Polarographische Daten an einer rotierenden Platinscheibenelektrode (6,35 Umdrehungen pro Sek.)

Bezugselektrode: Ag/AgCl gesätt. mit Benzoldimethylaniliniumchlorid in dem jeweiligen Lösungsmittel

A. *DMF* — 0,1*m*-Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>

Depolarisator	Konz. (Mol/l) · 10 <sup>3</sup>	Essigsäure (Mol/l) · 10 <sup>3</sup>	$\frac{E_{1/2}}{V}$	$\frac{i_a}{c\sqrt{w}} \cdot 10^3$
—	—	—	2,12*	—
NaAcO	—	—	1,80	—
NaAcO	2,60	23	1,86	1,20
NaAcO	2,60	38	1,92	1,20

B. Acetonitril — 0,1*m*-Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>

Depolarisator	Konz. (Mol/l) · 10 <sup>3</sup>	Essigsäure (Mol/l) · 10 <sup>3</sup>	$\frac{E_{1/2}}{V}$	$\frac{i_a}{c\sqrt{w}} \cdot 10^3$
—	—	—	3,080*	—
NaAcO	5,25	11,2	2,185	2,20
NaAcO	5,25	25,7	2,245	2,20
NaAcO	5,25	40,0	2,270	2,20
NaAcO	5,25	55,0	2,295	2,20
<i>DMF</i>	2,38	—	2,320	2,35
<i>DMF</i>	4,70	—	2,320	2,50
<i>DMF</i>	7,00	—	2,325	2,54

\* Zersetzungsspannung des Grundelektrolyten.

Das Vorliegen einer direkten Proportionalität zwischen dem Grenzstrom und der Konzentration sowie der Wurzel aus der Umdrehungszahl zeigt, daß die Oxidation der Acetationen diffusionskontrolliert ist<sup>10</sup>.

Aus der logarithmischen Analyse der Strom—Spannungskurven in Acetonitril erhält man

<sup>10</sup> B. G. Levich, Disc. Faraday Soc. **1**, 37 (1947); Physicochemical Hydrodynamics (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962).

$$\frac{2,3 RT}{n \alpha F} = 170 \text{ mV.}$$

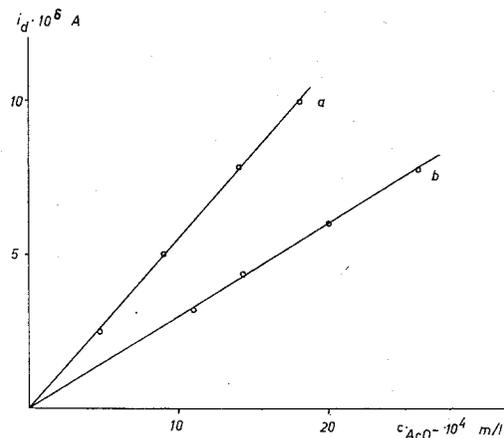


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes (6,35 Umdrehungen pro Sek.). a) In Acetonitril —  $0,1m\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ , b) in  $DMF$  —  $0,1m\text{-Et}_4\text{NClO}_4$

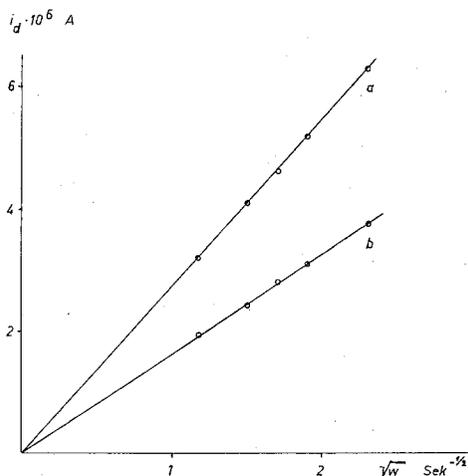


Abb. 2. Drehzahlabhängigkeit des Grenzstromes. a) In Acetonitril —  $0,1m\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ ;  $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l NaAcO}$ , b) in  $DMF$  —  $0,1m\text{-Et}_4\text{NClO}_4$ ;  $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l NaAcO}$

Dies entspricht unter der Annahme eines Einelektronenüberganges einem irreversiblen Elektrodenprozeß mit einem Durchtrittsfaktor von  $\alpha = 0,35$ .

Die Zugabe von Essigsäure zu einer Na-Acetatlösung bestimmter Konzentration verschiebt das Halbwellenpotential bei unveränderter Höhe des Diffusionsgrenzstromes zu positiveren Werten (Abb. 3). Dieses Verhalten läßt sich durch eine Komplexbildung Essigsäure—Acetationen erklären. Für diesen Fall wäre eine lineare Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom Logarithmus der Essigsäurekonzentration zu

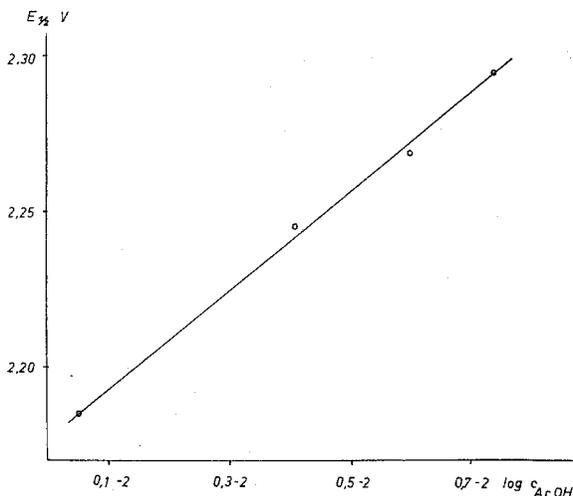


Abb. 3. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom Logarithmus der Essigsäurekonzentration.  $5,25 \cdot 10^{-3}$  Mol/l NaAcO

erwarten<sup>11</sup>. Berücksichtigt man, daß die Durchtrittsreaktion irreversibel ist, so ergibt sich nämlich unter Zusammenfassung der von der Essigsäurekonzentration unabhängigen Glieder zu einem konstanten Glied

$$E_{1/2} = E^\circ + \text{Konst.} + \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log c_{HAcO}^p$$

( $E^\circ$  = Standardelektrodenpotential).

Aus der Neigung der Geraden  $E_{1/2}$  gegen  $\log c_{HAcO}$  (Abb. 4) erhält man unter Berücksichtigung des Durchtrittsfaktors von  $\alpha = 0,35$  für die Anzahl der Liganden  $p = 0,95$ . Auf Grund dieser polarographischen Daten ist daher mit dem Vorliegen eines 1 : 1-Komplexes Essigsäure—Acetationen zu rechnen.

Durch die Verschiebung des Halbwellenpotentials bei Eisessigsäurezusatz zu positiven Potentialen läßt sich auch das Auftreten einer

<sup>11</sup> J. Heyrovsky und J. Kuta, Grundlagen der Polarographie, Akad. Verlag, Berlin (1965).

Oxidationsstufe von *DMF* in Essigsäure—Acetatlösungen als Grundelektrolyt<sup>12</sup> erklären. Diese Verschiebung ist in Eisessig als Lösungsmittel so ausgeprägt, daß man für *DMF* eine Oxidationsstufe findet, obwohl die Acetationen ihrerseits in *DMF* oxidiert werden können.

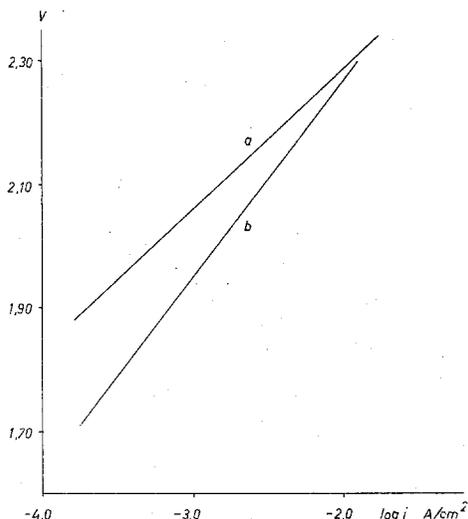


Abb. 4. Log. Stromdichte—Potentialbeziehung für a) *DMF*—0,1*m*-*Et*<sub>4</sub>*NClO*<sub>4</sub>, b)  $56 \cdot 10^{-3}$  Mol/l *NaAcO* + 1,04 Mol/l Eisessig in *DMF*—0,1*m*-*Et*<sub>4</sub>*NClO*<sub>4</sub>

In Acetonitril ist es möglich, *DMF* zu oxidieren. Vergleicht man dessen Halbwellenpotential mit den durch steigenden Zusatz von Essigsäure erhaltenen Halbwellenpotentialen der Acetationen (Tab. 1b), wird die Überschneidung der Potentiale deutlich erkennbar.

Die Anzahl der im Oxidationsschritt umgesetzten Elektronen läßt sich bei bekanntem Diffusionskoeffizienten aus dem Diffusionsgrenzstrom überprüfen. Dazu bedient man sich am besten der von *Levich*<sup>10</sup> aufgestellten und von *Riddifort*<sup>13</sup> erweiterten Gleichung für einen diffusionskontrollierten Grenzstrom, die die experimentellen Daten gut wiedergibt.

$$i_d = 134 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c I_{\infty}^{-1} \quad (\text{Amp})$$

$$I_{\infty} = 0,89 + 0,36 \left( \frac{D}{\nu} \right)^{0,36}$$

(*n* = Anzahl der Elektronen; *F* = Fläche der Elektrode; *D* = Diffusionskoeffizient im Medium; *ν* = kinematische Viskosität; *ω* = Umdrehungszahl; *c* = Konzentration des Depolarisators.)

<sup>12</sup> *L. Eberson* und *K. Nyberg*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1686 (1966).

<sup>13</sup> *A. C. Riddifort*, *J. Chem. Soc. [London]* **1956**, 3765.

Der Diffusionskoeffizient läßt sich über die *Stokes—Einstein*-Beziehung aus dem für wässrige Lösungen bekannten Wert abschätzen. Berücksichtigt man noch die Vergrößerung des Radius durch die Komplexbildung näherungsweise mit einem Faktor von  $\sqrt[3]{2}$ , so ergibt sich für die Diffusionskoeffizienten des Acetat—Essigsäurekomplexes in Acetonitril  $D = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Sek.}$ , in Dimethylformamid  $D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Sek.}$  Setzt man diesen Wert in die Gleichung für den Diffusionsgrenzstrom ein, erhält man für die Zahl der umgesetzten Elektronen in beiden Lösungsmitteln nahezu eins. Die Daten für  $i_d/c\sqrt{w}$  sind in Tab. 1 angegeben.

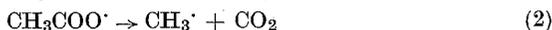
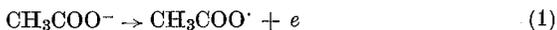
Messungen der Tafelgeraden am System *DMF—Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>* mit und ohne Zusatz von Na-Acetat—Eisessig ergeben zwei verschiedene Gerade mit unterschiedlicher Neigung\*. Man sieht deutlich, daß bei bestimmter Acetat- und Essigsäurekonzentration die Oxidation der Acetationen bei niedriger Stromdichte der potentialbestimmende Vorgang ist, während sich bei höherer Stromdichte die Oxidation von *DMF* bemerkbar macht (Abb. 4).

Die relativ hohe Neigung der Tafelgeraden in *DMF* dürfte auf möglicherweise vorhandene Wasserspuren zurückzuführen sein. (Bekanntlich läßt sich *DMF* nicht so extrem trocknen wie z. B. Acetonitril.)

Ein Zusatz von Wasser zu wasserfreier Essigsäure bewirkt auch in diesem Lösungsmittel eine Erhöhung der Neigung der Tafelgeraden von 140 mV auf 260 mV<sup>15</sup>. Extrem hohe Neigungen der Tafelgeraden zwischen 200 und 800 mV erhält man in nicht exakt wasserfreiem Acetonitril, während in wasserfreiem Acetonitril die Neigung der Tafelgeraden nur 180 mV beträgt.

So hohe Tafelneigungen werden auf die Ausbildung einer Dipolschicht von an der Oberfläche adsorbierten Zwischenprodukten zurückgeführt<sup>4</sup>. In extrem wasserfreiem Lösungsmittel (Essigsäure, *DMF* und Acetonitril) kommt es offensichtlich zu keiner nennenswerten Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit adsorbierter Species, da die hierfür nötige Pt-Oxidschicht fehlt.

Für die *Kolbe*-Elektrolyse in nichtwässriger Lösung läßt sich folgendes Schema aufstellen:



\* Die Messungen wurden im Zusammenhang mit dem Polymerisationsstart im *DMF* als Lösungsmittel durchgeführt. Die bei den Polymerisationsversuchen angewandten Stromdichten lagen<sup>14</sup> zwischen 0,1 und 10 mA/cm<sup>2</sup>.

<sup>14</sup> J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Sommer, in Vorbereitung.

Wir nehmen an, daß die Durchtrittsreaktion [Gl. (1)] langsam verläuft, während die Reaktionen [Gl. (2)] und [Gl. (3)] rasch sind, so daß in wasserfreier Lösung keine nennenswerte Bedeckung der Elektrode mit adsorbierten Produkten vorliegt. Ein solcher Mechanismus wurde auch für die anodische Oxidation von Acetationen in wasserfreier Essigsäure aufgestellt<sup>15</sup>. Für die Ausbildung einer Adsorptionsschicht scheint demnach die am Pt befindliche Oxidschicht maßgebend zu sein<sup>15, 16</sup>.

Eine weitere Bestätigung erfährt der vorgeschlagene Mechanismus auch durch Untersuchungen der Kinetik der durch die Elektrolyse von Acetationen gestarteten Radikalpolymerisation. Die Radikalausbeute [der Bruchteile der nach Gl. (1) bzw. (2) gebildeten Radikale, die kettenstartend wirken] ist klein und nimmt mit steigender Stromdichte ab. Das legt nahe, daß die bimolekulare Rekombination [Gl. (3)], die zum geringen Teil auch erst nach einigen Monomeradditionsschritten erfolgen kann, an der Elektrodenoberfläche rasch verläuft, so daß es zu keiner nennenswerten Bedeckung der Elektrode kommt<sup>14</sup>.

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die zur Verfügungstellung des Gerätes Electroscan 30 (Fa. Beckman), mit dem die Messungen durchgeführt wurden.

---

<sup>15</sup> B. E. Conway und A. K. Vijh, *Z. analyt. Chem.* **224**, 149, 160 (1967).

<sup>16</sup> A. Hickling und R. Wilkins, *Disc. Faraday Soc.* **45**, 261 (1968).