

# Kolbe-Elektrolyse von Essigsäure

## *Aufgabenstellung*

Durch Kolbe-Elektrolyse von Essigsäure wird Ethan hergestellt.

## *Grundlagen*

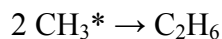
Bereits 1833 hat M. Faraday die Entstehung von Kohlendioxid und einem Kohlenwasserstoff bei der Elektrolyse einer Kaliumacetatlösung berichtet. Er nahm zunächst an, daß es sich um sekundäre Produkte des Angriffs von an der Anode entstandenem Sauerstoff auf das Acetat handelte. Zu seinem Erstaunen wurde eine reduzierte Verbindung mit Kohlenstoffatomen in niedrigerer Oxidationsstufe - das Ethan - an der Anode beobachtet. 1848 - 1850 studierte H. Kolbe die Reaktion eingehender, die später mit seinem Namen verbunden wurde. Er formulierte allgemein, daß aus dem durch Verlust einer CO<sub>2</sub>-Einheit aus dem anodisch entladenen Karbonsäureanion gebildeten Radikal ein Kohlenwasserstoff gebildet wird. Die Reaktion bei der hier untersuchten Oxidation der Essigsäure ist



Als Zwischenprodukte werden nach aktuellem Kenntnisstand freie Radikale angenommen. Da als Anode eine Platinelektrode kleiner Oberfläche benutzt wird, an der ein großer Strom und damit eine hohe Stromdichte eingestellt ist, stellt sich eine erhebliche stationäre Konzentration freier Radikale ein.



Die radikalische Rekombination führt zum Kohlenwasserstoff:



Das Auftreten des radikalischen Zwischenproduktes kann durch eine Abfangreaktion mit Styrol nachgewiesen werden. Dabei wird die Polymerisation von Styrol (eine radikalische Reaktion) initiiert.

## *Ausführung*

### Chemikalien und Geräte

50 g Natriumacetat-Hydrat

50 ml Eisessig

Platindrahtelektrode (gewinkelt)

Kupferdrahtspirale (als Kathode)

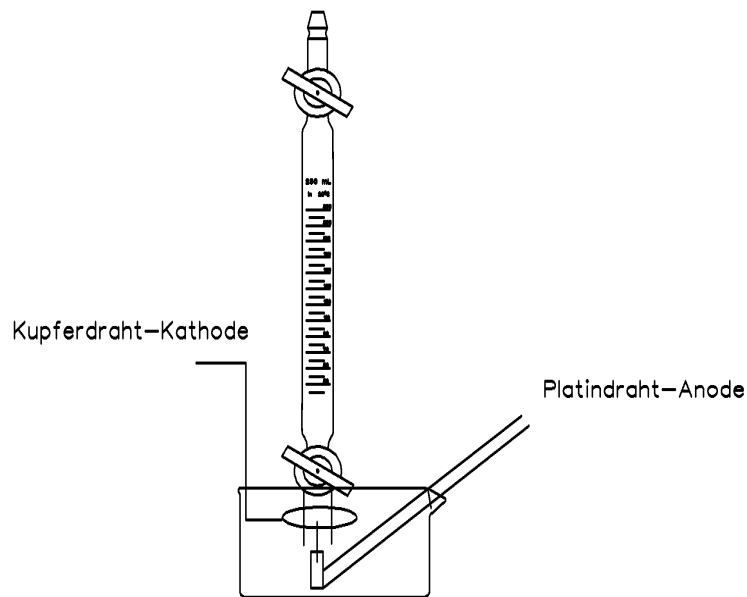
Netzgerät

Kristallisierschale

Bürette (50 bis 100 ml) mit zwei Hähnen

### Aufbau

Für die Elektrolyse kann die im Bild skizzierte Anordnung verwendet werden.



Anordnung für eine Kolbe-Elektrolyse.

### Versuchsablauf

Die Elektrolytlösung wird in die Schale eingefüllt. Die Platindraht-Anode wird so befestigt, daß der Draht im unteren Glasrohrende der Bürette sitzt. Die Kupferdraht-Kathode wird außen um das Glasrohr gelegt. So wird das Eindringen kathodisch gebildeten Wasserstoffs in die Bürette verhindert. Die Bürette wird durch Ansaugen bis zum oberen Hahn mit Lösung gefüllt. Eine Elektrolysespannung von ca.  $U=12\text{ V}$  führt zu einer annehmbaren Gasentwicklung. Da vor allem das entstehende Kohlendioxid eine nicht vernachlässigbare Löslichkeit in der Elektrolytlösung besitzt, sollte eine erste Elektrolyse bis zur Füllung der Bürette durchgeführt werden. Die nunmehr produktgesättigte Lösung wird erneut in die Bürette gesaugt. Nun wird elektrolysiert, bis der Raum zwischen den Hähnen mit Gas gefüllt ist. Nach Schließen der Hähne kann das gebildete Gas zur weiteren Analyse verwendet werden. Wird es mit einer Natronlaugelösung ausgeschüttelt, so zeigt die Volumenverminderung die Abreaktion des gebildeten Kohlendioxids an. Wird das verbleibende Restgas vorsichtig ausgetrieben und entzündet, so brennt es mit der für einen Kohlenwasserstoff typischen bläulichen Flamme ruhig ab.

### *Auswertung*

Neben der Identifizierung der entstandenen Produkte kann die quantitative Bestimmung der Ausbeute versucht werden. Das erwartete Volumenverhältnis von Kohlendioxid zu Ethan 2:1 wird in der Regel wegen des sehr einfachen Versuchsaufbaus nicht genau ermittelt.