

Skript

Praxis der Elektroorganischen Synthesen

zum

Elektroorganischen Praktikum am Organisch-Chemischen
Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

(Stand 2000)

Prof. Dr. H.J. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstr. 40
D-48149 Münster

Praxis der organischen Elektrosynthese im Labormaßstab

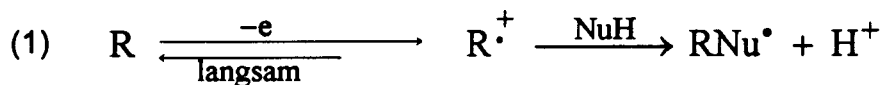
Soll ein Substrat elektrochemisch umgesetzt werden, so sind folgende Fragen zu stellen:

1. Bei welchem Potential wird das Substrat oxidiert (reduziert)?
2. Welcher Elektrolyt ist geeignet?
3. Welches Elektrodenmaterial ist am vorteilhaftesten?
4. Welche Elektrolysezelle ist günstig?
5. Muß bei konstantem Potential (potentiostatisch) elektrolysiert werden oder genügt ein konstanter Strom (galvanostatisch)?

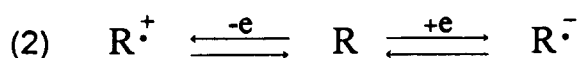
2.1 Oxidations- (Reduktions-) -Potentiale organischer Verbindungen

Redoxpotentiale organischer Verbindungen werden im allgemeinen als **Halbstufenpotentiale** ($E_{1/2}$; Polarographie) oder **"Peak"-Potentiale** (E_p ; Voltammetrie an einer stationären Elektrode) gegen unpolarisierbare **Referenzelektroden** (Hg/HgCl_2 = Kalomel-Elektrode, Ag/AgCl) angegeben.

Organische Redoxprozesse verlaufen meist chemisch irreversibel, d.h. die elektrochemisch erzeugten Primärprodukte werden vor einer möglichen Rückübertragung der Elektronen durch Folgereaktionen so rasch abgefangen (Gl. 1), daß $E_{1/2}$ und E_p keine thermodynamischen Gleichgewichtspotentiale sind.



Für die reversible Bildung von aromatischen Radikationen (Gl. 2) läßt sich gem. Abb. 1 das Standard-Gleichgewichtspotential $E_{1/2}^{\text{R}}$ bzw. $E_{1/2}^{\text{O}}$ mit der Elektronenaffinität E_{EA} bzw. der Ionisierungsenergie E_{I} korrelieren:



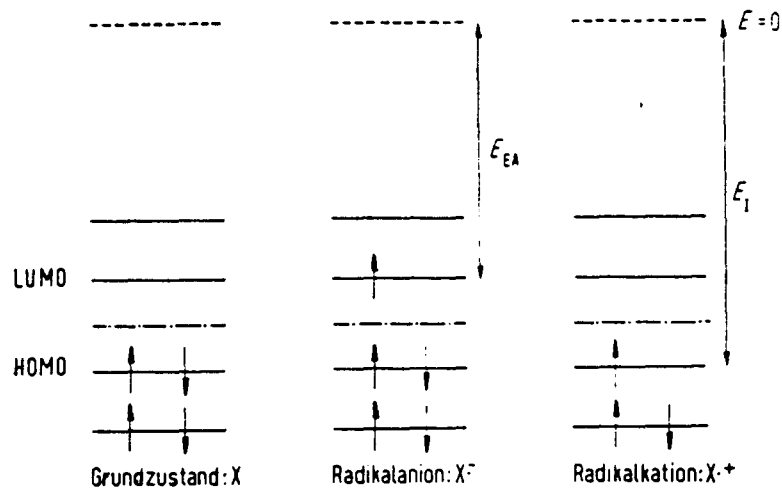


Abb. 1 [1]: Schematische Darstellung der Molekülorbitale

$$(3) \quad E_{1/2}^R \cdot F = E_{EA} + \Delta E_{Solv} + K$$

$$(4) \quad E_{1/2}^O \cdot F = E_I + \Delta E_{Solv} + K$$

ΔE_{Solv} . = Änderung der Solvationsenergie beim Übergang von R in das Radikalion.
K ist bezugselektrodenabhängig und F die Faraday-Konstante.

Als Maß für E_{EA} bzw. E_I lassen sich die Energieeigenwerte für das LUMO : χ_{LUMO} bzw. das HOMO : χ_{HOMO} einsetzen (Koopmans Theorem)[1], die mit Hilfe verschiedener theoretischer Rechenverfahren bestimmt werden können. Unter der Voraussetzung, daß ΔE_{Solv} . beim Elektronentransfer konstant bleibt, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(5) \quad E_{1/2}^R \sim \chi_{LUMO}$$

$$(6) \quad E_{1/2}^O \sim \chi_{HOMO}$$

Abb. 2 zeigt eine derartige lineare Korrelation zwischen den berechneten Energiewerten verschiedener Moleküle mit deren experimentell zugänglichen Halbstufenpotentialen.

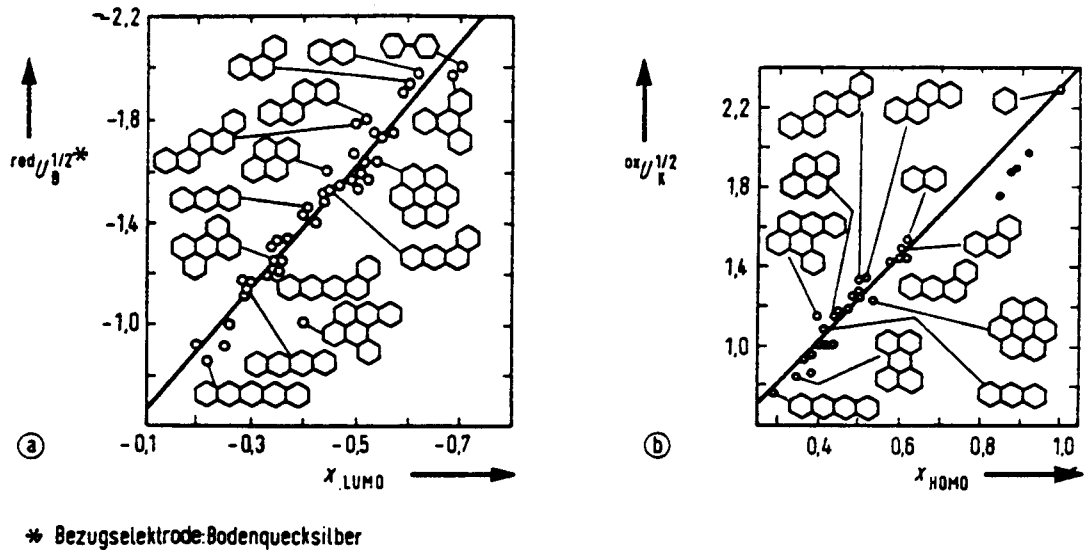


Abb. 2k1: Auftragung der Halbstufenpotentiale der Reduktion (a) bzw. Oxidation (b) aromatischer Kohlenwasserstoffe gegen ihre relevanten MO-Eigenwertskoeffizienten χ

Als **Faustregel** gilt: Je ausgedehnter das π -System, desto kleiner werden χ_{HOMO} bzw. χ_{LUMO} , d.h. desto leichter oxidabel bzw. reduzibel ist das Substrat. Die Oxidation wird zusätzlich erleichtert durch +M- und +I-Substituenten, die Reduktion durch -M- und -I-Substituenten.

Oxidationspotentiale

Alkane > Olefine > Aromaten > Amine

Reduktionspotentiale

Aromaten > Olefine > Carbonylverbindungen

Über den genauen Bereich der Redox-Potentiale verschiedener Substanzklassen orientiert Tabelle 1 (s. Anhang).

Weitere tabellierte Werte für Redoxpotentiale organischer Verbindungen sind in der Literaturliste angegeben [6a, 6b].

2.2. Der Elektrolyt

Der Elektrolyt besteht aus dem Solvens und dem Leitsalz, dessen Ionenwanderung die Leitfähigkeit vermittelt.

Vom Elektrolyt wird verlangt:

- a) eine hohe el. Leitfähigkeit
- b) ein gutes Lösevermögen für das organische Substrat
- c) Resistenz gegen Oxidation (Reduktion)
- d) er soll nach Wunsch: protisch oder aprotisch sein, bzw.
- e) eine hohe (niedrige) Nukleophilie oder Elektrophilie besitzen
- f) daß er bei der Aufarbeitung leicht abzutrennen ist.

Die hohe Leitfähigkeit wird mit einem Solvens hoher Dielektrizitätskonstante und einem Leitsalz mit großen Ionen (vollständigere Dissoziation) erreicht.

Organische Lösungsmittel vermögen organische Substrate meist ausreichend zu lösen. In wäßrigen Elektrolyten dienen organische Cosolventien: Isopropanol, Ethanol, Dioxan oder quartäre Ammoniumsalze: Et_4N^+ Tosylat $^-$ als Lösungsvermittler. Bei der Emulsionselektrolyse (organisches Solvens mit organischem Substrat suspendiert im wäßrigen Elektrolyten) mit Phasentransferkatalysatoren (PTK) Abb. 3, liefert der wäßrige Elektrolyt eine hohe Leitfähigkeit, während die elektrochemische Reaktion im organischen Medium stattfindet und die Reaktanden (hier CN^-) mit dem PTK aus der wäßrigen Phase in die organische extrahiert werden.

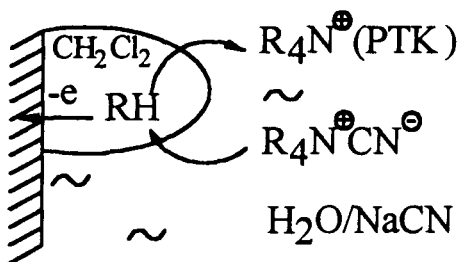


Abb. 3: Prinzip der Emulsionselektrolyse mit Phasentransferkatalysatoren (PTK)

Die Oxidations(Reduktions)-Resistenz des Elektrolyten wird bestimmt durch die Oxidier(Reduzier)-barkeit des Solvens und des Leitsalzes und durch deren Fußpotential (Grenzpotential).

Als Fußpotential eines Elektrolyten wird bezeichnet:

- a) bei dessen analytischer Anwendung am Potential U_K ein Strom von $10-100 \mu A/cm^2$ für die Solvenoxidation fließt,
- b) dessen präparativer Anwendung entsprechend ein Strom von $1-10 mA/cm^2$ fließt.

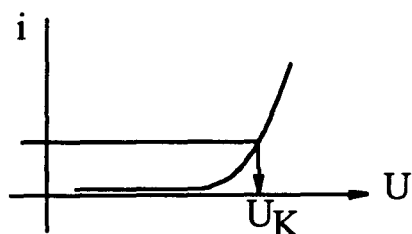


Abb. 4: Elektrolyt: U/i-Kurve

Lösungsmittel	Abkürzung	E	$U_K[V]$	
			kathodisch	anodisch
1,2-Dimethoxyäthan	—	3,5	-3,0 a)	+0,7 a)
Eisessig	HAc	6,2	-1,7 a)	+2,0 b)
Tetrahydrofuran	THF	7,6	-3,3 c)	+2,1 c)
Methylenchlorid	MC	9,1	-1,7	+1,8
Pyridin	Py	12,0	-2,2	+3,3 d)
Aceton		21,0	-1,6	+1,6
Hexamethylphosphorsäuretriamid	HMP	30	-3,3 c)	+1,1 c)
Methanol	MeOH	31,5	-2,2 a)	+1,3
N-Methylpyrrolidon	NMP	32	-3,3 a)	+1,4 c)
Nitromethan		35,7	-2,4 c)	+3,0 c)
Acetonitril	ACN	36,2	-2,6	+2,7
N-Dimethylformamid	DMF	36,7	-2,7	-1,5
N-Dimethylacetamid	DMA	38	-2,6	+1,3
Sulfolan		44	-2,3 a)	+3,3
Dimethylsulfoxid	DMSO	46,6	-2,7	+1,3
Propylencarbonat	PC	65,2	-1,9	+1,7
Wasser		80	-2,9 a)	+1,4
85-96% Schwefelsäure		100	-1,0 a)	+2,1

Tetrahexylammoniumbenzoat (Schmelze, 25°C)			-1,2	+0,3
AlCl ₃ /NaCl/KCl (Schmelze, 150°C)			-1,9	+1,0

- a) Quecksilber-Elektrode
- b) Natriumacetat
- c) Lithiumperchlorat
- d) nach anderen Angaben nur bis 1,2 V

Tab. 1 [1]: Grenzpotentiale einiger Lösungsmittel bei 25°C (0.1 m [NBu₄]ClO₄, Pt, Potential bei 0.1 mA/cm²)

Ion	Elektrode	U_K [V] in Wasser	Litera- tur	U_K [V] in Acetonitril
I^-	Pt-Anode	0,30*	[323]	0,20
Br^-	„	0,85*	[323]	0,70
Cl^-	„	1,10*	[323]	1,15
F^-	„	2,6*	[323]	—
ClO_4^-	„	(1,5)		2,6
$[BF_4]^-$	„	—		3,1
$[PF_6]^-$	„	—		3,2
Li^+	Hg-Kathode	-2,16	[115]	-1,8
Na^+	„	-1,95	[115]	-1,7
K^+	„	-2,03	[115]	-1,8
Rb^+	„	-1,98	[115]	-1,8
$[NH_4]^+$	„	-2,00	[115]	-1,7
$[N(CH_3)_4]^+$	„	-2,65	[115]	-2,4
$[N(C_2H_5)_4]^+$	„	-2,78	[115]	-2,5
$[N(C_4H_9)_4]^+$	„	-2,87	[115]	-2,6
$[N(C_2H_5)_3H]^+$	„	-1,83	[115]	—

* Normalpotentiale

Tab. 2[1]: Grenzpotentiale verschiedener Anionen und Kationen in Wasser bzw. Acetonitril ($c = 0.1 \text{ m}$; $j = 0.1 \text{ mA/cm}^2$)

Unter den aprotischen Elektrolyten ist CH_3CN/Bu_4NBF_4 am universellsten anwendbar. Es zeigt hohe anodische und kathodische Fußpotentiale ($U_K = -2.6 \text{ V}$ bis $+2.7 \text{ V}$), eine geringe Nukleophilie (Elektrophilie), eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante; der niedrige Siedepunkt erlaubt die leichte Abtrennung bei der Aufarbeitung. Bu_4NBF_4 vermittelt eine hohe Leitfähigkeit; BF_4^- ist gegenüber ClO_4^- wegen seiner gefahrloseren Handhabung manchmal vorzuziehen. CH_3CN ist allerdings merklich toxisch (MAK 20 ppm).

2.3 Das Elektrodenmaterial

Der Elektrode kommt als Ladungsüberträger eine zentrale Bedeutung zu, sie soll:

- gut leitend sein
- anodisch bzw. kathodisch erst bei hoher Spannung korrodieren
- eine hohe Überspannung gegen H^+ -Entladung (kathodisch) bzw. gegen OH^- -Entladung (anodische O_2 -Entwicklung) aufweisen
- billig sein
- nicht oder nur wenig passivieren
- ggf. die Produktverteilung beeinflussen.

2.3.1 Kathodenmaterialien

Die Auswahl an Metallen für die Kathode ist breit. Der Potentialbereich, der im wäßrigen Medium zur Reduktion verfügbar ist, hängt von der Größe der Wasserstoffüberspannung η_H ab:

Metalle mit kleiner Wasserstoffüberspannung

($\eta_H < 0.2$ V bei 1 mA/cm²): Pt, Platinmetalle, Ni, Au.

Metalle mit mittlerer Wasserstoffüberspannung

($\eta_H = 0.2$ bis 0.6 V): Cu, Ag, Fe, Al, Ti, Cr.

Metalle mit hoher Wasserstoffüberspannung

($\eta_H \geq 1$ V): Hg, Pb, Cd, Sn, Zn, Graphit.

Zu beachten ist, daß Spuren von Fremdmetallen (Fe, Cu) die Überspannung drastisch herabsetzen. Quecksilber kann als horizontaler "Quecksilbersee" oder als vertikale Amalgam-Elektrode eingesetzt werden.

Graphit verhält sich in der Überspannung fast wie Hg; seine Vorteile: billiger, vertikal anzuordnen, weniger umweltbelastend.

In aprotischen Medien entfällt die Beachtung der **Wasserstoffüberspannung**, hier verhält sich Pt wie eine Hg-Kathode.

2.3.2 Anodenmaterialien

Gegenüber den Kathodenmaterialien ist hier die Auswahl durch die Korrosion der Metalle stark eingeschränkt. Im protisch-sauren Medium sind Platin, Bleidioxid, aktivierte Titanelektroden (Ti/RuO₂, de Nora-Elektroden) und Graphit anwendbar.

Reines Titan bildet eine Sperrschicht aus TiO₂. Wird Titan mit RuCl₃-Lösung bestrichen, so bildet sich beim Erhitzen auf 500°C ein gut leitendes RuO₂/TiO₂-Mischoxid an der Ti-Oberfläche = aktivierte Ti-Anode.

Im protisch alkalischen Medium sind zusätzlich Fe, Cu, Ni brauchbar, sie bilden eine leitende Oxidschicht, die nur langsam in Lösung geht.

Im aprotischen Medium werden überwiegend Platin, Graphit sowie Glaskohlenstoff, untergeordnet auch PbO₂, Au, sowie bei niedrigem Potential ($U_K < +1.0$ V) Cu, Ag und Ni verwendet.

2.3.3 Passivierung

Für die Elektrolyse soll immer das Elektrodenmaterial angewandt werden, bei dem sich keine oder nur eine geringfügige isolierende Deckschicht (Metallsalze, -oxide, Polymere) ausbildet. Diese Passivierung führt zu einer Verminderung der aktiven Elektrodenoberfläche und damit bei vorgegebener Stromdichte zu längeren Elektrolysezeiten, in denen durch chemische Nebenreaktionen des Substrates, Produktes das Produktspektrum erheblich vergrößert werden kann.

Ein Reaktionsgemisch enthält zwei elektroaktive Spezies **A** und **B**, wobei **A** leichter oxidabel sei als **B**. Will man **A** selektiv oxidieren, so darf das Anodenpotential U_A und damit die Stromdichte i_A nicht überschritten werden (Abb. 5).

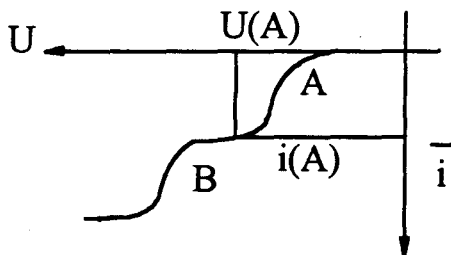


Abb. 5

Bei Passivierung der Anode durch Bildung isolierender Deckschichten vermindert sich die aktive Oberfläche $F_{akt.}$, was mit einem Anstieg der Stromdichte verbunden ist. Die gewünschte Stromdichte lässt sich durch Verminderung der Stromstärke erhalten. Der geringere Ladungsumsatz bedingt eine Verlängerung der Elektrolyse.

$$(5) \quad i = \frac{Q}{t} \quad \bar{i} = \frac{i}{F_{akt.}} = \text{const.}$$

Bei Passivierungen ist Potentialkontrolle wichtig, da bei konstantem Strom i (galvanostatische Elektrolyse) und abnehmendem $F_{akt.}$ die Stromdichte zunimmt und die Selektivität verlorenght.

Der Grad der Passivierung wird in Vorversuchen an Strom-Zeit-Kurven (Abb. 6) festgestellt.

Die sehr störende Passivierung lässt sich oft durch kathodische (anodische) Regenerierung der Elektrodenoberfläche mindern. Dazu wird die Polarität der Arbeitselektrode mit einem mechanischen oder elektronischen Pulsgeber nach bestimmten Zeitintervallen umgepolt.

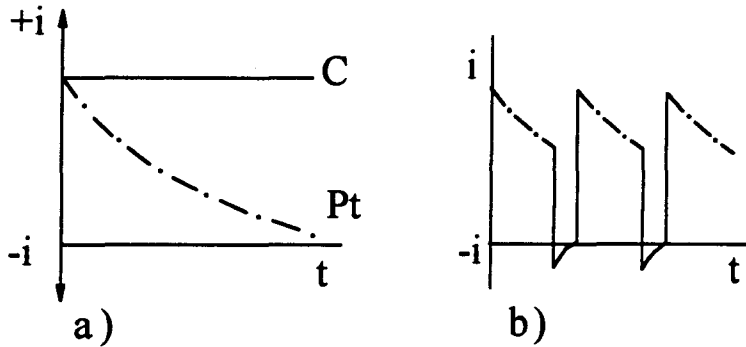


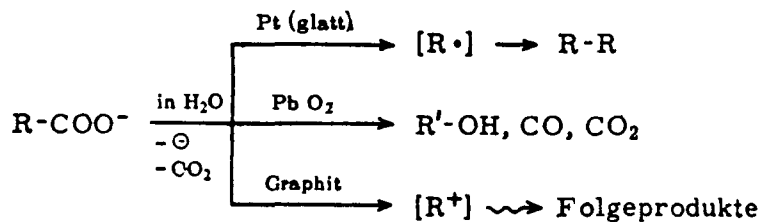
Abb. 6: Strom-Zeitkurven:

- a) keine Passivierung an Graphit $\Rightarrow i = \text{konst.}$
Passivierung an Pt $\Rightarrow i = \text{fallend}$
- b) kathodische Regenerierung, die anodisch passivierte Oberfläche ($i = \text{fallend}$) wird kathodisch regeneriert ($i \rightarrow i_0$)

2.3.4 Elektrodenmaterial und Produktverteilung

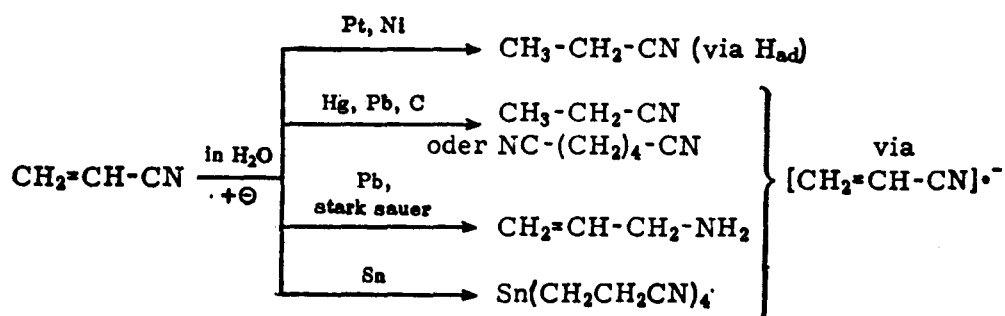
Das Produktspektrum in Elektrolysen wird manchmal erheblich durch das Elektrodenmaterial beeinflusst.

Die anodische Oxidation von Carboxylaten führt in wässrigem Medium an glatten Platinelektroden zum Dimeren, an PbO_2 werden Oxidationsprodukte bis zum CO_2 beobachtet, an Graphit werden die intermediären Radikale zum Carbeniumion oxidiert:



(Gl. 70 aus F. Beck, Elektroorganische Chemie, Lit. 1)

Bei der kathodischen Reduktion von Acrylnitril wird das Substrat an einer Kathode mit kleiner Wasserstoffüberspannung (Pt, Pd, Ni) elektrokatalytisch hydriert; an Kathoden mit hoher Wasserstoffüberspannung bilden sich über das Radikalanion Propionitril, Adipodinitril; an Zinn-Kathoden entstehen zinn-organische Verbindungen.



(Gl. 73 aus F. Beck, Elektroorganische Chemie, Lit. 1)

2.4 Bezugselektroden

Bezugselektroden sind unpolarisierbare Elektroden, d.h. Elektroden mit konstantem Potential, auf sie werden die Potentialmessungen an polarisierten Elektroden bezogen.

Tabelle 11. Bezugselektroden. Potentiale gegen GKE bei 25°C.

System	U_{R} [mV]	Bezeichnung
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /gesätt. KCl in H ₂ O	0*	Gesättigte (wäßrige) Kalomel-elektrode
Ag/AgCl/gesätt. KCl in H ₂ O	- 53	Gesättigte Silber-Silberchlorid-elektrode
Ag/0,01 m AgNO ₃ /0,1 NaClO ₄ in Acetonitril [286]	+253	0,01,m Ag/Ag ⁺ -Elektrode in Acetonitril
Hg(Cd)/CdCl ₂ · H ₂ O, NaCl, NEt ₄ ClO ₄ in DMF [284]	-737	Cadmiumamalgamelektrode in DMF (Marple)
Hg/Hg ₂ SO ₄ /90% H ₂ SO ₄ [291]	+310	Quecksilber-(I)-sulfatelektrode in konz. H ₂ SO ₄
Hg/Hg ₂ SO ₄ /0,1n H ₂ SO ₄ (H ₂ O)	+432	Saure Quecksilber-(I)-sulfat-elektrode
Hg/HgO/1n KOH(H ₂ O)	-146	Alkalische Quecksilberoxid-elektrode

* Die GKE hat ein Potential von +250 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode

Tab. 3[1]: Bezugselektroden. Potentiale gegen GKE bei 25°C

2.5 Diaphragmen

Diaphragmen dienen zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes, sie verhindern z.B. in Reduktionen, daß oxidable Substrate, Produkte, Solvens an der Anode umgesetzt werden. Man unterscheidet poröse Diaphragmen, die unselektiv die Diffusion einschränken und Ionenaustauschermembranen, die nur für eine Ionensorte durchlässig sind.

Materialien poröser Diaphragmen sind: unglasiertes Porzellan, gesintertes Aluminiumoxid, Glassinterplatten, poröse Polyethylenfolien, -platten.

Nachteile der Diaphragmen

Ausfallende Produkte bzw. Leitsalze können die Poren verstopfen und damit den Zellwiderstand erheblich erhöhen. Ionenaustauschermembranen sind nur in wasserhaltigen Medien funktionsfähig, aprotisch entwickeln sie durch Denaturierung einen sehr hohen Widerstand. Bei mangelnder Pufferkapazität des Elektrolyten muß der pH im Anoden- bzw. Kathoden-Raum nachgestellt werden; die Membran darf die Elektrode nicht kontaktieren, da sie sonst zerstört wird.

Es ist deshalb durch geschickte Wahl des Elektrodenmaterials bzw. Elektrolyten die Anwendung einer ungeteilten Zelle anzustreben.

2.6 Zellen

Die Zelle ist ein elektrochemischer Reaktor, der sich von einem chemischen oder photochemischen dadurch unterscheidet, daß zwei verschiedene Reaktionen (Kathoden-, Anodenprozeß) gleichzeitig ablaufen.

Werkstoffe zum Zellbau sind Glas (durchsichtig, resistent), Teflon, Polypropylen (resistent), Plexiglas (durchsichtig).

Bei der Konstruktion einer Zelle ist zu beachten:

- a) kleiner Elektrodenabstand, d.h. der Innenwiderstand und damit die Klemmenspannung sollen klein bleiben (geringe Entwicklung Joule'scher Wärme, kleine Energiekosten)

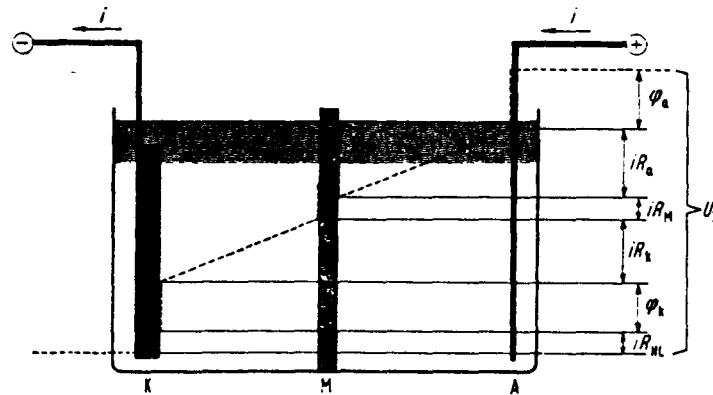


Abb. 7: Spannungsabfälle in einer stromdurchflossenen Elektrolysezelle (schematisch). K = Kathode, A = Anode, M = Membran, HL = Halbleiter

(6) $U_K = |EA| + |E_K| + \Sigma iR$ $U_K = \text{Klemmenspannung}$

(7) $\text{Leistung} = U \cdot i = i^2 R$

(8) $R = \rho \cdot \frac{l}{F}$ $l = \text{Elektrodenabstand}$ $U_K \sim l$

- b) einfacher Aufbau aus einzelnen Bausteinen
- c) große Elektrodenfläche bei kleinem Zellvolumen
- d) die Positionierung der Haber-Luggin-Kapillare (Salzbrücke zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode zur Messung des Potentials an der Arbeitselektrode).
- e) Möglichkeiten zum Rühren, Kühlen und Arbeiten unter Inertgas.

2.6.1. Ungeteilte Zellen

a) Umlaufzelle

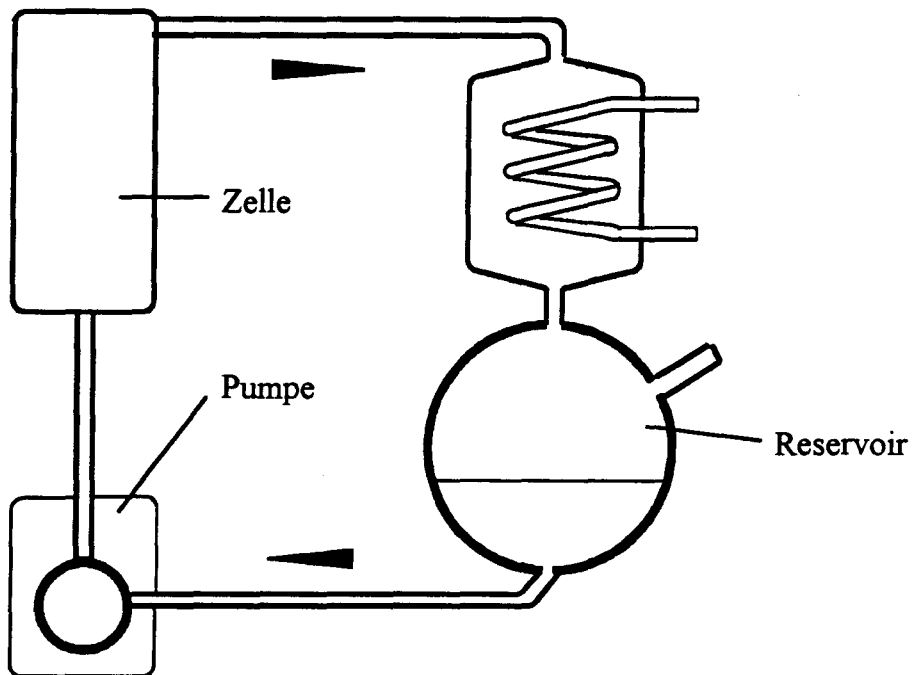
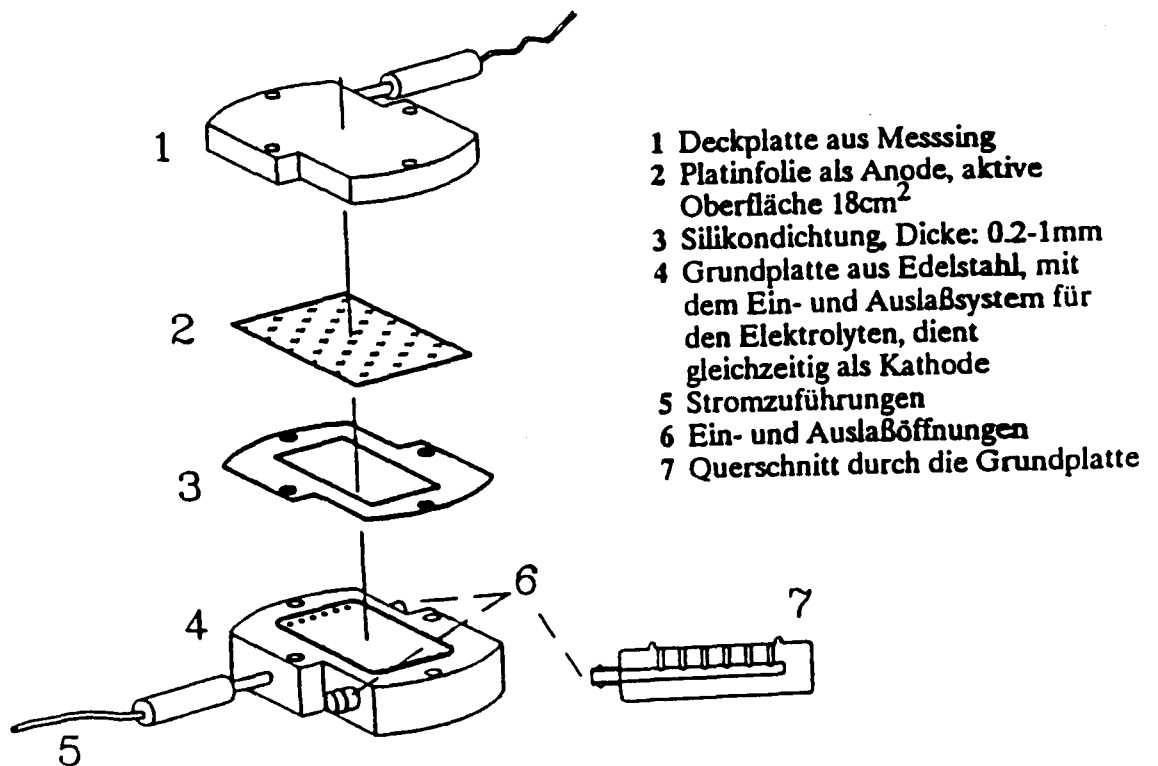


Abb. 8:



Detailzeichnung der elektrochemischen Zelle des Schlaufenreaktors

b) Zelle mit Magnetrührer und Kühlmantel

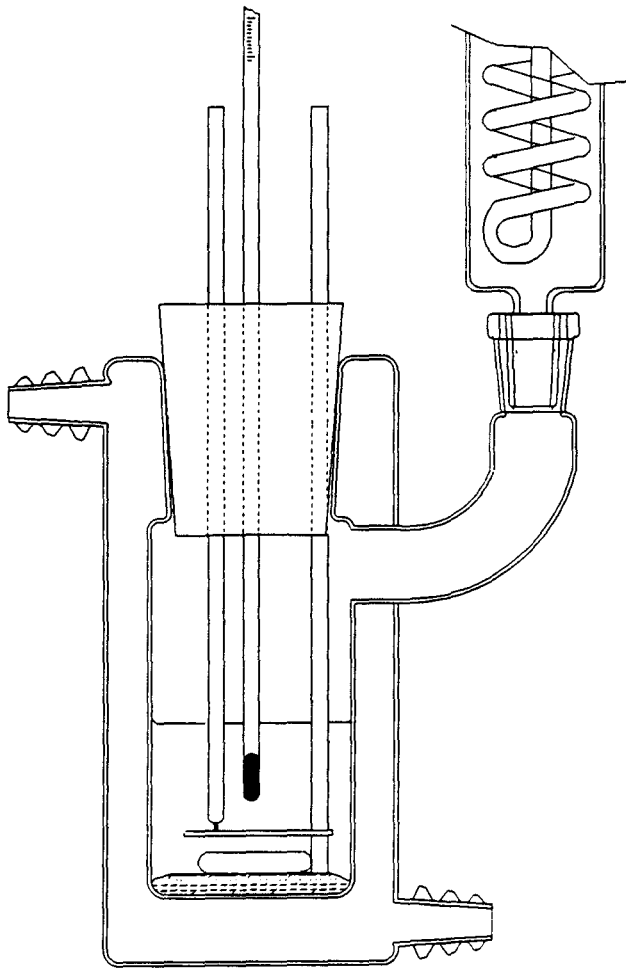


Abb. 9: Becherglaszelle

Die Elektroden werden wie in a) gehalten; Magnetrührung des Elektrolyten, Temperierung durch Kühlmantel.

c) Kapillarspaltzelle

Die Kapillarspaltzelle ist charakterisiert durch:
einen kleinen Elektrodenabstand (0.1 bis 1 mm) und damit einen kleinen Innenwiderstand, eine große Elektrodenoberfläche in einem kleinen Zellvolumen, z.B. bei 1 mm Plattenabstand: $V/F = 0.1$, vgl. zu a), b), $V/F = 10$.

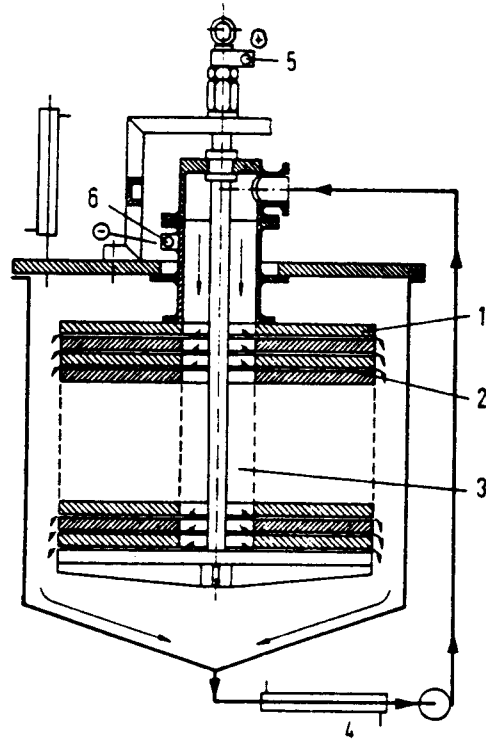


Abb. 10^[1]: Design der Kapillarspaltzelle (halbtechnische Ausführungsform)

d) "Swiss-Roll"-Zelle^[7]

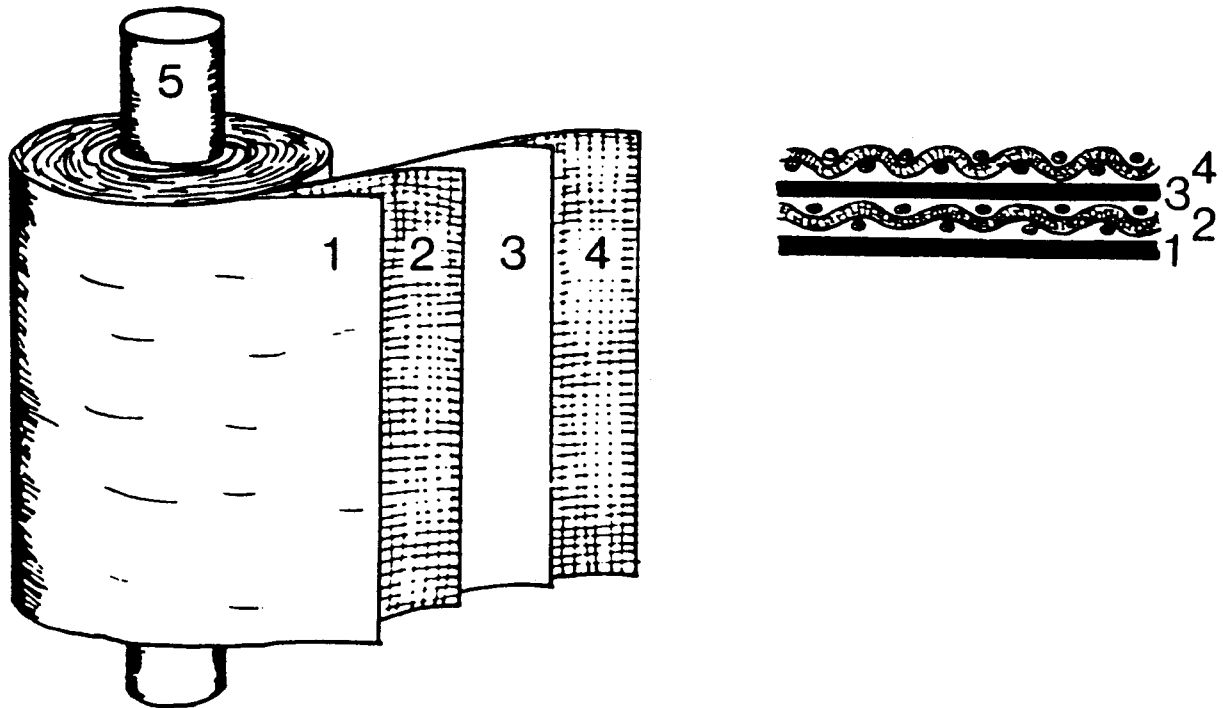
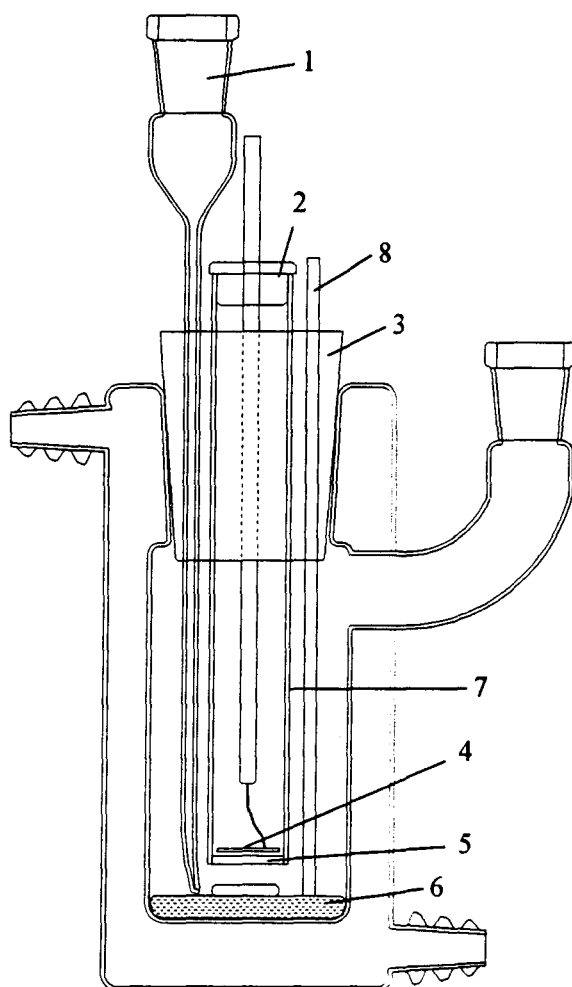


Abb. 11: Aufbauprinzip der "Swiss-Roll"-Zelle

Eine Metallfolie 1 wird mit einem dünnen Kunststoffnetz 2 (Isolator) bedeckt, eine weitere Metallfolie 3 und schließlich ein zweites Kunststoffnetz 4 werden darauf gelegt. Diese Elektrodenanordnung wird um eine Achse 5 gewickelt, die entstehende Rolle in einen zylindrischen Behälter transferiert und dieser oben und unten mit Deckeln verschlossen. Diese ungeteilte Zelle hat mindestens zwei attraktive Vorteile. Der Elektrodenabstand ist gering, was zu kleinen Spannungsabfällen und somit geringen Verlusten an elektrischer Energie infolge Joulescher Wärme führt. Das Verhältnis von Elektrodenoberfläche und Reaktorvolumen (d.h. die spezifische Elektrodenoberfläche der Zelle) ist sehr günstig, die Verwendung niedriger Stromdichten führt deshalb nicht zu einem großen Raumbedarf.

2.6.2 Geteilte Zelle

Kühlmantelzelle mit Glasfritte als Diaphragma



- 1) Luggin-Kapillare;
- 2) Teflonstopfen zum Verschluss des Anodenraumes;
- 3) Teflonstopfen mit fünf Bohrungen;
- 4) Anode;
- 5) D3-Fritte;
- 6) Kathode;
- 7) Glaseinsatz als Anodenraum;
- 8) Zuleitung zur Kathode.

Abb. 12: Aufbau einer geteilten Becherglaszelle.

2.6.3 Positionierung der Luggin-Kapillare

Zwischen der Bezugelektrode und der Arbeitselektrode wird das Potential an der Arbeitselektrode gemessen, es ist dies der Potentialabfall zwischen dem Ende der Haber-Luggin-Kapillare (= elektrolytische Verbindung zur Bezugelektrode) und der Arbeitselektrode. Das gemessene Elektrodenpotential kann durch den miterfaßten Ohmschen-Spannungsabfall vor der Elektrode verfälscht werden (z.B. bei $E_{KLEMMME} \approx 100 \text{ V}$ und 1 cm Elektrodenabstand; 10 V/mm). Die Position der Kapillare ist deshalb von größter Bedeutung für die Meßgenauigkeit des Elektrodenpotentials.

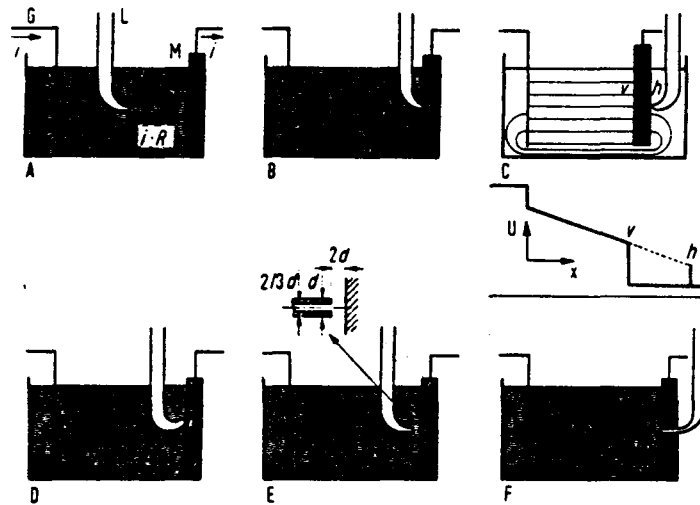


Abb. 13^[1]: Ungünstige (A,B,C) und günstige (D,E,F) Positionen der Haber-Luggin-Kapillare (L) an einer stromdurchflossenen Arbeitselektrode M;
G = Gegenelektrode

Im Falle A ist der Abstand der Kapillarspitze zur Meßelektrode zu groß, so daß das gemessene Potential um einen Wert iR verfälscht ist. Bei B sitzt die Kapillarmündung dicht auf der Meßelektrode auf; auf diese Weise wird sie gerade an der zu messenden Stelle von Stromfluß abgeschirmt, so daß erhebliche Potentialabweichungen entstehen. Falsch ist auch, die Sonde im "Stromschatten" hinter der Elektrode anzubringen (Fall C). Dort reagiert sie zwar naturgemäß nicht so empfindlich wie vorne auf Positionsänderungen, aber die örtliche Stromdichte kann nur einen Bruchteil der Stromdichte auf der Vorderseite betragen, vor allem bei kleinen Elektrodenabständen und/oder bei schlechter Leitfähigkeit. Wie das Potentialschema zeigt, kann sich hinten, infolge des größeren Weges (und der verengten Querschnitte), nur ein wesentlich kleinerer Potentialsprung ausbilden gegenüber vorne. Aus denselben Gründen erhält man bei der beliebten Laborzelle mit zylindrischem Glasgefäß, "Bodenelektrode" (Hg) und Gegenelektrode in kleinem, zylindrischem Diaphragma über der Bodenelektrode eine völlig ungleichmäßige

Strom- und Potentialverteilung. Die Fälle D bis F zeigen drei Beispiele für eine korrekte Potentialmessung. Man kann z.B. die zur Verhinderung des Eindringens von Gasbläschen die nach oben gebogenen Luggin-Kapillare an die Elektrode "ankanten" (D). In der Literatur^[1] wird die in E gezeigte Geometrie empfohlen, um den iR - und Abschirmungseffekt auf ein Minimum zu beschränken. Es ist auch schon geraten worden, die Sonden "von hinten" durch die Elektrode hindurch zu führen (Fall F).

2.7 Stromquelle, Strommengen-Messung

a) Stromquellen

Als Stromquelle kann ein Regeltransformator mit Gleichrichter dienen, die Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode wird mit einem hochohmigen Voltmeter, z.B. pH-Meter gemessen; das Arbeitselektrodenpotential wird über die Klemmenspannung mit dem Regeltransformator manuell eingestellt.

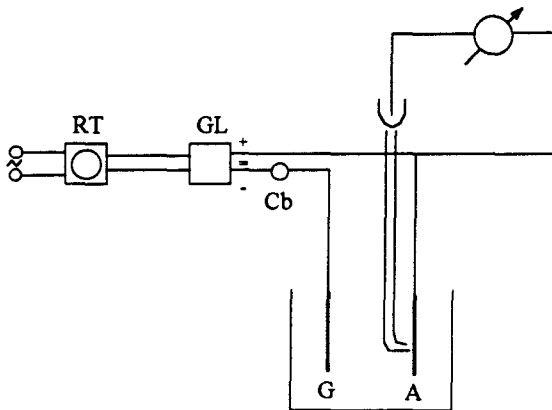


Abb. 14

Die elektronische Potentialregelung auf ein konstantes Potential ermöglicht der Potentiostat.

b) Strommengen-Messung

Die während der Elektrolyse verbrauchte Strommenge wird mit einem geeichten Gleichstromzähler ermittelt.

Auf den Stromverbrauch bezieht sich die Stromausbeute SA (Gl. 9).

$$(9) \quad SA = \frac{Q_p}{Q} \cdot 100\% \quad Q_p = z \cdot F \cdot \frac{m_p}{M_p}$$

z = Elektronenzahl pro Mol-Produkt

F = Faraday-Konstante: 26.8 Ah/val,

m_p = Produktmasse,

M_p = Molgewicht-Produkt,

Q = verbrauchte Strommenge

Die Materialausbeute MA bezieht sich auf umgesetztes Substrat (Gl. 10).

$$(10) \quad MA = \frac{\text{Molzahl der eingesetzten Verbindung im Produkt}}{\text{umgesetzte Molzahl der eingesetzten Verbindung}} \cdot 100\%$$

2.8 Galvanostatische oder potentiostatische Elektroyse?

Galvanostatisch wird die Elektrolyse bei konstanter Stromdichte (und steigendem Arbeitselektrodenpotential) bezeichnet.

Potentiostatisch die Elektrolyse bei konstantem Potential (und sinkender Stromdichte).

Die unterschiedlichen Auswirkungen veranschaulicht Abb. 15

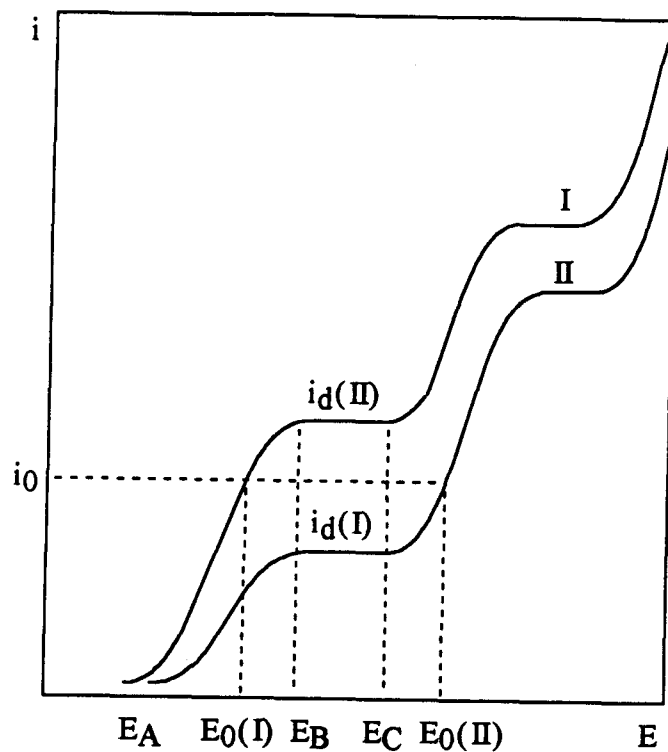


Abb. 15: Strom/Spannungskurve eines Substrat-Gemisches zu verschiedenen Elektrolysezeiten

Die galvanostatische Elektrolyse (= Elektrolyse bei konstanter Klemmenspannung, d.h. Strom aus Steckdose bzw. Gleichrichter) bei i_0 eines Gemisches zweier elektroaktiver Substanzen (1. + 2. Halbwelle) läuft zu Beginn der Elektrolyse bei $E_0(I)$ ($i_D(I) > i_0$) ab. Mit fortschreitender Elektrolyse verarmt das leichter reduzierbare Substrat ($i_D(I) < i_0$), dann wird bei $E_0(II)$ gleichzeitig das erste und zweite Substrat reduziert und die Elektrolyse wird **unselektiv**. Das läßt sich verhindern, wenn während der Elektrolyse laufend Substrat A zudosiert wird, so daß $i_0 < i_d$. Besonders unselektiv verläuft die galvanostatische Elektrolyse, wenn die Arbeitselektrode passiviert. Hierbei vermindert sich die aktive Oberfläche durch Deckschichten auf $1/n$, bei konstantem Klemmenstrom erhöht sich die Stromdichte i_0 auf das n -fache und bereits zu Beginn der Elektrolyse wird $i_0 > i_d(I)$, d.h. die Elektrolyse unselektiv.

Der selektive Umsatz einer unter mehreren elektroaktiven Komponenten wird durch potentiostatisch kontrollierte Elektrolyse (engl.: controlled potentiostatic electrolysis) bei E_C erreicht ($i_0 < i_d$); entsprechend der Verarmung an Substrat bzw. Passivierung sinkt die Stromdichte während der Elektrolyse stetig ab.

Tab.4: Oxidationspotentiale verschiedener Substanzklassen

Stoffklasse	Oxidationspotential gegen Kalomelektrode (SCE)
Alkane	
n-Alkane	> +3.6 V
CH ₃ -CH(CH ₃)CH ₂ -CH ₃	+3.2 V
Olefine	
Ethylen	+3.1 V
1-Alkene	+2.9-3.0 V
Cyclohexen	+2.14 V
Styrol	+1.7 V
(Me ₂ N) ₂ C=C(NMe ₂) ₂	-0.75 V
Aromaten	
Benzol	+2.35 V
Naphthalin	+1.62 V
Anthracen	+1.12 V
Amine	
<i>Aromatische Amine:</i>	
Anilin	+0.95 V
Diphenylamin	+0.83 V
<i>Aliphatische Amine:</i>	
n-Propylamin	+1.38 V
Dipropylamin	+1.01 V
Tripropylamin	+0.77 V
Phenole	
Phenol	+1.27 V
p-Kresol	+0.54 V
2,4,6-Tri- ^t butylphenol	-0.58 V
Carbonsäureanionen	
Sprungpotential	>1.85 V
Carbanionen	
(ROC) ₂ CH ⁻	+0.6-0.9 V
Grignardreagenzien	
	+0.0 V
Heterocyclen	
Furan	+1.70 V
Thiophen	+1.85 V
Pyridin	+2.07 V

Tab. 5: Reduktionspotentiale organischer Verbindungen

Stoffklasse	Reduktionspotential gegen Kalomelektrode (SCE)
Aromaten	
Biphenyl	-2.70 V
Naphthalin	-2.50 V
Anthracen	-1.96 V
Tropylium-Ion	-0.2 V
Olefine	
1,3-Butadien	-2.64 V
1-Phenylbutadien	-2.08 V
Carbonylverbindungen	
CH ₃ CH ₂ CH=O	-1.8 V
CH ₂ =CH-CH=O	-1.5 V
C ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ CH=O	-1.4 V
C ₆ H ₅ -CH=CH-CH=O	-0.8 V
Cyclohexanon	-2.45 V
2-Cyclohexen-1-on	-1.55 V
Alkylhalogenide	
CH ₃ -Cl	-2.23 V
CH ₃ -Br	-2.01 V
CH ₃ -I	-1.63 V
C ₆ H ₅ -CH ₂ -Br	-1.22 V
Oniumsalze	
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	-2.8 V
Nitroverbindungen	
p-Dinitrobenzol	-0.54 V
Nitrobenzol	-1.15 V
t-Nitrobutan	-1.64 V
2,2-Dinitropropan	-0.88 V
Heterocyclen	
Chinolin	-2.13 V
Pyridin	-2.7 V
Pyridin-N-oxid	-2.3 V

Literatur:

- [1] F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, VCH, Weinheim, **1974**.
- [2] L. Ebersson und H. Schäfer, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1971**, Band 21.
- [3] H. Lund und P.E. Iversen in *Organic Electrochemistry*, M.M. Baizer, Marcel Dekker, New York, 1. Auflage **1973**, 3. Auflage **1991**.
- [4] Sawyer and Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- [5] Ch.K. Mann, K.K. Barnes, *Electrochemical reactions in nonaqueous systems*, Verlag M. Dekker, **1970** (ca. 5.000 $E_{1/2}$ bzw. E_p -Potentiale für Reduktionen und Oxidationen in verschiedenen Stoffklassen).
- [6a] N.L. Weinberg, H.R. Weinberg, *Chem Rev.* **1968**, **68**, 449-523. (ausschließlich Oxidationspotentiale)
- [6b] N.L. Weinberg, *Technique of Electroorganic Synthesis, Part. II*, Vol. V, John Wiley & Sons, **1975**.
- [7] P. Seiler, P.M. Robertson, *Chimia* **1982**, **36**, 305-312.

Literatur über Reinigungsvorschrift und Reinheitskriterien von Elektrolyten: C.K. Mann, *Electroanalytical Chemistry*, Band III, S. 57, Hrsg. A.J. Bard, M. Dekker, **1969**.

