ETH zürich

ETH Library

Ueber die anodische Oxidation von Isobutylen

Doctoral Thesis

Author(s):
Isler, Heinrich Emil

Publication date:
1973

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099935

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH 4989

ÜBER DIE ANODISCHE OXIDATION VON ISOBUTYLEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HEINRICH EMIL ISLER

dipl. chem. ETHZ

geboren am 18. April 1943

von Wädenswil (ZH)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. N. Ibl, Referent

Prof. Dr. J. F. Oth, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1973

7. Zusammenfassung.

a) Es wurde die anodische Oxidation von Isobutylen an verschiedenen Elektrodenmaterialien durch Aufnahme von stationären und quasistationären Stromspannungskurven untersucht. Lediglich an Gold (und in geringerem Masse an Palladium) tritt eine von der Sauerstoffentwicklung unterscheidbare Depolarisationsstufe im Bereich von etwa + 800 bis + 1200 mV vs SCE auf. Zwischen 1200 und 1400 mV ist die Goldelektrode für die Oxidation des Olefins passiv. Propylen verhält sich ähnlich. Die Steigung der Tafelgeraden schwankte zwischen 93 und 210 mV pro Dekade entsprechend αz-Werten von 0,62 bis 0,28.

b) Die bei der anodischen Oxidation an Gold entstehenden Verbindungen wurden mittels verschiedenen Methoden (chemisch, IR, GLC, MS, NMR und Dünnschichtchromatographie) bestimmt. Das nachgewiesene Hauptprodukt ist das Isobutylenglykol. Daneben werden je nach Bedingungen tert. Butanol sowie kleine Mengen von α-Hydroxyisobuttersäure und Oligomeren des Isobutylens gebildet. Es entstehen etwa dieselben Produkte bei 1100 mV wie bei 1700 mV vs SCE (transpassiver Bereich), wo bereits starke Sauerstoffentwicklung vorhanden ist. Zugabe von Quecksilber(II)ionen erhöht die Löslichkeit des Isobutylens durch Komplexbildung und vergrössert den Strom von 0,9 auf 7 mA/cm^2. Die Oxidationsprodukte waren dieselben wie in der komplexfreien Lösung.

c) Zur Aufklärung des Mechanismus wurden potentiostatische Stufen sowie vor allem die zyklische Voltammetrie verwendet. Es wurde gezeigt, dass die Oxidation von Isobutylen an Gold völlig irreversibel verläuft. Mit der zyklischen Voltammetrie werden zwei Peaks erhalten. Die Höhe des ersten ist proportional der Wurzel der Sweepgeschwindigkeit und der Konzentration des Isobutylens. Er ist kontrolliert durch den Zutransport des Olefins aus der Lösung, (was auch durch Messungen mit einer rotierenden Scheibe bestätigt wurde). Er liegt um 800 bis 1000 mV positiver als das reversible Oxidationspotential des Isobutylens zu CO_2 und erscheint beim gleichen Potential wie der erste Peak des Grundelektrolyten allein (1 N $HClO_4$),

der auf die Zersetzung von Wasser und wahrscheinlich Bildung von adsorbierten Hydroxylradikalen zurückzuführen ist. Diese und andere Ergebnisse machen den folgenden Mechanismus sehr wahrscheinlich:

$$\text{(I)} \quad H_2O \rightleftharpoons HO\cdot_{ads} + H^+_{sol} + e^-$$

$$\text{(II)} \quad \text{Isobutylen}_{ads} + 2\,HO\cdot_{ads} \longrightarrow \text{Isobutylenglykol}_{ads}$$

Das Olefin kann erst reagieren, wenn adsorbierte Hydroxylradikale vorhanden sind. Dies wurde durch Versuche in nicht-wässerigem Medium bestätigt: In wasserfreiem Acetomitril wird keine Oxidation beobachtet. Sie tritt jedoch ein, sobald Wasser zugesetzt wird.

Die Höhe des zweiten Peaks ist der Sweepgeschwindigkeit proportional. Die Messungen deuten darauf, dass er auf eine Monoschicht von adsorbiertem Isobutylenzurückzuführen ist.

Es wurden verschiedene weitere Ergebnisse diskutiert und interpretiert. Die bei den potentiostatischen Stufen erhaltenen Stromzeit-Kurven wurden analysiert.

d) Die Kapazität der Elektrode wurde in Abhängigkeit des Potentials gemessen. Ein dabei auftretender scharfer Peak wurde als Adsorption des Isobutylens gedeutet.

e) Die technischen Anwendungsmöglichkeiten der direkten und indirekten elektrochemischen Oxidation des Isobutylens werden kurz erörtert.