

59. Wilhelm Dirscherl und Hans-Ulrich Bergmeyer: Zur Polarographie des Acetaldehyds*).

[Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Bonn/Rhein.]
(Eingegangen am 28. Februar 1949.)

Die zeitliche Abnahme der polarographischen Stufenhöhe in alkalischen Acetaldehyd-Lösungen ist durch die Aldolbildung bedingt. Die Reaktion gehorcht den Gesetzen der Reaktion erster Ordnung; ihre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde für verschiedene pH -Werte bestimmt. Zur Ermittlung exakter, linearer Acetaldehyd-Eichkurven ist es nötig, diese Reaktion zu berücksichtigen und die experimentell ermittelten Werte auf die Zeit $t=0$ zu extrapolieren.

Die Reduktion des Acetaldehyds am Hg-Tropfen führt zu Äthanol, wie die Auswertung der Meßergebnisse im Verein mit Modellversuchen ergibt. Die Stufenhöhe des Acetaldehyds wird dirigiert durch den strombegrenzenden Vorgang der OH^- -katalysierten Dehydratation in der Diffusionsschicht am Hg-Tropfen, worauf die anomale Temperatur- und pH -Abhängigkeit hinweist. Es läßt sich durch Vergleich mit einer Indicatorstufe der hypothetische Diffusionsstrom berechnen. Aus dem Verhältnis des reinen Diffusionsstromes zum hypothetischen Diffusionsstrom wurde der Hydratationsgrad des Acetaldehyds in wäßriger Lösung errechnet; es ergab sich gute Übereinstimmung mit den UV-spektrographisch ermittelten Werten der Literatur.

Bei Arbeiten unseres Instituts über die Einwirkung von Sexualhormonen auf die Glykolyse ergab sich das Problem, die klassische Methode der Milchsäurebestimmung empfindlicher zu gestalten, was wir durch polarographische Bestimmung des durch Oxydation erhaltenen Acetaldehyds zu erreichen versuchten.

Acetaldehyd ist zwar bereits von verschiedenen Autoren polarographisch untersucht worden, doch ergibt sich aus den von I. M. Kolthoff und J. J. Lingane¹⁾ sowie J. Heyrovsky²⁾ 1941 veröffentlichten Zusammenstellungen kein einheitliches Bild der Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration und auch des Halbstufenpotentials vom pH . Auf neuere Arbeiten von P. J. Elving und E. Rutner³⁾ sowie R. Bieber und G. Trümpler⁴⁾, die uns erst nach Abschluß unserer eigenen Arbeit zur Kenntnis gekommen sind, wird im Verlauf dieser Abhandlung noch eingegangen.

Wir haben uns, wie üblich, zuerst um die Aufstellung einer Eichkurve für Acetaldehyd bemüht, um über die Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration Aufschluß zu erhalten. Zur Herstellung der Verdünnungen wurde eine Stammlösung von Acetaldehyd in Hydrogensulfit-Lösung (s. Ver-

*) Vorläufige Mittel.: W. Dirscherl u. H.-U. Bergmeyer, Naturwiss. **35**, 220 [1948]; s. a. Dissertat. H.-U. Bergmeyer, Bonn 1949.

¹⁾ Polarography, Interscience Publishers Inc., New York 1941, S. 353.

²⁾ Polarographie, Springer, Wien 1941, S. 363.

³⁾ Ind. engin. Chem. (Analyt. Edit.) **18**, 176 [1946]. ⁴⁾ Helv. chim. Acta **30**, 2000 [1947].

suchsteil) verwendet, aus welcher der Aldehyd durch Zugabe von Lithiumhydroxyd unmittelbar vor dem Polarographieren in Freiheit gesetzt wird (auch bei der Milchsäurebestimmung erhält man den Acetaldehyd an Hydrogensulfid gebunden). Auf diese Weise werden durch Verdampfen bedingte Verluste vermieden und gleichzeitig wird durch Hydrogensulfid der Luftsauerstoff aus der Lösung entfernt, der bei seiner vorangehenden Reduktion zusätzlich OH^- am Quecksilbertropfen bildet, was wegen der noch zu erwähnenden pH -Abhängigkeit der Acetaldehydstufe möglichst zu vermeiden ist. $\text{Li}_2\text{SO}_3\text{-LiOH}$ dient als Leitsalz.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln gelang es nicht, exakte Eichgeraden zu erhalten, da auch im verschlossenen Polarographiergefäß (Diaphragmagefäß, s. Versuchsteil) die Stufenhöhe mit der Zeit abnimmt.

Auf diese Abnahme hat bereits I. Smolef⁵⁾ hingewiesen, und Bieber und Trümppler⁴⁾ erwähnen, daß „bei erhöhter Temperatur und besonders in stark alkalischen Lösungen der Unbeständigkeit der Acetaldehyd-Lösung wegen rasch gearbeitet werden muß“. Im Interesse einer exakten Untersuchung hielten wir es für geboten, dieser Erscheinung näher nachzugehen.

A) Die Aldolkondensation als Ursache der Unbeständigkeit des Acetaldehyds in alkalischer Lösung.

Wir polarographierten eine Acetaldehyd-Lösung in Abständen von 3 bis 5 Min. (s. Abbild. 8a, S. 301) und erhielten gut reproduzierbare Abklingkurven, von denen eine in Abbild. 8b (S. 301) wiedergegeben ist.

Um Anhaltspunkte für die Art der hier ablaufenden Reaktion zu gewinnen, ermittelten wir deren Ordnung, indem wir die für verschiedene Konzentrationen des reagierenden Stoffes gefundenen Stufenhöhen in die Gleichungen der Reaktionen erster, zweiter und dritter Ordnung einsetzten und die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten gegen die Konzentration auftrugen.

Wir berechneten die k -Werte nach den aus den reaktionskinetischen Gesetzen abgeleiteten Formeln:

$$1. \text{ Ordnung: } k = 2.3 \cdot \frac{\log z_1 - \log z_2}{t_2 - t_1} \text{ Min}^{-1} \quad (1)$$

$$2. \text{ Ordnung: } k = \frac{z_1 - z_2}{z_1 \cdot z_2 (t_2 - t_1)} \text{ Min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2)$$

$$3. \text{ Ordnung: } k = \frac{z_1^2 - z_2^2}{2 z_1^2 \cdot z_2^2 (t_2 - t_1)} \text{ Min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}, \quad (3)$$

worin z_1, z_2 die zu den Zeiten t_1, t_2 ermittelten polarographischen Stufenhöhen in cm sind, während a , die Stufenhöhe zur Zeit $t = 0$, unbekannt ist, und ebenfalls aus diesen Werten berechnet werden muß.

Die folgende Abbild. 1 gibt die für Acetaldehyd in alkalischer Lösung ($\text{pH} = 12.6$) gefundenen k -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration wieder.

⁵⁾ Chem. News 142, 97 [1931].

Offensichtlich ist die Konstanz nur bei den nach der Formel der Reaktion 1. Ordnung errechneten k -Werten gewahrt. k ist hier $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$ bei 25° , was einer Halbwertszeit von etwa 47 Minuten entspricht.

Indem wir nach der Formel der Reaktion 1. Ordnung

$$\log a = \frac{t_2 \log z_1 - t_1 \log z_2}{t_2 - t_1} \quad (4)$$

bzw. graphisch (s. Abbild. 8c, S. 301) die logarithmische Konzentrations-Zeit-Gerade auf $t = 0$ extrapolierten, bekamen wir gut reproduzierbare Eichgeraden von streng linearem Verlauf.

Die von Elving und Rutner³⁾ beschriebenen „Anomalien“ der Strom-Konzentrations-Geraden sind wahrscheinlich durch Nichtbeachtung der geschilderten Verhältnisse und des noch zu besprechenden Einflusses von Temperatur und p_H zu erklären.

Wir untersuchten nun weiter die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten von Temperatur und p_H -Wert der Acet-

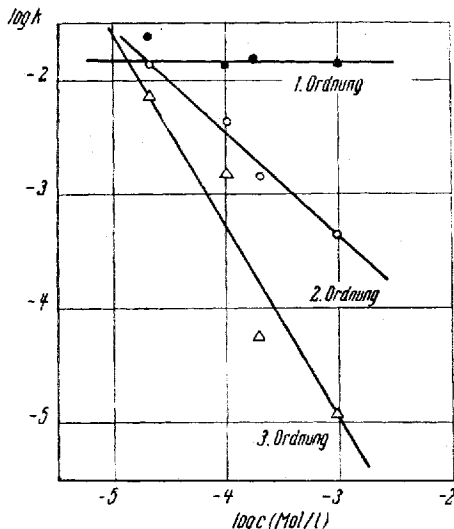


Abbildung 1. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k in Abhängigkeit von der Konzentration (25° ; $p_H = 12.4$).

aldehyd-Lösung. Die Ergebnisse sind in den Abbild. 2 und 3 wiedergegeben.

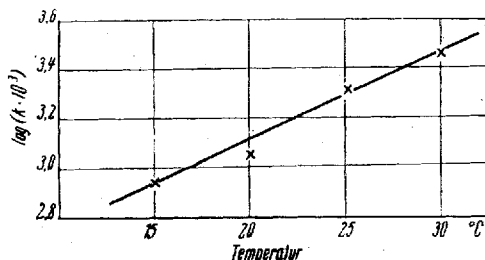


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante. (10^{-3} m Acetaldehyd; $p_H 12.4$).

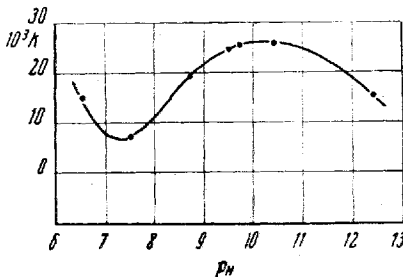


Abbildung 3. p_H -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante (10^{-3} m Acetaldehyd; 25°).

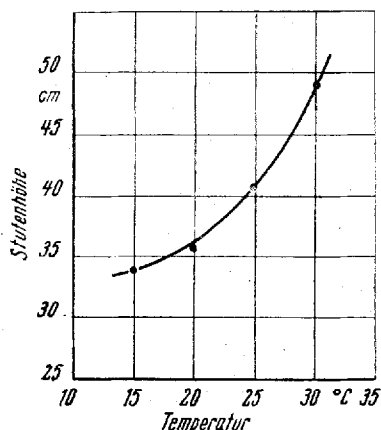
Wir fanden einen normalen Temperaturkoeffizienten von $10\%/Grad$ und eine ausgeprägte p_H -Abhängigkeit mit einem Minimum bei $7-7.5$ und einem Maximum bei etwa 10 . Daraus ergab sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei der fraglichen Reaktion um die Aldolkondensation handelt, die bekanntlich in Alkaliacetat oder -sulfid am besten verläuft. Wir konnten dies durch Überführung des Acetalaldols in Crotonsäure beweisen.

Wir haben dann versucht auf präparativem Wege Aufschluß über das Reduktionsprodukt zu gewinnen. Da die bei der polarographischen Reduktion umgesetzten Stoffmengen zu gering sind, um sie analytisch erfassen zu können, reduzierten wir Acetaldehyd in gepufferten und ungepufferten Lösungen bei verschiedenem p_{H} mit 0.3-proz. Magnesium-Amalgam, das uns wegen der Lage seines Reduktionspotentials am geeignetsten für einen Modellversuch erschien. Von den in Betracht kommenden Reduktionsprodukten Butandiol-(2.3) und Äthanol konnten wir nur dieses einwandfrei nachweisen. Damit scheint uns bewiesen zu sein, daß es sich bei der polarographischen Reduktion des Acetaldehyds in neutraler und alkalischer Lösung vorwiegend um eine Aufnahme von zwei Elektronen je Mol. unter Übergang in Äthanol handelt.

Bieber und Trümpler⁴⁾ halten es für wahrscheinlich, daß je nach den Bedingungen in wechselndem Verhältnis Dimethylglykol und Äthanol nebeneinander entstehen. I. Smoleť⁵⁾ und G. Semerano und B. Polaczek⁸⁾ nehmen nur Bildung von Dimethylglykol unter Umsatz eines Elektrons je Aldehydmolekül auf Grund des Vergleiches der Aldehydwelle mit einer äquimolaren BaCl_2 -Indicatorstufe an. Wir vermuten, daß diese Autoren nur etwa die halbe Stufenhöhe entsprechend $n_e = 1$ fanden, weil sie nicht auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert und in annähernd neutraler Lösung ($n_{/10}$ LiCl) gearbeitet haben, unter welchen Bedingungen der noch zu erwähnende Reaktionsgeschwindigkeitsstrom die Stufenhöhe des Acetaldehyds erheblich beeinflußt.

2.) Abhängigkeit der Stufenhöhe des Acetaldehyds von Temperatur und p_{H} .

Die Stufenhöhe polarographisch reduzierbarer Stoffe pflegt unabhängig vom p_{H} und in nur geringem Grade abhängig von der Temperatur zu sein. Anomale Abhängigkeit der Stufenhöhe von Temperatur und p_{H} beweist das Vorliegen eines anomalen Depolarisators, woraus sich bestimmte Folgerungen ergeben.



Abbild. 4. Temperaturabhängigkeit der Acetaldehyd-Stufenhöhe (10^{-3} m Acetaldehyd; p_{H} 12.4).

hängigkeit der Stufenhöhe bei verschiedenem p_{H} zwischen 20 und 80° untersucht. Aus der Abbild. 9 ihrer Arbeit läßt sich entnehmen, daß der Temperatur-

⁸⁾ Gazz. chim. Ital. 68, 298 [1938].

koeffizient in 0.1 *n* LiOH zwischen 20 und 30° nicht wesentlich von dem normaler Depolarisatoren abweicht. Daß die Schweizer Forscher den Koeffizienten

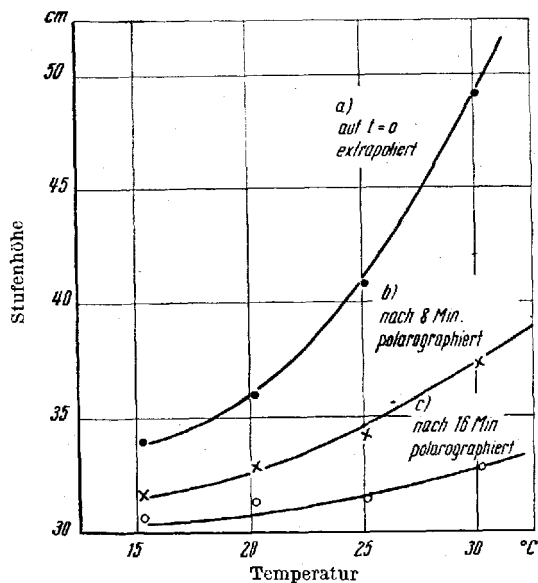


Abbildung 5. Temperaturkoeffizient der Acetaldehyd-Stufenhöhe. a) für die auf $t = 0$ extrapolierten Werte, b) für die 8-Minuten-Werte, c) für die 16-Minuten-Werte.

niedriger als wir finden, führen wir darauf zurück, daß sie die infolge der Aldolkondensation auftretende Konzentrationsverminderung des Aldehyds nicht berücksichtigt haben. Zur Veranschaulichung diene die Abbild. 5.

Das anomale polarographische Verhalten des Acetaldehyds kommt noch deutlicher in der p_{H} -Abhängigkeit der Stufenhöhe zum Ausdruck, wie die Abbild. 6 zeigt.

Die Stufenhöhe weist bei $p_{\text{H}} 7$ ihren niedrigsten Wert auf, um dann bei p_{H} etwa 10.5 einen Grenzwert zu erreichen. Beim Vergleich unserer Kurve mit der von Bieber und Trümpfer⁴⁾ in ihrer Abbild. 4 wiedergegebenen, zeigen sich quantitative Unterschiede insofern, als diese bereits ab $p_{\text{H}} 7$ steiler ansteigt, etwa im Gebiet von $p_{\text{H}} 9-10$ eine Einbuchtung zeigt und dann bis über $p_{\text{H}} 12$ hinaus zunimmt. Wir glauben, daß diese Einbuchtung durch den Effekt der in diesem p_{H} -Gebiet maximal verlaufenden Aldolkondensation bedingt ist (vergl. Abbild. 3).

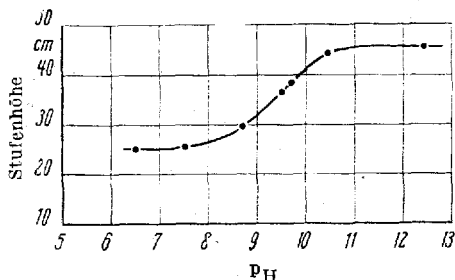


Abbildung 6. p_{H} -Abhängigkeit der Acetaldehyd-Stufenhöhe (10^{-3} *m* Acetaldehyd; 25°; gepufferte Lösungen).

bewiesen. Bekanntlich ist die Stufenhöhe eines polarographisch reduzierbaren Stoffes direkt proportional der Geschwindigkeit, mit der er an den Hg-Tropfen

⁹⁾ Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 2, 699 [1930].

¹⁰⁾ R. Brdička u. K. Wiesner, Naturwiss. 31, 247 [1943].

¹¹⁾ R. Brdička, K. Wiesner u. K. Schäferna, Naturwiss. 31, 341 [1943].

¹²⁾ K. Wiesner, Ztschr. Elektrochem. 49, 164 [1943].

¹³⁾ K. Wiesner, Collect. Trav. chim. tchèques 12, 164 [1947].

¹⁴⁾ R. Brdička u. K. Wiesner, Collect. Trav. chim. tchèques 12, 138 [1947].

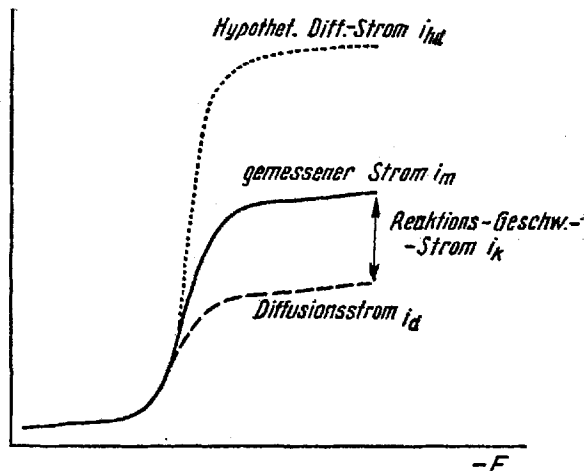
¹⁵⁾ R. Brdička, Collect. Trav. chim. tchèques 12, 212 [1947].

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß nach Smoleř⁹⁾ die Stufenhöhe des Acetaldehyds vom Neutralpunkt nach dem sauren Gebiet hin wieder zunimmt.

3.) Folgerungen aus dem anomalen Verhalten des Acetaldehyds.

R. Brdička und Mitarbb.¹⁰⁻¹⁵⁾ haben für die anomale Abhängigkeit der Stufenhöhe bestimmter organischer Stoffe von Temperatur und p_{H} erstmalig eine einleuchtende Deutung gegeben und sie exakt

diffundiert (Diffusionsstrom). Befindet sich der reduzierbare Stoff im Gleich-



Abbild. 7. Schematisierte Polarogramme.

- hypothet. Diffusionsstrom i_{hd} ;
- gemessener Strom i_m eines anomalen Depolarisators;
- Diffusionsstrom i_d eines normalen Depolarisators.

gewicht mit einer nicht reduzierbaren Form, so wird sich ein Einfluß der Nachlieferungsreaktion der reduzierbaren Form in der Diffusionsschicht am Hg-Tropfen auf die Stufenhöhe geltend machen, wenn ihre Geschwindigkeit gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit nicht mehr zu vernachlässigen ist. Den Beitrag der Nachlieferungsreaktion zur Stufenhöhe bezeichnet Brdicka als „Reaktionsgeschwindigkeitsstrom“, während der „hypothetische Diffusionsstrom“ auftreten würde, wenn die Substanz zu 100% in der reduzierbaren Form vorläge. Zur Veranschaulichung diene die schematische Abbild. 7.

Bieber und Trümpfer¹⁶⁾ haben in ähnlicher Weise für den Formaldehyd einen die Stufenhöhe dirigierenden, von Temperatur und p_H anomal abhängigen Reaktionsgeschwindigkeitsstrom bewiesen und halten dies auch beim Acetaldehyd für wahrscheinlich.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, konnten wir den Beweis dafür erbringen, daß zur Stufenhöhe des Acetaldehyds ein Reaktionsgeschwindigkeitsstrom beiträgt und daß dieser durch die Geschwindigkeit der Einstellung des Hydratationsgleichgewichtes am Hg-Tropfen bestimmt wird.

Nachdem sich aus den anomalen Temperatur- und p_H -Abhängigkeiten der Acetaldehyd-Stufenhöhe bereits Hinweise für das Vorliegen eines Reaktionsgeschwindigkeitsstromes ergeben hatten, wollten wir dessen Existenz noch auf andere Weise sichern.

Tafel I. Vergleich der bei verschiedenem p_H gemessenen Acetaldehyd-Stufenhöhen mit der nach Ilkovič berechneten. $10^{-3} m$ Acetaldehyd in $2 \cdot 10^{-2} n$ Li-Puffer; 25° . Stufenhöhen für Galvanometer-Empfindlichkeit 1/1, $1 \text{ cm} = 2.13 \cdot 10^{-7} \text{ Amp}$.

pH	Stufenhöhe l in cm	
	berechnet	gemessen
12.4	55	46.0
10.4	55	44.8
9.7	55	38.9
9.5	55	36.8
8.7	55	29.6
7.5	55	26.3
6.5	55	26.3

Wir haben die Stufenhöhe des Acetaldehyds nach der für normale Depolarisatoren gültigen Ilkovič-Gleichung berechnet (s. Versuchsteil) und die experimentell gefun-

¹⁶⁾ Helv. chim. Acta 30, 706 [1947].

denen Ströme damit verglichen. Die Tafel 1 (s. S. 297) zeigt, daß im neutralen Gebiet, also ohne OH^- -Katalyse, der gemessene Strom hinter dem berechneten erheblich zurückbleibt, während er sich mit zunehmender Alkalität diesem immer mehr nähert.

Auch dieses Ergebnis spricht für das Vorliegen eines Reaktionsgeschwindigkeitsstromes neben dem Diffusionsstrom. Ist dies der Fall, dann muß sich der „hypothetische Diffusionsstrom“ auch im Vergleich mit einer „Indicatorstufe“ nach Wiesner¹³⁾ berechnen lassen¹⁷⁾. Der in Form der Stufenhöhe gemessene Strom i_m setzt sich aus dem reinen Diffusionsstrom i_d und dem Reaktionsgeschwindigkeitsstrom i_k zusammen. i_d ist proportional $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ (m : Ausfließgeschwindigkeit des Hg, t : Tropfzeit der Capillare), während i_k lediglich von der wirksamen Tropfenoberfläche \bar{q} abhängt, also proportional $m^{2/3} \cdot t^{2/3}$ ist. Variiert man die Größen m und t durch Veränderung der Höhe des Hg-Behälters, so ändert sich die Stufenhöhe eines normalen Depolarisators stärker als die eines Stoffes, dessen Stufenhöhe durch einen an der Tropfenoberfläche ablaufenden Vorgang dirigiert wird. i_d ist im Gegensatz zu i_k von der Höhe des Hg-Niveaus abhängig. Die Stufenhöhe wird praktisch unabhängig davon, wenn $i_d \ll i_k$ ist. Nur wenn beide Größen die Stufenhöhe bestimmen, ist i_{hd} , der hypothetische Diffusionsstrom, zu berechnen.

Es ist das Produkt μk , welches das Reaktionsmaß charakterisiert, durch folgende Gleichung gegeben:

$$\mu k = \frac{i_m}{i_{hd} - i_m} \cdot \frac{\alpha \cdot 10^3}{n \cdot F \cdot \bar{q}}, \quad (5)$$

worin μ die Reaktionsschichtdicke am Hg-Tropfen,
 k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
 $\alpha = 0.627 \cdot n \cdot F \cdot 10^{-3} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot \sqrt{D}$, der Faktor der Ilkovič-Gleichung,
 \bar{q} die wirksame Elektrodenoberfläche = $3/5 \cdot 0.85 \cdot (m \cdot t)^{2/3}$,
 n die Elektronenzahl,
 F die Faraday-Konstante ist.

Das Tropfengewicht $m \cdot t$ ist bekanntlich für alle Hg-Höhen bei konstantem Potential theoretisch eine Konstante (Abweichungen bei sehr großen Höhen, wo die lamellare Strömung gestört wird), also ist \bar{q} konstant.

Setzt man ferner $\alpha = \frac{i_{hd}}{c}$ ein, so muß der Ausdruck

$$\frac{i_m \cdot i_{hd}}{i_{hd} - i_m} \quad (6)$$

für alle Hg-Höhen bei konst. Potential eine Konstante sein. Wenn die Depolarisatorstufe h_1 und die Höhe einer „Indicator“-Stufe h_2 ist, wird

$$\frac{h_1 \cdot h_2}{x \cdot h_2 - h_1} = \text{konstant}, \quad (7)$$

worin x die Größe des hypothetischen Diffusionsstromes ist, bezogen auf die Indicatorstufe. Für jede andere Hg-Höhe – die entsprechenden Stufenhöhen seien mit H_1 und H_2 bezeichnet – gilt das gleiche; somit wird

$$x = \frac{h_1 \cdot h_2 \cdot H_1 - H_1 \cdot H_2 \cdot h_1}{h_1 \cdot h_2 \cdot H_2 - H_1 \cdot H_2 \cdot h_2}. \quad (8)$$

¹⁷⁾ Da die erwähnte Arbeit schwer zugänglich ist, führen wir die Berechnung an.

Wir wandten also diese von Wiesner abgeleiteten Beziehungen auf Acetaldehyd an und stellten zunächst fest, daß die Meßdaten des Acetaldehyds die Gleichung (6) erfüllen. Die Konstanz der in der Tafel 2 errechneten Werte ist in Anbetracht der Versuchsschwierigkeiten befriedigend (näheres im Versuchsteil).

Tafel 2. Konstanz des Ausdrucks $\frac{i_m \cdot i_{hd}}{i_{hd} - i_m}$.

Zum Vergleich sind die nach Wiesner berechneten i_m -Werte neben den aus Gl. (6) mit dem Mittelwert und i_d -Werten nach Ilkovič berechneten angeführt.

Hg-Niveau in cm	$\frac{i_m \cdot i_{hd}}{i_{hd} - i_m}$	i_m		Abweichung
		aus Gl. (6) i_d nach Ilkovič	aus Gl. (8) nach Wiesner	
94.3	42.6	24.7	25.25	2.2%
80.0	46.2	23.6	24.10	2.3%
67.5	45.0	22.4	22.80	1.8%
Mittel:	44.6			

Wir errechneten im Vergleich mit einer äquimolaren $MnCl_2$ -Lösung einen hypothetischen Diffusionsstrom von 53.8 cm Stufenhöhe für eine $10^{-3} m$ Acetaldehyd-Lösung in guter Übereinstimmung mit der aus der Ilkovič-Gleichung sich ergebenden Stufenhöhe von 55 cm (Einzelheiten s. i. Versuchsteil).

Damit dürfte ein die Stufenhöhe des Acetaldehyds dirigierender Reaktionsgeschwindigkeitsstrom bewiesen sein. Es war nun von Interesse, festzustellen, welchen Anteil an der Höhe des hypothetischen Diffusionsstromes der Strom i_d hat, der durch reine Diffusion der reduzierbaren Form des Acetaldehyds an den Hg-Tropfen hervorgerufen wird. Dieser Anteil ergibt den Prozentgehalt des Aldehyds an freier reduzierbarer Form.

Gesucht war also $y = \frac{i_d}{i_{hd}}$. Es sei die relative Änderung der Stufenhöhen bei zwei verschiedenen Hg-Höhen $\frac{\Delta i_m}{i_m}$ und $\frac{\Delta i_{hd}}{i_{hd}}$

$$\frac{\Delta i_m}{i_m} = a \cdot \frac{\Delta i_{hd}}{i_{hd}}, \text{ worin } a < 1. \tag{9}$$

$$a = \frac{(i_{m_1} - i_{m_2})}{(i_{hd_1} - i_{hd_2})} \cdot \frac{i_{hd_1}}{i_{m_1}}; \tag{9a}$$

da $i_m = i_d + i_k$ und $i_{k_1} - i_{k_2} = 0$, wird

$$a = \frac{i_{d_1} - i_{d_2}}{i_{hd_1} - i_{hd_2}} \cdot \frac{i_{hd_1}}{i_{m_1}}. \tag{9b}$$

Unter Berücksichtigung von $i_d = y \cdot i_{hd}$ wird $a = y \cdot \frac{i_{hd_1}}{i_{m_1}}$ und durch Einsetzen von Gl. (9a):

$$y = \frac{i_{m_1} - i_{m_2}}{i_{hd_1} - i_{hd_2}}. \tag{10}$$

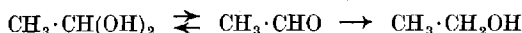
Nach Gleichung (10) errechnet sich aus den Daten der Tafel 4 (s. S. 302):

$$y = 0.324,$$

d.h. 32.4% des Acetaldehyds liegen in freier reduzierbarer Form vor. Das stimmt gut überein mit dem von W. Herold und K. L. Wolf¹⁸⁾ durch Aufnahme der Ultravioletspektren wäßriger Acetaldehyd-Lösungen zu 34% ermittelten Gehalt an Carbonylform.

Dem Reaktionsgeschwindigkeits-Strom kann nach unserer Ansicht nur das Hydratationsgleichgewicht am Hg-Tropfen zugrunde liegen. Der Acetaldehyd verhält sich also analog dem Formaldehyd, für den Bieber und Trümpler¹⁶⁾ nach Diskussion aller in Betracht kommenden Möglichkeiten die gleiche Schlußfolgerung gezogen haben.

Das Ergebnis unserer Untersuchung läßt sich in der Reaktionsfolge



zusammenfassen, wobei die Dehydratation am Hg-Tropfen als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend und damit strombegrenzend ist.

Hrn. Prof. M. von Stackelberg sind wir für die lebenswürdige Unterstützung unserer Arbeit durch wertvolle Ratschläge und Hinweise zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Messungen wurden mit einem Heyrovský-Polarographen der Fa. Dr. V. Nejedlý, Prag, ausgeführt; Galv. Empf. $2.13 \cdot 10^{-8}$ A./mm. Es wurde im Thermostaten bei $25^\circ \pm 0.5^\circ$ gearbeitet. Die Acetaldehyd-Lösung befand sich in einem Einsatzgefäß mit schrägem Diaphragma nach Seidel¹⁹⁾ gegen Normal-Kalomel Elektrode geschaltet. Die Acetaldehyd-Lösung wurde durch Destillation von Paraldehyd mit verd. Schwefelsäure hergestellt und der Gehalt der Lösung nach D. Vorländer²⁰⁾ mit Dimethyl-dihydroresorcin (Dimedon) bestimmt. Die Lösung wurde bei $+1^\circ$ aufbewahrt und daraus mit einem mindestens 20-fachen Überschuß von Lithiumhydrogensulfit eine Stammlösung hergestellt, die zur Bereitung weiterer Verdünnungen diente. Erst unmittelbar vor Versuchsbeginn wurde nach Austemprieren im Thermostaten der Acetaldehyd aus der Hydrogensulfitverbindung durch 0.5 n LiOH in Freiheit gesetzt. Der Zeitpunkt der Lithiumhydroxyd-Zugabe wurde mit der Stoppuhr festgehalten.

Die Lithium-Lösungen wurden polarographisch auf Fremdkalium geprüft. Lithiumhydrogensulfit-Lösungen wurden hergestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd unter Schütteln in eine definierte wäßr. Suspension von Lithiumcarbonat bis alles Lithiumcarbonat gelöst war. Ein festes Lithiumhydrogensulfit existiert bekanntlich nicht.

Die Messungen bei verschiedenen p_{H} -Werten wurden in modifizierten Pufferlösungen ausgeführt, worin alle Alkalisalze durch Lithiumsalze ersetzt waren. Es wurde für p_{H} -Werte > 8.2 der Borsäure-Puffer nach Clark und Lubs, für p_{H} -Werte < 8.2 die Mischung nach Theorell und Stenhagen²¹⁾ verwendet, deren Anwendung im alkal. Bereich wegen der Unlöslichkeit des Lithiumphosphats unmöglich war. Bei den Versuchen in niedrigerem p_{H} -Gebiet wurde die rein wäßr. Acetaldehyd-Lösung (ohne Hydrogensulfit) zum Puffer gegeben. Der Luftsauerstoff wurde hier durch geringen Zusatz von Eisensulfat entfernt²²⁾, während bei den Versuchen bei höherem p_{H} der Hydrogensulfitgehalt der verwendeten Aldehyd-Hydrogensulfit-Lösung genügte, um die Lösung sauerstoff-frei zu machen.

¹⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. 5 [B], 128 [1929]; 12 [B], 192 [1931]; 18 [B], 266 [1932].

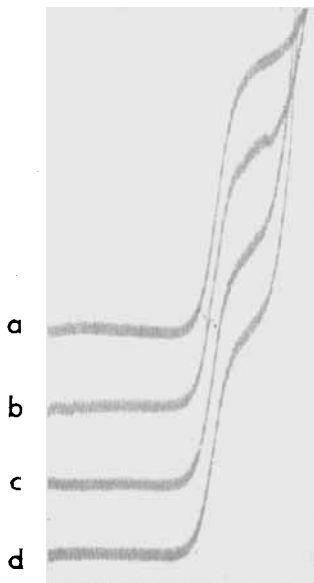
¹⁹⁾ Vergl. M. v. Stackelberg, Polarograph. Arbeitsmethoden, Berlin (im Druck).

²⁰⁾ Ztschr. analyt. Chem. 77, 241 [1927].

²¹⁾ Biochem. Ztschr. 299, 417 [1939].

²²⁾ Nach K. Schwarz, zit. bei v. Stackelberg¹⁹⁾.

Es wurden im allgemeinen von der gleichen Lösung in Intervallen von 3-5 Min. 6-8 Polarogramme aufgenommen. Da bei Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten k für definierte Temperatur- und pH -Werte die Neigung der logarithm. Abklingungsgeraden gegeben und damit eine Extrapolation auf den t_0 -Wert wesentlich erleichtert ist, genügt für unsere späteren serienmäßigen Konzentrationsbestimmungen 3-4 Polarogramme. Hierfür gelte folgendes Beispiel:



Polarogramm ..	a	b	c	d
Zeit	3.4'	8.5'	14.1'	19.6'
Stufenhöhe, cm .	37.0	34.2	31.2	29.2
Graphische Extrapolation auf t_0 ergab: 39.2 cm				

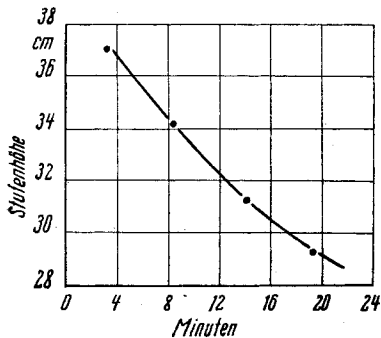
Rechnerische Extrapolation nach Gl. (4): je 2 Wertepaare ergaben:

- 39.0
- 39.3
- 37.4
- 39.0
- 39.0
- 38.8

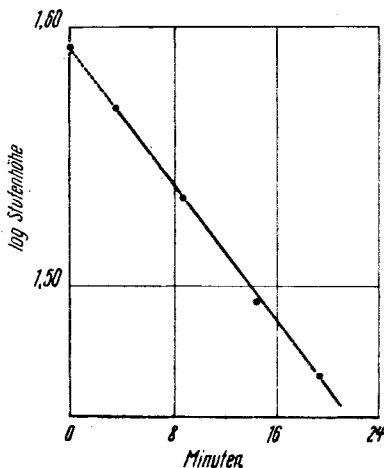
im Mittel: 38.8 cm

Abbild. 8a. 10^{-3} m Acetaldehyd; pH 12.4; 25° ; $\frac{1}{3}$ Galvanometer-Empfindlichkeit; ab -1.4 V.

k errechnet sich nach Gl. (1) zu $1.53 \cdot 10^{-2}$ Min^{-1} ; aus Abbild. 3 entnimmt man den Wert $1.55 \cdot 10^{-2}$ Min^{-1} .



Abbild. 8b. Abklingungskurve des Acetaldehyds (Aldolbildung).



Abbild. 8c. Logarithm. Abklingungsgerade auf $t = 0$ extrapoliert.

Die für $p_H = 12.4$ aus der Abbild. 3 entnommene Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante beträgt $k = 1.55 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$. Nach $k = \frac{2.3}{t_2 - t_1} (\log z_1 - \log z_2)$ läßt sich also die logarithm. Abklingungsgerade durch einen beliebigen Zeitpunkt konstruieren.

Die Berechnung der Acetaldehydwelle nach der Ilkovič-Gleichung²³⁾

$$i_d = 0.627 \cdot n_e \cdot F \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot \sqrt{D}$$

erfordert die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D des Acetaldehyds. Wir setzten dafür in erster Näherung den Koeffizienten der Essigsäure $D = 1.31 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek.}$ (für 25° und 10^{-3} m Acetaldehyd in $2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ Li^+ -Ionenkonzentration, aus den Daten der Literatur errechnet²⁴⁾).

Aus den in der Tafel 3 angegebenen Werten für die Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers m , die Tropfzeit der Capillaren t , sowie die Konzentration des Acetaldehyds $C = 10^{-6} \text{ Mol/cm}$ und die Zahl der umgesetzten Elektronen, nach unseren Ergebnissen $n_e = 2$, errechnet sich für die Hg-Höhe 1 (vergl. Tafel 3)

$$i_d = 1.16 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.}$$

Das ist bei einer Galvanometerempfindlichkeit $2.13 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}$ eine Stufenhöhe von 55 cm.

Tafel 3. Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers und Tropfzeit der Capillaren bei 25° in Abhängigkeit von der Höhe des Quecksilber-Niveaus bei -1.9 V .

	Höhe des Hg-Niveaus in cm	$m \cdot 10^3$ in g/sek.	t in sek.
1	94.3	4.660	0.755
2	80.0	3.955	0.890
3	67.5	3.323	1.068

Tafel 4. Bei variierten Quecksilber-Höhen gemessene Acetaldehyd-Stufen i_m im Vergleich mit Indicatorstufe, hypothet. Diffusionsstrom nach Wiesner und berechneter Stufe nach Ilkovič.

10^{-3} m Acetaldehyd, neutrale Lösung. Indicator: 10^{-3} m MnCl_2 in $2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$ KCl . Stufenhöhen in cm; 25° .

Hg-Niveau (vergl. Tafel 3)	Aldehydstufe i_m	MnCl_2 -Indicator-Stufe	i_{hd} Aldehyd ber. nach Wiesner	i Aldehyd ber. nach Ilkovič
1	25.25	40.00	53.8	55
2	24.10	36.80	49.5	50
3	22.80	32.45	43.6	46

Nach Wiesner¹³⁾ errechnet sich i_{hd} wie folgt: Es ist z. B. für die Hg-Höhen 1 und 3 nach Gl. (8) $x = 1.344$, so daß durch Multiplikation der Werte der Spalte 3 in der Tafel 4 mit x sich die Werte der Spalte 4 ergeben, für die Hg-Höhe 1 also 53.8 cm (nach Ilkovič 55 cm). Es war keine bessere Übereinstimmung zu erwarten, da wir Wert darauf legten, die Versuche bei verschiedenen Hg-Höhen in einer Lösung und in möglichst kurzer Zeit auszuführen und deshalb nach jeweils nur 3 Polarogrammen die Hg-Höhe änderten, so daß die Extrapolation der letzten 3 Werte auf t_0 ungenauer als üblich wurde.

Zum Nachweis von Äthanol als polarographischem Reduktionsprodukt wurden im Modellversuch je 100 cm 0.1 m Acetaldehyd in den zur Polarographie benutzten Pufferlösungen (25°) mit 20 cm 0.3-proz. Magnesium-Amalgam versetzt und 10 Min. auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Im Filtrat wurde überschüss. Aldehyd mit Dimedon

²³⁾ D. Ilkovič, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 6, 498 [1934].

²⁴⁾ Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Berlin 1927.

