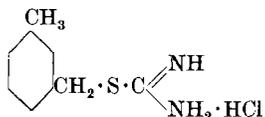


Gruppe sonst zuzuschreiben hätte; Thioharnstoff wirkt, Allyl-thioharnstoff wirkt nicht, aber ein mehr komplizierter Abkömmling, den wir gerade in Händen hatten, das Xylyl-thiuronium-chlorid



wirkt wieder. Die Ureide, die auf Oxydationshemmungen mit Auswahl wirken, scheinen Hydrolysen gegenüber unvermögend.

4. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die an Saccharase zutage tretenden Hemmungseffekte mit der kinetischen Theorie der Antikatalyse (nicht Verbindung, sondern Reaktionszirkel) zwar verträglich sind, aber keine in die Augen fallenden Beweisstücke für dieselben liefern.

An den Messungen waren die HH. *H. v. Sprecher*, *Alb. Zarn* und *Fr. Tyber* beteiligt.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule. August 1939.

131. Über die Bildung von Formaldehyd bei der Acetat-Elektrolyse

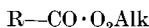
von **Emil Baur**.

(22. VIII. 39.)

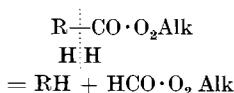
Es ist gezeigt worden, dass photodynamische Farbstoffe, welche mit einer veresterten Carboxylgruppe ausgerüstet sind (*Eosine*, *Rhodamine*, *Chlorophyll*) im Licht Formaldehyd liefern¹⁾. Es wird angenommen, dass die Carboxylgruppe die Quelle des Formaldehyds sei, und es wird behauptet, dass die Photolyse in einem Redoxvorgang bestehe: Hinaufoxydation der Carbonsäure zur Stufe der Perkohlen-säure und Herabreduktion der letzteren zur Stufe der Perameisen-säure. Symbolisieren wir den photodynamischen Farbstoff durch die Schreibung



so heisst das primäre anodische Produkt

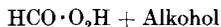


Aus diesem soll kathodisch werden

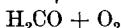


¹⁾ *Baur, E. Helv.* **18**, 1157 (1935). — *Baur, E. und Fricker, H.*, ebenda **20**, 391 (1937). — *Baur, E. und Gloor, K.*, ebenda **20**, 970 (1937). — *Baur, E., Gloor, K. und Kuenzler, H.*, ebenda, **21**, 1038 (1938).

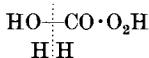
woraus nach Hydrolyse entsteht



mit dem Zerfall:



Angelehnt ist diese Hypothese an zwei experimentelle Gegebenheiten: Hydrocarbonat lässt sich anodisch zu Percarbonat oxydieren und dieses kann — durch H_2O_2 + Peroxydase — zur Perameisenstufe reduziert werden nach dem Schema¹⁾



Wichtig wäre es, für die reduktive Lösung der R—C-Bindung ein Modell zu finden.

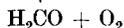
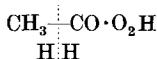
Es schien mir, dass die Acetat-Elektrolyse hiezu taugen könnte. Wenn deren primäres anodisches Produkt, das Acetyl-peroxyd



nach Hydrolyse eine Persäure liefert

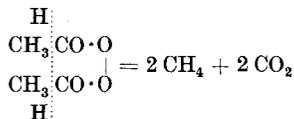


so könnte diese bei kathodischer Einwirkung nach



vielleicht Formaldehyd geben.

Es gilt somit, bei der *Kolbe'schen* Elektrolyse von Essigsäure-Acetat-Lösungen Formaldehyd als kathodisches Produkt zu fassen. Wir haben ohne Diaphragma und mit geeigneter Rührung zu elektrolysieren, oder mit kommutiertem Gleichstrom zu arbeiten, wobei der Rührer wegfallen könnte. Das eine und das andere Verfahren hatten wir mit Erfolg verwendet, das eine Mal bei der Elektrolyse der Oxalsäure, das andere Mal bei derjenigen der Essigsäure²⁾. Damals sollte gezeigt werden, dass die Wechselelektrolyse dieselben Produkte ergibt, die bei der Photolyse auftreten, nämlich $\text{CO} + \text{CO}_2$ aus Oxalsäure und $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ aus Essigsäure. Bei der Oxalsäure kommt der Effekt so zustande, dass die Oxalsäure kathodisch zu Glyoxylsäure wird, welche anodisch $\text{CO} + \text{CO}_2$ ergibt. Bei der Essigsäure ist es so, dass anodisch Acetyl-peroxyd entsteht, welches kathodisch ergibt:



¹⁾ Baur, E., Helv. 21, 433 (1938).

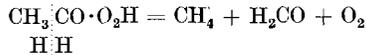
²⁾ Baur, E., Z. El. Ch. 29, 105 (1923).

Man musste diese Versuche wieder aufnehmen und die Untersuchung, die sich damals auf die Gasphase beschränkte, auf die Lösungsphase ausdehnen.

Die analytische Lage wird nun dadurch verwickelt, dass bei der Acetat-Elektrolyse Formaldehyd auch als anodisches, sozusagen triviales, Produkt auftritt. Dieser Formaldehyd entsteht auf dem Umweg über Glykolsäure in der Abfolge¹⁾:



Diesen Formaldehyd bestimmen wir allein, wenn mit Diaphragma elektrolysiert wird. Formaldehyd darf sich dann nur im Anolyten vorfinden, der Katholyt muss frei bleiben. So haben wir es auch gefunden. Wiederholt man nun den Versuch ohne Diaphragma, so muss es sich zeigen, ob bei passender Anordnung der Elektroden und wirksamer Rührung ein Plus an Formaldehyd auftritt, das man dann auf den Vorgang



zurückzuführen hätte.

Das Plus ist wirklich in Erscheinung getreten. Bei den nachfolgend mitzuteilenden Belegen hat mich Herr *Erh. Wydler* unterstützt.

Es ist naheliegend, den Versuch dahin abzuändern, dass fertiges Acetyl-peroxyd — in ätherischer Lösung — in den Katholyten getropft wird. Auf diese Weise erhielten wir aber nichts. Unwirksam ist auch der kommutierte Gleichstrom: es entsteht weder anodischer, noch kathodischer Formaldehyd. Man muss mit Gleichstrom arbeiten und konzentrische Drahtnetz-Mantelelektroden aus Platin anwenden mit zentralem Schaufelrührer, wie bei der Schnell-elektrolyse.

Vorteilhaft scheint ein Zusatz von Essigester zum Essigsäure-Acetat-Elektrolyten. Die Photolyse scheint ja zu lehren, dass ausschliesslich eine veresterte Carbonsäuregruppe der Peroxydierung zugänglich ist. In der Tat bekamen wir erheblich mehr Formaldehyd, wenn Äthylacetat im Elektrolyten vorhanden ist. Es geht aber auch ohne den Ester.

In seinem quantitativen Ausmass ist der Effekt naturgemäss geringfügig, und an eine Erfassung des stöchiometrisch zugehörigen Methans und Sauerstoffs ist nicht zu denken, da beide in den ohnehin vorhandenen Mengen dieser Gase verschwinden. Qualitativ scheint aber die Auffindung kathodisch gebildeten Formaldehyds bei der Acetat-Elektrolyse von besonderer Bedeutung, wenn im Zusammenhang mit den entwickelten theoretischen Belangen betrachtet.

¹⁾ *Baur, E., Z. El. Ch. 37, 254 (1931).*

Versuche.

Die Elektrolysierzelle wird mit 300 cm³ Elektrolyt beschickt. Sie enthält zwei konzentrische Mantelelektroden aus Platindrahtnetz. Oberfläche der inneren Elektrode 35 cm², der äusseren 85 cm². Axialer Schaufelrührer. Wenn mit Diaphragma gearbeitet wird, befindet sich zwischen den Elektroden eine Tonzelle. In diesem Fall fällt der Rührer fort. Während der Elektrolyse werden Proben gezogen. Die Proben werden mit fuchsinschweflicher Säure versetzt und nach 6 Stunden im Eintauchkolorimeter von *Leitz* gegen Standardlösungen von Formaldehyd kolorimetriert. Es empfiehlt sich, einen Gelbfilm vorzuschalten, wodurch gewisse Farbtonunterschiede der zu vergleichenden Lösungen neutralisiert werden. Angegeben werden die jeweiligen Formaldehydgehalte, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten.

Variiert wird die Zusammensetzung des Elektrolyten. Er besteht aus Eisessig, 6-n. Kaliumacetat und Essigester. Die optimale Zusammensetzung liegt mit 50 % Ester bei 20—25 % Eisessig. Nach beiden Seiten — 10 % und 35 % Eisessig — fällt die Formaldehydausbeute sehr stark ab. Ohne Ester bleiben die Formaldehydgehalte erheblich niedriger. Ohne Diaphragma erheben sie sich etwa um das Doppelte. Im zeitlichen Verlauf bemerkt man nach einer anfänglichen Beschleunigung die Annäherung an einen stationären Grenzwert. Die folgende Tabelle enthält die Daten dreier Versuche mit konstanter Stromstärke und annähernd konstanter Temperatur von 20° ohne Diaphragma, während mit Diaphragma wegen des höheren inneren Widerstandes die Badtemperatur allmählich auf 30° steigt.

Elektrolyt	50% Essigester 25% Eisessig 25% 6-n. KC ₂ H ₃ O ₂		50% Eisessig 50% 6-n. KC ₂ H ₃ O ₂
Stromstärke	0,2 A.		0,2 A.
Elektrolysen-Dauer Minuten	ohne Dia- phragma mg H ₂ CO/L.	mit Dia- phragma mg H ₂ CO/L.	ohne Dia- phragma mg H ₂ CO/L.
0	0,0	0,0	0,0
10	0,1	0,05	0,3
20	0,3	0,1	0,6
30	0,7	0,3	0,8
40	2,1	0,9	0,9
50	7,6	3,1	1,0
60	11,9	6,4	1,1
70	14,0	8,0	
80	14,7	8,8	

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule. August 1939.