

RÉSUMÉ.

La saponification de l' α -chlorhydrine du propylène par l'hydroxyde de sodium et la réaction inverse ont été étudiées. L'ordre des deux réactions est très voisin de 2.

La comparaison des vitesses et de l'équilibre à différentes températures permet de conclure qu'on n'a pas affaire à une simple réaction bimoléculaire réversible. Nous avons tiré des conclusions analogues pour la saponification de la chlorhydrine de l'éthylène¹).

On doit conclure à l'existence d'un composé intermédiaire endothermique et l'hypothèse la plus simple est qu'il s'agit dans ce dernier cas de l'ion $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})^-$.

Laboratoires de la *CIBA* Société Anonyme,
Usine de Monthey

92. Über die polarographische Reduktion der aliphatischen Aldehyde I. Das polarographische Verhalten von Formaldehyd

von R. Bieber und G. Trümpler.

(14. II. 47)

Wie im chemischen, so weicht der Formaldehyd auch in seinem polarographischen Verhalten stark von seinen höheren Homologen ab. Während die höheren, gesättigten, aliphatischen Aldehyde alle fast beim gleichen Kathodenpotential wie der Acetaldehyd reduziert werden und auch sonst ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, wird der Formaldehyd bekanntlich bei einem wesentlich positiveren Potential reduziert. Darauf beruht die polarographisch-analytische Bestimmbarkeit des Formaldehyds im Gemisch mit den höheren Aldehyden. Formaldehyd wird aber auch im Gegensatz zu den höheren Aldehyden nicht wie z. B. der Acetaldehyd zum entsprechenden Glykol, sondern zu Methanol reduziert. Die polarographische Wellenhöhe des Formaldehyds zeigt, im Gegensatz zu den andern Homologen, eine sehr starke p_{H} - und Temperaturabhängigkeit, die weit in das alkalische Gebiet hineinreicht. Diese Erscheinungen sind trotz der bereits erschienenen Arbeiten über die Polarographie des Formaldehyds noch nicht geklärt. Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, auf theoretischem und experimentellem Wege einen Beitrag zur Aufklärung der Anomalien der polarographischen Erscheinungen des Formaldehyds in seiner wässrigen Lösung zu leisten.

¹) Loc. cit.

A. Theoretische Betrachtungen.

1. Die polarographische Stufenhöhe.

*Jahoda*¹⁾ stellte erstmals die grossen, positiven Temperatur- und p_H -Koeffizienten der Formaldehydwellen in wässriger Grundlösung fest:

Er glaubte, sie mit der Verschiebbarkeit des Polymerisationsgleichgewichtes in der wässrigen Lösung erklären zu können. Nur monomeres, wenn auch hydratisierter Formaldehyd soll reduzierbar sein. Sowohl p_H als auch Temperaturerhöhung sollten dieses Gleichgewicht zugunsten der monomeren Form verschieben. *Winkel* und *Proske*²⁾ hingegen sahen den Grund für diese Erscheinungen auch in der weitgehenden Hydratisierung des Formaldehyds in der verdünnten, wässrigen Lösung. Nur der monomere, nicht hydratisierte Formaldehyd ist nach diesen Forschern polarographisch reduzierbar.

Ausser den angeführten Autoren haben noch mehrere andere³⁾ die grosse Temperatur- und p_H -Abhängigkeit der Formaldehydwellen beobachtet. Sie haben jedoch keine Erklärungen dafür abgegeben.

Ganz ähnliche Erscheinungen wurden auch bei andern Verbindungen beschrieben. So haben z. B. *Cantor* und *Peniston*⁴⁾ bei den Aldosen und speziell bei der Glucose gefunden, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bei p_H 7 sehr kleine Welle sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem oder fallendem p_H stark ansteigt. Sie erklärten diese Erscheinung mit der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen der Ringform und der freien aldehydischen Form der Zucker, wobei nur die freie aldehydische Form polarographisch aktiv sei. Im ultravioletten Absorptionsspektrum konnten sie aber keine Veränderung der Absorption mit verändertem p_H finden. Die freie CHO-Gruppe müsste ja die charakteristische Bande zeigen. (*Gerber*⁵⁾ und *Moshier*⁶⁾ fanden auch beim Acrolein ähnliche Erscheinungen. Vor allem hat aber *Smoler*⁷⁾ beim Acetaldehyd in neutraler bis saurer Grundlösung eine starke Abnahme der Wellenhöhe mit dem p_H beobachtet.

Glycerinaldehyd zeigt nach *Winkel* und *Proske*²⁾ ebenso eine viel zu kleine Welle, was auf Polymerisation in der Lösung zurückgeführt wird.

Ähnliche Erscheinungen sind auch bei Substanzen bekannt, die eine polarographische Doppelwelle zeigen in einem bestimmten p_H -Bereich. Dazu gehört z. B. die Brenztraubensäure. *Müller* und *Baumberger*⁸⁾ haben gefunden, dass mit steigendem p_H die positivere Welle zugunsten der negativeren Welle kleiner werde. Die Summe beider Wellen bleibt aber konstant. Die beiden Autoren führen diese Erscheinung auf die Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes zwischen der Keto- und der Enolform zurück, da die Enolform als Säure dissoziieren kann. Im Ultraviolet-Absorptionsspektrum ist keine Enolform zu sehen unter Bedingungen, wo das Polarogramm diese (nach den beiden Autoren) anzuzeigen scheint. Sie richten die Aufmerksamkeit auf den Umstand, dass die Polarogramme nur dann Lösungsgleichgewichte richtig anzeigen, wenn die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung vernachlässigbar klein ist gegenüber den Elektrodenreaktionen.

Bei der kritischen Betrachtung der beschriebenen Erscheinungen an Hand der bereits in der Literatur geschilderten Experimente und eigener theoretischer Überlegungen werden alle bisherigen Erklä-

¹⁾ *F. G. Jahoda*, Collect. Trav. chim. Tchecosl. **7**, 415 (1935).

²⁾ *A. Winkel* und *G. Proske*, B. **69**, 693, 1917 (1936); **71**, 1785 (1938).

³⁾ *M. J. Boyd* und *K. Bambach*, Ind. Eng. Chem. Anal. **15**, 314 (1943).

⁴⁾ *S. M. Cantor* und *Q. P. Peniston*, Am. Soc. **62**, 2113 (1940).

⁵⁾ *M. J. Gerber*, Chem. Abstr. **39**, 3760 (1945).

⁶⁾ *R. W. Moshier*, Ind. Eng. Chem. Anal. **15**, 107 (1943).

⁷⁾ *J. Smoler*, Collect. Trav. chim. Tchecosl. **2**, 699 (1930).

⁸⁾ *O. H. Müller* und *J. P. Baumberger*, Am. Soc. **61**, -590 (1939).

rungsversuche sehr unbefriedigend. Alle bisherigen Deutungen stellten sich auf den Boden der klassischen, polarographischen Voraussetzungen. Danach ist für die Begrenzung der Welle einzig die Diffusion der sich in der Lösung befindenden Teilchen massgebend. Diese reduzierbaren Teilchen konnten sich nach den bisherigen Erklärungen im beweglichen, reversiblen Gleichgewicht mit polarographisch inaktiven Formen der gleichen Substanz befinden. Durch die Verschiebung dieses Gleichgewichtes durch p_H - oder Temperaturänderung wurden die Effekte erklärt.

Von vornherein kann gegen die „Polymerisations-Theorie“ von *Jahoda*¹⁾ eingewendet werden, dass in den verdünnten, wässrigen Lösungen des Formaldehyds mit Konzentrationen unterhalb 1-m., wie sie für polarographische Untersuchungen verwendet werden, praktisch überhaupt keine polymeren Formen im Gleichgewicht mehr vorkommen. Diese Tatsache wurde von *Auerbach* und *Barschall*²⁾ gefunden und später wiederholt bestätigt³⁾. Der monomere Formaldehyd liegt bei gewöhnlicher Temperatur in diesen Konzentrationen praktisch ausschliesslich in hydratisierter Form, dem Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ vor, wie Messungen im Ultravioletten⁴⁾ und mittels *Raman*-Spektren⁵⁾ ergeben haben. Wenn also der hydratisierte Aldehyd reduziert würde, so müsste schon in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur die gesamte Wellenhöhe erreicht werden, wie sie unter Anwendung der *Ilkovic*-Gleichung⁶⁾ für die analytische Gesamtaldehydkonzentration berechenbar ist. Danach ist die Wellenhöhe bekanntlich gegeben durch

$$J_d = K n F C D^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

J_d = diffusionsbedingter Grenzstrom, K = „Kapillar“-Konstante, n = Zahl der pro Molekel bei der Reduktion verbrauchten Elektronen, F = *Faraday'sche* Zahl, C = Konzentration der reduzierbaren Teilchen und D = Diffusionskonstante dieser Teilchen.

Bei der Annahme, dass Formaldehyd und Acetaldehyd ungefähr die gleiche Diffusionskonstante haben, müsste bei gleicher Konzentration und sonst gleichen Umständen die Formaldehydwelle gerade doppelt so hoch sein wie die Acetaldehydwelle. Durch Vergleich der Wellenhöhen gleichkonzentrierter $MnCl_2$ - und Formaldehydlösungen bei 80° C, wo beide Wellen gleich hoch werden und auch den gleichen Temperaturkoeffizienten haben, hat *Jahoda* für Formaldehyd $n = 2$ abgeleitet. Formaldehyd wird also zu Methanol reduziert. Für Acet-

¹⁾ *F. G. Jahoda*, Collect. Trav. chim. Tchécosl. **7**, 415 (1935).

²⁾ *F. Auerbach* und *H. Barschall*, Arb. kais. Gesundheitsamt **22**, 594 (1905).

³⁾ *M. Wadano*, *C. Trogus* und *K. Hess*, B. **67**, 174 (1934); *M. Löbering*, M. **70**, 281 (1937); *A. Skrabal* und *R. Leutner*, Öst. Chem. Ztg. **40**, 235 (1937).

⁴⁾ *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1454, 1684 (1927); *J. Chim. phys.* **26**, 72 (1929).

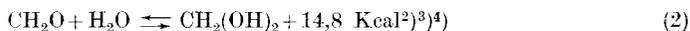
⁵⁾ *J. H. Hibben*, Am. Soc. **53**, 2418 (1931).

⁶⁾ *J. Heyrovsky*, Polarographie, Springer-Verlag, Wien 1941.

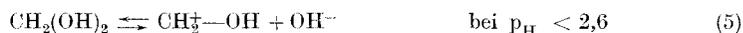
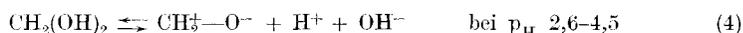
aldehyd hat *Smoler*¹⁾ auf Grund eines ähnlichen Vergleiches (mit BaCl₂ bei Zimmertemperatur in 0,1-n. -LiCl als Grundlösung) n = 1 gefunden. Acetaldehyd wird daher sehr wahrscheinlich zu Dimethylglykol reduziert.

In einer rein wässrigen Formaldehydlösung mit einer analytischen Gesamtkonzentration unterhalb 1 Mol/L hat man es bei Vernachlässigung der Polymerisation vor allem mit zwei reversiblen Gleichgewichten zu tun, nämlich:

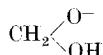
Hydratation – Dehydratation.



Ionen-Dissoziation – Assoziation⁵⁾.



Von diesen miteinander im gekoppelten Gleichgewicht befindlichen Formen kann zunächst CH₂(OH)₂ mit Sicherheit als nicht polarographisch reduzierbar angesehen werden. Alkoholische OH-Gruppen werden erfahrungsgemäss polarographisch nicht reduziert. Auch müsste bei einer Reduktion in neutraler Lösung schon die ganze Wellenhöhe auftreten, was aber erfahrungsgemäss nicht der Fall ist. Die Existenz des Zwitterions nach Gleichung (4), wie es von *Hess* u. Mitarb.⁷⁾ postuliert wird, soll nicht in Betracht gezogen werden. Weiter kann das Anion



unter polarographischen Bedingungen als nicht reduzierbar angesehen werden.

Als reduzierbare Formen können daher nur noch CH₂O und CH₂⁺—OH in Frage kommen.

1) *J. Smoler*, Collect. Trav. chim. Tehécosl. **2**, 699 (1930).

2) *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1454, 1684 (1927); *J. Chim. phys.* **26**, 72 (1929).

3) *J. H. Hibben*, Am. Soc. **53**, 2418 (1931).

4) *M. Delépine*, C. r. **124**, 816, 1454, 1528 (1897); *J. F. Walker*, Am. Soc. **55**, 2821, 2825 (1933).

5) *T. Euler*, B. **38**, 255 (1905); *H. v. Euler* und *U. T. Lovgren*, Z. anorg. Ch. **147**, 123 (1925); *K. Hess* und Mitarb.⁷⁾; *M. Wadano*, B. **67**, 191 (1934); *W. D. Treadwell* und *J. Bergsland*, Helv. **28**, 953 (1945).

6) Diese Dissoziationsgleichungen sind der Arbeit von *Hess* und Mitarb.⁷⁾ entnommen. Der Wert für die Säuredissoziations-Wärme wurde aus den in der Literatur für die Säuredissoziationskonstante K_s bei verschiedenen Temperaturen angeführten Werten unter Verwendung der *van't Hoff*'schen Reaktionsisochore abgeschätzt.

7) *M. Wadano*, *C. Trogus* und *K. Hess*, B. **67**, 174 (1934).

a) Reduktion in alkalischer Lösung.

Es findet Säuredissoziation nach Gleichung (3) statt. Natürlich gilt auch Gleichung (2). Für diese kann unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes geschrieben werden:

$$K' = \frac{(\text{CH}_2\text{O}) \cdot (\text{H}_2\text{O})}{(\text{CH}_2(\text{OH})_2)}$$

Da bei den üblichen Versuchsbedingungen (H_2O) als konstant gelten kann, darf abgekürzt geschrieben werden:

$$K'' = \frac{(\text{CH}_2\text{O})}{(\text{CH}_2(\text{OH})_2)} \quad (6)$$

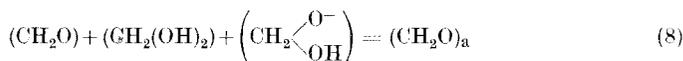
Nach *Schou*¹⁾ beträgt K'' maximal 1/1200.

Für die Säuredissoziation gilt:

$$K_s = \frac{\left(\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}\right) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{CH}_2(\text{OH})_2)} \quad (7)$$

Nach *Wadano*²⁾ beträgt K_s bei 23° C $1,62 \times 10^{-13}$.

Für die Hydratation und die Säuredissoziation zusammen gilt:



$(\text{CH}_2\text{O})_a$ wurde für die analytische Gesamtkonzentration des Formaldchyds in der Lösung gesetzt. Für die Konzentrationen der einzelnen Formen kann mittels der Gleichungen (6), (7) und (8) gefunden werden:

$$(\text{CH}_2\text{O}) = K'' \cdot \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+) (K''+1) + K_s} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_a \quad (9)$$

$$(\text{CH}_2(\text{OH})_2) = \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+) (K''+1) + K_s} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_a \quad (10)$$

$$\left(\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}\right) = \frac{K_s}{(\text{H}^+) (K''+1) + K_s} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_a \quad (11)$$

Bei der Annahme der alleinigen Reduzierbarkeit des im Gleichgewicht befindlichen CH_2O wäre gemäss Gleichung (1) der Grenzstrom dem Ausdruck (9) proportional. Er wäre somit proportional der analytischen Gesamtkonzentration, was experimentell gefunden wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur kann K'' gegenüber 1 vernachlässigt werden, ebenso bei niederem p_{H} K_s gegenüber (H^+) . Mit diesen Vereinfachungen bliebe übrig:

$$(\text{CH}_2\text{O}) = K'' (\text{CH}_2\text{O})_a$$

¹⁾ *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1454, 1684 (1927); *J. Chim. phys.* **26**, 72 (1929).

²⁾ *T. Euler*, B. **38**, 255 (1905); *H. v. Euler* und *U. T. Lovgren*, Z. anorg. Ch. **147**, 123 (1925); *K. Hess* und Mitarb.³⁾; *M. Wadano*, B. **67**, 191 (1934); *W. D. Treadwell* und *Jon Bergslund*, Helv. **28**, 953 (1945).

³⁾ *M. Wadano*, *C. Trogus* und *K. Hess*, B. **67**, 174 (1934).

Der diesem Ausdruck proportionale Grenzstrom hätte den Temperaturkoeffizienten von K'' , wenn von der Temperaturabhängigkeit des reinen Diffusionsstromes abgesehen wird. Dieser Koeffizient ist gegeben durch die *van't Hoff'sche* Reaktionsisochore, in die die Hydratations- bzw. die Dehydratationswärme eingeht:

$$\frac{d \ln K''}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

Wenn auch der Temperaturkoeffizient sich damit zu ca. 9% errechnen lässt, welcher Wert in den Bereich des von *Boyd* und *Bambach*¹⁾ experimentell gefundenen passt (6,5%/°C), so kann dennoch Gleichung (9) nicht allein für den Grenzstrom massgebend sein, da der Strom mit abnehmender H-Ionen-Konzentration, also steigendem p_H , abnehmen müsste, während er in Wirklichkeit stark zunimmt. Gleichgewichts- CH_2O kann daher nicht allein den Grenzstrom bedingen.

b) Reduktion in saurer Lösung.

In saurer Lösung erfolgt Basendissoziation des Methylenglykols nach Gleichung (5). Im Gegensatz zum Anion kann man sich die Reduktion des Kations sehr gut vorstellen. Bei sinngemässer Anwendung der Theorien der elektrolytischen Reduktion der Carbonylgruppe von *Davies*²⁾ und *Baker*³⁾ ist die Bildung solcher Kationen in der Zwischenphasenschicht an der Hg-Kathode ein wichtiger Teil des Reduktionsmechanismus. *Jahoda*⁴⁾ hatte allerdings Schwierigkeiten bei der sauren Reduktion, die er auf Bedeckung der grossen Hg-Anode, die mit der Aldehydlösung in Verbindung stand, mit Polymeren zurückführte.

Entsprechend der mit steigender H-Ionen-Konzentration immer grösser werdenden Basendissoziation müsste der Grenzstrom bei unveränderter Gesamtkonzentration des Aldehyds immer mehr ansteigen, um schliesslich bei ganz kleinem p_H einem maximalen Wert mit minimalem Temperaturkoeffizienten zuzustreben. Der sehr kleinen Basendissoziationskonstante zufolge, die von *Wadano*⁵⁾ bei 23° C zu $1,62 \times 10^{-20}$ errechnet wurde, kann bis p_H 2 die Gleichgewichtskonzentration an Methylenglykol-Kationen praktisch vernachlässigt werden.

Zur Deutung der polarographischen Anomalien des Formaldehyds müssen also andere Erklärungen gesucht werden.

¹⁾ *M. J. Boyd* und *K. Bambach*, Ind. Eng. Chem. Anal. **15**, 314 (1943).

²⁾ *W. C. Davies*, Soc. **1939**, 546.

³⁾ *J. W. Baker*, Soc. **1940**, 692.

⁴⁾ *F. G. Jahoda*, Collect. Trav. chim. Tchécosl. **7**, 415 (1935).

⁵⁾ *T. Euler*, B. **38**, 255 (1905); *H. v. Euler* und *U. T. Lovgren*, Z. anorg. Ch. **147**, 123 (1925); *K. Hess* und Mitarb.⁶⁾; *M. Wadano*, B. **67**, 191 (1934); *W. D. Treadwell* und *J. Bergsland*, Helv. **28**, 953 (1945).

⁶⁾ *M. Wadano*, *C. Trogus* und *K. Hess*, B. **67**, 174 (1934).

Man könnte sich eine bisher unbekannte Form des Formaldehyds in wässriger Lösung neben den andern bekannten Formen vorstellen, deren Gleichgewichtskonzentration durch p_H - und Temperaturänderungen verändert würde, und die reduzierbar wäre. Im Folgenden soll aber ein Weg zur Erklärung der polarographischen Erscheinungen des Formaldehyds in seiner wässrigen Lösung besprochen werden, der näher liegt.

Polarographische Strombegrenzung durch einen chemischen Vorgang¹⁾.

Bei den gewöhnlichen polarographischen Betrachtungen wird stets vorausgesetzt, dass der Grenzstrom proportional der Konzentration der in der Lösung befindlichen reduzierbaren Teilchen sei, die sich eventuell im reversiblen Gleichgewicht mit nicht reduzierbaren Formen der gleichen Substanz befinden. Es wird angenommen, dass sich bezüglich dieser Teilchen das volle Diffusionsgefälle an der Kathode ausbilde und dass trotz der lokalen Absenkung der Konzentration dieser Teilchen an der Kathode während der Tropfdauer keine ins Gewicht fallende Nachlieferung aus dem Gleichgewicht stattfinde. Wie schon Müller und Baumberger²⁾ bemerkten, können diese Ansichten nur richtig sein, wenn sich das oder die Gleichgewichte viel langsamer einstellen als die Diffusion und die eigentlichen Elektrodenprozesse während der Lebenszeit eines Tropfens.

Über die Kinetik der Gleichgewichtseinstellungen der Dehydratation als auch der Ionendissoziation und -assoziation des Methylenglykols liegen bisher keine direkten Literaturangaben vor. Es ist lediglich bekannt, dass die Hydratation des gasförmigen, nicht hydratisierten Formaldehyds sehr rasch verläuft³⁾. Ionengleichgewichte stellen sich im allgemeinen unmessbar schnell ein.

Nach oszillographisch-polarographischen Untersuchungen von Heyrovsky und Forejt⁴⁾ erfolgt die polarographische Reduktion des Formaldehyds sehr rasch.

Ganz allgemein wird der polarographische Grenzstrom durch den langsamsten, kinetischen Vorgang begrenzt. Bei der Ableitung der Gleichung (1) wurde die Diffusion als der langsamste Vorgang betrachtet. Er kann aber auch rein chemischer oder elektrochemischer Natur sein, wie etwa die Reduktion selbst.

Über die Natur des eigentlich an der Kathode die Elektronen übernehmenden Körpers ist nichts Näheres bekannt. Vielleicht ist

¹⁾ Vgl. M. von Stackelberg, Z. El. Ch. **45**, 466 (1939).

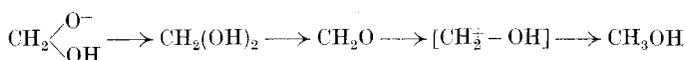
²⁾ O. H. Müller and J. P. Baumberger, Am. Soc. **61**, 590 (1939).

³⁾ M. Delépine, C. r. **124**, 816, 1454, 1528 (1897); J. F. Walker, Am. Soc. **55**, 2821, 2825 (1933).

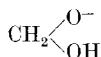
⁴⁾ J. Heyrovsky und J. Forejt⁵⁾, und Z. physikal. Ch. **193**, 77 (1943).

⁵⁾ J. Heyrovsky, Polarographie, Springer-Verlag Wien 1941.

es das Methylenglykol-Kation. Es soll die Annahme gemacht werden, dass etwa folgende Reaktionsfolge stattfindet:

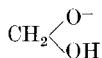


Der langsamste Vorgang sei dabei die Dehydratation des $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, neben dem



besonders in alkalischer Lösung vorkommt und mit jenem im sehr rasch und reversibel sich einstellenden Gleichgewicht nach Gleichung (3) sich befindet. Wenn die Dehydratation langsamer erfolgt als die Herandiffusion der $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ -Teilchen, so ist sie strombegrenzend. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges kann stark vergrößert werden durch Temperaturerhöhung sowie durch Einwirkung von Katalysatoren. Als solche können z. B. die OH -Ionen, aber auch, vielleicht in geringerem Ausmass, die H -Ionen angesehen werden. Es ist ja bekannt, dass diese Ionen viele Spaltungen und Bildungen von $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen, besonders bei Polymeren des Formaldehyds¹⁾, bei der Mutarotation der Zucker, der Esterverseifung und -bildung usw. katalysieren können.

Zur näheren Betrachtung dieser Dinge ist das Studium der Verhältnisse in der Tropfenumgebung zu Beginn und während der Elektrolyse nötig. Vor Einsetzen der Reduktion herrscht an der Elektrode die durch die Gleichung (9) ausgedrückte Konzentration an unhydratisiertem CH_2O . Beim Einsetzen des Reduktionsstromes beim Erreichen genügend negativer Kathodenpotentiale wird die Konzentration an CH_2O direkt an der Kathode schnell abgesenkt, bis sie beim Erreichen des Grenzstromes null geworden ist. Würde nun nur die mit Gleichung (9) berechenbare Gleichgewichtskonzentration an CH_2O strombestimmend sein, so hätte die sich ausbildende CH_2O -Diffusionsschicht die gewöhnliche Ausdehnung. Mit einsetzender Verarmung der Elektrodengegend an CH_2O setzt sogleich dessen Nachlieferung aus $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ein, das in reichlicher Menge vorhanden ist. Das Dehydratations- und das Ionen-Dissoziationsgleichgewicht nach Gleichung (2) und (3) möchten sich wieder einstellen, indem CH_2O aus $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ und $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ aus



nachgebildet werden. Dadurch wird die durch die Diffusion hervorgerufene Absenkung an (CH_2O) teilweise wieder wettgemacht. Das Konzentrationsgefälle an CH_2O wird dadurch viel steiler.

¹⁾ M. Wadano, C. Trogus und K. Hess, B. **67**, 174 (1934); M. Löbering, M. **70**, 281 (1937); A. Skrabal und R. Leutner, Oest. Chem. Ztg. **40**, 235 (1937).

Für die reine Diffusionsschicht gilt nach *v. Stackelberg*¹⁾

$$\delta = \frac{(\text{CH}_2\text{O}) - (\text{CH}_2\text{O})_0}{\left(\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dx}\right)_{\lim x=0}} \quad \begin{array}{l} \text{(Definition)} \\ (\text{CH}_2\text{O})_0 = \text{Konz. im Abstand Null} \\ x = \text{Abstand von der Kathode} \end{array} \quad (12)$$

Der Strom J ist gegeben durch

$$J = \frac{nF}{1000} \cdot ((\text{CH}_2\text{O}) - (\text{CH}_2\text{O})_0) \cdot \frac{O \cdot D}{\delta} \quad (13)$$

Sowohl die Oberfläche O als auch die Diffusionsschichtdicke δ sind zeitabhängig. Bei konstanter Oberfläche gilt bekanntlich $\delta = (\pi \cdot D \cdot t)^{\frac{1}{2}}$. Dies führt für den Strom zu

$$J = \frac{nF}{1000} \pi^{-\frac{1}{2}} \cdot ((\text{CH}_2\text{O}) - (\text{CH}_2\text{O})_0) \cdot O \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

oder im Fall des Grenzstromes, wo $(\text{CH}_2\text{O})_0 = 0$, zu

$$J_d = \frac{nF \pi^{-\frac{1}{2}}}{1000} \cdot (\text{CH}_2\text{O}) \cdot O \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Wenn auch die Zeitabhängigkeit der Oberfläche und die Eigenschaft des langsam schwingenden Galvanometers, über die ganze Tropfzeit Mittelwerte zu liefern, berücksichtigt wird, so kommt man für den Grenzstrom zur bekannten Formel von *Ilkovic*.

Hier interessiert vor allem, dass der Strom mit zunehmender Diffusionsschicht abnimmt. Fig. 1 zeigt die wahre Form eines Diffusionsgefälles ohne Nachlieferung in Kurve a (rechts). Im allgemeinen genügt die geradlinige Schematisierung, die gestrichelt eingezeichnet ist. Kurve b (links) zeigt das viel steilere Konzentrationsgefälle an (CH_2O) in der gleichkonzentrierten Lösung und zum gleichen Zeitpunkt wie bei a, jedoch mit chemischer Nachlieferung aus dem Vorrat. Bei der Betrachtung der Verhältnisse beim gleichen Kathodenpotential muss in beiden Fällen $(\text{CH}_2\text{O})_0$ gleich sein, da dieses potentialbestimmend ist. Die Diffusionsschichtdicke bezüglich CH_2O ist viel kleiner geworden. Der Strom J muss deswegen grösser sein als bei a.

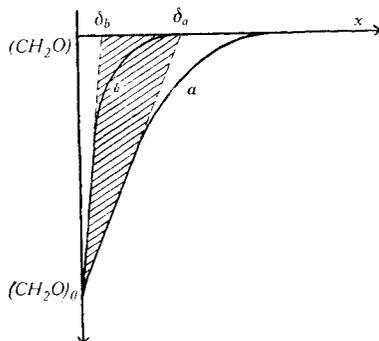


Fig. 1.

¹⁾ Vgl. *M. von Stackelberg*, Z. El. Ch. **45**, 466 (1939).

Wenn sich die Oberfläche auch ändert mit der Zeit wie beim wachsenden Tropfen, so gilt nach *v. Stackelberg*¹⁾:

$$\delta = \left(\frac{3}{7} \pi D t \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Der Polarograph zeichnet nur Mittelwerte auf über die ganze Tropfzeit. Dieser Mittelwert für δ liegt im allgemeinen bei rein diffusionsbedingten Reduktionen in der Grösse von 10^{-3} cm. In diesem Abstand von der Kathode kann die Nachlieferung wirken. Sie ist ebenfalls zeitabhängig. Der Polarograph gibt aber auch für ihren Wert nur die Mittelung über die Tropfzeit.

Während das bei rein diffusionsbedingten Reduktionen grosse δ durch künstliche Rührung der Lösung in der Elektrodengegend stark verkleinert und dadurch der Strom stark vergrössert werden kann, ist das bei zusätzlichen Nachlieferungserscheinungen an und für sich schon sehr kleine δ nur noch schwer weiter zu verkleinern. Es ist ja so, dass der Strom, der nach (13) δ umgekehrt proportional ist, nicht proportional der Rührintensität zunimmt, sondern asymptotisch einem Grenzwert zustrebt. An der Elektrode bleibt stets ein ungerührter Film zurück. Aus der Grösse des Rühreffektes kann daher auf das Ausmass der Nachlieferung geschlossen werden²⁾.

Die bisherigen Betrachtungen galten unter der Voraussetzung, dass die Vorratskonzentration unverändert bleibt. Dies ist aber nicht der Fall. Mit einsetzendem Verbrauch entsteht auch bezüglich dieses Vorrats ein Diffusionsgefälle, dem der Strom proportional sein muss. Die Konzentration an $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ an der Kathode wird aber nur unter ganz extremen Bedingungen null. Es scheint dann so, als würde $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ direkt reduziert, und der Strom wird durch dessen Diffusion begrenzt.

Nur unmittelbar an der Kathode selbst ist beim Grenzstrom $(\text{CH}_2\text{O})_0$ wirklich null. Dort kann für die Nachlieferungsgeschwindigkeit geschrieben werden:

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = k_1' \cdot (\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 \quad (17)$$

In allen übrigen Entfernungen x von der Kathodenoberfläche gilt:

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = k_1' \cdot (\text{CH}_2(\text{OH})_2)_x - k_2' \cdot (\text{CH}_2\text{O})_x \quad (18)$$

k_1' bedeutet dabei die Dehydratations-, k_2' die Hydratationsgeschwindigkeitskonstante. (H_2O) kann bei den betrachteten Verdünnungen überall als konstant angesehen werden.

Es ist nicht leicht, die Gesetzmässigkeiten des Konzentrationsgefälles an CH_2O in Abhängigkeit von Zeit und Ort und allen andern

¹⁾ Vgl. *M. von Stackelberg*, Z. El. Ch. **45**, 466 (1939).

²⁾ *Nernst* und *Merriam*, Z. physikal. Ch., **53**, 235 (1905); *Brunner*, Z. physikal. Ch. **47**, 56 (1904).

Faktoren in der Elektrodenumgebung bei einem Nachlieferungs-vorgang genau zu bestimmen und für den polarographischen Grenzstrom und die ganze polarographische Stromspannungskurve genaue Ausdrücke zu erhalten. Um die Verhältnisse aber wenigstens einiger-massen übersehen zu können, sollen vereinfachende Annahmen ge-macht werden.

1. Annahme (1. Näherung)¹⁾. Neben der Nachlieferung soll die Diffusion des Gleichgewichts- CH_2O als voll bestehend und nicht beeinflussbar angesehen werden. Der gesamte Strom soll sich dem-nach aus zwei Teilen zusammensetzen, nämlich dem konstanten Teil des Diffusionsstromes des Gleichgewichts- CH_2O und dem Nach-lieferungsstrom.

Somit kann man schreiben:

$$J_{\text{gr}} = J_{\text{D}} + J_{\text{N}} \quad (19)$$

Für J_{D} gilt nach Gleichung (1):

$$J_{\text{D}} = \text{Kn} F \cdot (\text{CH}_2\text{O}) \cdot D^{\frac{1}{2}} = K^* (\text{CH}_2\text{O}) \quad (20)$$

2. Annahme: Beim Grenzstrom, wo $(\text{CH}_2\text{O})_0 = 0$, soll die Dif-fusionsschichtdicke sehr klein sein. Die Hydratation soll ganz ver-nachlässigt werden. Es gilt dann nur Gleichung (17). J_{N} wird somit der Dehydratationsgeschwindigkeit proportional:

$$J_{\text{N}} = K_1 \cdot k_1' \cdot (\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 = k_1 \cdot (\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 \quad (21)$$

Mit zunehmendem Verbrauch an $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ bildet sich auch für diese Substanz ein Diffusionsgefälle aus. Wenn ein stationärer Zustand betrachtet wird, der sich innerhalb der Tropfzeit einstellen soll, so kann man bei Berücksichtigung der Mittelung durch das Galvanometer für J_{N} auch schreiben:

$$J_{\text{N}} = K^* \cdot ((\text{CH}_2(\text{OH})_2) - (\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0) \quad (22)$$

$(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0$ aus (21) in (22) eingesetzt ergibt:

$$J_{\text{N}} = \frac{K^* k_1}{K^* + k_1} \cdot (\text{CH}_2(\text{OH})_2) \quad (23)$$

Für den Gesamtstrom gemäss (19) erhält man durch Addition von (20) und (23):

$$J_{\text{gr}} = K^* (\text{CH}_2\text{O}) + \frac{K^* k_1}{K^* + k_1} \cdot (\text{CH}_2(\text{OH})_2) \quad (24)$$

Für (CH_2O) und $(\text{CH}_2(\text{OH})_2)$ können die Ausdrücke (9) und (10) eingesetzt werden:

$$J_{\text{gr}} = \frac{(\text{H}^+)}{(\text{H}^+) (K'' + 1) + K_s} \left(K^* K'' + \frac{K^* k_1}{K^* + k_1} \right) (\text{CH}_2\text{O})_a \quad (25)$$

Gleichung (25) ist nun geeignet, die Anomalien der Formaldehyd-stufe zu beschreiben. Temperatur- und p_{H} -Änderungen wirken vor allem auf die Dehydratations-Geschwindigkeitskonstante k_1 , die

¹⁾ Eine 2. Näherung soll in einer späteren Mitteilung behandelt werden.

durch die OH-Ionen, eventuell auch durch die H-Ionen vergrössert wird. Es sollen einige Spezialfälle herausgegriffen werden, um die zu erwartenden Erscheinungen nach dieser Gleichung zu zeigen.

Auf jeden Fall wird in gepufferter Lösung Proportionalität zwischen Grenzstrom und analytischer Gesamtkonzentration gefordert. Die p_H -Abhängigkeit wird bei kleinem p_H hauptsächlich durch das 2. Glied des 2. Faktors, bei höherem p_H aber auch in zunehmendem Masse durch den ersten Faktor der Gleichung (25) beschrieben. Die Temperatureinwirkung wird hauptsächlich durch den 2. Faktor bestimmt. k_1 soll hauptsächlich durch OH^- , weniger durch H^+ katalysiert werden.

1. Fall.

(H^+) liegt zwischen 10^{-5} und 10^{-11} . In diesem Gebiet ist nur mit OH-Ionen-Katalyse zu rechnen. Bei Zimmertemperatur kann K'' gegenüber 1 und K_s gegenüber (H^+) vernachlässigt werden. Damit fällt der 1. Faktor in Gleichung (25) weg und man erhält für diesen Fall:

$$J_{gr} = \left(K^* K'' + \frac{K^* k_1}{K^* + k_1} \right) (CH_2O)_a \quad (26)$$

k_1 steigt mit dem p_H und der Temperatur an, weshalb das 2. Glied des 1. Faktors immer grösser wird. Der Strom steigt mit dem p_H und der Temperatur immer mehr an. Wenn k_1 so gross geworden ist, dass $K^* K''$ vernachlässigt werden kann, erhält man:

$$J_{gr} = \frac{K^* k_1}{K^* + k_1} (CH_2O)_a \quad (27)$$

Wenn nun durch zusätzlich erhöhte Temperatur oder erhöhtes p_H k_1 so gross geworden ist, dass auch K^* gegenüber k_1 vernachlässigt werden kann, so kann man schreiben:

$$J_{gr} = K^* (CH_2O)_a \quad (28)$$

Es scheint dann, als ob der gesamte Formaldehyd in der Lösung reduziert werden könnte. Die Welle hat damit ihre maximale Höhe erreicht mit dem Temperaturkoeffizienten des reinen Diffusionsstromes. Die Welle wird tatsächlich durch die Diffusion von $CH_2(OH)_2$ allein begrenzt. Diesen Fall konnte *Jahoda* bei $80^\circ C$ realisieren.

Wenn nun aber bei kleinem p_H und tiefer Temperatur k_1 so klein ist, dass es gegenüber K^* vernachlässigt werden kann, so ergibt sich für den Strom

$$J_{gr} = (K^* K'' + k_1) (CH_2O)_a \quad (29)$$

Bei sehr kleinem K'' kann $K^* K''$ vernachlässigt werden. Der Grenzstrom ist dann proportional der Dehydratationsgeschwindigkeitskonstanten:

$$J_{gr} = k_1 (CH_2O)_a \quad (30)$$

Dies bedeutet, dass die Welle recht klein ist. Sie hat aber einen sehr grossen Temperaturkoeffizienten, der, vom Temperatureinfluss auf die in k_1 enthaltene Kapillarkonstante abgesehen, gegeben ist durch denjenigen von k_1 . Dieser wird bestimmt durch die Beziehung von *Arrhenius*:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad E_a = \text{Aktivierungsenergie} \quad (31)$$

Integriert lautet die Beziehung:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \text{Konst.} \quad (32)$$

Da $J_{gr} k_1$ nach (30) bei gewissen Verhältnissen proportional ist, so muss $\ln J_{gr}$ gegen $1/T$ aufgetragen, eine Gerade ergeben, aus deren Neigung die Aktivierungsenergie bestimmbar ist.

Wenn aber k_1 bei kleinem p_H und tiefer Temperatur so klein ist, dass es in Gleichung (29) gegenüber K^*K'' vernachlässigbar wird, so erhält man:

$$J_{gr} = K^*K''(\text{CH}_2\text{O})_a \quad (33)$$

In diesem Fall wird der Grenzstrom wirklich nur durch die Konzentration des Gleichgewichts- CH_2O bedingt. Die Wellenhöhe hat dann den Temperaturkoeffizienten von K'' , wenn vom Temperatureinfluss auf die Kapillarkonstante K^* abgesehen wird. Der Temperaturkoeffizient von K'' ist aber durch die *van't Hoff'sche* Beziehung gegeben, die der *Arrhenius'schen* ganz analog aufgebaut ist:

$$\frac{d \ln K''}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \text{ und integriert: } \ln K'' = -\frac{Q}{RT} + \text{Konst.} \quad (34)$$

Wiederum muss $\ln J_{gr}$ gegen $1/T$ graphisch aufgetragen eine Gerade ergeben, aus deren Neigung die Dehydratationswärme, die bekannt ist, bestimmbar ist.

2. Fall.

(H^+) ist grösser als 10^{-5} . In diesem Falle kann ganz von der Einwirkung der OH-Ionen abgesehen werden und nur die H-Ionenkatalyse der Dehydratation betrachtet werden. Es gelten für die saure Seite alle Betrachtungen, die schon für die alkalische Seite angestellt wurden und zu den Gleichungen (26) bis (30) geführt haben. Mit steigendem H-Ionengehalt der Lösung nimmt die Wellenhöhe wieder zu.

3. Fall.

(H^+) ist kleiner als 10^{-11} . In Gleichung (25) darf nun K_s neben (H^+) nicht mehr vernachlässigt werden. Der erste Faktor der Gleichung (25) beginnt eine Rolle zu spielen. Der Strom nimmt mit steigendem p_H immer langsamer zu, um schliesslich nach Erreichen

eines Maximums wieder abzusinken. Wenn (H^+) gegenüber K_s vernachlässigbar klein ist, so kann man schreiben:

$$J_{gr} = \frac{(H^+)}{K_s} \left(K^* K'' + \frac{K^* k_1}{K^* + k_1} \right) (CH_2O)_a \quad (35)$$

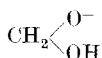
Kann infolge des hohen p_H k_1 so gross sein, das K^* vernachlässigt werden darf, so erhält man:

$$J_{gr} = \frac{(H^+)}{K_s} (K^* K'' + K^*) (CH_2O)_a \quad (36)$$

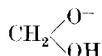
Bei Zimmertemperatur ist aber K'' höchstens $1/1200$. Deswegen darf auch $K^* K''$ gegenüber K^* vernachlässigt werden, womit man für hohes p_H schreiben kann:

$$J_{gr} = \frac{(H^+)}{K_s} K^* (CH_2O)_a \quad (37)$$

Gleichung (37) zeigt nun deutlich, wie mit steigendem p_H , also mit abnehmender H-Ionen-Konzentration, der Grenzstrom wieder fallen muss. Es ist sogar mit einem sehr steilen Abfall des Stromes zu rechnen, da bei sehr hohem p_H die bisherige Voraussetzung der äusserst schnellen Assoziation von



mit H^+ zu $CH_2(OH)_2$ nicht mehr zutrifft. Infolge der enormen Absenkung von (H^+) ist die Assoziationsgeschwindigkeit trotz sehr grosser Geschwindigkeitskonstanten stark verlangsamt. Da dann praktisch gar kein $CH_2(OH)_2$ mehr neben



in der Lösung vorliegt, ist ein zusätzlicher Abfall des Grenzstromes vorauszusehen. Der Temperaturkoeffizient wäre für diesen Fall sogar negativ, denn K_s wird mit steigender Temperatur grösser.

Unter der Voraussetzung der Strombegrenzung durch einen chemischen Vorgang, z. B. der Dehydratation, ergibt sich zusammenfassend für die Formaldehydwellen etwa folgendes Bild:

Bei sehr kleinem p_H ist eine sehr grosse Welle mit einem kleinen Temperaturkoeffizienten vorhanden. Mit zunehmendem p_H , aber gleicher analytischer Gesamt-Formaldehydkonzentration und gleichbleibender Temperatur wird die Wellenhöhe immer kleiner, der Temperaturkoeffizient immer grösser. Bei p_H 5 wird in der Stufenhöhe ein Minimum, im Temperaturkoeffizienten ein Maximum erreicht. Mit weitersteigendem p_H steigt die Wellenhöhe wieder an, erreicht ein Maximum, das höchstens die volle Höhe der nach *Ilkovic* zu berechnenden Welle für den Gesamtaldehyd haben kann, und fällt schliesslich wieder ab. Der Temperaturkoeffizient wird immer kleiner und schliesslich negativ. Fig. 2 zeigt dieses Verhalten, während Fig. 3

den Grenzstrom-Temperaturverlauf für einen herausgegriffenen, mittleren p_H -Wert zeigt. Da die Methylenglykol-Anionen einen Einfluss auf die Wellenhöhe haben, ist mit den typischen Ionenerscheinungen auf der alkalischen Seite zu rechnen (Exaltationen und Wanderungsströme¹).

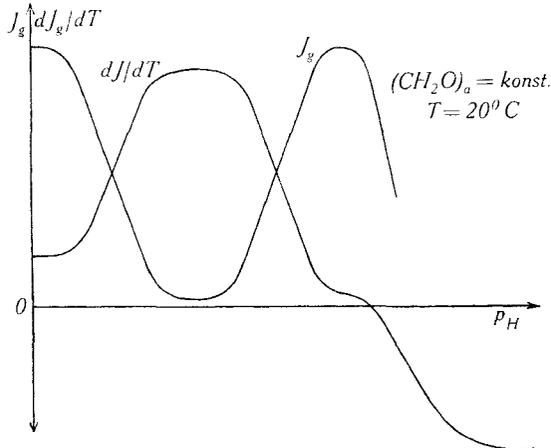


Fig. 2.

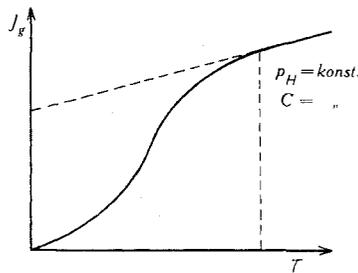
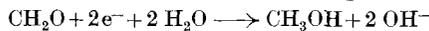


Fig. 3.

In schlecht oder gar nicht gepufferten Lösungen ist keine Proportionalität zu erwarten. Da nach der Bruttogleichung der Reduktion



OH-Ionen entstehen, die sich an der Elektrode anhäufen und praktisch nur durch Diffusion abwandern, wird mit einsetzendem Strom das lokale p_H an der Kathode erhöht, und zwar um so mehr, je höher der Strom ist. Je höher die Konzentration ist, desto höher wird das lokale p_H und desto mehr wird der Strom vergrößert. Die Stromkonzentrationskurve wird daher nach oben abbiegen. Es entspricht dies einer Autokatalyse.

In der Literatur sind zu wenig experimentelle Befunde beschrieben, um die Richtigkeit dieser Folgerungen zu beurteilen.

¹) J. Heyrovsky, Polarographie, Springer-Verlag Wien 1941.

Bevor aber die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche beschrieben werden, soll die ganze Stromspannungskurve für den Fall chemischer Nachlieferung abgeleitet werden.

2. Die Stromspannungskurve.

Bei den vorangegangenen Betrachtungen über den Grenzstrom wurde $(\text{CH}_2\text{O})_0$ sofort gleich Null gesetzt, während dem $(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0$ im Mittel über die Tropfzeit ein potentialunabhängiger, konstanter Wert zugeschrieben wurde. Dies sind Grenzbedingungen, die vor Erreichen des Grenzstromes keine Gültigkeit haben. Bei Potentialen, wo der Grenzstrom noch nicht erreicht ist, hat $(\text{CH}_2\text{O})_0$ einen endlichen Wert.

a) Reversible Reduktion.

Zur Ableitung der Strompotentialkurven sollen vorerst einige vereinfachende Annahmen gemacht werden:

1) Der Reduktionsvorgang selbst soll sehr rasch und reversibel sein unter Einbezug des Wasserstoffs. Die Frage der Reversibilität der Formaldehydreduktion an der Tropfkathode soll später behandelt werden.

2) Der Wegtransport des reversibel gebildeten Reduktionsproduktes soll durch die Diffusion begrenzt sein.

Der Strom J ist stets proportional der Konzentration der an der Elektrode vorhandenen unhydratisierten CH_2O -Molekeln. Es soll wiederum die vereinfachende Annahme gemacht werden, dass der Strom aus den zwei Teilen, nämlich dem durch die Herandiffusion des Gleichgewichts- CH_2O und dem durch die chemische Nachlieferung bedingten zusammengesetzt sei:

$$J = J_d + J_n \quad (38)$$

Für J_d gilt die Beziehung von *Ilkovic*:

$$J_d = K * ((\text{CH}_2\text{O}) - (\text{CH}_2\text{O})_0) \quad (39)$$

Für J_n kann man unter Verwendung von (18) schreiben:

$$J_n = k_1(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 - k_2(\text{CH}_2\text{O})_0 \quad (40)$$

Es soll nur der Fall betrachtet werden, wo zwischen Verbrauch und Herandiffusion von $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ein stationärer Zustand eingetreten ist, was innerhalb eines Bruchteiles der Tropfzeit geschehen soll.

Da reversible Reduktion angenommen wurde, kann die *Peter*'sche Formel Anwendung finden:

$$\pi_K = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Red}^*)_0}{(\text{CH}_2\text{O})_0} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_0 + \pi_0 \quad (41)$$

$(\text{Red}^*)_0$ ist die Konzentration an aktivem Reduktionsprodukt direkt an der Kathode. Dieses Reduktionsprodukt kann nicht CH_3OH , sondern muss eher eine kurzlebige Zwischenform sein, die

sich reversibel verhalten soll. Letztere soll sich langsam und irreversibel in Methanol verwandeln. Unter dieser Annahme ist auch die Wegdiffusion von Red* strombestimmend. Wenn für $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ und Red* gleiche Diffusionskonstanten angenommen werden, gilt:

$$(\text{Red}^*)_0 = \frac{J}{K^*} \quad (42)$$

Aus (39) und (40) erhält man für den Gesamtstrom J:

$$J = K^*((\text{CH}_2\text{O}) - (\text{CH}_2\text{O})_0) + k_1(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 - k_2(\text{CH}_2\text{O})_0 \quad (43)$$

Daraus kann $(\text{CH}_2\text{O})_0$ berechnet werden:

$$(\text{CH}_2\text{O})_0 = \frac{K^*(\text{CH}_2\text{O}) + k_1(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 - J}{K^* + k_2} \quad (44)$$

Beim Erreichen des Grenzstromes wird $(\text{CH}_2\text{O})_0$ null und es gelten die Gleichungen (20) und (21); durch deren Addition erhält man:

$$J_{gr} = K^*(\text{CH}_2\text{O}) + k_1(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 \quad (45)$$

Daraus ist $(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0$ zu bestimmen:

$$(\text{CH}_2(\text{OH})_2)_0 = \frac{J_{gr} - K^*(\text{CH}_2\text{O})}{k_1} \quad (46)$$

Gleichung (46) in (44) eingesetzt ergibt:

$$(\text{CH}_2\text{O})_0 = \frac{J_{gr} - J}{K^* + k_2} \quad (47)$$

Für die ganze Strompotentialkurve erhält man durch Einsetzen von (42) und (47) in (41):

$$\pi_K = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{J_{gr} - J} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K^* + k_2}{K^*} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_0 + \pi_0 \quad (48)$$

Die Strompotentialkurve hat somit in gepufferter Lösung, wo $(\text{H}^+)_0 = (\text{H}^+)$, die übliche Form.

Für das Halbwellenpotential¹⁾ kann man schreiben:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K^* + k_2}{K^*} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_0 + \pi_0 \quad (49)$$

In die Gleichungen (48) und (49) geht die sehr grosse Hydrationskonstante k_2 ein, gegenüber der K^* vernachlässigt werden kann. Mit dieser Vernachlässigung erhält man die folgenden Ausdrücke:

$$\pi_K = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{J_{gr} - J} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_2}{K^*} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_0 + \pi_0 \quad (50)$$

$$\pi_{\frac{1}{2}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{k_2}{K^*} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+)_0 + \pi_0 \quad (51)$$

Das Halbwellenpotential ist in gepufferter Lösung unabhängig von der Konzentration. Es ist in regelmässiger Weise p_H -abhängig, wenn in einem Gebiet gearbeitet wird, wo k_2 nicht katalysiert wird. k_2 muss in gleicher Weise wie k_1 katalytisch beeinflussbar sein, da

ein Katalysator die Gleichgewichtslage ja nicht ändert. Beim Acetaldehyd machte *Brown*¹⁾ die Beobachtung, dass die Lösungswärme beim Auflösen von reinem Acetaldehyd in alkalischem Medium schneller auftritt als beim Lösen in reinem, praktisch neutralem Wasser. Für den Formaldehyd liegen keine Befunde vor. Wenn aber k_2 mit steigendem p_H und steigender Temperatur erheblich vergrößert wird, so wird das Halbwellenpotential negativer, als es ohne Einwirkung von k_2 würde. Bei erhöhtem p_H wird daher die negative Verschiebung von $\pi_{\frac{1}{2}}$ grösser als 58 mV bei der p_H -Steigerung um eine Einheit bei konstanter Temperatur. Bei konstantem p_H wird die Welle stärker negativ bei steigender Temperatur.

b) Partiiell reversible Reduktion.

Bei schneller irreversibler Wegreaktion von Red*, wo diese Wegreaktionsgeschwindigkeit und nicht mehr die Diffusion auf der Seite von Red* strombegrenzend wird, ergeben sich weitere Komplikationen²⁾. Für (Red*)₀ muss man dann schreiben:

$$(\text{Red}^*)_0 = \frac{J}{k_3} \quad k_3 = \text{Wegreaktionsgeschwindigkeitskonstante} \quad (52)$$

Für die ganze Strompotentialkurve erhält man für diesen Fall:

$$\pi_K = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{J_{gr} - J} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K^* + k_2}{k_3} + \frac{RT}{F} \ln (H^+)_0 + \pi_0 \quad (53)$$

und für das Halbwellenpotential:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K^* + k_2}{k_3} + \frac{RT}{F} \ln (H^+)_0 + \pi_0 \quad (54)$$

k_3 kann seinerseits auch p_H -abhängig sein; es kann einen grossen Temperaturkoeffizienten haben. Damit verschiebt sich das Halbwellenpotential in ganz komplizierter Weise mit dem p_H und der Temperatur.

In alle Gleichungen für das Halbwellenpotential geht die Kapillarkonstante K^* ein. Auch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_3 enthalten Teile der Kapillarkonstante. Das Halbwellenpotential muss deshalb von deren Veränderungen abhängig sein im Gegensatz zu dem sonst üblichen Verhalten bei reversiblen Reduktionen²⁾. Wenn in Gleichung (54) k_2 so gross ist, dass K^* vernachlässigt werden kann, so kann man schreiben:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{k_2}{k_3} + \frac{RT}{F} \ln (H^+)_0 + \pi_0 \quad (55)$$

In dieser Gleichung sowie in Gleichung (51) kann man sich den Fall denken, dass sich die Konstanten im ersten Glied gegenseitig in ihrer Wirkung teilweise aufheben können, weswegen ein angenähert normales Verhalten bei p_H -Änderungen gefunden werden kann.

¹⁾ *Brown*, Soc. **81**, 774 (1897).

²⁾ *J. Heyrovsky*, Polarographie, Springer-Verlag Wien 1941.

In ungepufferten Lösungen erleidet die Strompotentialkurve Verzerrungen. $(H^+)_0$ wird von der Grösse des Stromes abhängig. Dadurch werden auch die p_H -empfindlichen Geschwindigkeitskonstanten verändert. Als Resultat davon sind unsymmetrische Kurven und konzentrationsabhängige Halbwellenpotentiale zu erwarten. Die Ableitung der Stromspannungskurve für ungepufferte Lösungen führt zu komplizierten Ausdrücken. Sie soll später beschrieben werden.

c) Irreversible Reduktion.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dass der Elektrodenvorgang als solcher reversibel verlaufe, dass aber Sekundärreaktionen, wie etwa die Veränderung von Red^* , dem aktiven Reduktionsprodukt, irreversibel sein können. Entsprechend dem Faktor $RT/2F$ in den abgeleiteten Gleichungen für die Stromspannungskurven ist bei 10facher Konzentrationserhöhung in gepufferter Lösung eine Verschiebung des Berührungspunktes paralleler Tangenten an den unteren Teil der Kurven um 29 mV nach positiveren Potentialen zu rechnen¹⁾. *Jahoda*²⁾ hat aber eine Verschiebung von ca. 60 mV gefunden. Obwohl *Heyrovsky* und *Forejt* beim Formaldehyd schnelle und reversible Reduktion gefunden zu haben glauben¹⁾, muss eine Irreversibilität vorhanden sein. Es ist vielleicht möglich, diese Erscheinung unter Verwendung der kinetischen Theorie der irreversibeln elektrolytischen Reduktion von *Kemula*³⁾ zu erklären. Danach werden nur die Teilchen reduziert, die die zur Reduktion nötige Aktivierungsenergie besitzen, was durch das elektrische Feld an der Kathode und durch die thermische Energie der Teilchen bedingt ist. Unter der Annahme, dass CH_2O direkt reduziert wird, kann man danach schreiben:

$$\pi_K = -\frac{f}{4} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{J}{(CH_2O)_0} + B \quad (56)$$

f bedeutet die Zahl der Freiheitsgrade der reduzierbaren Substanz. Unter Einsetzung der Gleichung (47) für $(CH_2O)_0$ in (56) erhält man:

$$\pi_K = -\frac{f}{4} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{J}{J_{gr} - J} - \frac{f}{4} \cdot \frac{RT}{F} \ln (K^* + k_2) + B \quad (57)$$

Für das Halbwellenpotential würde man erhalten:

$$\pi_{\frac{1}{2}} = -\frac{f}{4} \cdot \frac{RT}{F} \ln (K^* + k_2) + B \quad (58)$$

Es wäre in gepufferter Lösung konzentrationsunabhängig, wohl aber stark temperaturbeeinflusst. Da k_2 sowohl mit dem p_H ansteigen muss als auch mit der Temperatur grösser wird, muss sich das Halb-

¹⁾ *J. Heyrovsky*, Polarographie, Springer-Verlag Wien 1941.

²⁾ *F. G. Jahoda*, Collect. Trav. chim. Tchécosl. **7**, 415 (1935).

³⁾ *W. Kemula*, Collect. Trav. chim. Tchécosl. **2**, 347 (1930).

wellenpotential sowohl mit steigendem p_H als auch mit steigender Temperatur nach negativen Werten verschieben. Es ist durchaus möglich, dass der Faktor $f/4$ nahe bei 1 liegt. Dies würde *Jahoda's* Befund erklären. Trotz bivalenter Reduktion hätte die Stromspannungskurve die Form einer monovalenten Reduktion. Das Halbwellenpotential müsste auch mit veränderten Kapillarbedingungen variieren. Ausserdem kann die in B enthaltene Aktivierungsenergie der Reduktion beeinflusst werden.

Für die Betrachtungen in ungepuffeter Lösung gelten die schon für den partiell reversiblen Fall gemachten Aussagen. Die Kurven müssten unsymmetrisch werden.

Auf Grund theoretischer Überlegungen ist es so möglich, sowohl für den Grenzstrom als auch für die gesamte Stromspannungskurve des Formaldehyds Beziehungen zu finden, die das polarographische Verhalten des Formaldehyds wenigstens qualitativ, in einigen Fällen sogar quantitativ beschreiben können, wie die folgenden experimentellen Befunde zeigen sollen.

B. Experimentelle Ergebnisse.

An dieser Stelle sollen nur zusammenfassend einige der wichtigsten Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, während nähere Einzelheiten der Messungen, die zur Aufklärung der polarographischen Anomalien des Formaldehyds unternommen wurden, in weiteren Mitteilungen beschrieben werden sollen.

1. Grenzstrom, Halbwellenpotential und Kurvenform als Funktion des p_H und der Konzentration.

a) Gepufferte Grundlösungen.

In den Figg. 4a und 4b werden Formaldehydwellen bei verschiedenem p_H , aber stets gleicher Gesamtaldehyd-Konzentration und gleicher Temperatur dargestellt. Die Halbwellenpotentiale sind mit Kreuzen angedeutet. Alle Kurven beginnen beim gleichen Potential¹⁾. Gelöster Luft-O₂ wurde mit N₂ ausgetrieben. Man erkennt die Verschiebung nach negativen Werten mit steigendem p_H sowie das Ansteigen der Wellenhöhe sowohl auf der alkalischen als auch auf der sauren Seite. Auf der sauren Seite ist vor allem die Charakteränderung der Kurven auffällig.

Das Auftreten der Maxima in sauren Lösungen gab Anlass zu einer besonderen Untersuchungsreihe, die als Grund für diese Erscheinungen Adsorption wahrscheinlich macht.

Bei p_H 13 beträgt die Wellenhöhe $1/3$ der theoretisch möglichen. Zur Berechnung des maximalen theoretischen Wertes für den gesamten Aldehyd nach der *Ilkovic*-Gleichung ist die Diffusionskonstante von (CH₂(OH)₂) nötig. Sie wurde nach der *Oehlm*'schen Methode bestimmt und bei 20° C zu ca. 1 cm²/Tag gefunden.

¹⁾ Die Messungen erfolgten mit einem *Leybold*-Polarographen. Das Gerät wurde uns von der *Lonza A.G.* zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten. Das Elektrolyisiergefäss besass eine getrennte, ges. KCl-Hg₂Cl₂-Elektrode als Anode und befand sich in einem Thermostaten. Reine wssg. 0,1—1-m. CH₂O-Stamm-Lsgg. wurden hergestellt durch therm. Zersetzung von Paraformaldehyd im N₂-Strom und Einleiten des Gases in dest. Wasser. Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach 24-stündigem Stehen nach der Jod-Methode (*Signer*, Helv. 13, 44 (1930)).

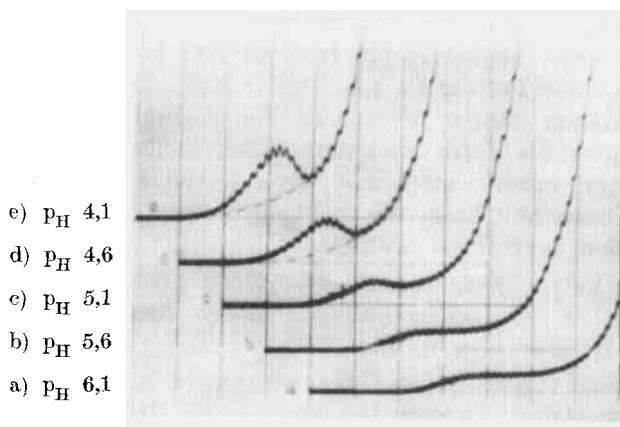


Fig. 4a.

20° C, $E = 1/20$, $V_W = 2$ V, Kurven ab 1,3 V, $\pi_A = +250$ mV, $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0218\text{-m.}^1)$
Pufferlösungen nach Britton, Thiel, Schulz und Coch²⁾.

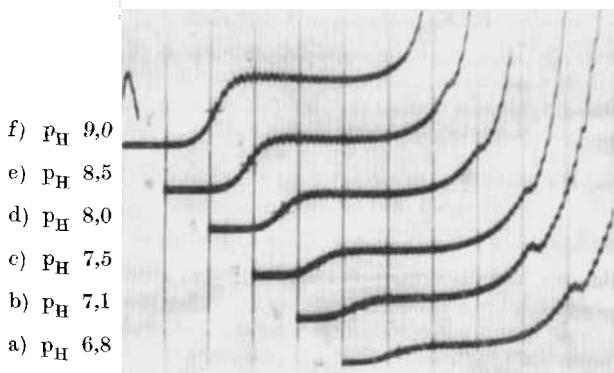


Fig. 4b.

Die Welle bei p_H 13 ist 60mal grösser als bei p_H 7, während Jahoda gegenüber 0,1-m. NaCl als neutraler Grundlösung eine 4mal grössere Welle gefunden hat. Wenn nur unhydratisierter „Gleichgewichts-Formaldehyd“ reduziert würde, so dürfte die Welle bei p_H 7 sogar nur ca. $1/10000$ der maximal möglichen betragen. Für K'' wurde ultraviolettspektrographisch³⁾ ein Wert von ca. 10^{-4} bei 20° C gefunden, worüber später genauer berichtet werden soll. Wie man aus Fig. 5 ersieht, tritt das im theoretischen Teil besprochene Wellenhöhenmaximum oberhalb p_H 13 in sehr steiler Form auf (vgl. S. 719).

¹⁾ E = Galvanometerempfindlichkeit, V_W = Walzenspannung, π_A = Anodenpotential.

²⁾ H. T. S. Britton, Soc. **133**, 458 (1931); A. Thiel, G. Schulz und G. Coch, Z. El. Ch. **40**, 150 (1934).

³⁾ UV.-Absorptionsmessungen bei vergrösserter Temperatur und Schichtlänge in 1-m. wässriger Lösung.

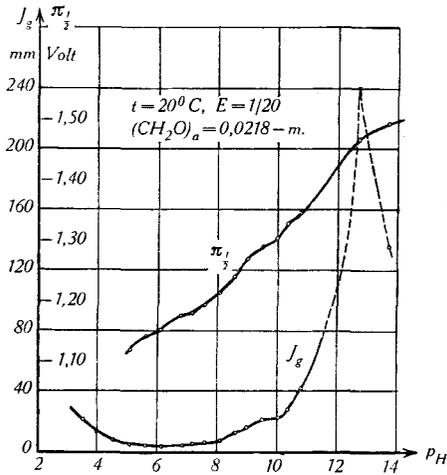


Fig. 5.

Grenzstrom¹⁾ und Halbwellenpotential als Funktion des p_H . ($\pi_{\frac{1}{2}}$ bezügl. Normal-Wasserstoff-Elektrode.)

In gutgepufferten Grundlösungen oder in solchen mit sehr hohem p_H ohne Pufferung besteht Proportionalität zwischen Grenzstrom und analytischer Gesamtaldehyd-Konzentration. Das Halbwellenpotential ist dabei konzentrationsunabhängig. Dies veranschaulichen die Figg. 6 und 7.

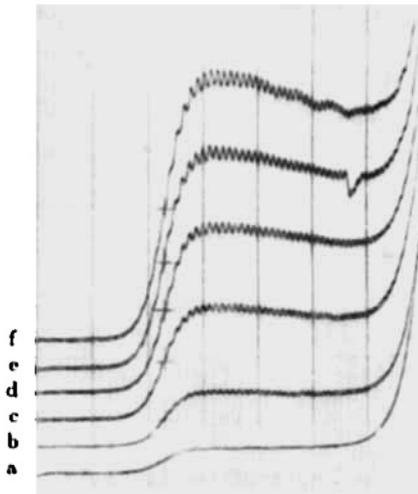


Fig. 6.

20,3° C, $E = 1/20$, $V_W = 2$ V, Kurven ab 1,3 V, $\pi_A = +250$ mV, $p_H = 9,45$.

a: $(CH_2O)_a = 0,00495$ -m.

b: $(CH_2O)_a = 0,00980$ -m.

c: $(CH_2O)_a = 0,0192$ -m.

d: $(CH_2O)_a = 0,0284$ -m.

e: $(CH_2O)_a = 0,0370$ -m.

f: $(CH_2O)_a = 0,0454$ -m.

¹⁾ Alle Stromangaben in mm Galvanometerausschlag. Bei $E = 1/1$: 1 mm = $2,8 \times 10^{-9}$ A.

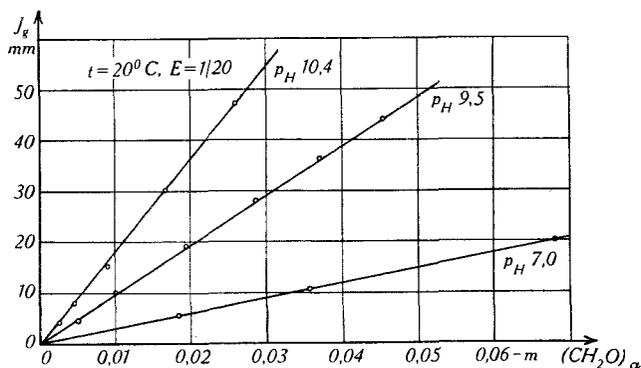


Fig. 7.

Grenzstrom als Funktion der Konzentration.

Die Analyse der die übliche Form aufweisenden Kurven ergibt Linearität zwischen π_k und $\log J/J_{gr} - J$, wie z. B. aus Fig 8 für p_H 9,45 zu erschen ist. Die Neigung der Geraden lässt sich durch RT/nF ausdrücken, wobei n zwischen 1 und 2, meist näher bei 1 liegt. Aus der linearen Beziehung zwischen dem Potential einer parallelen Tangente an den untern Kurventeil und $\log (CH_2O)_a$ ergeben sich für n gleiche Werte.

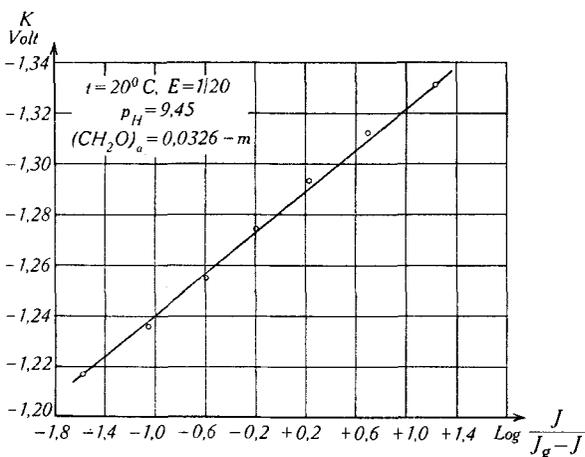


Fig. 8.

b) Ungepufferte Lösungen.

Wie zu erwarten (vgl. S. 720), besteht zwischen Grenzstrom und Konzentration in ungepufferten, neutralen Lösungen keine Proportionalität. Die Halbwellenpotentiale sind konzentrationsabhängig. Die Stromspannungskurven erscheinen unsymmetrisch. Diese Verhältnisse zeigen die Figg. 9 und 10. Bei grossen Konzentrationen wird wiederum Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration erreicht, und die Halbwellenpotentiale werden weniger konzentrationsabhängig. Als Grund für dieses Verhalten kann eine Stabilisierung der OH-Ionenkonzentration an der Kathode unter diesen Bedingungen angesehen werden.

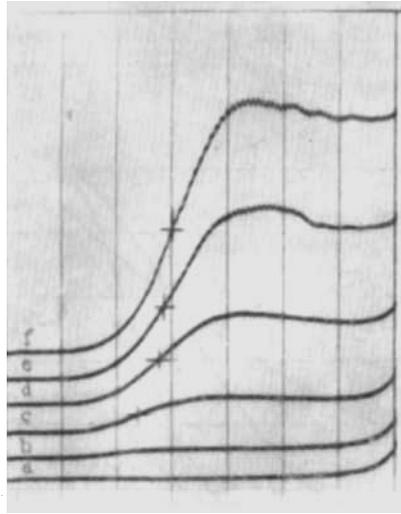


Fig. 9.

20,3° C, $E = 1/20$, $V_W = 2$ V, Kurven ab 1,3 V, $\pi_A = +250$ mV,
 Grundlösung: KCl 0,01-m.

- | | |
|--|---|
| a: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0000$ -m. | d: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0130$ -m. |
| b: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00475$ -m. | e: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0167$ -m. |
| c: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00910$ -m. | f: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0200$ -m. |

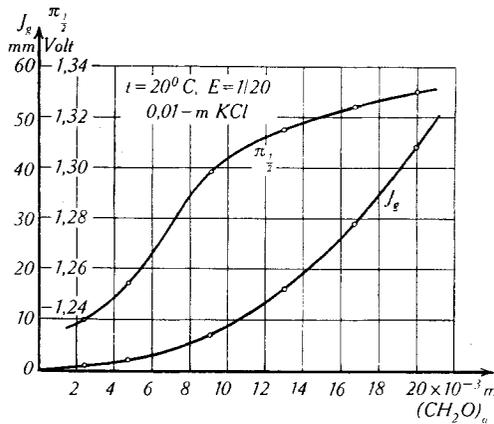


Fig. 10.

Grenzstrom und $\pi_{\frac{1}{2}}$ als Funktion der Konzentration in 0,01-m. KCl-Grundlösung.
 ($\pi_{\frac{1}{2}}$ bezügl. Normal-Wasserstoff-Elektrode.)

Bei Säure- oder Alkalizugaben zu ungepufferten, aldehydhaltigen Lösungen stellt sich die den neuen Verhältnissen entsprechende Welle sofort auf ihren endgültigen Wert ein.

2. Grenzstrom, Halbwellenpotential und Kurvenform als Funktion der Temperatur.

Fig. 11 zeigt die für konstante Konzentration erhaltenen Grenzstrom-Temperaturkurven für Formaldehyd in verschiedenen Grundlösungen und für MnCl_2 als Vergleichs-

substanz in 0,1-m. NaCl-Lösung. Es treten die erwarteten Erscheinungen auf (vgl. S. 719). Die Formaldehydkurve in 0,1-n. NaOH und 0,1-n. NaCl schneiden die $MnCl_2$ -Kurve, da die Diffusionskonstante von $MnCl_2$ kleiner ist als die von $CH_2(OH)_2$. *Jahoda's* Befunde können im übrigen bestätigt werden.

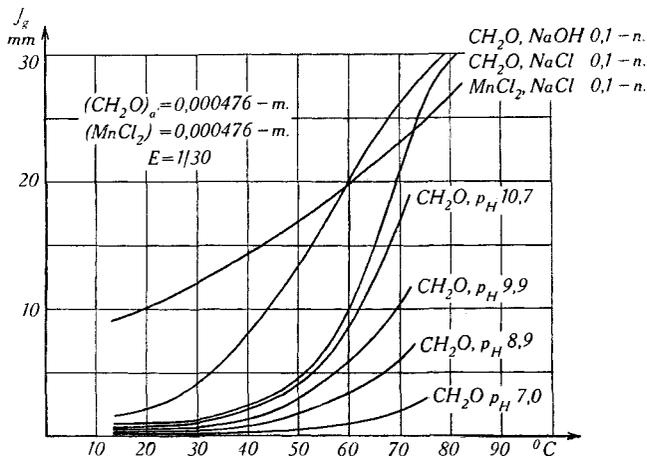


Fig. 11.

Die Temperaturkoeffizienten der Wellenhöhe liegen zwischen 20 und 30° C durchweg bei ca. 10%/Grad, während *Boyd* und *Bambach*¹⁾ 6,5%/Grad angegeben haben. Je höher die Temperatur und je höher das p_H der Lösung, um so kleiner wird der Temperaturkoeffizient, um schliesslich nur noch ca. 2–3% zu betragen, wenn die Diffusion des gesamten Aldehyds an die Kathode allein strombegrenzend wirkt.

Fig. 12 enthält die graphische Darstellung der gegenseitigen Abhängigkeit von $\log J_{gr}$ und $1/T$. Ausser für ungepufferte, neutrale Lösung erhält man Geraden im niederen Temperaturbereich, aus deren Neigungen Aktivierungsenergien berechenbar sind, die alle ca. 14 Kcal betragen.

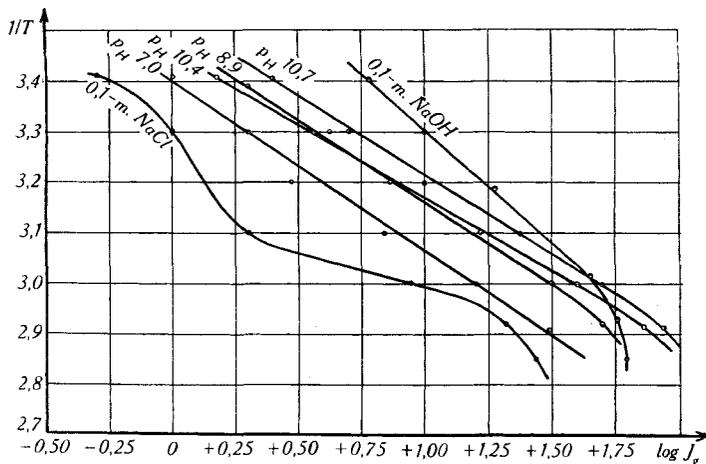


Fig. 12.

¹⁾ *M. J. Boyd* und *K. Bambach*, Ind. Eng. Chem. Anal. **15**, 314 (1943).

Die Halbwellenpotentiale werden mit steigender Temperatur negativer, wie aus Tabelle I zu entnehmen ist. Dies gilt ganz besonders für ungepufferte, neutrale Lösungen.

Tabelle I.

$$(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0272\text{-m. } p_{\text{H}} = 9,45, E = 1/20.$$

t ° C	J _{gr} mm	$\pi_{\frac{1}{2}}$ Volt
20	22	-1,280
30	47	-1,300
40	113	-1,310
(π _½ bezügl. Normal-Wasserstoff-Elektrode)		

Die Zahl n ergibt sich wiederum aus der linearen Beziehung zwischen π_{K} und $\log J/J_{\text{gr}} - J$. Mit steigender Temperatur wird n in allen untersuchten Lösungen kleiner. In ungepufferten, neutralen Lösungen werden mit steigender Temperatur die Kurven immer symmetrischer.

3. Einfluss der Flüssigkeitsrührung auf den Grenzstrom.

Die Versuche zum Studium dieses Einflusses wurden mit ruhender Kathode gemacht und sollen später genauer beschrieben werden. Sie sind in Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen von *Hiltbold*¹⁾. Im Gegensatz zu rein diffusionsbedingten Grenzströmen wie etwa von Mangan(II)-chlorid in neutraler Lösung, ist die Formaldehydwellen sehr wenig rühempfindlich, und zwar um so weniger, je kleiner das p_{H} ist (vgl. S. 715). Es wurde nur die alkalische Seite untersucht. In ungepufferten, neutralen Lösungen kann durch die Rührung die Welle sogar verkleinert werden, was durch die OH-Ionen zu erklären ist, die sich beim Rühren an der Kathode nicht anhäufen können.

4. Direkter Nachweis des p_{H} -Einflusses auf die Dehydratationsgeschwindigkeit.

In Anlehnung an die dynamischen Dampfdruckbestimmungen über wässrigen Formaldehydlösungen von *Ledbury* und *Blair*²⁾ wurden „Ausblas“-Versuche mit grosser Gasgeschwindigkeit über die wässrige Formaldehydlösung von verschiedenem p_{H} , aber gleicher Konzentration unternommen. Als Mass der Dehydratationsgeschwindigkeit diente dabei die pro Zeiteinheit mit dem über die Lösung streichenden Inertgas wegtransportierte CH_2O -Menge, die zur Analyse wieder absorbiert wurde. Fig. 13 zeigt die p_{H} -Abhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit für 3 Gasgeschwindigkeiten, die derjenigen des polarographischen Grenzstromes ganz ähnlich sieht. (Vgl. Fig. 5.)

Im Lichte dieser Arbeit ist der von *Boyd*³⁾ beobachtete p_{H} -Effekt auf die Diffusion von Formaldehyd in wässriger Lösung wohl eher auf den p_{H} -Einfluss auf die Dehydratationsgeschwindigkeit zurückzuführen. Zur Bestimmung der Diffusion benutzte *Boyd* ja eine in ihrer Wirkung den Ausblasversuchen ähnliche Verbrauchsmethode.

Diese wichtigsten experimentellen Ergebnisse sind wohl eine Stütze für die im theoretischen Teil dargestellten Ansichten, dass die polarographische Formaldehydwellen

¹⁾ Bisher nicht veröffentlichte Arbeiten, die im Zusammenhang mit der Aufklärung der Anomalien der polarographischen Formaldehydwellen im hiesigen Institut ausgeführt wurden.

²⁾ *W. Ledbury* and *E. W. Blair*, Soc. **127**, 26, 33, 2835 (1925).

³⁾ *M. J. Boyd* and *M. A. Logan*, J. Biol. Chem. **160**, 571—83 (1945).

zur Hauptsache durch die Dehydratationsgeschwindigkeit von Methylenglykol und nicht durch irgendeine Diffusion allein begrenzt wird. In weiteren Mitteilungen sollen weitere experimentelle Befunde in dieser Richtung gezeigt werden. Dies gilt besonders für polarographisch-oszillographische Untersuchungen wässriger Formaldehydlösungen, die in Anlehnung und Weiterentwicklung der Wechselspannungsmethode von *Heyrovsky*¹⁾ gemacht wurden. Es lassen sich daraus auch interessante Schlüsse auf die Frage der Reversibilität der polarographischen Formaldehydreduktion ziehen, die nach den Befunden der gewöhnlichen Polarographie irreversible Teile enthält.

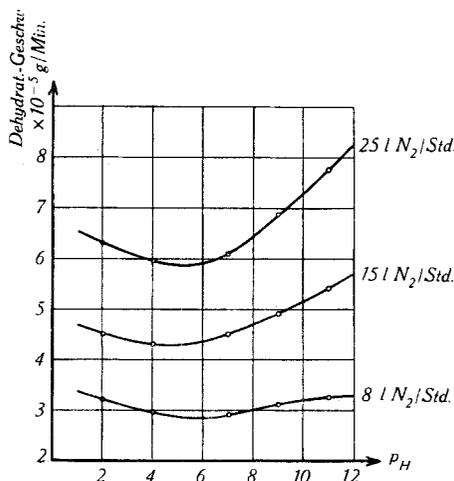


Fig. 13.

Es ist zum Schluss vielleicht nicht ganz abwegig, darauf hinzuweisen, dass viele polarographische Untersuchungen — wie z. B. die Untersuchung über die Aldosen von *Cantor* und *Peniston*³⁾ oder über die Lage des Enol-Keto-Gleichgewichts der Brenztraubensäure von *Müller* und *Baumberger*⁴⁾ — in ganz ähnlicher Weise betrachtet werden können, wie es hier für den Formaldehyd geschehen ist. Die Meinung der erwähnten Forscher, richtige Gleichgewichtslagen gemessen zu haben, wird dann anfechtbar.

Zusammenfassung.

An Hand theoretischer Überlegungen wurden für die polarographische Reduktion des Formaldehyds in wässriger Lösung Beziehungen abgeleitet, die den Verlauf des Grenzstromes, der ganzen Stromspannungskurven und des Halbwellenpotentials bei p_H-, Temperatur- und Aldehyd-Konzentrationsvariation qualitativ, in einigen Fällen sogar quantitativ beschreiben können. Diese Überlegungen fussten auf der Annahme, dass die Formaldehydwelle nicht durch die Diffusion, sondern durch die Dehydratationsgeschwindigkeit des in wässriger Lösung fast ausschliesslich vorliegenden Methylen-

¹⁾ *J. Heyrovsky*, Polarographie, Springer-Verlag Wien 1941.

²⁾ *J. Heyrovsky* und *J. Forejt*, und *Z. physikal. Ch.* **193**, 77 (1943).

³⁾ *S. M. Cantor* and *Q. P. Peniston*, *Am. Soc.* **62**, 2113 (1940).

⁴⁾ *O. H. Müller* and *J. P. Baumberger*, *Am. Soc.* **61**, 590 (1939).

glykols zum allein reduzierbar angenommenen, unhydratisierten, monomeren CH_2O begrenzt werde.

Die hauptsächlichsten experimentellen Befunde wurden beschrieben. Sie erstrecken sich auf p_{H} -, Temperatur- und Formaldehyd-Konzentrationsvariation in gepufferten und ungepufferten Grundlösungen. Die p_{H} -Abhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit des Methylenglykols konnte direkt gezeigt werden. Die Diffusionskonstante von Methylenglykol wurde experimentell bei 20°C ermittelt. Die Lage des Hydratationsgleichgewichtes in verdünnter, wässriger Formaldehydlösung wurde ultraviolett-spektrographisch bei verschiedenen Temperaturen, unter Verwendung besonders grosser Schichtlängen, näher ermittelt.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

93. Reduktionsversuche am p-Nitro-azobenzol

(59. Mitteilung¹⁾ über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli † und Ernst Iselin.

(15. II. 47.)

In früheren Arbeiten unseres Laboratoriums wurden auxochromlose Poly-azokörper durch geeignete Kondensation von Nitrosoverbindungen mit aromatischen Aminen dargestellt, wobei sich namentlich das p-Dinitrosobenzol und die entsprechenden Homologen als sehr brauchbar erwiesen haben, da diese Substanzen sich mit 2 Mol Anilin bzw. 2 Mol p-Amino-azobenzol u. a. kondensieren können. Diese Versuche könnten nach verschiedenen Richtungen ausgedehnt werden, wenn es gelänge, das unbekanntes p, p'-Nitroso-azobenzol darzustellen.

Bekannt ist das p-Nitro-p'-nitroso-hydrazobenzol, das von A. G. Green und A. E. Beard²⁾ durch alkalische Disproportionierung von p, p'-Dinitro-hydrazobenzol erhalten wurde. Für Kondensationen ist dieser Nitrosokörper nicht geeignet, da es sich um einen labilen Hydrazokörper handelt. In der Tat erhielten wir beim Kochen mit Anilin in Alkohol-Eisessiglösung ein hochschmelzendes, uneinheitliches Produkt, das sehr wahrscheinlich aus polymeren Nitrosohydrazoverbindungen bestand. Auch die Dehydrierung des p-Nitro-p'-nitroso-hydrazobenzols zum entsprechenden Azokörper gelang

¹⁾ 57. Mitt. Helv. **29**, 1235 (1946); 58. Mitt. (irrtümlich ebenfalls als 57. numeriert) Helv. **29**, 1684 (1946).

²⁾ Soc. **99**, 1960, 1968 (1911).