

## 127. Über die polarographische Reduktion der aliphatischen Aldehyde. II<sup>1)</sup>.

### Oszillographisch-polarographische Untersuchungen am Formaldehyd

von R. Bieber und G. Trümpfer.

(15. IV. 47.)

Aus den Resultaten klassisch-polarographischer Untersuchungen am Formaldehyd<sup>1)</sup> sowie aus der Unmöglichkeit, Methanol, das wahrscheinliche Reduktionsprodukt, polarographisch wieder zum Formaldehyd zu oxydieren, geht hervor, dass die Formaldehyd-Reduktion gleich wie viele andere Aldehyd-Reduktionen als irreversibel angesehen werden kann. Dazu im Gegensatz steht die Aussage *Heyrovsky's*, wonach die Formaldehyd-Reduktion zu den reversiblen, schnellen Reduktionen gehören soll<sup>2)</sup>. *Heyrovsky* leitete diese Annahme aus der Interpretation der Potential-Zeit-Kurven ab, die er zusammen mit *Forejt* auf oszillographisch-polarographischem Wege gewann.

In der Absicht, diese Unstimmigkeiten aufzuklären, wurden ausgedehntere oszillographisch-polarographische Messungen am Formaldehyd in wässrigen Lösungen ausgeführt. In Anlehnung an die von *Heyrovsky* und *Forejt*<sup>3)</sup> eingeführte und näher beschriebene Methode wurden Potential-Zeit-Kurven mit Wechselspannungen aufgenommen. Zum besseren Verständnis dieser Methode sollen *Heyrovsky's* Ausführungen einige Ergänzungen erfahren.

#### A. Theoretischer Teil.

##### Das Entstehen der Potential-Zeit-Kurven.

Das in Fig. 1 dargestellte, vereinfachte Schaltbild, das der Methode zu Grunde liegt, soll den Betrachtungen dienen. Einige vereinfachende Annahmen sollen zunächst gemacht werden, wie Vernachlässigbarkeit des zellinneren Spannungsabfalls und Konstanz der Oberfläche während einer Periode des benutzten Wechselstromes.

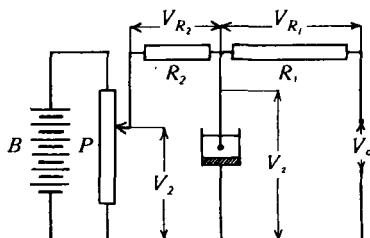


Fig. 1.

<sup>1)</sup> *Helv.* **30**, 706 (1947).

<sup>2)</sup> *J. Heyrovsky*, *Polarographie*, 1941, Seite 158.

<sup>3)</sup> *J. Heyrovsky* und *J. Forejt*, *Z. physikal. Ch.* **193**, 77—96 (1943).

Die Generatorspannung  $V_0$ <sup>1)</sup> sei eine niederfrequente Dreieckspannung, die über den grossen Widerstand  $R_1$ <sup>1)</sup> an die Zelle gelegt werde und mittels der Batterie B und dem Potentiometer P über  $R_2$  auf ein gegenüber der unpolarisierbaren Elektrode mittleres negatives Potential gehoben sei. Wenn der Kreis über  $R_2$  und P der Einfachheit halber für Wechselstrom ganz unpassierbar angenommen wird, so liegt an der Zelle die Spannung  $V_z$ , die unter den obigen Vereinfachungen gleichzeitig dem Potential der polarisierbaren Elektrode gegenüber der unpolarisierbaren gleichzusetzen ist. Für jeden Zeitpunkt  $t$  gilt dann:

$$(V_z)_t = (V_0)_t - (V_{R_1})_t + V'_2 \quad (1)$$

$$(V_{R_1})_t = (J_1)_t \cdot R_1 \quad J_1 = f(V_z) = F(t) \quad (2)$$

Das mittlere, negative Potential  $V'_2$  soll als konstant angesehen werden.  $J_1$  ist der gesamte, durch  $R_1$  fließende Strom, der sich zusammensetzt aus den Depolarisationsströmen und dem meist grossen, frequenzabhängigen Ladungsstrom. Letzterer verdankt seine Entstehung den kapazitiven Eigenschaften der Polarographier-Zelle. Er kann, als Funktion der Zeit, als fest gegeben betrachtet werden. Reduktions- und Oxydationsströme bilden die Depolarisationsströme. Zum Reduktionsstrom tragen bei: die Reduktion der Grundlösungskationen, die Wiederabscheidung von in Lösung gegangenen Elektroden-Quecksilber und die Reduktion von weiteren Depolarisatoren in der Lösung. Der gesamte Oxydationsstrom wird gebildet aus der Wiederauflösung bzw. Oxydation der Reduktionsprodukte von Grundlösungskation und Depolarisatoren, sowie der bei genügend positiven Potentialen stark einsetzenden Auflösung des Elektroden-Quecksilbers. Alle diese Ströme sind Funktionen der an die Zelle angelegten Spannung und der Zeit. Die Spannungsfunktion kann grob durch die gewöhnliche polarographische Stromspannungskurve veranschaulicht werden, obwohl diese für zeitliche Mittelwerte bei am einzelnen Tropfen konstanter Spannung abgeleitet wird. Hier kann beim Erreichen des diffusionsbedingten Grenzstromes beim weiteren Anwachsen der Spannung kein konstanter Strom mehr fließen, da bei der Reduktion des in der Lösung befindenden Depolarisator an konstanter Oberfläche die Diffusionsschicht in die Lösung hineinwandert. Der Strom nimmt daher mit der Zeit ab<sup>2)</sup>. Das gleiche gilt für die Oxydationsströme, wobei aber, ausser bei der Hg-Auflösung, nur ein beschränkter Vorrat an Reduktionsprodukt vorhanden ist.

In Fig. 2 ist für den einfachsten Fall völliger Irreversibilität der Reduktion eines Depolarisators die Potential-Zeit-Kurve schematisch

<sup>1)</sup>  $V_0$  und  $R_1$  sollen für den allg. Fall beliebig gross sein.

<sup>2)</sup> Je höher die Frequenz ist, umso geringer ist der Einfluss der Diffusion, da sich in der kurzen Zeit, die dann der Reduktion zur Verfügung steht, das Diffusionsgefälle nicht mehr richtig ausbilden kann.

gezeichnet. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die leere Grundlösung, während die strichpunktierte Kurve die an der Zelle liegende Spannung anzeigt, wenn nur völlige Polarisation ohne Depolarisation vorhanden wäre oder — mit andern Worten — wenn nur der Ladungsstrom fließen würde. Dieser Fall ist bei so grossem  $R_1$  bzw. so kleinem  $V_0$  und mittlerem  $V_2$ , wo praktisch weder das Hg-Auflösungspotential noch das Abscheidungspotential des Grundelektrolyt-Kations in reiner Grundlösung erreicht wird, annähernd realisierbar.

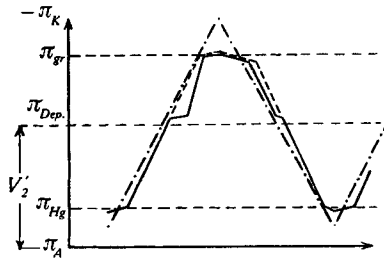


Fig. 2.

- $\pi_A$  = Anodenpotential.  $\pi_{Hg}$  = Hg-Auflösungspotential.
- $\pi_{Dep}$  = Red.-Pot. des Depolarisators.
- $\pi_{gr}$  = Abscheidungspot. des Grundelektrolytkations.

Die Kurven entstehen gemäss Gleichung (1). Würde der Reduktionsstrom nicht abnehmen mit der Zeit, so wäre die ausgezogene Kurve in Fig. 2 im oberen Teil einfach derjenigen der leeren Grundlösung parallel. Die beiden Knicke der beginnenden und der aufhörenden Reduktion wären gleich gross. In Wirklichkeit ist aber der anodische Knick, der der aufhörenden Reduktion entspricht, bei symmetrischer Dreieckspannung im Falle rein diffusionsbedingter Reduktionsgrenzströme viel kleiner.

Es treten natürlich keine scharfen Knicke auf. Auch wenn nur der Ladungsstrom fliesst, ist die Zellenspannung nicht mehr rein dreieckig. Infolge der kapazitiven Eigenschaften der Elektrodenanordnung wird diese sehr oberwellige Spannungsart besonders bei hohen Frequenzen verzerrt.

Frequenz- und Amplitudenänderungen der Speisespannung oder Veränderung der Grösse von  $R_1$  und von  $V_2$  können in ihren Wirkungen qualitativ rein „geometrisch“ gemäss Gleichung (1) abgeleitet werden, solange die Elektrodenvorgänge gegenüber der zeitlichen Spannungsänderung an der Zelle sehr rasch sind. Die Effekte werden demnach um so deutlicher, je niedriger die Frequenz und je höher bei gegebener Speisespannung  $V_0$  der Widerstand  $R_1$  ist. Dabei wird auch der Ladungsstrom, der die Depolarisationsströme überdeckt und undeutlich macht, kleiner. Die Knicke bleiben ausgeprägt und verändern ihre Lage nicht.

Wie erwähnt, wird infolge der Ausdehnung der Diffusionsschicht der reine Reduktionsstrom immer kleiner. Dies hat zur Folge, dass beim Wiederabfallen der Spannung normalerweise der Reduktionsstrom des in kleiner Konzentration vorliegenden Depolarisators so klein geworden ist, dass der erste Knick auf der absteigenden Seite der Potential-Zeitkurve, der dem Aufhören der Reduktion zugeordnet ist, nicht mehr zu sehen ist. Während einer Periode, z. B. bei 50 Hz, kann auch am Tropfen die Oberfläche als ruhend und die Lösung als ungerührt betrachtet werden. Bei grosser Konzentration hingegen, sowie vor allem bei intensiver Rührung der Lösung in der Elektrodenumgebung oder bei zusätzlicher chemischer Nachlieferung der reduzierbaren Teilchen aus einem Vorrat in der Lösung<sup>1)</sup>, wird der Reduktionsstrom stets so gross bleiben, dass der Knick der aufgehenden Reduktion sichtbar bleibt, und zwar in letzterem Fall auch am Tropfen bei an und für sich kleinen Reduktionsströmen. Dieser Knick ist normalerweise kleiner als der der einsetzenden Reduktion.

Die Abhängigkeit der Reduktionsknicke von der Depolarisator-Konzentration ist leicht zu überblicken. Mit steigender Konzentration werden die Wellen der klassischen Polarographie bekanntlich höher und haben vermehrten „Raumbedarf“. Dies bedeutet hier grösseren und länger andauernden Spannungsabfall an  $R_1$  und somit immer horizontaleren und längeren Knick. Mit der Zeit abfallende Knicke können auf der ansteigenden Seite der Kurve natürlich nicht entstehen, da sich Strom und Spannung gegenseitig bedingen und es höchstens zu einem Gleichgewicht kommt, das ganz horizontalem Knick entspricht, der nur noch breiter werden kann. Dies ist auch der Grund, warum die Knicktiefen in den ersten Ableitungen der Potential-Zeit-Kurven nach der Zeit mit steigender Konzentration einem Grenzwert zustreben.

Wenn der Spannungsanstieg an der Zelle gegenüber den Elektrodenreaktionen, z. B. bei hohen Frequenzen und grossen Amplituden, sehr schnell ist, so werden die Knicke steiler und gedehnter. An und für sich sollten die Reduktionsknicke zu beiden Seiten der Kurve beim gleichen Potential liegen<sup>2)</sup>. Es ist dies aber nicht unbedingt nötig, da besonders bei hohen Frequenzen die Reduktion nur allmählich einsetzt und auch bei einem niederen Potential aufhören kann. Auf der absteigenden Seite kann es vorkommen, dass die Reduktion bei erhöhter Amalgamkonzentration stattfindet, wenn sich das gebildete Amalgam des Metalls des Grundelektrolyten nicht genügend rasch und reversibel auflöst. Erhöhte Amalgamkonzentration erleichtert aber die Reduktion vieler organischer Verbindungen, was sich in weniger negativem Reduktionspotential aus-

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 706 (1947).

<sup>2)</sup> Nur wenn  $J \cdot R_2$  vernachlässigbar.

drückt. Somit können mit steigenden Frequenzen die Reduktionsknick auf der absteigenden Seite nach positiveren Potentialen rücken.

Damit ist nun auch die Frage der Reversibilität, d. h. der Oxydierbarkeit der Reduktionsprodukte angeschnitten. Die bei der Reduktion sich bildenden Produkte häufen sich bei organischen Reduktionen in der Lösung unmittelbar an der Elektrode an. Sie diffundieren in die weitere Lösung weg. Bei völliger Irreversibilität entsteht kein Oxydationsknicke. Bei völliger Reversibilität hingegen schliesst an die beendete Reduktion auf der absteigenden Seite der Potential-Zeit-Kurve unmittelbar die Oxydation dieser Produkte an. Die Stromrichtung dreht um, wodurch der Knick der aufgehenden Reduktion nach aussen vergrössert wird. Entsprechend der raschen Erschöpfung des Vorrates an Reduktionsprodukt hört die Oxydation bald auf. Die Kurve der reinen Grundlösung wird wieder erreicht. Der Vorrat an reduzierbarer Substanz an der Elektrode wird wieder vergrössert. Bei mehr oder weniger gehemmten Vorgängen tritt der Oxydationsknicke bei tieferem Potential als der Reduktionsknicke auf, wodurch beim Auftreten des „absteigenden“ Reduktionsknicks zwei Knick auf der rechten Seite der Potential-Zeit-Kurve auftreten können. Konzentrations-, Frequenz- und Amplitudenerhöhung können wie beim Reduktionsknicke eine Verlängerung und Verschiebung des Oxydationsknicks zur Folge haben.

Wenn die polarisierbare Elektrode so positive Werte annimmt, dass Lösungsbestandteile oder das Elektroden-Hg oxydiert werden, so ergeben sich die zu den beschriebenen Vorgängen gerade inversen Erscheinungen. Es entspricht dies dem untern Teil der Potential-Zeit-Kurven.

Fig. 3 zeigt die für die Reduktion organischer Verbindungen möglichen Fälle am Tropfen bei kleiner Depolarisator-Konzentration. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf die reine Grundlösung.

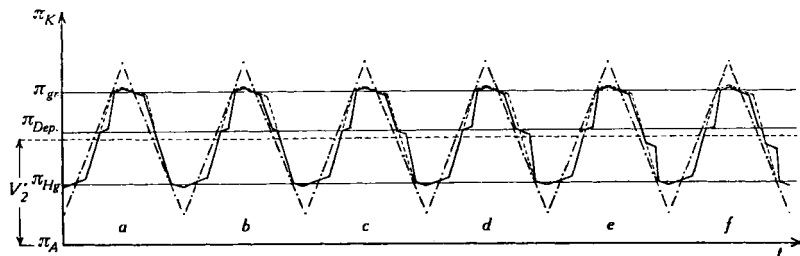


Fig. 3.

- a*: irreversibel, *b*: irreversibel mit chem. Nachlieferung  
*c*: reversibel, *d*: reversibel mit chem. Nachlieferung  
*e*: gehemmt, *f*: gehemmt mit chem. Nachlieferung.

Es ist dabei vor allem festzuhalten, dass der Knick auf der anodischen Seite nur dann einer Oxydation entspricht, wenn er die der Grundlösung zugehörige Kurve überragt. Ist dies nicht der Fall, so hat man es auch bei Unsymmetrie der Knicke auf der anodischen Seite nur mit dem Aufhören der Reduktion zu tun. Somit ist es gar nicht sicher, dass der von *Heyrovsky* beim Formaldehyd beobachtete symmetrische Knick auf der anodischen Seite der Kurven wirklich nur reversibler Oxydation eines Reduktionsproduktes entspricht. Es müsste sich zudem um ein kurzlebigen Zwischenprodukt handeln, das sich seinerseits noch reversibel verhält, das aber rasch und irreversibel das indifferente Methanol liefert. Ein solches labiles Zwischenprodukt nimmt *Semerano*<sup>1)</sup> z. B. bei der Reduktion des Acetaldehyds an. Wenn ein solches instabiles Zwischenprodukt vorliegt, so müsste mit sinkender Frequenz der anodische Knick immer kleiner werden, da die Zeit zum Wegreagieren immer grösser wird, bevor die Oxydation einsetzen kann. Der Knick der aufhörenden Reduktion bei chemischen Nachlieferungen wird mit sinkender Frequenz aber auch kleiner werden, da dann auch der Vorrat an ursprünglichem Depolarisator unmittelbar an der Elektrode mehr und mehr erschöpft wird.

#### Tropfelektrode — Strahlelektrode.

Die Tropfelektrode ist der an ihr herrschenden einfachen Verhältnisse wegen besonders geeignet zum qualitativen Studium der Reduktions- und Oxydationsvorgänge bei niederen und niedersten Frequenzen. Der störende Ladungsstrom ist klein. Für die Dauer einer Aufnahme (ca.  $\frac{1}{5}$  Sek.) bleibt die Oberfläche praktisch konstant. Die Lösung in der Elektrodenumgebung bleibt ungerührt. Die Potential-Zeit-Kurve ist der Ausdruck des gleichen Zustandes der gesamten Elektrodenoberfläche. Ein schwerwiegender Nachteil der Tropfelektrode ist das periodische Zucken der Bilder infolge der dauernden Oberflächenveränderung. Für quantitative, analytische Messungen ist sie nur geeignet, wenn es gelingt, für jede Aufnahme den genau gleichen Zeitpunkt des Tropfen-, „Lebens“ zu erfassen. Durch Einstellen von Hand ist dies ganz unmöglich. Es soll später eine elektronische Vorrichtung beschrieben werden, die es gestattet, auch am Tropfen quantitative Vergleiche zu machen.

Die Strahlelektrode eignet sich besonders für quantitative Vergleichsmessungen bei Frequenzen oberhalb 50 Hz, wo die Tropfelektrode immer ungeeigneter wird. Die der Lösung ausgesetzte Hg-Oberfläche bleibt konstant, was ruhige, gut ausmessbare Bilder entstehen lässt. Durch die rasche Hg-Erneuerung entsteht ein sehr grosser Ladungsstrom, weshalb die Strahlelektrode nicht so empfind-

<sup>1)</sup> *G. Semerano* und *B. Polacsek*, *G.* **68**, 292 (1938); *G. Semerano*, *Z. El. Ch.* **44**, 600 (1938).

lich zu messen gestattet wie die Tropfelektrode. Die grosse Strahlgeschwindigkeit verursacht aber auch eine intensive Rührung in der Lösung an der Elektrode, weshalb der Knick der aufgehenden Reduktion auch leicht bei Konzentrationen zu sehen ist, die ihn bei der Tropfelektrode noch kaum hervorrufen. Am Strahl herrschen daher viel kompliziertere Verhältnisse als am Tropfen, wie kurz erläutert werden soll.

Die Zeit, die ein Strahlelement braucht, um die Lösung zu durchstossen, ist abhängig von der Strahlgeschwindigkeit und der Strahllänge in der Lösung. Während dieser Zeit können an diesem Element elektrochemische Vorgänge sich abspielen. Diese Zeit beträgt bei einer mittleren Strahlgeschwindigkeit von 100 cm/sek und einer Strahllänge von 0,5 cm 0,005 sek. Ein einmaliger Spannungsauf- und -wiederabstieg braucht bei 50 Hz 0,02 sek. Das Schicksal eines Strahlelementes soll vom Moment seines Austritts aus der Elektrodenkapillare an verfolgt werden. Es bildet sich sofort die Polarisation aus. Ist die Spannung gerade so hoch, dass Reduktion eines Depolarisators, z. B. eines Metallkations, erfolgen kann, so belädt sich das Strahlelement während 0,005 sek bei einer nur wenig veränderten Spannung mit dem betreffenden Amalgam. Zum Wiederauflösen des Amalgams kann es bei der Frequenz von 50 Hz gar nicht mehr kommen, da das Strahlelement bis zum Erreichen des Oxydationspotentials die Lösung schon verlassen hat. Das gleiche Schicksal erleiden alle Strahlelemente, die früher als 0,005 sek vor Erreichen des Oxydationspotentials (kein scharfer Punkt!) aus der Kapillarmündung austreten. Dies erklärt die starke Verschmutzung des überströmenden Hg mit Amalgam.

Nur ein geringer Teil der Strahlelemente betritt die Lösung zu einem Zeitpunkt, wo während 0,005 sek Reduktion und Oxydation erfolgen kann. Je höher die Frequenz ist, um so mehr solcher Elemente gibt es. Bei niedriger Frequenz und besonders bei irreversibler Oxydation mit verschobenem Oxydationspotential sind eventuell gar keine Strahlteilchen mehr vorhanden, die mit Reduktionsprodukt beladen sind. Der Oxydationsknicke muss daher mit sinkender Frequenz allmählich verschwinden, während er an der Tropfelektrode sichtbar bleibt. Bei organischen Depolarisatoren wandern die Reduktionsprodukte in die Lösung zurück. Da sie sich aber zunächst in der wie ein Film an der Elektrode haftenden ungerührten Schicht befinden, werden sie zu einem guten Teil noch vor der Oxydation aus der Lösung fortgerissen. Daher entstehen gleiche Effekte wie bei Metallabscheidungen.

## B. Experimenteller Teil.

### a) Messanordnung.

Die Messungen wurden in der von *Heyrovsky* und *Forejt*<sup>1)</sup> beschriebenen Weise ausgeführt. Fig. 4 zeigt das elektrische Schaltschema der Messanordnung. Als Elektronen-

<sup>1)</sup> l. c.

strahloszillograph diente die *Philips*-Type GM 3156, die mit einem Photostativ und einer Rolleicord-II-Kamera ausgerüstet war. Bei Verwendung von Agfa-Isochrom-Film betrug die Belichtungszeit bei Blendenöffnung 1:3,5 und grösstmöglicher Lichtstärke und Schärfe des Schirmbildes  $\frac{1}{5}$  Sek., während bei Agfa-Isopan-ISS-Film  $\frac{1}{25}$  sek genügte.

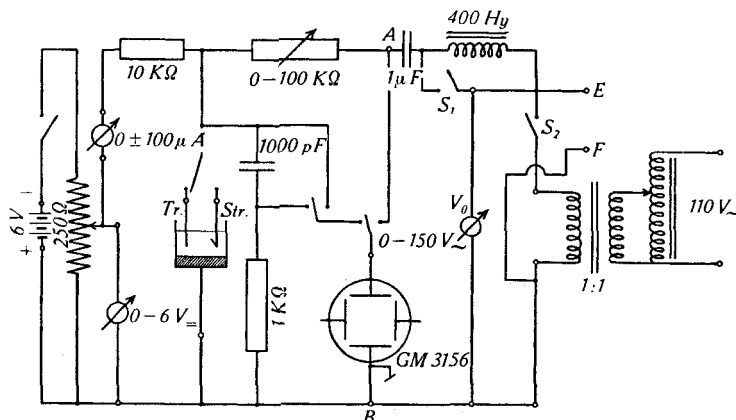


Fig. 4.

Für die Messungen mit Sinusspannungen von 50 Hz wurde das 110-Volt-Netz über einen Eingangstransformator verwendet. Es war nötig, die Oberwelligkeit der Netzspannungen, die besonders in den Ableitungen stört, zu beseitigen, was mit einer Siebkette (gebildet aus einem Kondensator von  $1\ \mu\text{F}$  und einer Drossel von 400 Hy) geschah. Für Messungen mit anders frequenten Sinusspannungen wurde ein *Philips*-Tongenerator GM 2120 benutzt. Diese Spannungen waren von guter Form und wurden an den Punkten E und F der Fig. 4 angeschlossen, wobei Schalter  $S_2$  offen blieb. Schliesslich wurden Messungen mit niederfrequenten Dreieck- und Rechteck-Spannungen verschiedener Form und Frequenz gemacht. Diese Spannungen durften nicht über einen kleinen Kondensator eingeführt werden, weshalb sie an die Punkte A und B bei offenen Schaltern  $S_1$  und  $S_2$  und entferntem Voltmeter  $V_0$  angeschlossen wurden. Der Oszillograph diente sowohl zur Messung und zur Kontrolle der Speisespannungen bezüglich Amplitude und Form, als auch zur Aufnahme der Potential-Zeit-Kurven und deren ersten Ableitung nach der Zeit<sup>1)</sup>. Aus Fig. 4 lassen sich die dafür nötigen Schaltoperationen herauslesen. Zum raschen Vergleich der Effekte am Hg-Tropfen und am Hg-Strahl wurden beiden Elektrodenarten ins gleiche Polarographiergefäss eingeführt.

#### b) Kippschwingungsgenerator.

Die Dreieck- und Rechteckspannungen von 1–1000 Hz und variabler Form wurden in dem in Fig. 5 schematisch dargestellten Generator erzeugt, der eigens zu diesem Zweck gebaut wurde.

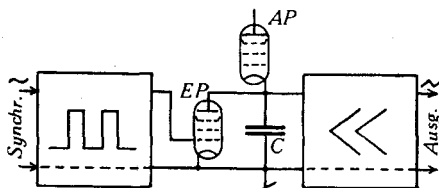


Fig. 5.

#### Kippspannungsgenerator.

<sup>1)</sup> J. Heyrovsky und J. Forejt, l. c.



Das Prinzip des Generators ist kurz folgendes (s. Fig. 5): Ein von aussen synchronisierbarer Multivibrator steuert mit der erzeugten und in Form und Frequenz variablen Rechteckspannung die Entladepentode EP eines über eine Aufladepentode AP stetig aufgeladenen Kondensators C, wobei der konstante Entladestrom so gross gemacht werden kann, dass der Kondensator trotz der dauernden Aufladung über AP entladen wird. So entsteht je nach der Grösse des Entladestromes und des Kondensators sowie der zeitlichen Dauer der Entladung und Sperrung von EP eine in Frequenz und Form in weiten Grenzen variable Dreieckspannung. Vor der Leistungsabgabe wird sie verzerrungsfrei in einem stark gegengekoppelten Ausgangsverstärker verstärkt. Wird nur Rechteckspannung gebraucht, so werden EP, AP und C ausgeschaltet und die Multivibrator-Rechteckspannung direkt dem Verstärkereingang zugeführt. Alle Einzelheiten sind aus dem in Fig. 6 gezeigten Schaltschema zu entnehmen.

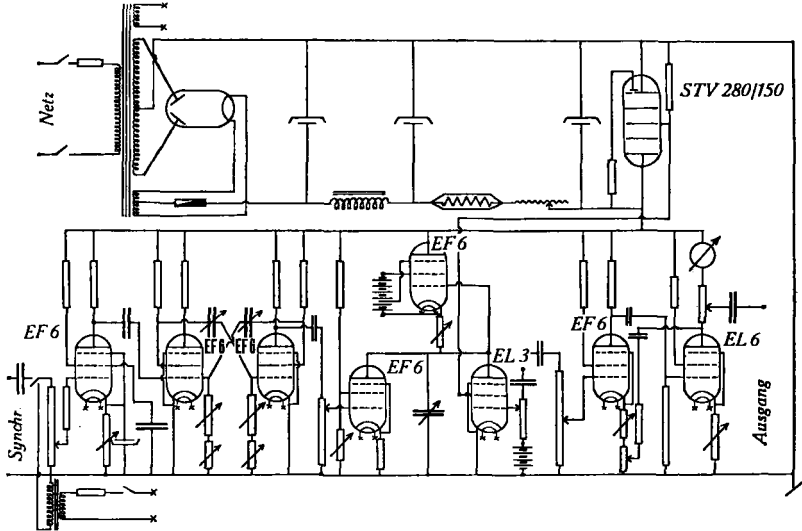


Fig. 6.

In Fig. 7 werden einige Kurvenformen gezeigt, wie sie durch Variation der Rechteck-Amplitude und -Form als auch der Grösse der Entladeströme erzielbar sind. Fig. 8 zeigt bei a eine symmetrische Rechteckspannung von 50 Hz, bei b eine symmetrische Dreieckspannung gleicher Frequenz und schliesslich eine unsymmetrische Dreieckspannung bei c.

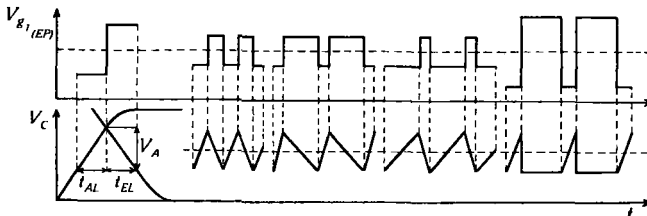


Fig. 7.

- $V_{g_1(EP)}$  = Steuergitterspannung an EP (siehe Fig. 5).
- $V_C$  = Spannung an Kondensator C (siehe Fig. 5).
- $V_A$  = Arbeitsspannung an C.
- $t_{AL}$  = Aufladezeit,  $t_{EL}$  = Entladezeit von C.

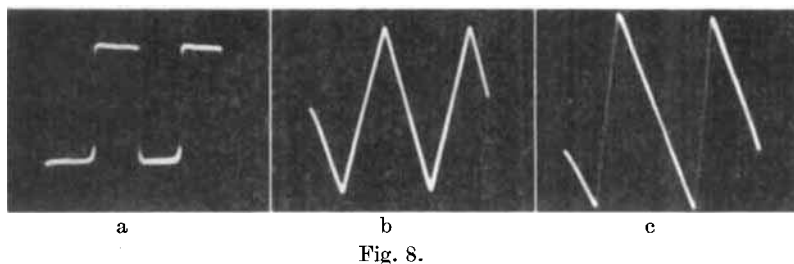


Fig. 8.

## c) Strahlelektroden-Gefäss.

Die von *Heyrovsky* und *Forejt*<sup>1)</sup> beschriebene Hg-Strahlelektrode gestattet wohl ruhige, stehende Oszillographen-Bilder zu erhalten. Der Strahl reisst aber dauernd Flüssigkeit mit sich, weshalb die so wichtige, wirksame Strahllänge immer kleiner wird. Um die von den beiden Autoren vorgesehene Nachführung des Flüssigkeitsniveaus von Hand mittels eines Niveaugefässes, das viel Elektrolyt benötigt und unbequem und ungenau ist, zu automatisieren, wurde das in Fig. 9 dargestellte Elektrodengefäss entworfen. Der durch die Hauptlösung schliessende Strahl verlässt die Lösung, um an die gegenüberliegende Wand des Gefässes zu prallen, wo er in kleine Tröpfchen zerfällt, die untereinander keine Verbindung mehr haben. Diese Tröpfchen fliessen nicht mehr in die Hauptlösung zurück, wo sie die ruhige Oberfläche stören würden, was unruhige Bilder verursacht, sondern sie rieseln in ein mit dem Hauptgefäss durch einen Steg verbundenes Nebengefäss. Der in das Nebengefäss tauchende Hg-Stab vermittelt das ruhige Zusammenfliessen der Tröpfchen, die sich im Nebengefäss sammeln und unter Konstanthaltung des Niveaus durch den Hg-Verschluss und den Hg-Überlauf ins Freie gelangen. Die mit dem Strahl mitgerissene Flüssigkeit kann sich im Nebengefäss vom Hg trennen und durch den Steg zur Hauptlösung zurückfliessen. So wird konstante Strahllänge in der Lösung erreicht bei nur kleiner Elektrolytmenge.

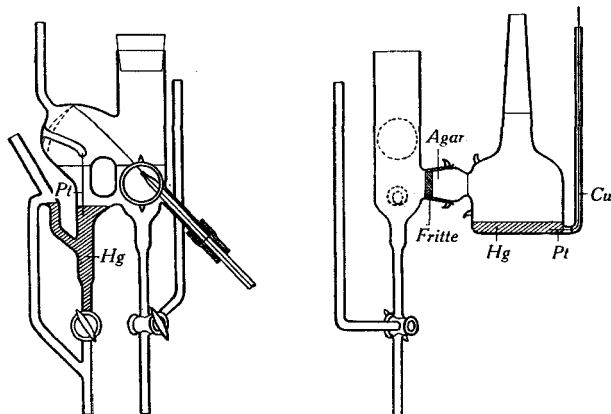


Fig. 9.

Als unpolarisierbare Elektrode dient eine vom Strahlgefäss durch einen mit einer Glasfritte abgeschlossenen Schliff getrennte grossflächige Hg-Elektrode, die z. B. als KCl-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Elektrode eingerichtet werden kann. Der Raum innerhalb des Schliffstopfens

<sup>1)</sup> l. c.

wird zur Verhinderung der Diffusion mit einem geeigneten alkalischhaltigem Agar-Gel gefüllt werden. Über den 3-Weg-Hahn kann zur Entlüftung Stickstoff eingblasen werden.

Als Hg-Vorratsgefäß in ca. 1–1,5 m Höhe wird mit Vorteil ein solches mit Druckregelrichtung nach *E. F. Müller*<sup>1)</sup> verwendet. Bei 70 cm Hg-Säule über der Mündung einer Kapillare von 0,01 cm Öffnung und einer Strahllänge in der Lösung von 0,4 cm wurde die mittlere Strahlgeschwindigkeit zu 93 cm/sek, die Kapazität der Zelle zu  $1 \mu\text{F}$  und der innere Widerstand zu 200 Ohm bestimmt (Messungen mit dem Philoscop bei 1000 Hz in 1-m. KCl-Lösung und der ges. KCl-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Elektrode als unpolarisierbare Elektrode).

#### d) Potential-Messung.

Zur direkten Messung von Potentialen bezüglich der unpolarisierbaren Elektrode ist der als Wechselstrom-Instrument eingerichtete Oszillograph GM 3156 erst in Verbindung mit einem Elektronenschalter geeignet. Als solcher diene das *Philips*-Gerät GM 4196. Damit entstehen auf dem Leuchtschirm 2 Kurven, nämlich eine Grundlinie, die dem konstanten Potential der unpolarisierbaren Elektrode entspricht, und der davon getrennten Potential-Zeit-Kurve. Der Abstand jedes Punktes der letzteren Kurve von der Grundlinie ist ein Mass für das Potential des betreffenden Punktes. In entsprechender Schaltung und in Verbindung mit einem Zusatzverstärker gestattet der Elektronenschalter auch die gleichzeitige Aufnahme von Funktion und Ableitung oder von Strom und Spannung in Funktion der Zeit. Damit kann das gegenseitige Phasenverhältnis studiert werden, was zum Studium der kapazitiven Erscheinungen wertvoll ist.

#### e) Potential-Zeit-Kurven in reiner Grundlösung.

Da in der bereits mehrfach erwähnten Arbeit von *Heyrovsky* und *Forejt* viele Potential-Zeit-Kurven mit Sinusspannungen gezeigt werden, soll hier in Fig. 10 für reine, 0,1-m. KCl-Grundlösung die Potential-Zeit-Kurve und deren erste Ableitung unter Verwendung von symmetrischer Dreieckspannung von 50 Hz gezeigt werden. An dem verlängerten, oberen Kurvenstück auf der anodischen Seite — negative Spannungen sind nach oben, die Zeit nach rechts aufgetragen — erkennt man die Oxydation des gebildeten Amalgams. Die Knicke in der Ableitung entsprechen dem elektrokapillaren Nullpunkt, wo in der Zellkapazität bekanntlich ein Minimum entsteht<sup>2)</sup>. Der gelöste Luftsauerstoff wurde bei allen Versuchen mit Stickstoff ausgeblasen. Fig. 11 zeigt die Potential-Zeit-Kurve für 1 m KCl-Grundlösung mit einer Rechteckspannung von 50 Hz aufgenommen.



Fig. 10.

0,1-m. KCl

$V_0 = 56 \text{ V}$ ,  $V_2 = 1,2 \text{ V}$ ,  $R_1 = 2 \times 10^4 \text{ Ohm}$   
symmetr. Dreieckspannung 50 Hz Strahlelektrode

<sup>1)</sup> *E. F. Müller*, Ind. Eng. Chem. Anal. **12**, 171<sup>r</sup>(1940).

<sup>2)</sup> Die Knicke im horizontalen Stück entsprechen den Spitzen der Dreieckspannung.

Der Oxydationsvorgang ist hier noch viel deutlicher. Entsprechend dem steilen Potentialabfall, was höchster Frequenz entspricht, ist der Oxydationsknick viel positiver als der Reduktionsknick, der entsprechend der rapiden Spannungszunahme auf der kathodischen Seite sich nicht mehr recht ausbilden kann und nur noch eine Abschrägung des an und für sich horizontalen oberen Stückes verursacht<sup>1)</sup>. Der untere Knick auf der kathodischen Seite entspricht der Wiederabscheidung des während des Erreichens sehr positiver Potentiale aufgelösten Quecksilbers.

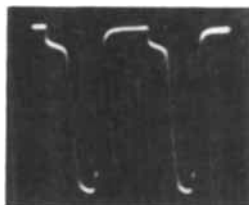


Fig. 11.

1 m KCl

 $V_0 = 56 \text{ V}$ ,  $V_2 = 1,9 \text{ V}$ 

Rechteckspannung 50 Hz Strahlelektrode

Während mit symmetrischer Dreieckspannung fast gleiche Effekte wie mit Sinusspannungen entstehen, können mit asymmetrischer Dreieck- oder gar Rechteckspannung ganz andere Effekte erzielt werden, da diese Spannungen eine partielle Frequenzsteigerung bewirken entweder für die Reduktion oder für die Oxydation allein. Damit ergeben sich ganz neue Untersuchungsmöglichkeiten.

#### f) Potential-Zeit-Kurven mit Formaldehyd.

Zur angenäherten quantitativen Messung innerhalb einer Versuchsreihe wurden die Knicktiefen des kathodischen Knickes in der 1. Ableitung herangezogen. Dabei ist bei Verwendung von Sinusspannung zu beachten, dass die Knicktiefe abhängig ist von der angelegten Gleichspannung  $V_2$ . Die Knicke sind dann am tiefsten, wenn die angelegte Gleichspannung das Ruhepotential der Elektrode gerade auf der Höhe des Reduktionspotentials hält. Der Knick erscheint dann am Inflexionspunkt der Sinusspannung, was in der Ableitung dem Extremwert entspricht. Das gleiche gilt für den Knick auf der anodischen Seite. Dieser Effekt ist nur „geometrisch“ bedingt.

##### 1. Variation der Formaldehyd-Konzentration in 0,1-m. NaOH.

Wenn bei einer kleinen Aldehyd-Konzentration der Reduktionsknick in der Ableitung auf dem Inflexionspunkt liegt und damit maximal ist, so ist das bei höheren Konzentrationen nicht mehr der Fall. An  $R_2$  tritt ein zunehmender Spannungsabfall auf, der die Gleichspannung an der Elektrode verkleinert. Es ist daher nötig,  $V_2$  für jede Konzentration nachzustellen.  $V_0$  und  $R_1$  bleiben dabei unverändert.

Bei einer Konzentration von 0,003-m. ist in 0,1-m. NaOH mit der Strahlelektrode bei 50 Hz gerade noch ein Knick in der Ableitung zu sehen. Auf der Potential-Zeit-Kurve selbst verschwindet er viel früher. Diese Konzentration ist ca. 6mal grösser als bei Manganiolen. Der Unterschied ist doppelt so gross wie bei der „langsamen“ Polarographie<sup>2)</sup> wohl infolge des kleineren Rühreffektes beim Formaldehyd. Fig. 12 zeigt die nicht lineare Abhängigkeit der Knicktiefe der einsetzenden Reduktion. Wie S. 974 dargelegt wurde, wird ein

<sup>1)</sup> Der zellinnere Spannungsabfall  $J. Rz$  darf bei grossem Strom nicht vernachlässigt werden und trägt zur Knickverschiebung bei.

<sup>2)</sup> Helv. **30**, 706 (1947).

Grenzwert angestrebt, da die Knicke bei maximaler Tiefe breiter werden. Dies kann so weit gehen, dass die Abscheidung des Grundelektrolyt-Kations gar nicht mehr merklich erfolgen kann. Die Potential-Zeit-Kurve wird dann durch die Depolarisator-Reduktion bestimmt. Fig. 13 zeigt dies für grosse Manganionen-Konzentration in 0,1-m. KCl.

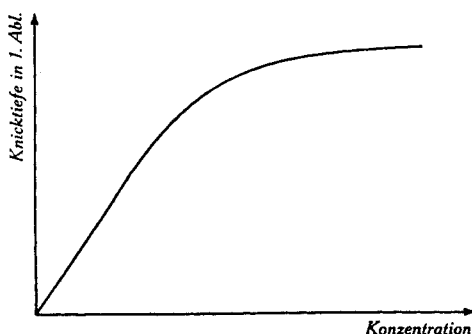
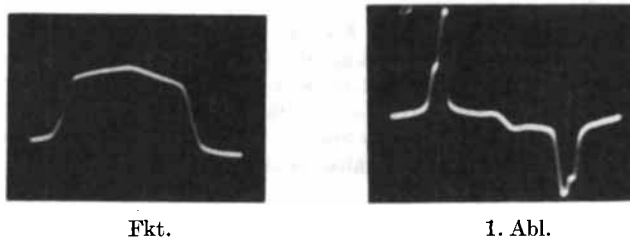


Fig. 12.



Fkt.

1. Abl.

Fig. 13

0,01-m.  $\text{MnCl}_2$  in 0,1-m. KCl $V_0 = 100 \text{ V}$ ,  $V_2 = 3,2 \text{ V}$ ,  $R_1 = 10^5 \text{ Ohm}$ 

symm. Dreiecksspannung 50 Hz Strahlelektrode.

## 2. Variation des $p_{\text{H}}$ der Grundlösung.

Wie in der langsamen Polarographie vergrössern sich die Knicke mit steigendem  $p_{\text{H}}$ . Sie verschieben sich gegen negativere Potentiale. Zum Unterschied zur klassischen Polarographie ist bei  $p_{\text{H}} = 3$  kein Knick zu sehen bei 50 Hz. Bei  $p_{\text{H}} = 7$  muss eine ca. 1000mal grössere Formaldehyd-Konzentration verwendet werden, um bei 50 Hz und der Strahlelektrode gleiche Knicktiefe wie mit  $\text{MnCl}_2$  zu erhalten. Das ist gegenüber der klassischen Polarographie<sup>1)</sup> 5mal mehr. Der Grund dafür ist wiederum im kleinen Rühr-effekt beim Formaldehyd zu suchen.

Aus den Potential-Zeit-Kurven bei 50 Hz sind mit Hilfe des Elektronenschalters folgende Reduktions-Potentiale ermittelt worden:

$$\pi_{\text{Na}} = -1,81 \text{ V (bgl. Normal-}\text{H}_2\text{/Pt-Elektrode)}$$

$$\pi_{\text{Mn}} = -1,23 \text{ V (bgl. Normal-}\text{H}_2\text{/Pt-Elektrode)}$$

$$\pi_{\text{CH}_2\text{O}} = -1,30 \text{ V bei } p_{\text{H}} 11$$

Die Genauigkeit der Potentialmessung beträgt  $\pm 50 \text{ mV}$ . Die Potentiale beziehen sich auf den Beginn der Knicke.

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 706 (1947).

## 3. Variation der Frequenz.

Wieder soll  $MnCl_2$  als Vergleichssubstanz gewählt werden. Die  $Mn^{++}$ -Abscheidung aus neutraler  $KCl$ -Grundlösung erfolgt gehemmt. Bei der Tropfelektrode tritt kathodisch ein Knick, anodisch auch nur ein Knick auf, der der Oxydation zuzuschreiben ist. Er ist viel positiver als der kathodische Knick. Bei der Strahlelektrode hingegen ist der Oxydationsknick kaum zu sehen, während ein dem kathodischen symmetrischer Knick, der der aufgehenden Reduktion zuzuschreiben ist, stark sichtbar wird. Fig. 14 zeigt diese Effekte. Ein sonderbarer, zweiter Reduktionsknick tritt in 0,1-m.  $LiCl$ -Grundlösung auf, der in 0,1-m.  $KCl$ -Lösung nicht zu sehen ist und auch im klassischen, langsamen Polarogramm nicht erscheint. Sein Wesen ist noch ungeklärt.



Fig. 14.

0,0015-m.  $MnCl_2$  in  
1-m.  $KCl$   
 $R_1 = 10^5$  Ohm  
Sinus-Spg. 50 Hz  
Tropfelektrode

0,005-m.  $MnCl_2$  in  
1-m.  $KCl$ .  
 $R_1 = 10^5$  Ohm  
Sinus-Spg. 50 Hz,  
Strahlelektrode

0,0015-m.  $MnCl_2$  in  
0,1-m.  $LiCl$ .  
 $R_1 = 10^5$  Ohm  
Sinus-Spg. 50 Hz,  
Tropfelektrode

Ähnliche Unterschiede in den Potential-Zeit-Kurven für die Tropfelektrode und die Strahlelektrode zeigen sich auch bei Zinkionen, die besonders in ammoniakalischer Lösung gehemmt abgeschieden werden, was schon *Heyrovsky* und *Forejt*<sup>1)</sup> betont haben. Die Effekte sind in Fig. 15 und 16 dargestellt.

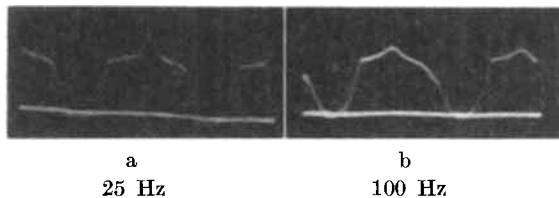


Fig. 15.

$5\text{ cm}^3$  0,01-n.  $Zn(NO_3)_2$  +  $20\text{ cm}^3$  0,5-m.  $NH_4Cl$  +  $5\text{ cm}^3$  1-m.  $NH_4OH$   
symmetrische Dreiecksspannung  
Strahlelektrode.

Hier ist auch bei den Aufnahmen mit der Tropfelektrode der Knick der aufgehenden Reduktion noch ganz leicht angedeutet, und zwar bei 25 wie bei 100 Hz. Das Verhältnis des Reduktionsknickes auf der kathodischen Seite zum ausgeprägten, nach positiverem Potential verschobenen Oxydationsknick ist an der Tropfelektrode bei beiden Frequenzen gleich. Bei 100 Hz sind die Knicke etwas weiter auseinander als bei 25 Hz. An der Strahl-

<sup>1)</sup> l. c.

elektrode hingegen verschwindet der bei 100 Hz noch schwach sichtbare Oxydationsknick bei 25 Hz völlig, während der Knick der aufgehenden Reduktion, etwas positiver gelegen als der kathodische Reduktionsknick, unverändert gross bleibt. Mit sinkender Frequenz kann an der Strahlelektrode infolge der grossen Strahlgeschwindigkeit ein immer kleinerer Teil der Reduktionsprodukte, d. h. hier des Zn-Amalgams, wieder oxydiert werden. (Vgl. S. 977)



Fig. 16.  
Elektrolyt wie in Fig. 15  
Tropfelektrode

Bei starker Steigerung der Frequenz an der Strahlelektrode ergeben sich für  $\text{MnCl}_2$  die in Fig. 17 gezeigten Effekte. Die Aufnahmen wurden wie in Fig. 15 und 16 mit dem Elektronenschalter gemacht.

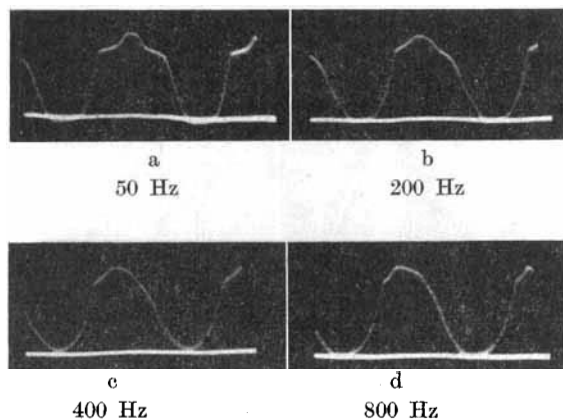


Fig. 17.  
0,005-m.  $\text{MnCl}_2$  in Puffer  $p_{\text{H}}$  7.  
 $t = 20^\circ \text{C}$ , symm. Dreiecksspannung,  
Strahlelektrode.

Mit steigender Frequenz werden die Knicke, die nur der Reduktion angehören, undeutlicher. Bei 800 Hz sind sie nur noch ganz schwach zu sehen. Der Knick der aufgehenden Reduktion wird dabei immer verwischer, während der Knick der beginnenden Reduktion wohl kleiner wird, aber immer eine beträchtliche Schärfe hat.

Beim Formaldehyd sind andere Effekte beobachtbar. Wie in Fig. 18 dargestellt, nehmen die Knicke mit steigender Frequenz viel rascher ab als beim Manganchlorid. Es wurde eine solche Aldehyd-Konzentration gewählt, dass bei 50 Hz der kathodische Knick

ungefähr gleich tief war wie beim Manganchlorid. Im Gegensatz zum Manganchlorid wird beim Formaldehyd der anodische Knick bei steigender Frequenz langsamer kleiner als der kathodische, der immer verwischer wird. Der anodische Knick verschiebt sich etwas nach

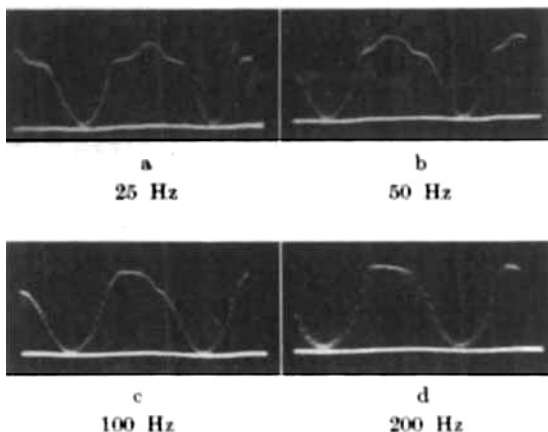


Fig. 18.

0,5-m.  $\text{CH}_2\text{O}$  in Puffer  $\text{pH}$  11.  
 $t = 20^\circ \text{C}$ , symm. Dreiecksspannung.  
 Strablektrode.

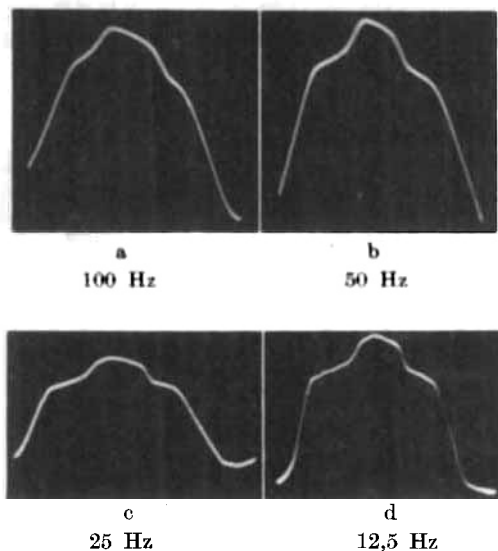


Fig. 19.

0,3-m.  $\text{CH}_2\text{O}$  in 0,06-m.  $\text{LiOH}$   
 $t = 20^\circ \text{C}$ , symm. Dreiecksspannung.  
 Tropfelektrode.



positiveren Potentialen. Infolge der nachhinkenden elektrochemischen Vorgänge wird der ganze anodische Ast immer flacher, was auch beim Manganchlorid zu sehen ist. Diese Versuche zeigen, dass die Formaldehyd-Reduktion langsamer erfolgt als die Mangan-Abscheidung.

Fig. 18 ist zu entnehmen, dass mit sinkender Frequenz das Verhältnis der beiden Knicke sich immer mehr zu Gunsten des kathodischen Knickes verschiebt. Dieser Effekt ist an der Strahlelektrode sowohl bei Oxydation als auch bei irreversibler Reduktion mit chemischer Nachlieferung zu erwarten, wie S. 977 dargelegt wurde. Während also Messungen an der Strahlelektrode bisher noch keine Entscheidung in dieser Frage ermöglichen, können vielleicht aus den Messungen an der Tropfelektrode, die in Fig. 19 gezeigt sind, weitere Schlüsse gezogen werden.

Im Gegensatz zum Manganchlorid und zum Zinktetramminion verschwindet an der Tropfelektrode der grosse, anodische Knick, der mit der Strahlelektrode zu sehen ist, nicht. Es tritt auch kein neuer, positiver gelegener Knick auf. Die Bilder sehen gleich aus wie bei Verwendung der Strahlelektrode. Mit sinkender Frequenz verschiebt sich das Verhältnis der Knicktiefen ebenfalls zugunsten des kathodischen Knickes. Wenn sich also ein kurzlebiges, aktives Reduktionszwischenprodukt bildet, so wird es reversibel oxydiert. Über den Anteil der Oxydation am anodischen Knick neben der durch chemische Nachlieferung gespeisenen Reduktion (vgl. 1. Mitteilung<sup>1)</sup>) können aus den bisherigen Versuchen noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

#### 4. Prüfung des anodischen Knickes auf den Anteil der Oxydation.

Wie S. 976 erläutert wurde, muss der durch Oxydation entstehende Teil des anodischen Knickes die Potential-Zeit-Kurve der leeren Grundlösung überragen. Der innerhalb dieser Linie liegende Teil des Knickes entspricht aufhörender Reduktion.

Das Hinausragen des Oxydationsknickes ist jedoch in allen Fällen nur in Grundlösungen mit sehr negativem Abscheidungs- und Oxydations-Potential des Grundelektrolyt-Kations gut zu sehen.  $V_0$  muss dafür klein, bzw.  $R_1$  gross sein. Auch  $V_2$  und die Grundelektrolyt-Konzentration müssen klein sein. Dies soll anhand von Fig. 20 erklärt werden, wo

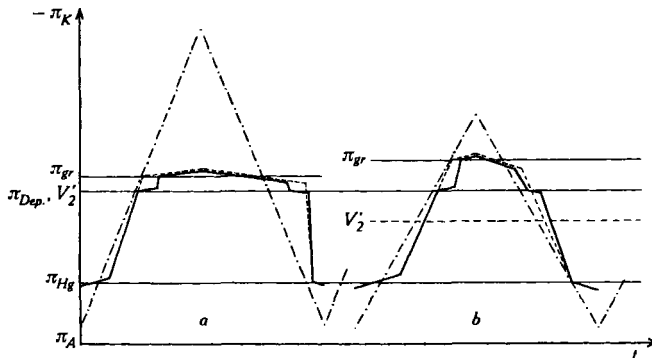


Fig. 20.

bei a der Fall grosser Grundelektrolyt-Konzentration mit niederem, reversiblen Reduktions- und Oxydationspotential des Grundelektrolyt-Kations bei hoher, angelegter Wechsellspannung  $V_0$  gezeichnet ist. Beim Erreichen des Oxydationspotentials der betrachteten Substanz in dieser Grundlösung ist in der Elektrode noch viel Amalgam vor-

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 706 (1947).

handen, das einen beträchtlichen, anodischen Strom verursacht. Bei der Aufnahme mit dem zusätzlichen Depolarisator kann nun das Abscheidungspotential des Grundelektrolyt-Kations nur noch für kurze Zeit erreicht werden, weshalb auch nur eine kleinere Amalgamkonzentration erreicht werden kann. Der Punkt, wo die Reduktion des zugeführten Körpers auf dem absteigenden Ast der Potential-Zeit-Kurve aufhört bzw. die Oxydation des Reduktionsproduktes einsetzt, erreicht die Kurve der leeren Grundlösung bei unveränderter Einstellung von  $V_0$ ,  $V_2$  und  $R_1$  nicht. Erst die einsetzende Oxydation lässt den entstehenden Knick diese Kurve wieder erreichen, sie aber kaum überragen.

Bei b ist der Fall kleinerer Grundelektrolyt-Konzentration mit negativerem Abscheidungs- und Oxydationspotential und kleinerer angelegter Wechselspannung und Gleichspannung gezeichnet. Schon in der leeren Grundlösung kann sich nur wenig Amalgam und deswegen auch nur ein kleiner Oxydationsstrom bilden. Beim Erreichen des Oxydationspotentials der zu untersuchenden Substanz ist schon fast kein Amalgam mehr vorhanden. Bei der Aufnahme der Lösung mit dem Zusatz-Depolarisator liegt der Punkt der einsetzenden Oxydation des Reduktionsproduktes nun schon fast auf der Kurve des leeren Grundelektrolyten, die bei voller Oxydation überragt wird.

Im Fall a werden besonders bei sehr hohen Werten von  $V_2$ , wo das Hg-Auflösungspotential nicht mehr erreicht wird, mit symmetrischer Dreieckspannung unsymmetrische Bilder erhalten, da am aufsteigenden Ast praktisch keine *Faradayschen* Ströme fließen. Am absteigenden Ast hingegen fließt ein grosser anodischer Strom, der rasch aufhört. Fig. 21 zeigt ein solches Bild.

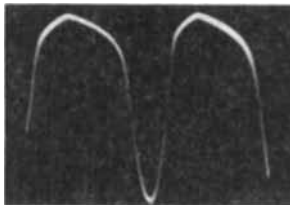


Fig. 21.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte konnte beim Formaldehyd in 0,06-m. LiOH-Lösung mit der Strahlelektrode dieses Hinausragen beobachtet werden. Der Effekt ist aber sehr klein. Daraus geht hervor, dass beim Formaldehyd die Bildung eines sehr kurzlebigen, reversibel reduzierbaren Reduktionszwischenproduktes, das irreversibel in Methanol übergeht, wahrscheinlich ist. Der Hauptteil des grossen anodischen Knickes ist aber wohl der Beendigung der durch chemische Nachlieferung der reduzierbaren Form aus einem inaktiven Vorrat gespiesenen Reduktion zuzuschreiben (vgl. 1. Mitt.<sup>1)</sup>). Darüber sollen weitere Untersuchungen gemacht werden.

Solche vergleichende Untersuchungen sind besonders am Tropfen mit seinen verhältnismässig übersichtlichen Bedingungen anzustreben. Dies ist aber nicht ohne weiteres möglich, wie schon dargelegt wurde. Fig. 22 zeigt Potential-Zeit-Kurven an ein und demselben Tropfen zu 3 verschiedenen Zeiten des „Tropfenlebens“. Aus den ersichtlichen zeitlichen Veränderungen der Bilder ergibt sich die Notwendigkeit, bei vergleichenden Messungen am Tropfen stets den genau gleichen Moment des „Tropfenlebens“ zur Aufnahme zu erfassen.

Bei kleineren Frequenzen als 100 Hz und kleinerer, neg. Gleichspannung  $V_2$  als 1 Volt erscheint zunächst kein kathodischer Knick, während der anodische schon vorhanden ist. Nach ca. 1—2 sek bildet sich auch der kathodische Knick voll aus. Der Effekt

<sup>1)</sup> Helv. 30, 706 (1947).

tritt nur an der Tropfelektrode auf und ist besonders gut bei niederen Frequenzen zu sehen, und zwar auch beim Manganion oder Zinkion. Bei höheren Gleichspannungen als 1,5 Volt tritt zuerst der kathodische und dann erst der anodische Knick auf.



a ganz junger Tr.                      b mittleres Alter                      c knapp vor dem Abfall

Fig. 22.

0,3-m.  $\text{CH}_2\text{O}$  in 0,06-m. LiOH

$V_2 = 0,5$  Volt

symm. Dreiecksspannung. 25 Hz

Die Erklärung für diese Effekte kann in der grossen Hg-Auflösung und Wiederabscheidung bei kleiner Ruhgleichspannung und kleinem Tropfen einerseits und in der grossen Grundelektrolyt-Kation-Abscheidung und Wiederauflösung bei grosser Gleichspannung und kleinem Tropfen andererseits gesucht werden. Bei ganz kleinen Tropfen liegt bei konstantem  $V_0$  und  $R_1$  eine sehr grosse Wechselspannungsamplitude an der Zelle (Kapazität klein), was einen sehr grossen Strom bewirkt durch starke Hg-Auflösung und -Wiederabscheidung bzw. Grundelektrolyt-Kation-Abscheidung und -Wiederauflösung. Dabei entstehen durch diese Ströme einseitig sehr steile Flanken, die einem fast plötzlichen Umkippen des Potentials wie bei der Rechteckspannung oder einer Sägezahnspannung entsprechen. An diesen steilen Flanken, die grösster Frequenz entsprechen, können sowohl Reduktion als auch Oxydation des Depolarisators und dessen Reduktionsproduktes nur allmählich einsetzen, während auf dem andern Ast der Potential-Zeit-Kurve bereits wieder normale Verhältnisse herrschen (vgl. Fig. 20, Bild a).

Mit wachsendem Tropfen wird die an der Zelle wirkende Wechselspannungsamplitude kleiner, der Strom sinkt und die Reduktions- und Oxydationsknicke können sich normal ausbilden. Die Flanken werden weniger steil.

Ähnliche Bilder wie in Fig. 22 gezeigt, können auch an der Strahlelektrode mit Sägezahnspannungen erhalten werden, da dabei ganz ähnliche Verhältnisse herrschen. Fig. 23 zeigt ein solches Bild.

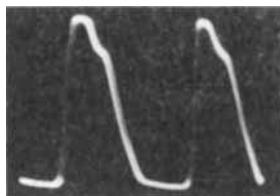


Fig. 23.

0,5-m.  $\text{CH}_2\text{O}$  in  $p_{\text{H}}$  11.

asymm. Dreiecksspannung 50 Hz

Strahlelektrode.

## Zusammenfassung.

1. Die von *Heyrovsky* und *Forejt*<sup>1)</sup> eingeführte oszillographische Messung der polarographischen Potential-Zeit-Kurven wurde in ausführlicherer Weise dargestellt. Das Entstehen und die Auswertung der dabei beobachtbaren Effekte wurde speziell für organische Depolarisatoren erläutert.

2. Es wurde eine neue Hg-Strahlelektrode mit automatischer Strahlängen-Regelung sowie ein Kippschwingungsgenerator für Dreieck-Spannungen verschiedener Form und Frequenz beschrieben.

3. Es wurden Potential-Zeit-Kurven für wässrige Formaldehyd-Lösungen unter Variation von Konzentration,  $p_H$  und Frequenz an der Tropf- wie an der Strahlelektrode aufgenommen. Zu Vergleichszwecken wurden gleiche Kurven von  $MnCl_2$  in neutraler und von  $Zn(NO_3)_2$  in ammoniakalischer Grundlösung untersucht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der polarographischen Formaldehyd-Reduktion ein sehr kurzlebiges Reduktionszwischenprodukt in reversibler Weise gebildet wird, das irreversibel in das stabile Reduktionsendprodukt übergeht.

4. Die Forderungen, die sich aus der in der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> begründeten Ansicht der polarographischen Strombegrenzung durch einen chemischen Nachlieferungsvorgang beim Formaldehyd bezüglich der Potential-Zeit-Kurven ergeben, sind erfüllt. Dies bedeutet eine weitere Bestätigung dieser Ansicht.

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

---

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> *Helv.* **30**, 706 (1947).