

143. Über das polarographische Verhalten der aliphatischen Aldehyde. III.

Die Abhängigkeit des Grenzstromes von Formaldehyd von den Eigenschaften der Tropfkathode

von R. Bieber und G. Trümpler.

(28. V. 47.)

In der 1. Mitteilung¹⁾ wurde für den durch einen chemischen Nachlieferungsvorgang begrenzten, polarographischen Reduktionsstrom von Formaldehyd in wässriger Lösung für das p_H -Gebiet 5 bis 11 die Formel

$$J_{gr} = \frac{K^* \cdot k_1}{K^* + k_1} (\text{CH}_2\text{O})_a \quad (1)$$

abgeleitet. J_{gr} bedeutet dabei den Grenzstrom und $(\text{CH}_2\text{O})_a$ die analytische Gesamtkonzentration an Formaldehyd. Die Konstante K^* geht aus der bekannten Beziehung von *Ilkovic* für diffusionsbegrenzte Ströme hervor:

$$K^* = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (2)$$

n = Zahl der pro Molekel übernommenen Elektronen

F = *Faraday*'sche Zahl

D = Diffusionskonstante von $\text{CH}_2(\text{OH})_2$

m = Ausströmungsgeschwindigkeit des Quecksilbers

t = Tropfzeit

k_1 ist die chemische Nachlieferungsgeschwindigkeit berücksichtigende Konstante. Sie errechnet sich nach der Formel

$$k_1 = k_1' \cdot n \cdot F \cdot \bar{\delta} \cdot \bar{O} \quad (3)$$

k_1' = Dehydratationsgeschwindigkeitskonstante von $\text{CH}_2(\text{OH})_2$

$\bar{\delta}$ = mittlere Nachlieferungsschichtdicke an der Kathode

\bar{O} = mittlere Kathodenoberfläche.

\bar{O} erhält man aus der Beziehung

$$\bar{O} = \frac{1}{t} \int_0^t 0,85 (m \cdot t)^{2/3} dt = 0,51 \cdot (m \cdot t)^{2/3} \quad (4)$$

Somit ist k_1 nach der Beziehung (5) proportional $(m \cdot t)^{2/3}$:

$$k_1 = k_1' \cdot n \cdot F \cdot \bar{\delta} \cdot 0,51 \cdot (m \cdot t)^{2/3} \quad (5)$$

¹⁾ R. Bieber und G. Trümpler, *Helv.* **30**, 706—33 (1947).

Aus den Gleichungen (5), (2) und (1) kann k'_1 bei Kenntnis von $\bar{\delta}$ berechnet werden¹⁾.

Ist k_1 sehr klein (niederes p_H , tiefe Temperatur), so kann es in (1) neben K^* vernachlässigt werden, und man erhält

$$J_{gr} = k_1 \cdot (CH_2O)_a = \text{prop. } (m \cdot t)^{2/3} \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

Nachdem aber $(m \cdot t)$ vom Hg-Druck über der Kapillaren-Öffnung der Kathode unabhängig ist³⁾, wird der Strom im Gegensatz zu rein diffusionsbedingten Grenzströmen unabhängig von der Hg-Säule über der Kathode.

Ist k_1 hingegen so gross (relativ hohes p_H und hohe Temperatur), dass in (1) K^* im Nenner vernachlässigt werden kann, so erhält man den Ausdruck eines rein diffusionsbedingten Grenzstromes:

$$J_{gr} = J_D = K^* \cdot (CH_2O)_a = \text{prop. } m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (7)$$

Der Grenzstrom ist dann in bekannter Weise proportional der Wurzel aus der Höhe der Hg-Säule über der Kathode⁴⁾.

Bei mittleren Temperaturen und mittleren p_H -Werten der Grundlösung muss Formel (1) angewendet werden, wobei der Grenzstrom je nach der Grösse von k_1 mehr oder weniger mit der Hg-Höhe variiert. Durch das Studium dieser Variation bei sonst unveränderten Bedingungen ist es somit möglich, eine Aussage über den Umfang der chemischen Nachlieferung an der Kathode zu machen⁵⁾.

Tabelle 1 enthält die experimentellen Resultate von Formaldehydlösungen in gepufferten Grundlösungen verschiedener p_H -Werte.

In der Kolonne für den Grenzstrom sind in Klammern die Werte eingetragen, die zu erwarten wären, wenn die Grenzströme nur diffusionsbedingt wären. Aus der kleinen Abhängigkeit der Grenzströme von der Hg-Höhe wird die bei 20° C bis zu hohen p_H -Werten dominierende Strombegrenzung durch einen chemischen Nachlieferungsvorgang ersichtlich.

In Tabelle 1 sind in der letzten Kolonne die zu jeder Hg-Höhe gehörigen Halbwellenpotentiale enthalten. Sie bleiben innerhalb der

¹⁾ Durch Einsetzen experimentell ermittelter Werte für die Grössen n , D , m und t bei p_H 8 und 20° C in die Gleichungen (2) und (5) und der Grössen J_{gr} und $(CH_2O)_a$ in (1) konnte für k'_1 der angenäherte Wert von 10 sek^{-1} erhalten werden. $\bar{\delta}$ konnte vorläufig nicht ermittelt werden und wurde auf 10^{-6} cm geschätzt. Somit ist unter diesen Bedingungen k_1 neben K^* fast vernachlässigbar. (S. I. Mitt. S. 718 und 730.)

²⁾ $\bar{\delta}$ wird dabei als prakt. unabhängig von der Tropfzeit angenommen.

³⁾ Kathodenpotential konstant!

⁴⁾ *J. Heyrovsky*, Polarographie, Springer-Verlag Wien 1941, S. 26.

⁵⁾ Diese prinzipiellen Überlegungen decken sich weitgehend mit denjenigen in der kürzlich erschienenen Arbeit von *K. Wiesner*, Collect. Trav. Chim. Tchécosl. **12**, 64 (1947) über die Elektroreduktion der Zucker. Die Arbeiten über das polarographische Verhalten der aliphatischen Aldehyde wurden während des Krieges unabhängig von inzwischen veröffentlichten, tschechischen Arbeiten, die nun nachträglich zugänglich geworden sind, ausgeführt.

Tabelle 1.
T = 20° C.

p_H	$(CH_2O)_a$ m	Hg-Höhe cm	t sek	E	J_{gr} mm		$\pi_{1/2}$ Volt
8,0	0,045	61,5	2,75	1/20	18,0	(18,0)	-1,222
„	„	46,5	3,65	„	17,5	(15,7)	-1,216
„	„	40,5	4,30	„	17,0	(14,6)	-1,215
10,7	0,036	58,0	2,12	1/30	40,0	(40,0)	-1,350
„	„	45,0	2,67	„	39,5	(35,2)	-1,350
„	„	36,0	3,34	„	39,0	(31,5)	-1,350
12,7	0,018		2,22	1/75	44,0		-1,465
„	„		3,11	„	43,0		-1,465

E = Galvanometer-Empfindlichkeit. Bei E = 1/1 entspricht 1 mm Ausschlag 2,8 × 10⁻⁹ Amp.

$\pi_{1/2}$ = Halbwellenpotential bezüglich der Normalwasserstoffelektrode.

Messfehlergrenzen der verwendeten Apparatur (± 5 mV) konstant. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den in der 1. Mitteilung¹⁾ für das Verhalten des Halbwellenpotentials abgeleiteten Beziehungen, nämlich

$$\pi_{1/2} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{k_2}{K^*} + \frac{RT}{F} \ln (H^+)_0 + \pi_0 \quad (8)$$

für reversible Reduktion sowie

$$\pi_{1/2} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{k_2}{k_3} + \frac{RT}{F} \ln (H^+)_0 + \pi_0 \quad (9)$$

für partiell reversible Reduktion. Es bedeuten dabei k_2 die die Geschwindigkeit der Hydratation von CH₂O und k_3 die die Geschwindigkeit der irreversiblen Wegreaktion des in reversibler Weise entstandenen, aktiven Reduktionsproduktes zum schliesslichen Reduktionsendprodukt CH₃OH berücksichtigenden Konstanten. Sowohl k_2 als auch k_3 sind proportional $(m \cdot t)^{2/3}$, welche Grösse sich in Gleichung (9) weghebt.

In Gleichung (8) ist K^* proportional $(m^{2/3} \cdot t^{1/6})$. Ausser m und t sind hier alle Grössen konstant. Man kann daher abgekürzt schreiben:

$$\pi_{1/2} = -\frac{RT}{2F} \ln t^{1/2} + \text{Konst.} \quad (10)$$

Die durch die Variation der Hg-Säule sich ergebende Potentialverschiebung erhält man aus der Beziehung

$$(\pi_{1/2})_1 - (\pi_{1/2})_2 = -\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^{1/2} = -0,029 \cdot \log \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^{1/2}, \quad (18^\circ \text{C}) \quad (11)$$

Bei den in Tabelle 1 enthaltenen 2 letzten Messwerten in p_H 8 verhalten sich die Tropfzeiten wie 3,65:4,30. Nach Gleichung (11) ist

¹⁾ R. Bieber und G. Trümpler, Helv. 30, 722 und 723 (1947).

somit das Halbwellenpotential der mit grösserer Tropfzeit aufgenommenen Welle 2 mV positiver zu erwarten als die andere Welle, was innerhalb der Messfehlergrenzen der verwendeten Apparatur liegt.

Aus den Ergebnissen der 2. Mitteilung¹⁾ ist mit einer partiell reversiblen Reduktion zu rechnen.

Eine weitere Möglichkeit der Prüfung von Gleichung (1) bzw. ihrer abgekürzten Schreibweisen bei extremen Bedingungen gemäss (6) und (7) ergibt sich aus dem Studium der Beeinflussung des Grenzstromes durch das Kathodenpotential. Durch erhöhtes, negatives Kathodenpotential wird bekanntlich die Oberflächenspannung des Quecksilbers erniedrigt, weswegen bei konstantem Hg-Druck und damit praktisch konstanter Ausflussgeschwindigkeit des Hg die Tropfzeit kleiner wird bei entsprechender Verkleinerung der Einzeltröpfchen und wodurch der Grenzstrom mit steigendem Kathodenpotential erniedrigt wird²⁾. Bei rein diffusionsbedingten Grenzströmen muss der Ausdruck $J_{gr}/t^{1/6}$, bei Gültigkeit von Gleichung (6) der Ausdruck $J_{gr}/t^{2/3}$ konstant sein. Wenn sowohl Diffusion wie chemische Nachlieferung gemäss der vollen Formel (1) berücksichtigt werden müssen, so wird der Ausdruck J_{gr}/t^x konstant sein, wobei x zwischen $1/6$ und $2/3$ liegt. Tabelle 2 enthält die nach den beiden Ausdrücken ermittelten Werte.

Tabelle 2.

$T = 20^{\circ} \text{C}$, $p_{\text{H}} = 9,45$; $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{a}} = 0,052 \text{ m}$, $E = 1/20$

π_{K} Volt	t sek	J_{gr} mm	$\frac{J_{\text{gr}}}{t^{1/6}}$	$\frac{J_{\text{gr}}}{t^{2/3}}$	$\frac{J_{\text{gr}}}{t^{5/12}}$
-1,45	2,21	43,5	38,1	25,7	31,2
-1,55	2,04	42,0	37,4	26,0	31,2
-1,65	1,80	40,5	36,7	27,3	31,7

Wenn x mit $5/12$ angenommen wird, so ist die Konstanz der Werte der letzten Kolonne in Tabelle 2 recht gut.

Bei Gültigkeit der Formel (6)³⁾ ist der Grenzstrom in jedem Moment proportional der Tropfenoberfläche und somit proportional $t^{2/3}$, wobei t nun die Zeit ganz allgemein während eines Tropfens bedeutet. Rein diffusionsbegrenzte Ströme sind aber proportional $t^{1/6}$. Bei Gültigkeit von Gleichung (1) unter mittleren Versuchsbedingungen sind daher recht flache Strom-Zeit-Kurven am Einzeltröpfchen zu erwarten. Die Figg. 1 und 2 zeigen solche Kurven bei verschiedenen Zellspannungen in 0,1-n. KCl und in 0,1-n. NaOH als Grundlösung. Bei -1,75 sind die Grenzströme voll ausgebildet, während das Grundelektrolytkation noch nicht abgeschieden wird. In Fig. 2 wird bei

¹⁾ Helv. **30**, 971 (1947).

²⁾ S. 1. Mitt. (l. c.) Fig. 6, Kurven e und f.

³⁾ Voraussetzung ist prakt. Zeitunabhängigkeit der Nachlieferungsschichtdicke δ .

— 1,85 Volt schon viel Na abgeschieden, weswegen die Kurve steiler ausfällt. In 0,1-n. KCl-Lösung (Fig. 1) ist die eigenartige Kurvenform auffällig, die mit dem Mangel an Pufferung in Zusammenhang steht.

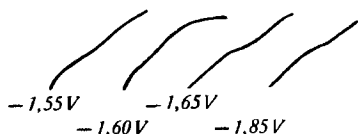


Fig. 1

T = 20° C, 0,1-m. KCl
(CH₂O)_a = 0,033 m

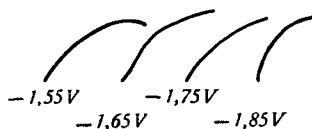


Fig. 2

T = 20° C, 0,1-m. NaOH
(CH₂O)_a = 0,0047 m

Die Bilder wurden mit einem *Philips*-Kathodenstrahl-Oszillographen GM 3156 an einem zur Zelle in Serie geschalteten Widerstand von 10 Kiloohm erhalten. Die Bilder sind mittels des Oszillographenverstärkers alle gleich hoch gemacht, der Strom ist in vertikaler, die Zeit in horizontaler Richtung von links nach rechts aufgetragen. Jeder Kurvenzug entspricht einem Einzeltropfen vom Austritt aus der Kapillare an bis zum Abfall.

Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss der Höhe der Hg-Säule über der Tropfkathode auf die Höhe und die Lage der polarographischen Formaldehydstufe in gepufferten Grundlösungen untersucht und als sehr klein gefunden. Auch der Einfluss des Kathodenpotentials auf den Grenzstrom steht in Übereinstimmung mit der für den Grenzstrom abgeleiteten Beziehung, ebenso wie oszillographisch aufgenommene Strom-Zeit-Kurven am Einzeltropfen, die sehr flach sind.

Diese Resultate stehen im Einklang mit der Ansicht, dass die Formaldehyd-Stufe durch die Geschwindigkeit der Dehydratation von Methylenglykol an der Kathode in wässriger Lösung begrenzt wird.

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