

245. Über die polarographische Reduktion der aliphatischen Aldehyde VI¹⁾.

Das polarographische Verhalten von Acetaldehyd

von R. Bieber und G. Trümpler.

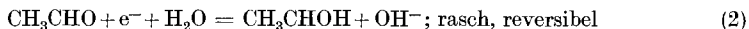
(15. X. 47.)

Über das polarographische Verhalten von Acetaldehyd liegen in der Literatur mehrere Arbeiten vor. So führt die polarographische Reduktion von Acetaldehyd nach *Smoler*²⁾, *Semerano* und *Polacsek*³⁾ gemäss der Bruttogleichung



in monovalenter Reaktion zu Butan-2,3-diol.

*Smoler*²⁾ folgerte dies aus der Tatsache, dass bei Zimmertemperatur Acetaldehyd in 0,1-m. LiCl-Grundlösung eine gerade halb so grosse Welle erzeugt wie BaCl₂ in gleicher molarer Konzentration. Während *Smoler*²⁾ das scheinbar reversible Aussehen der Stromspannungskurve mit Hilfe der kinetischen Theorie der irreversiblen Reduktion von *Kemula*⁴⁾ zu erklären sucht, sehen *Semerano* und *Polacsek*³⁾ den Vorgang partiell reversibel in 2 Schritten vor sich gehen, wovon der erste zur reversiblen Potentialeinstellung führen soll:



Das gemäss Gleichung (2) gebildete Radikal CH₃CHOH verweile dazu lange genug an der Elektrode.

Präparativ kann aus Acetaldehyd in wässriger Lösung sowohl Butan-2,3-diol als auch Äthanol, je nach den Bedingungen, elektrolytisch hergestellt werden⁵⁾.

Die wichtigste Erscheinung ist, wie beim Formaldehyd¹⁾, der grosse Einfluss der H-Ionen auf die Wellenhöhe. Nach *Smoler*²⁾ lässt die Zugabe von Säure zu acetaldehydhaltiger, 0,1-m. LiCl-Lösung die Acetaldehydwelle nach Massgabe des Säurezusatzes verschwinden, wobei eine neue Welle, die positiver gelegene Wasserstoffwelle auftritt. Die Wellenlage verändere sich dabei nicht. Bei Zugabe von Alkali zur sauren Lösung erscheint die Acetaldehydwelle wieder. Weiterer Alkali-Zusatz über den Neutralpunkt hinaus lässt die Welle nur mehr unwesentlich ansteigen. Beim Studium der Acetaldehydwelle in gepufferter Grundlösung beobachteten *Elving* und *Rutner*⁶⁾ eine gewisse

¹⁾ I—V. *Helv.* **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).

²⁾ *J. Smoler*, *Coll. trav. chim. Tchecosl.* **2**, 699 (1930).

³⁾ *G. Semerano* und *B. Polacsek*, *G.* **68**, 292 (1938); *G. Semerano*, *Z. El. Ch.* **44**, 600 (1938).

⁴⁾ *W. Kemula*, *Coll. trav. chim. Tchecosl.* **2**, 347 (1930).

⁵⁾ *Chem. Fabrik Griesheim*, D.R.P. 328 242 (1917); *P. Pascal*, *Schweiz. Pat.* 88188 (1919); *G. Shima*, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ. [A]* **9**, 183 (1925).

⁶⁾ *P. J. Elving* und *E. Rutner*, *Ind. Eng. Chem. Anal.* **18**, 176 (1946).

Wellenerhöhung sowie eine Negativierung der Halbwellenpotentiale mit steigendem p_H -Wert der Grundlösung. Diese beiden Autoren fanden zwischen 20 und 30° C den bei rein diffusionsbedingten Grenzströmen üblichen Temperaturkoeffizienten der Wellenhöhe von 1,8%/Grad.

*Smoler*¹⁾ versuchte die auffällige Wellenverkleinerung durch Säurezugabe mit einer Hemmung der Acetaldehydkondensation in saurer Lösung zu erklären. Diese Erklärung wäre wohl so zu verstehen, dass gemäss den beiden Gleichungen (2) und (3) vorerst ein Radikal entsteht, das an der Elektrode haften bleibt und so die Elektrodenoberfläche für weitere Reduktion versperrt. Strombegrenzend wäre demnach die Dimerisierungsgeschwindigkeit dieses Radikals. Sie würde mit dem p_H zunehmen.

In Analogie zu den Erscheinungen beim Formaldehyd²⁾ kann man aber auch an eine Strombegrenzung durch einen chemischen Vorgang denken, der die reduzierbaren Teilchen erst entstehen lässt und der katalytisch beeinflussbar ist. Es fällt hier allerdings schwer, alle Erscheinungen auf die Dehydratisierung des in wässriger Lösung teilweise hydratisiert vorliegenden Acetaldehyds zurückzuführen. Nach ultraviolett-spektrographischen Untersuchungen besonders von *Herold* und *Wolf*³⁾ sind bei einer Konzentration von 0,1618-m. 66% der Acetaldehydmolekel als Hydrat vorhanden. Dementsprechend ist auch der Dampfdruck über wässrigen Acetaldehydlösungen viel grösser als beim Formaldehyd⁴⁾. Da der hydratisierte Acetaldehyd ebenso wie der hydratisierte Formaldehyd dissoziieren kann — die Säurekonstante ist noch kleiner als beim Formaldehyd⁵⁾ —, so herrschen in wässrigen Acetaldehyd-Lösungen qualitativ ganz ähnliche Verhältnisse vor wie in Formaldehyd-Lösungen. Wie *Schou*⁶⁾ spektrographisch feststellte, wird das Verhältnis von hydratisiertem zu unhydratisiertem Acetaldehyd durch Säurezusatz nicht merklich beeinflusst. Wenn daher die direkte Reduktion des freien, unhydratisierten Acetaldehyds allein strombegrenzend wäre, so dürfte die Wellenhöhe bei HCl-Zugabe nicht wesentlich unterhalb 34% der in alkalischer Lösung beobachtbaren Höhe absinken, während sie in Wirklichkeit bis auf Null absinken kann.

Bei der polarographischen Strombegrenzung durch einen chemischen Nachlieferungsvorgang eines bei der Acetaldehydreduktion nötigen Stoffes aus einer Vorratssubstanz würden die für den Formaldehyd abgeleiteten Beziehungen²⁾ auch für die Acetaldehyd-Welle gelten. Die

¹⁾ *J. Smoler*, Coll. trav. chim. Tchecosl. **2**, 699 (1930).

²⁾ I—V. *Helv.* **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).

³⁾ *Herold* und *Wolf*, Z. physikal. Ch. [B] **5**, 124 (1929); **12**, 192 (1931); **18**, 266 (1932).

⁴⁾ *Wurmser*, J. chim. phys. **33**, 577 (1936).

⁵⁾ *T. Euler*, B. **39**, 345 (1906).

⁶⁾ *S. A. Schou*, C. r. **184**, 1453, 1684 (1927); J. chim. phys. **26**, 72 (1929).

im folgenden beschriebenen Messungen sollen zur Abklärung dieser Frage beitragen.

Experimenteller Teil.

Die klassisch-polarographischen Untersuchungen wurden in der in den bisherigen Mitteilungen beschriebenen Weise¹⁾ ausgeführt. Infolge der beträchtlichen Flüchtigkeit des Acetaldehyds auch in verdünnten, wässrigen Lösungen durfte die Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs durch N₂-Spülung nur in den acetaldehydfreien Grundlösungen vorgenommen werden. Bei erhöhter Temperatur und besonders in stark alkalischen Lösungen musste der Unbeständigkeit der Acetaldehydlösungen wegen rasch gearbeitet werden.

Das sehr negative Reduktionspotential des Acetaldehyds verlangt Li⁺-, Ca⁺⁺- oder (CH₃)₄N⁺-Ionen als Grundlösungskationen. Als Pufferlösungen mit Li⁺-Kationen wurden solche nach Britton²⁾ verwendet, wobei statt 0,2-m. NaOH 0,2-m. LiOH zu deren Herstellung verwendet wurde. Die p_H-Werte wurden mit der Glaselektrode kontrolliert.

Zur Herstellung des Acetaldehyds und dessen wässrigen Lösungen wurde frisch über Natrium destillierter Paraldehyd mit konz. H₂SO₄ in der Hitze katalytisch zersetzt³⁾, der übergewandene Acetaldehyd kondensiert und in dest. Wasser von 0° C gelöst und auf den gewünschten Titer verdünnt. Die Acetaldehydgehaltsbestimmungen erfolgten nach der Hydroxylamin-Hydrochlorid-Methode durch elektrometrische Titration des freigesetzten HCl mit Glaselektrode und Röhrenvoltmeter⁴⁾.

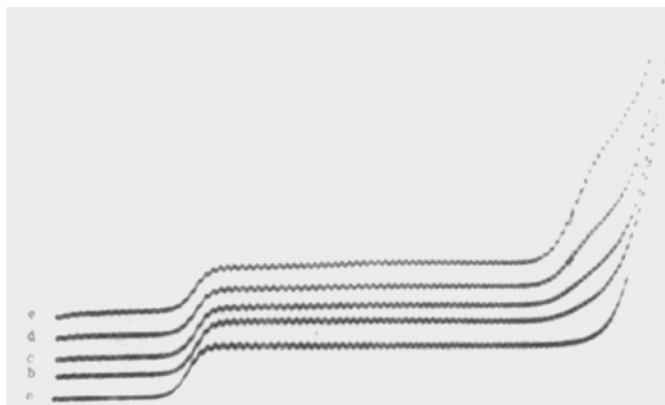


Fig. 1.

Die Acetaldehydwelle bei p_H 7,3 (gepuffert).

20° C, V_w = 3 V, Kurven ab 0,15 V, E = 1/20, reine Hg-Anode.

- | | | |
|----|----------------------|---|
| a: | (TlCl) = 0,00047-m., | kein CH ₃ CHO. |
| b: | „ = 0,00047-m., | (CH ₃ CHO) ₀ = 0,00023-m. |
| c: | „ = 0,00047-m., | „ = 0,00045-m. |
| d: | „ = 0,00047-m., | „ = 0,00087-m. |
| e: | „ = 0,00047-m., | „ = 0,0016 -m. |

¹⁾ I—V. Helv. **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).

²⁾ H. T. S. Britton, Soc. **133**, 458 (1931).

³⁾ Hammarsten, A. **420**, 273 (1919); Hollmann, Z. physikal. Ch. **43**, 130 (1903); Marvel, J. Org. Chem. **4**, 252 (1939).

⁴⁾ Eitel, J. pr. [2] **159**, 292 (1941).

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

a) In gepufferter Grundlösung.

Der p_H -Einfluss kann in gepufferter Grundlösung nur oberhalb p_H 7 gut untersucht werden. Mit sinkendem p_H rücken die Acetaldehydwelle und der Endstromanstieg immer näher zusammen, so dass sie bei p_H 6 kaum mehr getrennt beobachtet werden können. In Lösungen mit noch kleinerem p_H wird der Endstromanstieg umso weniger negativ, je grösser die Acetaldehydkonzentration ist. Eine Acetaldehydwelle ist jedoch nicht mehr zu erkennen.

Fig. 1 zeigt die Acetaldehydwelle in einem Puffer des p_H -Wertes 7,3 bei verschiedener Konzentration. Die Wellen sind nur unter genauer Berücksichtigung des Endstromanstiegs (Reststrom) in der leeren Grundlösung auswertbar. Die eingezeichneten Hilfskurven veranschaulichen die Wellen, wie sie ohne Reststrom aussehen würden. Als Potentialnormal kann das bei -210 mV¹⁾ gelegene Halbwellenpotential von Tl^+ dienen, das p_H -unabhängig ist.

Je alkalischer die Lösungen, umso ausgeprägter und steiler sind die Acetaldehydwellen. Fig. 2 und 3 zeigen dies.

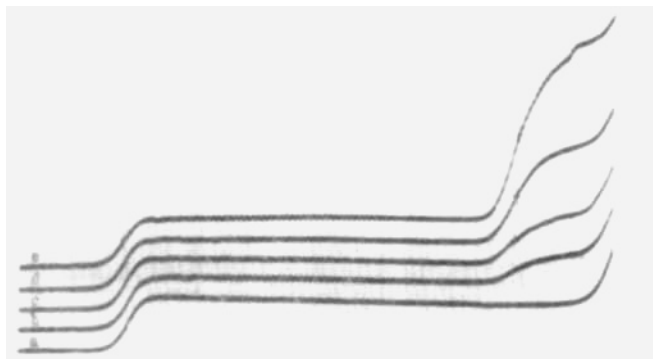


Fig. 2.

Die Acetaldehydwelle bei p_H 9,3 (gepuffert).

20° C, $V_w = 3$ V, Kurven ab 0,15 V, $E = 1/20$, reine Hg-Anode.

- | | | |
|----|----------------------|-----------------------------|
| a: | (TlCl) = 0,00047-m., | kein CH_3CHO . |
| b: | „ = 0,00047-m., | $(CH_3CHO)_a = 0,00023$ -m. |
| c: | „ = 0,00047-m., | „ = 0,00045-m. |
| d: | „ = 0,00047-m., | „ = 0,00087-m. |
| e: | „ = 0,00047-m., | „ = 0,0016 -m. |

Fig. 4 zeigt die Höhe des Grenzstromes und die Lage des Halbwellenpotentials als Funktion des p_H -Wertes bei konstanter Temperatur und Konzentration. Die Wellen werden mit steigendem p_H erst stark, dann nurnmehr allmählich höher. Das Verhältnis der Wellenhöhen zwischen p_H 13 und p_H 7 beträgt 3,9:1, während es beim Formaldehyd 60:1 ist²⁾. Die Halbwellenpotentiale werden mit steigendem p_H negativer.

¹⁾ Alle Potentialangaben bezüglich der Normal-Wasserstoff-Elektrode.

²⁾ I—V. Helv. **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).

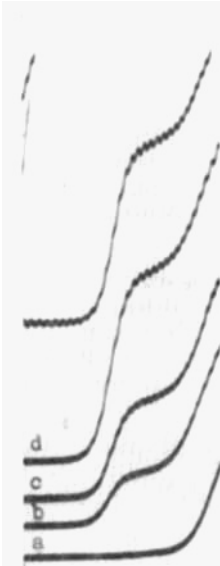


Fig. 3.

Die Acetaldehydwellen in 0,1-m. LiOH.

20° C, $V_w = 3$ V, $E = 1/20$.

a: Leere Grundlösung.

b: $(\text{CH}_3\text{CHO})_a = 0,00024$ -m.

c: „ = 0,00047-m.

d: „ = 0,00091-m.

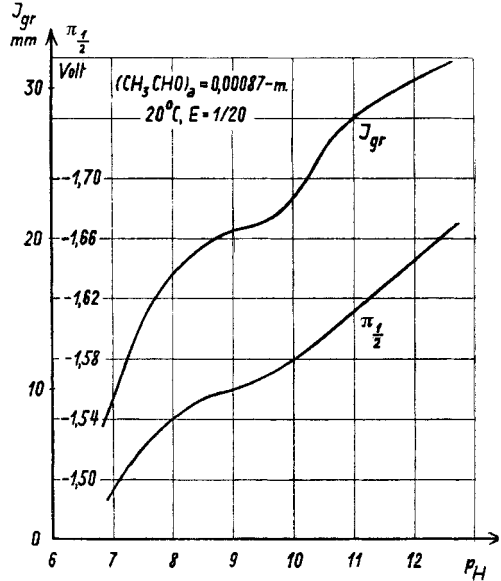


Fig. 4.

Grenzstrom und Halbwellenpotential in Abhängigkeit vom p_H in gepufferter Lösung.

In gut gepufferten und in stark alkalischen Lösungen herrscht wie beim Formaldehyd¹⁾ Proportionalität zwischen Grenzstrom und Acetaldehydkonzentration. Dies geht aus Fig. 5 hervor. Die Halbwellenpotentiale bleiben dabei konstant.

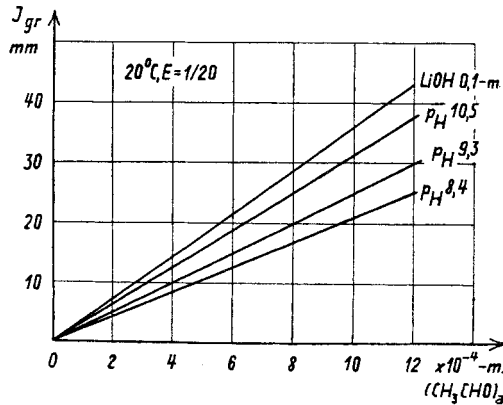


Fig. 5.

Der Grenzstrom als Funktion der Konzentration.

¹⁾ I—V. Helv. **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).

Aus der linearen Beziehung zwischen dem Kathodenpotential und $\log(J/J_{gr} - J)$ einerseits und dem Potential einer 45°-Tangente an den untern Teil der Strompotentialkurve und $\log(CH_3CHO)_a$ andererseits wurde für den Faktor RT/nF bei 20° C gefunden:

in 0,1-m. LiOH: 52 mV,

im Puffer vom p_H 10,5: 80 mV.

Während somit die Zahl n der pro Molekel verbrauchten Elektronen (reversible Potentialeinstellung vorausgesetzt) in stark alkalischer Lösung eher grösser als 1 ist, so wird sie mit kleiner werdendem p_H kleiner. Dies deutet auf eine irreversible Potentialeinstellung hin, die mit sinkendem p_H ausgeprägter wird.

b) In ungepufferten Grundlösung.

Fig. 6 zeigt die Acetaldehydwelle in 0,1-m. LiCl und Fig. 7 in 0,1-m. $(CH_3)_4NBr$ als Grundlösung. Die schon beim Formaldehyd beobachteten Effekte¹⁾ treten auch hier in abgeschwächter Form auf, wie der beträchtliche Abfall des Grenzstromes mit steigendem negativem Potential (vgl. Fig. 7), Inkonzistenz des Halbwellenpotentials bei Konzentrationsänderungen und schlechte Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration. Die letzteren beiden Eigenschaften sind in Fig. 8 ersichtlich.



Fig. 6.

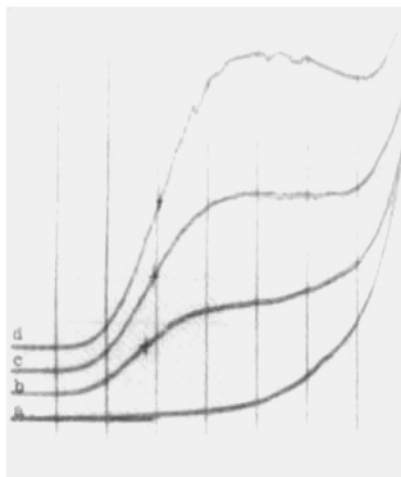


Fig. 7.

Die Acetaldehydwelle in 0,1-m. LiCl
20° C, $V_w = 3$ V, $E = 1/20$.

a: Leere Grundlösung.

b: $(CH_3CHO)_a = 0,00024$ -m.

c: „ = 0,00047-m.

d: „ = 0,00091-m.

e: „ = 0,00167-m.

Die Acetaldehydwelle in 0,1-m. $(CH_3)_4NBr$.
20° C, $V_w = 3$ V, Kurven

ab 1,35 V, $E = 1/20$, reine Hg-Anode.

a: Leere Grundlösung.

b: $(CH_3CHO)_a = 0,00069$ -m.

c: „ = 0,00133-m.

d: „ = 0,00194-m.

¹⁾ I—V. Helv. **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534, (1947).

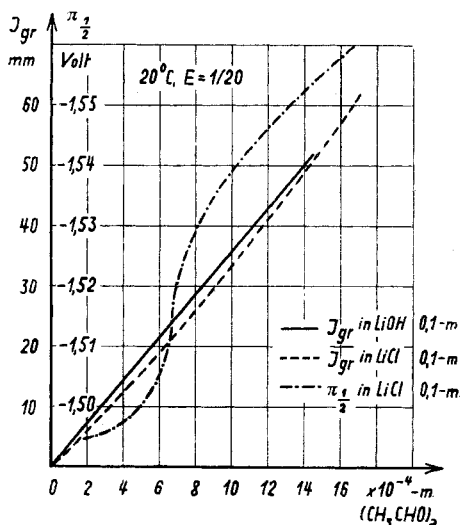


Fig. 8.

Grenzstrom und Halbwellenpotential als Funktion der Konzentration in ungepufferter Lösung.

Entsprechend der geringeren p_H -Abhängigkeit des Grenzstromes in der Elektrodenregion sind die Abweichungen von der Linearität geringer als beim Formaldehyd. Auch sind die Grenzströme bei gleicher Konzentration in 0,1-m. LiCl nur wenig kleiner als in 0,1-m. LiOH.

Die von Smoler¹⁾ beschriebene Wellenverkleinerung durch Säurezusatz in 0,1-m. LiCl konnte reproduziert werden. Eigenartigerweise verschiebt der HCl-Zusatz die Acetaldehydwellen in negativer Richtung, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1.

Die Acetaldehydwellen in saurer, ungepufferter 0,1-m. LiCl-Grundlösung.
20° C, $E = 1/20$.

$(CH_3CHO)_a$ m	(HCl) m	J_{gr} Acet. mm	$\pi_{1/2}$ Acet. Volt	J_{grH} mm	$\pi_{1/2H}$ Volt
—	0,0001	—	—	2	—
—	0,000196	—	—	9	-1,236
—	0,000292	—	—	16,5	-1,253
0,000522	—	21,5	-1,555	—	—
0,000515	0,000129	20,5	-1,555	—	—
0,000513	0,000171	15,0	-1,565	4	-1,228
0,000506	0,000213	11,0	-1,585	7,5	-1,236
0,000500	0,000295	0	—	16,0	-1,243

Durch LiOH-Zugabe zur angesäuerten Lösung entsteht die Acetaldehydwellen augenblicklich wieder.

¹⁾ J. Smoler, Coll. trav. chim. Tchecosl. **2**, 699 (1930).

2. Der Einfluss der Temperatur auf die Wellenhöhe und die Wellenform.

Fig. 9 enthält die für verschiedene Grundlösungen bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Wellenhöhen. Zum Vergleich wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Ba⁺⁺-Welle (BaCl₂) in 0,1-m. LiCl, einem rein diffusionsbedingten Grenzstrom, aufgenommen. Die von Smoler¹⁾ beobachtete Gleichheit der Wellenhöhen der Ba⁺⁺- und Acetaldehydwelle bei einem molaren Konzentrationsverhältnis von 1:2 gilt nur bei Zimmertemperatur und in 0,1-m. LiCl als Grundlösung. Dort ist auch der Temperaturkoeffizient nur ca. 1,8%/Grad wie beim Ba⁺⁺. Oberhalb 30° C steigt aber der Temperaturkoeffizient der Wellenhöhe der Acetaldehydwelle vorübergehend über diesen Wert hinaus an. Die Werte sind allerdings bei hoher Temperatur weniger genau und eher zu klein. Unsymmetrische und flache Kurven werden mit steigender Temperatur symmetrischer und steiler. Dies lässt auf verbesserte Reversibilität der Reduktion bei erhöhter Temperatur schließen.

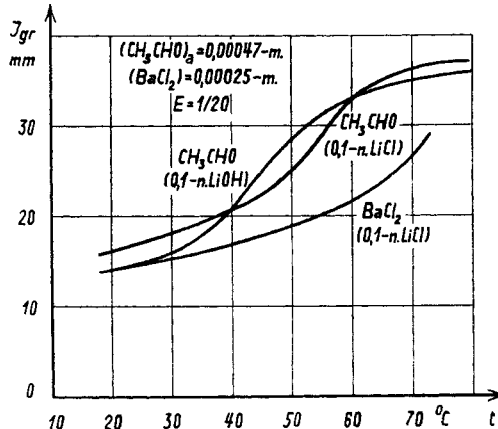


Fig. 9.
Der Temperatureinfluss auf die Acetaldehydwelle.

In saurer, ungepufferter Grundlösung hat die neben der Wasserstoffwelle auftretende Acetaldehydwelle bei 20° C einen Temperaturkoeffizienten von etwa 10%/Grad, der mit steigender Temperatur, besonders ab 40° C kleiner wird. Die Wellen verschieben sich mit steigender Temperatur in Richtung negativer Potentiale.

3. Der Einfluss der Hg-Säule auf die Wellenhöhe²⁾.

Der Eindruck, dass ein chemisch-kinetischer Vorgang auf die Strombegrenzung einen Einfluss hat, wird weiter verstärkt durch die geringe Beeinflussbarkeit der Wellenhöhe durch Variation der Höhe der Hg-Säule über der Kapillare, wodurch die Tropfzeit verändert wird. Tabelle 2 enthält die Resultate einiger orientierender Versuche.

Tabelle 2.

Der Einfluss der Hg-Säulenhöhe auf die Acetaldehydwelle.
20° C, (CH₃CHO)_a = 0,00047-m., E = 1/20.

Grundlösung	Hg-Säule cm	Tropfzeit Sek.	J _{gr} mm		π _{1/2} Volt
LiCl 0,1-n.	45,5	3,95	19,0	(19,0)	-1,556
LiCl 0,1-n.	67,5	2,85	20,5	(23,1)	-1,556
CaCl ₂ 0,1-n.	45,5	3,80	19,5	(19,5)	-1,500
CaCl ₂ 0,1-n.	67,5	2,75	22,0	(23,7)	-1,506

1) J. Smoler, Coll. trav. chim. Tchécosl. 2, 699 (1930).

2) Vgl. III. l.c.

Die Werte für J_{gr} in Klammern beziehen sich auf den Fall, wo J_{gr} nur diffusionsbedingt und prop. der Wurzel aus der Hg-Höhe wäre. Das Halbwellenpotential bleibt praktisch konstant.

4. Der Einfluss der Grundlösungskomponenten auf die Acetaldehydwellen.

In CaCl_2 -Grundlösungen liegt die Acetaldehydwellen positiver als in LiCl -Lösungen. Während die Welle in 0,1-n. CaCl_2 -Lösung gegenüber derjenigen gleicher Acetaldehydkonzentration in 0,1-n. LiCl etwas erhöht ist, ist sie im Gegensatz zum Formaldehyd in gesättigter CaCl_2 -Lösung erniedrigt. Die Wellenerniedrigung ist wohl auf die starke Viskositäts-erhöhung der Lösung zurückzuführen. Tabelle 3 zeigt diese Veränderungen.

Tabelle 3.

Die Acetaldehydwellen in LiCl - und CaCl_2 -Grundlösungen.

20° C, $(\text{CH}_3\text{CHO})_a = 0,00091\text{-m.}$, $E = 1/20$.

Grundlösung	J_{gr} mm	$\pi_{\frac{1}{2}}$ Volt
LiCl 0,1-n. . .	34	-1,570
CaCl_2 0,1-n. . .	40	-1,516
CaCl_2 gesättigt .	27	-1,343

In 80-proz. Dioxan-Wasser-Gemisch ist die Welle gegenüber derjenigen in rein wässriger LiCl -Lösung bei gleicher Aldehydkonzentration um 36% erhöht. Die Wellenhöhe im höchsten Punkt gemessen — in 0,1-m. $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ -Lösung nimmt der Grenzstrom wie erwähnt wieder ab — ist proportional der Acetaldehydkonzentration. Das Halbwellenpotential verschiebt sich dabei nach negativeren Potentialen, da die Lösung keine Pufferwirkung gegenüber den gebildeten OH -Ionen hat.

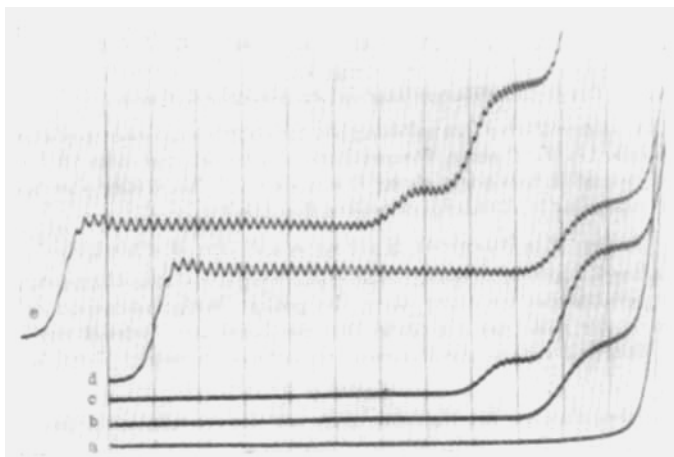


Fig. 10.

Der Einfluss der TI^+ - und der CH_2O -Vorwelle auf die Acetaldehydwellen in 0,1-m. LiCl -Grundlösung.

20° C, $V_w = 3$ V, Kurven ab 0,3 V, $\pi_A = +250$ mV, $E = 1/20$.

a: Leere Grundlösung.

b: $(\text{CH}_3\text{CHO})_a = 0,00041\text{-m.}$

c: „ = 0,00041-m., $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0115\text{-m.}$

d: „ = 0,00041-m., $(\text{TiCl}) = 0,00066\text{-m.}$

e: „ = 0,00041-m., $(\text{TiCl}) = 0,00066\text{-m.}$, $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0115\text{-m.}$

5. Der Einfluss von Vorwellen auf die Acetaldehydwelle.

Im Gegensatz zum Formaldehyd¹⁾ ist in ungepufferten Lösungen die Wellenvergrößerung durch gelösten Sauerstoff infolge geringerer p_H -Abhängigkeit der Wellenhöhe beim Acetaldehyd gering.

Einfluss der Tl^+ - und der CH_2O -Vorwelle.

In gut gepufferten Grundlösungen hat eine grosse Tl^+ - oder CH_2O -Vorwelle eine erniedrigende Wirkung auf die Acetaldehydwelle, deren Halbwellenpotential dabei nach positiveren Potentialen verschoben wird. In ungepufferten, neutralen Grundlösungen vergrößert jedoch die Formaldehyd-Vorwelle infolge der bei der Formaldehydreduktion auftretenden OH -Ionen wie bei der Sauerstoffvorwelle die Acetaldehydwelle etwas und verschiebt sie nach negativeren Potentialen. Die Tl^+ -Vorwelle, die mit keiner OH -Ionenproduktion verknüpft ist, verschiebt die Aldehydwelle daher auch in ungepufferten Lösung nach positiveren Potentialen. Fig. 10 zeigt diese Einflüsse in 0,1-m. LiCl.

Tabelle 4 enthält die in 3 verschiedenen, gepufferten und ungepufferten Grundlösungen gefundenen Resultate.

Tabelle 4.

Der Einfluss von Vorwellen auf die Acetaldehydwelle.
20° C, $E = 1/20$.

Grundlösung	(TlCl) m.	$J_{d,Tl}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}Tl}$ Volt	$(CH_2O)_a$ m.	$J_{gr,FA}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}FA}$ Volt	$(CH_3CHO)_a$ m.	$J_{gr,AA}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}AA}$ Volt
Puffer p_H 9,1	—	—	—	—	—	—	0,00042	12,0	-1,530
Puffer p_H 9,1	—	—	—	0,018	8,5	-1,230	0,00042	11,8	-1,505
Puffer p_H 9,1	0,00085	28,9	-0,207	—	—	—	0,00042	11,5	-1,510
LiOH 0,1-m.	—	—	—	—	—	—	0,00041	21,5	-1,655
LiOH 0,1-m.	—	—	—	0,014	19,4	-1,458	0,00041	20,6	-1,645
LiOH 0,1-m.	0,00066	24,1	-0,210	—	—	—	0,00041	19,9	-1,650
LiOH 0,1-m.	0,00066	24,1	-0,210	0,014	18,0	-1,455	0,00041	18,0	-1,650
LiCl 0,1-m. ²⁾	—	—	—	—	—	—	0,00041	16,0	-1,550
LiCl 0,1-m.	—	—	—	0,012	6,7	-1,290	0,00041	26,3	-1,565
LiCl 0,1-m.	0,00066	23,4	-0,210	—	—	—	0,00041	14,6	-1,550
LiCl 0,1-m.	0,00066	23,4	-0,210	0,012	6,5	-1,290	0,00041	25,6	-1,560

FA = Formaldehyd, AA = Acetaldehyd.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass die Acetaldehydwelle irreversibile Teile enthält. Im Gegensatz zu den Annahmen von Smoler³⁾ haben die Wasserstoffionen einen beträchtlichen Einfluss auf die Wellenlage auch in ungepufferten Lösung. Über den Reduktionsmechanismus kann noch nichts abschliessendes gesagt werden. Neben der Diffusion scheint, ähnlich wie beim Formaldehyd¹⁾, ein chemisch-kinetischer Vorgang an der Tropfkathode bei der Strombegrenzung eine er-

¹⁾ I—V. Helv. **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).

²⁾ Für die Messungen in 0,1-m. LiCl wurde eine andere Kapillare verwendet als für die andern Messreihen.

³⁾ J. Smoler, Coll. trav. chim. Tchecosl. **2**, 699 (1930).

hebliche Rolle zu spielen. Die Höhe des Grenzstromes bei erhöhter Temperatur und in 80-proz. Dioxan-Wassergemisch macht es unwahrscheinlich, dass nur Dimethylglykol als Reduktionsendprodukt gebildet wird. Es ist wahrscheinlicher, dass je nach den Bedingungen in wechselndem Verhältnis Dimethylglykol und Äthanol nebeneinander entstehen. Darüber sollen eingehendere Untersuchungen ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde das klassisch-polarographische Verhalten des Acetaldehyds experimentell untersucht bezüglich des Einflusses des p_H -Wertes in gepufferter und ungepufferter Lösung, der Temperatur sowie der Grundlösungszusammensetzung auf Wellenhöhe, -lage und -form. Die Acetaldehydwelle kann nicht als reversible Welle angesehen werden. An der Strombegrenzung scheinen besonders in saurer Lösung chemisch-kinetische Vorgänge beteiligt zu sein. Es ist wahrscheinlich, dass auch Äthanol als Reduktionsendprodukt gebildet wird.

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

246. Über die Zusammensetzung und das Ultrarotspektrum der in Schwefelsäure elektrolytisch erzeugten Oxydschicht auf Aluminium im Vergleich mit dem Ultrarotspektrum von Sulfaten

von Rudolf Fichter.

(16. X. 47.)

Auf Grund von Glühverlustmessungen usw. kommt *Fritz Liechti* in seiner Dissertation¹⁾ zur Feststellung, dass im Gleichgewichtszustand in einer in Schwefelsäure anodisch hergestellten „Oxydschicht“ 10—16% SO_4 vorhanden sei. Es war nun interessant festzustellen, ob dieser Befund im Einklang steht mit dem vom Verfasser durchgemessenen Ultrarotspektrum solcher Schichten²⁾.

Die Absorption der Sulfate hat im Ultrarot hauptsächlich 2 Maxima bei 9 und 16 μ , bzw. bei 1650 und 1150 cm^{-1} (Wellenzahlen = reziproke Werte der Wellenlängen). Die höhere dieser Wellenlängen liegt ausserhalb des Bereichs, in welchem das Ultrarotspektrum der Oxydschicht bekannt ist (Messungen des Verfassers bis etwa 12 μ). Die vom Verfasser gefundenen Absorptionsbanden sind — etwas summarisch —

¹⁾ Diss. ETH. Zürich 1947.

²⁾ *R. Fichter*, Ultrarotabsorption von Aluminiumoxydschichten, *Helv. phys. acta* **20**, 2 (1947), im folgenden als A zitiert.