

Ueber das polarographische Verhalten der niederen, gesättigten, aliphatischen Aldehyde, besonders des Formaldehyds

Doctoral Thesis

Author(s):

Bieber, Roman

Publication date:

1948

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089289>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Ueber das polarographische Verhalten der niederen, gesättigten, aliphatischen Aldehyde, besonders des Formaldehyds

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
ROMAN BIEBER
aus Schönenwerd (Sol.)

Referent: Prof. Dr. G. Trümpler
Korreferent: Prof. Dr. W. D. Treadwell

Zusammenfassung.

1. An Hand von theoretischen Betrachtungen wurde versucht, das polarographische Verhalten der niederen, aliphatischen und gesättigten Aldehyde, besonders des Formaldehyds zu erklären. Auf Grund der Zusammensetzung wässriger Formaldehydlösungen und dem bekannten experimentellen Verhalten musste angenommen werden, dass monomerer, nicht hydratisierter Formaldehyd, CH_2O , als erste Stufe des Reduktionsmechanismus nötig ist. Die Ilkovic-Gleichung gilt dabei nur für extreme Bedingungen, da unter gewöhnlichen Bedingungen der Reduktionsstrom nicht durch Diffusion der reduzierbaren Teilchen sondern höchst wahrscheinlich durch deren Bildungsgeschwindigkeit in der Phasengrenzschicht an der Tropfelektrode begrenzt wird. Diese strombegrenzende Reaktion ist die Dehydratisierung von hydratisierten Formaldehydmolekülen, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, die in verdünnt wässrigen Lösungen neben ihren ionisierten Formen praktisch als die einzige Form des Formaldehyds vorkommen, zu den monomeren, unhydratisierten Molekülen, CH_2O . Die Geschwindigkeit der CH_2O -Bildung ist sowohl durch die Temperatur als auch durch Katalysatoren stark beeinflussbar. Unter diesen Annahmen wurden mathematische Beziehungen abgeleitet, die tatsächlich die experimentell gefundenen Eigenschaften der Formaldehydstufe unter verschiedenen Bedingungen annähernd richtig beschreiben können. Dies gilt insbesondere für den polarographischen Grenzstrom.

Aehnliche Ueberlegungen wurden auch für den Acetaldehyd und die übrigen untersuchten Aldehyde, Propionaldehyd und Glykolaldehyd gemacht. Es ist indes anzunehmen, dass bei diesen Aldehyden ausser der Dehydratisierungsgeschwindigkeit ihrer hydratisierten Formen besonders in saurer Lösung noch andere Reaktionsgeschwindigkeiten strombegrenzend sind.

2. Es wurde das klassisch-polarographische Verhalten von Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Glykolaldehyd studiert. Speziell für den Formaldehyd wurden die experimentellen Resultate in Beziehung zu den theoretischen Ueberlegungen gestellt. Es wurden unter anderem untersucht:

- a) pH- und Konzentrationseffekt in gepufferter und ungepufferter Grundlösung.
- b) Temperatur-Effekt.
- c) Kapillar-Effekt.
- d) Rühreffekt an ruhender Kathode.
- e) Adsorptionseffekt in sauren Grundlösungen.
- f) Einfluss der Grundlösungszusammensetzung auf die polarographische Welle.
- g) Einfluss von Vorwellen.

Die untersuchten Aldehyde zeigen beträchtliche quantitative, weniger aber qualitative Verschiedenheiten in ihrem polarographischen Verhalten.

3. Es wurde das oszillographisch-polarographische Verhalten besonders von Formaldehyd nach der Wechselfspannungsmethode von H e y r o v s k y und F o r e j t unter verschiedenen Bedingungen geprüft und in Uebereinstimmung mit dem Verhalten gefunden, das auf Grund der Strombegrenzung durch einen chemischen Nachlieferungsvorgang zu erwarten ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Reduktion von Formaldehyd ein sehr kurzlebiges, reversibel oxydierbares Reduktionszwischenprodukt entsteht, das irreversibel in das Reduktionsendprodukt übergeht. Ueber die Natur eines solchen Zwischenproduktes ist noch keine Aussage möglich.

Für die oszillographisch-polarographischen Messungen bei verschiedener Frequenz und verschiedener Wechselfspannungsart wurde ein K i p p s c h w i n g u n g s g e n e r a t o r zur Herstellung von Rechteck- und Dreieckspannung verschiedenster Form und Amplitude für Frequenzen von 1—1000 Hz beschrieben und gebaut.

4. Es wurde die Diffusionskonstante von Methylenglykol bei 20 Grad Celsius bestimmt.

5. Die Lage des Hydratationsgleichgewichtes und dessen Abhängigkeit von der Temperatur wurden für wässrige Formaldehydlösungen ultraviolett-spektrographisch näher bestimmt.

6. Die pH-Abhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit von Methylenglykol konnte mit Ausblas-Versuchen über der wässrigen Formaldehydlösung direkt gezeigt werden.