

163. Über das polarographische Verhalten der aliphatischen Aldehyde IV.

Die Formaldehydreduktion in saurer Lösung

von R. Bieber und G. Trümppler.

(24. VI. 47.)

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde das Auftreten eines Maximums auf der polarographischen Formaldehydwellen in saurer Grundlösung erwähnt. In alkalischen Grundlösungen ist ein solches Maximum nicht zu sehen. Von p_H 6 an erscheint das Maximum und wird um so grösser und liegt bei um so positiveren Potentialen, je kleiner der p_H -Wert der Grundlösung bei konstanter Temperatur und konstanter Formaldehydkonzentration ist. Fig. 1 zeigt die Formaldehyd-Stufen in gepufferter Grundlösung vom p_H 4,5 bei steigender Formaldehydkonzentration.

Die Aufnahmen wurden in üblicher Weise mit einem *Leybold*-Polarographen gemacht, wobei ein in einem Thermostaten sich befindendes Polarographiergefäß nach Fig. 2 mit separater, ges. KCl— Hg_2Cl_2 -Elektrode als Anode verwendet wurde. Zur Entfernung des Luftsauerstoffes aus den Lösungen wurde gereinigter Stickstoff verwendet. Als Pufferlösungen dienten je nach dem p_H -Bereich ca. 0,1-m. Citrat-, Phosphat- und Acetatpuffer. Dabei spielt die Pufferzusammensetzung neben dem p_H -Wert praktisch keine Rolle.

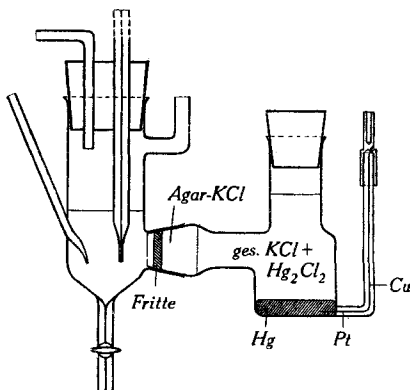


Fig. 1.

$t = 20^0 \text{ C}$, $V_w = 2 \text{ V}$, Kurven ab 1 V^2)

$E = 1/20$

$p_H = 4,5$

a: leere Grundlösung d: $(CH_2O)_a = 0,0682\text{-m}$.

b: $(CH_2O)_a = 0,0183\text{-m}$. e: $(CH_2O)_a = 0,125\text{-m}$.

c: $(CH_2O)_a = 0,0357\text{-m}$. f: $(CH_2O)_a = 0,214\text{-m}$.

Fig. 2.

¹⁾ I. Helv. **30**, 706 (1947).

²⁾ V_w = Walzenspannung, E = Galvanometer-Empfindlichkeit. $(CH_2O)_a$ = analyt. Gesamt-Formaldehyd-Konzentration.

Tabelle 1 enthält einige für den sauren p_H -Bereich gefundene Werte der Maxima und Minima.

Tabelle 1.

 $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0218\text{-m.}$
 $t = 20^0 \text{ C, } E = 1/20$

p_H	$J_{\text{max.}}^1)$	$J_{\text{min.}}$
6,0	3,8 mm	3,8 mm
5,5	4,0 mm	3,5 mm
5,0	5,0 mm	3,2 mm
4,5	8,5 mm	4,5 mm
4,0	14,5 mm	4,5 mm
3,5	22,0 mm	11,5 mm
3,0	25,0 mm	15,0 mm

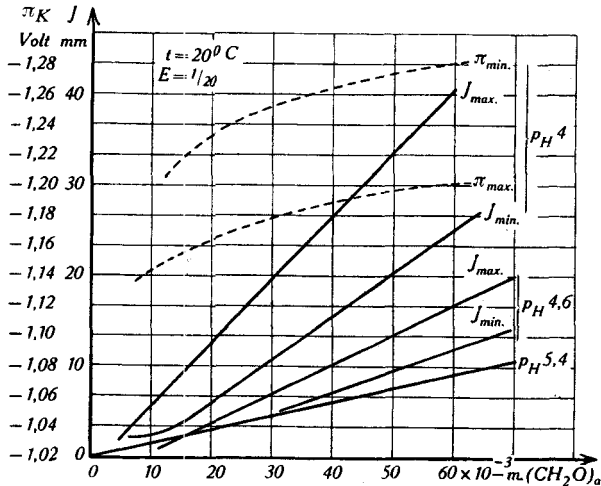


Fig. 3.

In Fig. 3 sind für 3 p_H -Werte die maximalen und minimalen Ströme und teilweise auch die zugehörigen Potentialwerte (bezüglich der Normalwasserstoffelektrode) als Funktion der Formaldehydkonzentration aufgetragen.

In ungepuffert, saurer Grundlösung tritt kein Maximum auf. Fig. 4 zeigt die Wirkung von HCl-Zusätzen auf die Formaldehyd-Welle in 0,1-m. LiCl als Grundlösung. Ohne CH_2O erzeugt der Zusatz von HCl die bekannte Wasserstoffwelle. Die Wasserstoff- und die Formaldehydwelle liegen fast beim gleichen Potential, so dass beide Wellen zusammenfließen. Die auch in Puffern beobachtbaren Anzeichen einer kleinen CH_2O -Vorwelle sind wieder vorhanden. Wie aus Fig. 4

¹⁾ Stromangabe in mm Galvanometer-Ausschlag, 1 mm = ca. $2,8 \times 10^{-9}$ A bei $E = 1/1$.

ersichtlich ist, wird die in neutraler LiCl-Lösung erhebliche Formaldehydwelle ($E = 1/100!$) durch den Zusatz von HCl verkleinert, wobei aber die Summe von CH_2O und neu entstehender H-Welle keineswegs konstant bleibt, sondern abnimmt. Erst bei höheren H-Ionen-Konzentrationen steigt die Welle wieder an, ohne jedoch ein Maximum zu bilden. Dieses Verhalten ist mit dem Verbrauch an H-Ionen bei der CH_2O -Reduktion zu erklären, die dadurch ebenfalls einem Diffusionsgefälle unterliegen, da sie nicht wie in einem Puffer an der Elektrode dauernd nachgeliefert werden. Die Verkleinerung der CH_2O -Welle durch die kleinen HCl-Zusätze erklärt sich aus der Neutralisation der bei der Reduktion alkalisch werdenden Elektrodenumgebung. Die OH-Ionen begünstigen bekanntlich die Reduktion von Formaldehyd¹⁾. Massgebend für die Reduktion ist nur die unmittelbare Elektrodenumgebung. Alkalizusatz zur sauren Lösung lässt die H-Welle sofort verschwinden und die CH_2O -Welle wieder erscheinen.

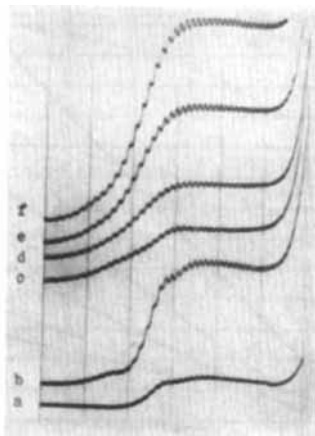


Fig. 4.

$t = 20^\circ \text{C}$, $V_w = 3 \text{ V}$, Kurven ab 1,2 V

$\pi_A = +250 \text{ mV}$,

Grundlösung: 0,1-m. LiCl + $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,033\text{-m.}$

a: ohne HCl-Zusatz, $E = 1/100$

d: $(\text{HCl}) = 0,000367\text{-m.}$, $E = 1/20$

b: $(\text{HCl}) = 0,000141\text{-m.}$, $E = 1/20$

e: $(\text{HCl}) = 0,000541\text{-m.}$, $E = 1/20$

c: $(\text{HCl}) = 0,000278\text{-m.}$, $E = 1/20$

f: $(\text{HCl}) = 0,000708\text{-m.}$, $E = 1/20$

Der Einfluss der Temperatur auf die saure Formaldehyd-Reduktion.

Wie im alkalischen Gebiet¹⁾ so hat auch im sauren Gebiet die Formaldehyd-Welle einen grossen Temperatur-Koeffizienten. Mit steigender Temperatur wird das Maximum immer weniger ausgeprägt

¹⁾ I. Helv. **30**, 706 (1947).

und kommt immer höher zu liegen. Dies kommt zum Teil daher, dass es mit steigender Temperatur immer mehr mit dem durch die H-Ionen-Abscheidung bedingten Endstromanstieg zusammenfällt. Bei p_H 4,6 verschmilzt das Maximum bei 60° C mit dem Endstromanstieg. Fig. 5 zeigt für p_H 3 und p_H 4 die Temperaturabhängigkeit von Maximum und Minimum.

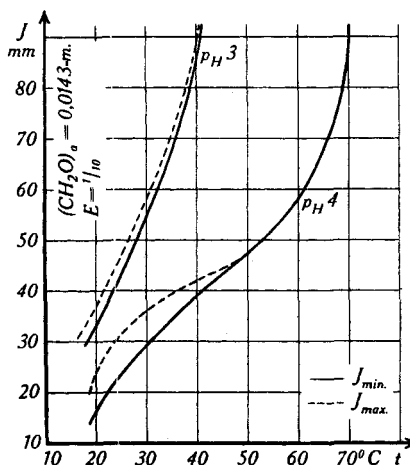


Fig. 5.

Die Temperaturkoeffizienten der Höhe des Maximums betragen bei p_H 4 zwischen 20 und 30° C 4,8%/Grad und zwischen 50 und 60° C nur noch 2%/Grad. Von da an steigt der Koeffizient aber wieder an. In p_H 3 beträgt er zwischen 20 und 30° C 5,8%/Grad und zwischen 30 und 40° C 5,4%/Grad.

Wenn für p_H 3 die $\log J_{\max}$ -Werte gegen die zugehörigen Werte von $1/T$ graphisch aufgetragen werden, so erhält man ähnlich wie auf der alkalischen Seite für die Grenzströme annähernd eine Gerade, aus deren Neigung man bei Verwendung der *Arrhenius*'schen Beziehung für die Aktivierungsenergie einen Wert von ca. 9 Kcal findet. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als in alkalischer Lösung, wo er bei ca. 14 Kcal liegt¹⁾. Wie später noch gezeigt wird, kann im sauren Gebiet Adsorption an der Kathode eine wichtige Rolle spielen. Die Maxima erhöhen sich mit der Temperatur weniger, da erhöhte Temperatur der Adsorption entgegenwirkt.

Beeinflussung des Maximums durch Zusätze.

Die in der Polarographie besonders der Metalle und des Sauerstoffs, aber auch organischer Verbindungen oft auftretenden Maxima

¹⁾ I. Helv. **30**, 707 (1947).

auf den Stromspannungskurven werden nach *Heyrovsky* durch Adsorption an der Kathoden-Oberflächenschicht erklärt. Sie werden durch kapillaraktive Stoffe in der Regel beeinflusst. Dies ist auch beim Formaldehyd in saurer Lösung der Fall.

1. Erniedrigung des Maximums durch Stärke-Zusatz.

Während ein Zusatz von 0,5% Stärke auf der alkalischen Seite auf die Wellenhöhe und -lage gar keinen Einfluss hat, erniedrigt er auf der sauren Seite hingegen das Maximum. Fig. 6 zeigt diesen Effekt. Das in der verwendeten Grundlösung¹⁾ aus bisher nicht bekannten Gründen auftretende und wieder ganz abfallende Maximum wird durch den Stärke-Zusatz nicht beeinflusst, während es aber durch Formaldehyd-Zusatz zum Verschwinden gebracht wird. Bei Anwesenheit von Stärke erscheint der Endstromanstieg etwas früher. Es herrscht keine Strom-Konzentrations-Proportionalität. Bei sehr niederm p_H , wo das CH_2O -Maximum mit dem Endstromanstieg verschmilzt, wird durch Stärkezusatz die ganze Welle erniedrigt.

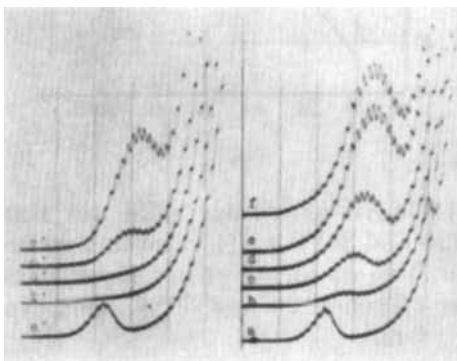


Fig. 7.

$\pi_A = +250$ mV, $E = 1/20$, $p_H = 4,0$
 a': +0,5% Stärke, ohne CH_2O
 b': +0,5% Stärke $(CH_2O)_a = 0,0062$ -m.
 c': +0,5% Stärke $(CH_2O)_a = 0,0122$ -m.
 d': +0,5% Stärke $(CH_2O)_a = 0,0363$ -m.
 e': +0,5% Stärke $(CH_2O)_a = 0,0523$ -m.
 nach 15 Minuten Stehen.

Fig. 6.

$t = 20^0$ C, $V_w = 2$ V, Kurven ab 1,1 V
 a: ohne Stärke, ohne CH_2O
 b: ohne Stärke $(CH_2O)_a = 0,0062$ -m.
 c: ohne Stärke $(CH_2O)_a = 0,0122$ -m.
 d: ohne Stärke $(CH_2O)_a = 0,0363$ -m.
 e: ohne Stärke $(CH_2O)_a = 0,0523$ -m.
 f: ohne Stärke $(CH_2O)_a = 0,0523$ -m.

2. Erniedrigung des Maximums durch mehrvalente Kationen.

Wenn schon der Stärke-Einfluss auf Adsorption hindeutet, so wird diese durch den Einfluss mehrvalenter Kationen noch deutlicher. Mehrvalente Kationen werden stark in das inhomogene elektrische Feld an der Tropfkathode hineingezogen. Sie können ein anderes

¹⁾ 0,1-m. Citratpuffer.

Maximum auf der Stromspannungskurve um so mehr beeinflussen, je höher ihre Wertigkeit ist. Das 3-wertige La-Kation ist besonders aktiv. Fig. 8 zeigt den Einfluss auf die Formaldehydwelle in saurer Pufferlösung, die bei sonst gleichen Bedingungen aufgenommen wurde wie in Fig. 6. Auch La^{+++} kann nur das CH_2O -Maximum erniedrigen. Es ist auffällig, dass das schon in der Grundlösung vorhandene und nur mit CH_2O beeinflussbare Maximum gerade dort liegt, wo bei höheren CH_2O -Konzentrationen ohne La^{+++} -Zusatz die Vorwelle beginnt.

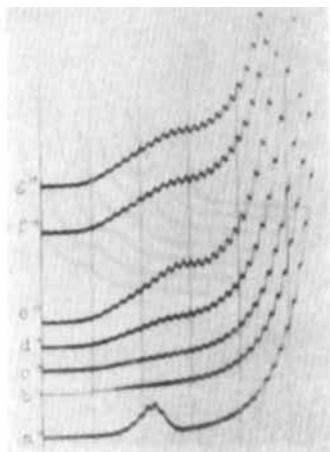


Fig. 8.

$t = 20^\circ \text{C}$, $V_w = 2 \text{ V}$, Kurven ab 1,1 V

$\pi_A = +250 \text{ mV}$, $E = 1/20$, $p_H = 4,0$

a'': leere Grundlösung + 0,00196-m. LaCl_3 e'': $+(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0545 \text{ -m.}$
 b'': $+(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00728 \text{ -m.}$ f'': $+(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0535 \text{ -m.}$
 c'': $+(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0144 \text{ -m.}$ + 0,00357-m. LaCl_3
 d'': $+(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0283 \text{ -m.}$ g'': wie bei f'', nach 15 Minuten

Der La^{+++} -Zusatz verschiebt die Formaldehyd-Welle nach positiven Potentialen, wie durch Vergleich der Fig. 8 mit Fig. 7 ersichtlich ist. Die Wellen werden stark verkleinert. Sie sind gedehnt. Es scheint, dass die schon öfters erwähnte Vorwelle allein bestehen bleibt. Bei konstanter La^{+++} -Konzentration ist in einem beträchtlichen Bereich Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration an CH_2O vorhanden¹⁾. Voraussetzung ist aber genügender La^{+++} -Zusatz²⁾ und genügende Pufferung.

Der Zusatz von Ca^{++} hat bei gleicher Konzentration wie La^{+++} eine etwa nur halb so grosse, erniedrigende Wirkung auf das Formaldehyd-Maximum. Die Wellen werden auch gegen positivere Potentiale hin verschoben.

¹⁾ z. B. bei $(\text{La Cl}_3) = 0,018 \text{ -m.}$, 40°C , $p_H 4$, $(\text{CH}_2\text{O})_a$ bis $0,2 \text{ -m.}$

²⁾ Der La^{+++} -Zusatz richtet sich nach dem p_H und der Grösse von $(\text{CH}_2\text{O})_a$.

Bei konstantgehaltener Formaldehyd-Konzentration und Temperatur erniedrigt La^{+++} das Maximum immer mehr, wobei aber ein Endwert in der Wellenhöhe angestrebt wird. Das Halbwellenpotential, von dem zu sprechen es nun wieder sinnvoll ist, wird dabei immer positiver und strebt ebenfalls einem konstanten Endwert zu. Fig. 9 zeigt die Wellenerniedrigung mit zunehmender La^{+++} -Konzentration. Fig. 10 enthält für p_H 4,6 den Verlauf der Grenzströme und des Halbwellenpotentials in Abhängigkeit der La^{+++} -Konzentration. Die Kurven haben das Aussehen von Adsorptionsisothermen.

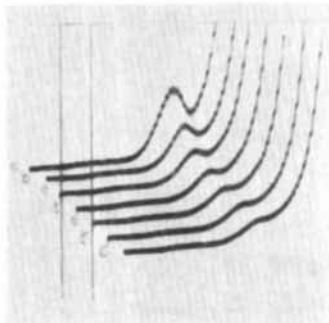


Fig. 9.

$t = 20^\circ \text{C}$, $V_w = 2,5 \text{ V}$, Kurven ab $0,875 \text{ V}$, $\pi_A = +250 \text{ mV}$

$E = 1/10$, Spannungsmarkenabstand = 125 mV .

$p_H = 4$, $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0143\text{-m}$.

a: ohne LaCl_3 .

e: $(\text{LaCl}_3) = 0,497 \times 10^{-3}\text{-m.}$

b: $(\text{LaCl}_3) = 0,132 \times 10^{-3}\text{-m.}$

f: $(\text{LaCl}_3) = 0,610 \times 10^{-3}\text{-m.}$

c: $(\text{LaCl}_3) = 0,258 \times 10^{-3}\text{-m.}$

g: $(\text{LaCl}_3) = 0,719 \times 10^{-3}\text{-m.}$

d: $(\text{LaCl}_3) = 0,380 \times 10^{-3}\text{-m.}$

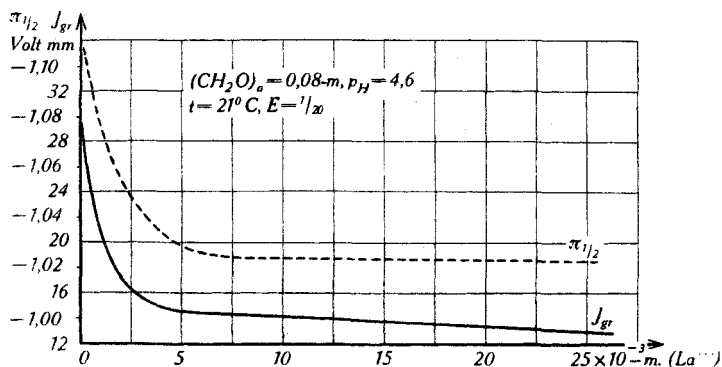


Fig. 10.

Der Einfluss von La^{+++} ist auch deutlich beim Vergleich der Wirkung bei verschiedenen Temperaturen. Die Versuchsergebnisse sind

in Fig. 11 aufgetragen. Je höher die Temperatur ist, desto weniger La⁺⁺⁺-Zusatz ist nötig, um das Maximum verschwinden zu lassen.

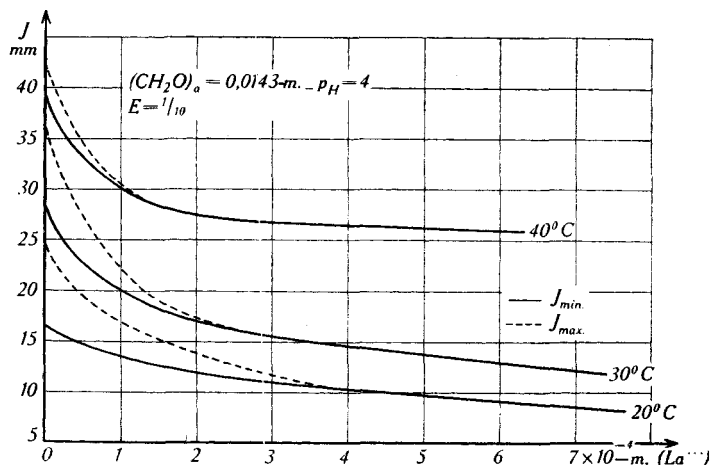


Fig. 11.

Der durch genügenden La⁺⁺⁺-Zusatz erreichbare konstante Strom kann als der Grenzstrom der Formaldehydwellen in saurer Grundlösung betrachtet werden. Er steigt mit sinkendem p_H . So beträgt z. B. die Wellenhöhe bei p_H 4 nur 43% derjenigen gleicher Aldehydkonzentration bei p_H 3 bei 20° C. Die Temperatur-Koeffizienten sind ähnlich den in alkalischen Lösungen gefundenen¹⁾, nämlich bei p_H 3 6%/Grad zwischen 30 und 40° C und bei p_H 4 11%/Grad. Demnach ist auch die Aktivierungsenergie des chemischen Nachlieferungsvorgangs, der den Grenzstrom bedingt, in ähnlicher Grösse wie in alkalischen Lösungen.

Der Grund, warum das Formaldehyd-Maximum um so ausgeprägter wird, je saurer die Lösung ist, kann vielleicht darin liegen, dass die reduzierbare Molekel das CH_2^+-OH -Kation ist, das sich in saurer Lösung leicht bildet und leicht adsorbiert wird. In alkalischer Lösung könnte ein anderer Reduktionsmechanismus vorherrschen, nämlich die direkte Elektronenanlagerung an die polarisierte CH_2O -Molekel unter nachträglichem Protonen-Entzug aus der umgebenden Lösung²⁾³⁾.

Zusammenfassung.

Es wurde das Auftreten eines Maximums auf der polarographischen Stromspannungskurve des Formaldehyds in saurer Grundlösung in Abhängigkeit von Konzentration, p_H und Temperatur untersucht. Durch die maximumdämpfende Wirkung von Stärke und vor

¹⁾ I. Helv. 30, 706 (1947).

²⁾ W. C. Davies, Soc., 1939, 546.

³⁾ J. W. Baker, Soc., 1940, 692.

allem von La⁺⁺⁺-Ionen wird wahrscheinlich gemacht, dass das Formaldehyd-Maximum adsorptiven Charakter hat. Die mit sinkendem p_H an und für sich steigenden Wellenhöhen sind durch die H-Ionen-Katalyse der die Reduktion beherrschenden, chemischen Nachlieferungsvorgänge in der Lösung an der Kathode, wie Dehydration von Methylenglykol zum unhydratisierten CH_2O oder Bildung von CH_2^+-OH , zu erklären.

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

164. Zur Kenntnis der Triterpene.

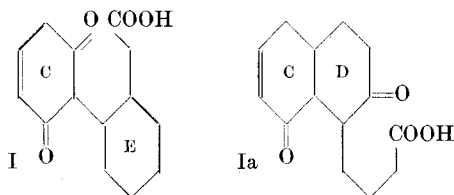
(116. Mitteilung¹⁾).

Abbau des α -Amyrins in den Ringen D und E bis zur β -Methyl-tricarballysäure

von O. Jeger, R. Rüegg und L. Ruzicka.

(27. VI. 47.)

In einer früheren Abhandlung berichteten wir über solche Umsetzungen in der Molekel des α -Amyrins, bei welchen Ring D oder E des pentacyclischen Gerüsts geöffnet wurde²⁾. Für das dabei gewonnene tetracyclische Abbauprodukt, die einbasische Oxy-diketosäure $C_{30}H_{46}O_5$, wurden die Teilformeln I (Ring D geöffnet) oder Ia (Ring E geöffnet) vorgeschlagen. Die Variante Ia schien uns damals wahrscheinlicher, weil die Säure $C_{30}H_{46}O_5$ die für α - und β -Dicarbonylverbindungen charakteristische Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid nicht zeigt.



Wir haben inzwischen eine grössere Menge der tetracyclischen Säure hergestellt, die uns ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein schien für das Eindringen in den Teil des α -Amyringerüsts (Ringe D und E), der bisher systematischen Abbaureaktionen nicht zugänglich war.

Vor der Beschreibung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bringen wir den für die Ableitung der Konstitutionsformel des α -

¹⁾ 115. Mitt. Helv. **30**, 1048 (1947).

²⁾ L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Volli und O. Jeger, Helv. **30**, 140 (1947).