

2. Über die polarographische Reduktion der aliphatischen Aldehyde. VII¹⁾.

Das polarographische Verhalten von Propionaldehyd und Glykolaldehyd

von R. Bieber und G. Trümpler.

(29. X. 47.)

In der Literatur sind einige Angaben über das polarographische Verhalten von Propionaldehyd zu finden. Nach *Adkins* und *Cox*²⁾ liegt das Halbwellenpotential in 0,1-m $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ -Grundlösung 50 mV negativer als dasjenige von Acetaldehyd, nämlich bei $-1,92$ V (bzgl. der ges. $\text{KCl-Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektrode). Dieser Unterschied ist zu klein, um beide Aldehyde nebeneinander polarographisch bestimmen zu können. Die Wellen fliessen ineinander. Nach *Winkel* und *Proske*³⁾ sind die Wellenhöhen normal ausgebildet. Als Reduktionsprodukt nehmen die beiden letztgenannten n-Propylalkohol an.

Den kleinen Unterschieden im Halbwellenpotential entsprechen auch geringe Unterschiede in den ultravioletten Absorptionsmaxima des Propionaldehyds und des Acetaldehyds. In Heptan-Lösung absorbiert Propionaldehyd nach *Herold* und *Wolf*⁴⁾ bei 34460 cm^{-1} , Acetaldehyd bei 34500 cm^{-1} . In 0,1618-m. wässriger Lösung liegt nach diesen Autoren der Propionaldehyd zu 59% in Hydratform vor. Das Hydratisierungsgleichgewicht stellt sich sehr schnell ein.

Auf Grund der grossen Ähnlichkeit der Eigenschaften des Propionaldehyds mit denjenigen des Acetaldehyds ist zu erwarten, dass auch alle übrigen polarographischen Eigenschaften, die beim Acetaldehyd geprüft wurden, weitgehend übereinstimmen (vgl. die VI. Mitt.¹⁾).

Über das polarographische Verhalten von Glykolaldehyd konnten in der bisherigen Literatur keine Angaben gefunden werden. Auf Grund allgemeiner Erfahrungen³⁾ ist anzunehmen, dass infolge der α -ständigen OH-Gruppe im Glykolaldehyd die Reduktion dieses Aldehyds leichter erfolgt als diejenige des Acetaldehyds. Nach ultraviolett-spektrographischen Messungen von *Mc Clelland*⁵⁾ hat Glykolaldehyd ebenso wie Formaldehyd grosse Neigung zur Polymerisation und Hydratisierung in wässriger Lösung. Es ist somit anzunehmen, dass auch der Grenzstrom der Reduktion stark pH- und temperaturabhängig ist. Dies ist auch tatsächlich der Fall.

¹⁾ I–VI. *Helv.* **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534, 2000 (1947).

²⁾ *H. Adkins* und *F. W. Cox*, *Am. Soc.* **60**, 1151 (1938).

³⁾ *A. Winkel* und *G. Proske*, *B.* **69**, 693, 1917 (1936); **71**, 1785 (1938).

⁴⁾ *Herold* und *Wolf*, *Z. Ph. Ch. (B)* **5**, 124 (1929); **12**, 192 (1931); **18**, 266 (1932).

⁵⁾ *Soc.* **99**, 1829 (1911).

Experimenteller Teil.

Die Messungen wurden in der üblichen, in der I. und IV. Mitteilung näher beschriebenen Weise ausgeführt¹⁾.

1. Propionaldehyd.

Wie schon erwähnt, verhält sich der Propionaldehyd fast gleich wie der Acetaldehyd. Dies drückt sich besonders im Verhalten gegen Säurezusatz in neutraler, ungepufferter Grundlösung aus. Wie beim Acetaldehyd ist die Propionaldehydwelle in 0,1-m. LiOH besonders hoch und symmetrisch. In 0,1-m. LiCl-Grundlösung ist sie etwas kleiner und weniger symmetrisch. Durch allmählichen Säurezusatz zur LiCl-Lösung wird die Propionaldehydwelle immer kleiner und negativer, während die positivere Wasserstoffwelle immer mehr anwächst. Tabelle 1 enthält einige Resultate in ungepufferter Grundlösung.

Tabelle 1.

Die Propionaldehydwelle in ungepufferter Lösung. Der Säureeinfluss. 20° C, $E = 1/20$.

Grundlösung	$(C_2H_5CHO)_a$ m.	(HCl) m.	J_{grH} mm	$J_{grProp.}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}Prop.}$ Volt
LiOH 0,1-m.	0,00133	—	—	39	-1,678
LiCl 0,1-m.	0,00133	—	—	34	-1,570
LiCl 0,1-m.	0,00131	0,00019	9	18	-1,590
LiCl 0,1-m.	0,00129	0,00028	17	0	
LiCl 0,1-m.	0,00126	0,00037	24	0	

Das Halbwellenpotential in 0,1-m. LiOH ist um 23 mV negativer als dasjenige von Acetaldehyd in der gleichen Grundlösung.

2. Glykolaldehyd.

a) p_H - und Konzentrationseffekt.

Mit steigendem p_H wird in Pufferlösungen die Welle bei konstant gehaltener Aldehydkonzentration immer höher, das Halbwellenpotential immer negativer. Der Grenzstrom

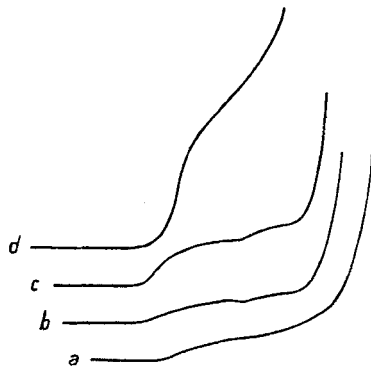


Fig. 1.

Die Glykolaldehydwelle in gepufferter Grundlösung bei verschiedenen p_H -Werten.

20° C, $V_w = 2$ V, Kurven ab 1,3 V, $\pi_A = +250$ mV, $E = 1/20$.

$(CH_2OH \cdot CHO)_a = 0,00059$ -m.

a: $p_H = 8,8$; b: $p_H = 9,9$; c: $p_H = 10,7$; d: $p_H = 12,8$ (0,1-n. NaOH).

¹⁾ I—VI. Helv. **30**, 706, 971, 1109, 1286, 1534, 2000 (1947).

ist in Pufferlösungen proportional der Konzentration, wobei das Halbwellenpotential konzentrationsunabhängig bleibt. Fig. 1 zeigt Glykolaldehydwellen in Na^+ -haltigen Pufferlösungen verschiedener p_H -Werte.

Tabelle 2 enthält einige Messwerte für das alkalische Gebiet.

Tabelle 2.

Die Glykolaldehydwellen in alkalischen Pufferlösungen. 20°C , $E = 1/20$,
 $(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO})_\text{a} = 0,00059\text{-m.}$

Grundlösung	J_gr mm	$\pi_\frac{1}{2}$ Volt	Bemerkung
$\text{p}_\text{H} = 6,6$ (Puffer)	5		
$\text{p}_\text{H} = 7,0$ (Puffer)	6	-1,260	
$\text{p}_\text{H} = 7,5$ (Puffer)	6,5	-1,288	
$\text{p}_\text{H} = 8,0$ (Puffer)	7	-1,298	
$\text{p}_\text{H} = 8,9$ (Puffer)	7	-1,305	
$\text{p}_\text{H} = 9,9$ (Puffer)	7	-1,331	
$\text{p}_\text{H} = 10,7$ (Puffer)	12	-1,341	
$\text{p}_\text{H} = 12,8$ (0,1-n. NaOH)	36	-1,445	
$\text{p}_\text{H} = 12,8$ (0,1-n. NaOH)	36	-1,445	nach 15 Min. Stehen
$\text{p}_\text{H} = 12,8$ (0,1-n. NaOH)	25	-1,445	nach 50 Min. Stehen

Die ausgemessenen Stromspannungskurven sind nicht sehr schön ausgebildet (vgl. Fig. 1), und die Messungen haben mehr orientierenden Charakter, da es nicht möglich war, ein ganz reines Glykolaldehydpräparat zu erhalten. Es kann daher vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob die auf den Kurven auftretende, kleine, zweite und negativere Welle, die ebenfalls mit dem p_H ansteigt, dem Glykolaldehyd oder einer Verunreinigung zuzuschreiben ist.

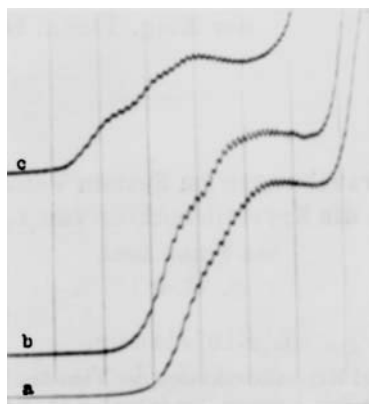


Fig. 2.

Der Einfluss von CaCl_2 auf die Glykolaldehydwellen.

20°C , $V_\text{w} = 3 \text{ V}$, Kurven ab $1,05 \text{ V}$, $\pi_\text{A} = +250 \text{ mV}$, $E = 1/20$,
 $(\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO})_\text{a} = 0,00059\text{-m.}$

Grundlösungen: a: LiCl 0,1-m.; b: CaCl_2 0,1-n.; c: CaCl_2 gesättigt.

In sauren Pufferlösungen gibt Glykolaldehyd wie Acetaldehyd weder eine Welle noch ein Maximum. Der Endstromanstieg wird aber um so mehr nach positiveren Potentialen verschoben, je grösser die Glykolaldehydkonzentration ist.

b) Temperatureffekt.

In gepufferter Grundlösung vom p_H 6,6 hat die Wellenhöhe einen Temperaturkoeffizienten von 6%/Grad zwischen 20 und 30° C.

c) $CaCl_2$ -Effekt.

Wie die Wellen von Formaldehyd und Acetaldehyd, liegt auch die Glykolaldehydwellen in $CaCl_2$ -Lösungen bei positiveren Potentialen als in Alkalichloridlösungen. Wie beim Acetaldehyd ist sie — im Gegensatz zum Formaldehyd — in gesättigter $CaCl_2$ -Lösung beträchtlich erniedrigt und stark nach positiveren Potentialen verschoben. Dies zeigt Fig. 2.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, dass Glykolaldehyd und Formaldehyd polarographisch nebeneinander nicht ohne weiteres bestimmbar sind. Besonders in alkalischen Lösungen fallen die Halbwellenpotentiale fast zusammen, während sie in neutraler Lösung etwas weiter voneinander entfernt sind. Es ist anzunehmen, dass der p_H - und der Temperatur-Effekt mit weitgehender Hydratation der in den untersuchten Lösungen wohl ganz in monomerer Form vorliegenden Glykolaldehydmolekel erklärt werden können.

Zusammenfassung.

Das polarographische Verhalten des Propionaldehyds wurde in saurer, ungepufferter Lösung geprüft und ganz ähnlich demjenigen des Acetaldehyds gefunden.

Das polarographische Verhalten des Glykolaldehyds wurde geprüft bezügl. des p_H -, Temperatur- und $CaCl_2$ -Einflusses. Die polarographischen Eigenschaften des Glykolaldehyds liegen zwischen denjenigen des Formaldehyds und des Acetaldehyds.

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

3. Phasenuntersuchungen im System Vanadin-Sauerstoff und die Krystallstruktur von $V_{12}O_{26}$

von Franz Aebi.

(5. XI. 47.)

I. Einleitung.

Die Eigenschaften und Krystallstrukturen der Vanadinoxyde einfacher Zusammensetzung sind schon längere Zeit bekannt. So besitzt V_2O_3 Korundstruktur, VO_2 Rutilstruktur und V_2O_5 eine rhombische Struktur mit kettenförmigen Bauelementen¹). Dagegen sind die Verhältnisse in den Zwischengebieten des Systems Vanadin-Sauerstoff

¹) V. M. Goldschmidt und Mitarbeiter, Geochemische Verteilungsgesetze (Oslo 1925) V (1925); VI (1926); Strukturberichte 1913—26, 211; 264. F. Machatschki, Naturwiss. 24, 742 (1936); Strukturberichte 1936, 136.