

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Eine neue Methode für die Messung der Dichte von Flüssigkeiten*

Die Dichte (bis zur 5. Dezimale praktisch identisch mit Wichte, spezifischem Gewicht, Dichtezahl und Wichtezahl) ist eine wesentliche Eigenschaft der Flüssigkeiten, so daß ihre Messung häufig zur Untersuchung und Kontrolle von Lösungen und Flüssigkeitsgemischen verwendet wird. Für solche Messungen wurden bisher in der Hauptsache folgende Methoden benutzt:

1. *Pyknometer* (Dichtefläschchen). Ein Glasgefäß mit engem Hals und Strichmarke wird einmal leer, einmal mit Wasser gefüllt und einmal mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllt gewogen, und aus diesen drei Wägungen wird unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdruckes die Dichte berechnet. Dieses Verfahren ist sehr genau, aber sehr umständlich und zeitraubend.

2. *Hydrostatische Waage* (Mohr-Westphalsche Waage). Ein an einem Waagebalken hängender Glaskörper wird einmal in Luft und einmal in die Flüssigkeit ganz eintauchend gewogen. Diese Methode ist einfacher als das Pyknometerverfahren, aber auch hierbei müssen Temperatur und Luftdruck durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt werden.

3. *Aräometer* (Senkwaage, Spindel, Densimeter). Ein länglicher, unten beschwerter Glaskörper schwimmt frei in der Flüssigkeit und taucht desto tiefer in sie ein, je kleiner ihre Dichte ist. Auf einer Skala des aus der Flüssigkeit herausragenden Aräometerhalses kann in der Höhe der Eintauchtiefe die Dichte abgelesen werden. Die Temperatur der Flüssigkeit muß genau eingestellt oder durch eine Korrektur berücksichtigt werden. Meßungenauigkeiten entstehen bei diesen weitverbreiteten Geräten durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Bei kleinen Ausführungen ist die Messung sehr ungenau, bei großen Ausführungen werden große Flüssigkeitsmengen benötigt.

4. *Schwebemethode*. Man tropft die Untersuchungsflüssigkeit in eine andere, mit ihr nicht mischbare Flüssigkeit bekannter Dichte. Wenn die Tropfen nicht sinken oder steigen, sondern schweben, ist die unbekannte Dichte gleich der bekannten. Dieses Verfahren ist nur bei manchen Flüssigkeiten verwendbar und wegen schneller Verschmutzung der Standardflüssigkeit sehr umständlich.

5. *Flüssigkeitssäulenmethode* (Prinzip der kommunizierenden Röhren). In zwei Glasröhren, die in je eine Wanne mit Flüssigkeit tauchen, werden mit gleichem Unterdruck zwei Flüssigkeitssäulen hochgesaugt. Die eine Wanne ist mit der Untersuchungsflüssigkeit, die andere Wanne mit einer Flüssigkeit bekannter Dichte gefüllt. Die Steighöhen der beiden Flüssigkeiten verhal-

ten sich umgekehrt wie ihre Dichten. Bei großen Steighöhen ist diese Methode sehr genau. Fehler entstehen durch die Kapillarkräfte in den Steighöhen.

Zu diesen Methoden kommt ein vom Verfasser entwickeltes Verfahren, das seit einigen Jahren vor allem in der pharmazeutischen Industrie, in Apotheken und in Krankenhäusern viel benutzt wird^{1, 2, 3}. Im Prinzip wird die zuletzt angeführte Flüssigkeitssäulenmethode angewandt, jedoch werden durch die Art des Gerätes und Verfahrens die durch die Kapillarkräfte auftretenden Fehler vermieden.

Die Abbildung zeigt das Meßgerät.

Dieses besteht aus miteinander verschmolzenen Glasröhren und ist auf ein an die Wand zu hängendes Holzbrett von etwa 80 cm Länge und 13 cm Breite aufgeschraubt. *A* ist eine unten offene, mehrmals rechtwinklig abgeogene Kapillare von mehreren mm Innendurchmesser. *B* ist eine Sichererweiterung gegen zu hohes Aufsaugen. *C* ist ein Gummistopfen. In dem rechten mit ungleichen Schenkeln versehenen U-förmigen Rohr *D* befindet sich eine ölige Spezialflüssigkeit bekannter Dichte, die nicht verdunstet, zeitlich unveränderlich ist und den Apparat mitgegeben wird. *E* ist ein Korkstopfen mit seitlicher Öffnung und einem Metallstab zur Berücksichtigung von Oberflächeneigenschaften. An dem kurzen Stutzen *F* hängt mittels eines Gummischlauches *G* eine kleine Kolbenpumpe *H* (eine Art Injektionsspritze). Bei *J* ist auf dem Glasrohr eine Marke angebracht. *K* ist ein Quetschhahn und *L* eine Skala. Auf einem kleinen Querbrett *M* steht ein Becherglas *N* mit der Untersuchungsflüssigkeit. Die Füllung im rechten U-Rohr ist so, daß die Spezialflüssigkeit bei flüssigkeitsfreier Kapillare *A* (oder, was dieselbe Wirkung hat, bei abgenommenem Stopfen *C*) im rechten U-Rohrschenkel auf dem unten befindlichen Nullpunkt der Skala *L* steht.

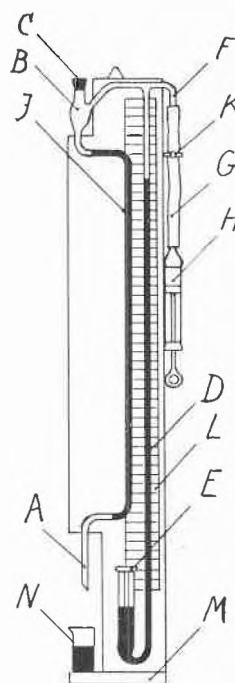


Abb. 1

¹ J. KRUTZSCH, Die Messung des spezifischen Gewichts geringer Flüssigkeitsmengen, *Klin. Wschr.* 22 (1943) 469.

² J. KRUTZSCH, Dichtemesser mit direkter Ablesung, *Dtsch. Apotheker-Ztg.* 92 (1952) 383.

³ HADERT, *Prüf-, Meß- und Kontroll-Geräte-Lexikon*, Berlin 1954, S. 53.

* Eingegangen am 29. September 1958.

Bei der Messung wird das Becherglas *N* so gehalten, daß das Ende der Kapillare *A* in die Untersuchungsflüssigkeit eintaucht. Der Kolben der Pumpe *H* wird etwas nach unten gezogen, wodurch infolge des entstehenden Unterdruckes die Untersuchungsflüssigkeit in der Kapillare *A* hochgesaugt wird. Wenn das obere Ende dieser Flüssigkeitssäule ungefähr die Marke *J* erreicht hat, wird das Becherglas *N* gesenkt und auf das Querbrett *M* gestellt. Mit der Pumpe *H* wird langsam weiter angesaugt, bis das obere Ende der Flüssigkeitssäule im oberen Horizontalteil der Kapillare *A* steht (der in der Abbildung gezeichnete Augenblick). Durch die Lage der Marke *J* ist erreicht, daß sich dann das untere Ende der Flüssigkeitssäule im unteren Horizontalteil der Kapillare *A* befindet. Das Ansaugen ist nun beendet, und der Quetschhahn *K* wird geschlossen. Während des Ansaugens hat sich ein Ausschlag der Vergleichsflüssigkeit im rechten U-Rohr eingestellt, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Infolge des Unterdruckes im oberen Apparatteil bleiben die hochgesaugte Flüssigkeitssäule der Untersuchungsflüssigkeit und der Ausschlag der Vergleichsflüssigkeit stillstehen.

Unabhängig davon, an welchen Stellen der Horizontalteile der Kapillare die beiden Enden der hochgesaugten Flüssigkeitssäule stehen, ist durch die Apparateabmessungen eine bestimmte Höhendifferenz dieser Flüssigkeitssäule festgelegt. Nach den hydrostatischen Grundgesetzen hat deshalb, unabhängig vom Querschnitt der Kapillare *A*, der Ausschlag der Vergleichsflüssigkeit im U-Rohr eine bestimmte Größe, die lediglich vom Verhältnis der Dichten der Untersuchungs- und der Vergleichsflüssigkeit abhängt. Die Abmessungen, die Skaleneinteilung und die Dichte der Vergleichsflüssigkeit wurden nun so gewählt, daß man am oberen Ende des Ausschlages der Vergleichsflüssigkeit auf der Skala *L* unmittelbar die Dichte der Untersuchungsflüssigkeit ablesen kann.

Nach der Messung wird der Gummistopfen *C* abgenommen, so daß die Untersuchungsflüssigkeit in das darunterstehende Becherglas abfließen kann. Die Vergleichsflüssigkeit bleibt immer im Apparat. Zur Reinigung der Kapillare *A* ist es lediglich notwendig, oben bei *C* etwas Wasser oder Lösungsmittel (bei Ölen z. B. Benzol) einzugießen, das beim Durchfließen der Kapillare alle etwaigen Reste der Untersuchungsflüssigkeit herauspült. Eine Trocknung der Kapillare für die nachfolgende Messung ist nicht erforderlich. Wenn man sicher sein will, daß nichts mehr von der Reinigungsflüssigkeit an den Wänden haftet, gießt man vor dem neuen Hochsaugen ein wenig Untersuchungsflüssigkeit von oben durch die Kapillare, so daß alle Reste der Reinigungsflüssigkeit herausgespült werden. Gerade diese bequeme Reinigung, die im allgemeinen nur Bruchteile einer Minute erfordert, ist ein großer Vorteil gegenüber allen anderen Dichtemeßgeräten.

Meßbereich: Die Skala für die direkte Ablesung der Dichte reicht von Null bis 1,3. Man kann jedoch auch größere Dichten messen, wenn man, wie hier nicht näher ausgeführt, die Untersuchungsflüssigkeit nur weniger hoch saugt und dann die Dichte nach einer einfachen Formel aus der Skalenablesung berechnet.

Meßgenauigkeit: Im allgemeinen wird die Dichte bis etwa zur 3. Dezimale genau gemessen.

Oberflächenspannung: Kein Einfluß auf das Meßergebnis, weil die Kapillarkräfte der beiden Oberflächen der Untersuchungsflüssigkeit einander entgegenwirken und sich aufheben.

Zähigkeit (Viskosität): Kein Einfluß, weil die Flüssigkeiten bei der Ablesung stillstehen. Auch Flüssigkeiten sehr großer Zähigkeit (z. B. Glycerin) lassen sich messen.

Dampfspannung: Da das Flüssigkeitssäulengleichgewicht von der Summe aller Dampfdrücke und Partialdrucke abhängt, hat die Dampfspannung der Untersuchungsflüssigkeit keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Selbst Äther, Spiritus aethereus, Benzin u. dgl. lassen sich einwandfrei messen.

Luftdruck: Ohne Einfluß auf das Meßergebnis (im Gegensatz zu allen anderen Dichtemeßverfahren außer der Schwebemethode).

Temperatur: Der Einfluß ist sehr klein, weil sich nur die Differenz der Wärmeausdehnungen der Untersuchungs- und Vergleichsflüssigkeit auf das Meßergebnis auswirkt. Abgesehen von wissenschaftlich genauen Messungen, bei denen eine Temperaturkorrektur möglich ist, braucht deshalb im allgemeinen auf die Temperatur überhaupt nicht geachtet zu werden (das Meßergebnis ist so, als hätte man 20 °C, auch wenn die Temperatur beispielsweise 15 oder 25 ° beträgt⁴). Auch die Temperatur der Untersuchungsflüssigkeit bei Beginn der Messung spielt keine Rolle, weil die Wärmekapazität des dünnen Flüssigkeitsfadens so gering ist, daß er während des Hochsaugens genügend schnell die Raumtemperatur annimmt (geprüft von + 3 bis + 70 °).

Flüssigkeitsbedarf: Für die beschriebene Art der Messung mit direkter Ablesung der Dichte sind nur etwa 3 cm³ Untersuchungsflüssigkeit erforderlich. In Spezialfällen (z. B. klinische Untersuchungen) kommt man aber schon mit Bruchteilen eines cm³ aus, indem man die in dem obigen Abschnitt «Meßbereich» erwähnte etwas kompliziertere Methode wählt.

Meßdauer: Im allgemeinen nur etwa 1 bis 2 Minuten einschließlich Reinigung der Kapillare. Eine sehr große Zeiterparnis bedeutet ausserdem natürlich der Wegfall der Temperatureinstellung der Untersuchungsflüssigkeit, die bekanntlich bei anderen Dichtemeßverfahren mindestens eine halbe Stunde erfordert.

Als bisherige *Anwendungsgebiete* des beschriebenen Verfahrens seien genannt: Ätherische Öle⁵, pharmazeutische Tinkturen⁶, Fluidextrakte, technische Öle, Petroleumdestillate⁷, Zuckerlösungen, Salzlösungen, Alkalilaugen, Schwefelsäure, Alkoholgehalt, Fettgehalt, Blut⁸, Ex- und Transsudate, klinische Liquori, Harn⁹, Rückenmarkflüssigkeiten, zolltechnische Kontrollen.

Zusammenfassung: Es werden ein neues Verfahren und ein dafür entwickeltes Gerät beschrieben, die folgende Hauptvorteile aufweisen:

1. Kurze Meßdauer.
2. Große Meßgenauigkeit.
3. Keine Temperatureinstellung notwendig.
4. Keine Luftdruckkorrektur notwendig.
5. Nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen erforderlich.

⁴ R. KRÖTSCH und K. BAUER, Über die Dichtebestimmung ätherischer Öle mit dem neuen Gerät nach Krutzsch, *Dtsch. Apotheker-Ztg.* 92 (1952) 723.

⁵ R. PANRADL, Das Krutzschmeter und seine Bewährung in der ätherischen Ölindustrie, *Z. äther. Öle, Riechstoffe, Parfum* 2 (1952) 274.

⁶ W.-H. HEIN, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten im Apothekenlaboratorium, *Apotheker-Ztg.* 62 159.

⁷ P. GOUVERNEUR und H. VAN DIJK, Balanced Column Method for Density Determinations on Small Samples of Petroleum Products, *Anal. Chim. Acta* 7 (1952) 512.

⁸ F. ENGEL, *Die Kupfersulfatmethode und der Dichtemesser, zwei einfache Methoden zur schnellen Gesamteiweißbestimmung des Serums*, Medizinische Dissertation, München 1950.

⁹ G. MARQUARDSEN und J. JOCHIMS, Konzentrationsversuch als Nierenfunktionsprobe im frühen Kindesalter, Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Harnmengen nach Krutzsch, *Arch. Kinderheilkde.* 156 (1957) 34.

Das Verhalten des 2,4,6-Trimethylphenylallyläthers- γ - ^{14}C bei der thermischen Behandlung*

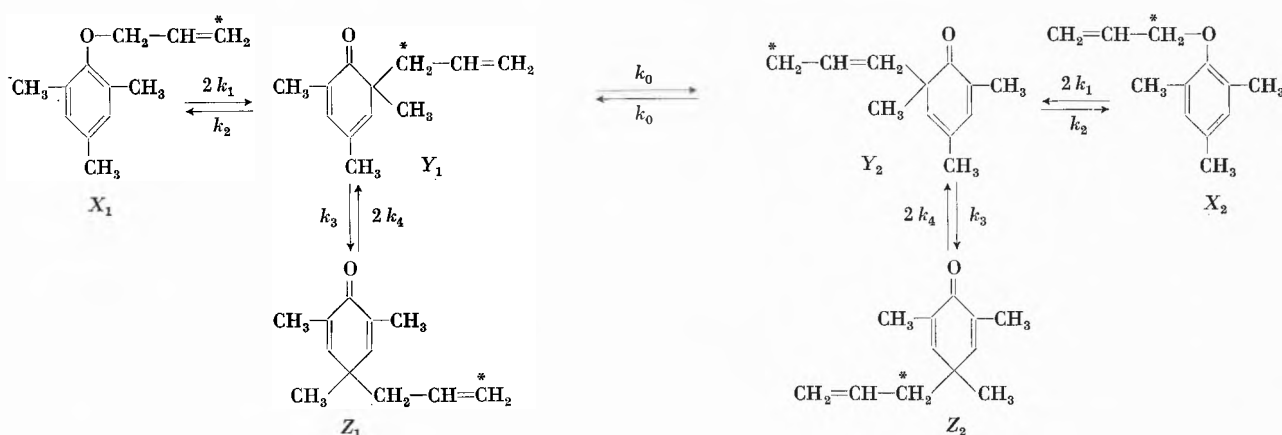
Wird der 2,4,6-Trimethylphenylallyläther- γ - ^{14}C während 96 Stunden in Diäthylanilin-Lösung unter Licht- und Luftausschluß auf 170 °C erhitzt, dann wird die Aktivität beinahe vollständig auf die α - und γ -C-Atome des Allylrestes verteilt.

Die Messung der Isomerisierungsgeschwindigkeit ergibt eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung $K_i = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Vergleiche dieser Geschwindigkeitskonstanten mit der spezifischen Geschwindigkeit der o - und p -Umlagerung einiger verschieden substituierter Phenylallyläther zeigen, daß die eigentliche Isomerisierung nicht direkt von dem an Sauerstoff gebundenen

daß auch intramolekulare Radikalrekombination, eine «cage»-Reaktion im Sinne von FRANCK und RABINOWITSCH¹, nicht die Ursache für die Isomerisierung sein kann, weil mit steigender Phenolkonzentration trotz steigender Ausbeute an Kreuzprodukten auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit ansteigt.

Als Mechanismus, der mit allen experimentellen Befunden im Einklang steht, schlagen wir eine der o - p -Claisen-Umlagerung ähnliche o - o' -Umlagerung vor, die einen achtgliedrigen quasi-zyklischen Übergangszustand aufweist.

Dabei ergibt sich das folgende Bild:



Allylrest ausgehen kann, da dies bei irreversibel umlagernden Systemen zu Radioaktivitätsverteilungen führen würde, die mit den tatsächlichen Befunden nicht übereinstimmen.

Gemeinsame thermische Behandlung von 2,4,6-Trimethylphenylallyläther- γ - ^{14}C und 3,5-Dimethyl-4-allyloxy-benzoesäure-methylester ergibt nur Austausch der Allylreste zu 0,4 %, d. h. die Isomerisierung verläuft intramolekular.

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung des radioaktiven Allyläthers in Gegenwart von steigenden Konzentrationen an 2,6-Dimethylphenol weisen darauf hin,

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 13. September 1958, anlässlich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

Aus der meßbaren spezifischen Geschwindigkeit K_i , mit der sich das Gleichgewicht $X_1 \rightleftharpoons X_2$ einstellt, läßt sich nach der Stationärzustandsmethode k_0 zu

$$k_0 = \frac{k_2 K_i}{4k_1 - 2K_i}$$

bestimmen. Aus den Gleichgewichtskonzentrationen der Cyclohexadienone und der Geschwindigkeit, mit der diese Gleichgewichte erreicht werden, kann man Beziehungen für k_1 , k_2 , k_3 und k_4 finden. Diese Arbeiten sind noch im Gange.

P. FAHRNI und H. SCHMID
Chemisches Institut der Universität Zürich

¹ J. FRANCK und E. RABINOWITSCH, *Trans. Farad. Soc.* 30 (1934) 120.

Eine neue Synthese von Citral und verwandten Verbindungen*

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Kimel-Sax-Reaktion¹ wird über eine neue Synthese von Citral und Pseudojonon berichtet, welche allgemein anwendbar ist. Die aus tertiären Acetylen-carbinolen

(I, $R_3 = \text{H}$) leicht und in vorzüglichen Ausbeuten zugänglichen Acetate (I, $R_3 = \text{Ac}$) erleiden beim Erhitzen in Essigsäure in Gegenwart von Katalysatoren,

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anlässlich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

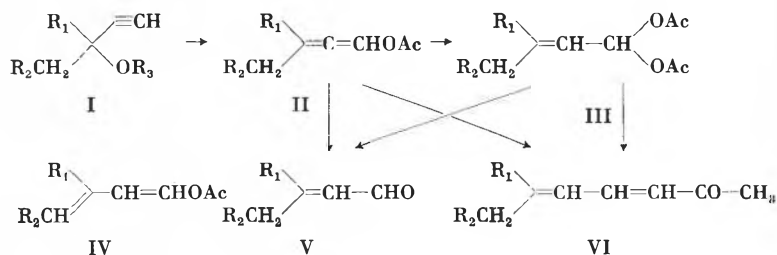
¹ Vgl. O. ISLER *et al.*, *Chimia* 11 (1957) 103.

wie Kupferpulver, Kupfer- und Silbersalzen, in überraschender Weise primär eine Umlagerung in relativ beständige Allenacetate II, welche durch Anlagerung von Essigsäure sekundär in 1,1-Diacetate III übergehen. Als Nebenprodukte der Umlagerung von I ($R_3 = \text{Ac}$) in II und III wurden in einigen Fällen Enolacetate IV gefunden, die offenbar aus III gebildet werden. Aus II und III erhält man durch milde alkalische, aus III auch durch saure Hydrolyse die α, β -ungesättigten Aldehyde V in beinahe quantitativer Ausbeute.

Die neue Aldehydsynthese wurde am Beispiel Citral ausgearbeitet. Aus Dehydrolinalool erhält man zweckmäßig in einem «Zweistufenverfahren» durch Veresterung und Umlagerung und durch anschließende Verseifung Citral in über 80 prozentiger Ausbeute.

Außer Citral wurden nach diesem Verfahren die folgenden Aldehyde hergestellt: Dihydrocitral, Methylcitral, Farnesal und Phytal. Die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Synthese wurde bestätigt durch die Gewinnung von β, β -Dimethyl-acrolein, Cyclopentylidenacetaldehyd, Cyclohexylidenacetaldehyd und $\Delta^5; 17, 20$ - 3β -Acetoxy-pregnadien-21-al.

Die Behandlung von II und III mit Alkali in Aceton führt direkt zu den $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Ketonen VI.

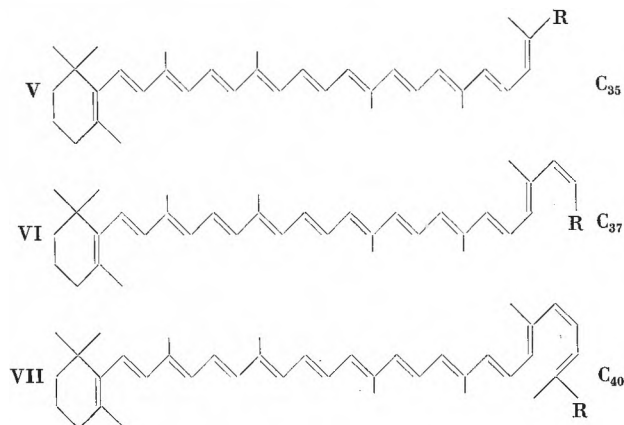


Dementsprechend konnten aus Dehydrolinalool und aus Methyl-dehydrolinalool durch Veresterung und Umlagerung in ein Gemisch von entsprechendem «Allenacetat» und «Diacetat» und anschließende Alkalibehandlung in Aceton Pseudojonon und Pseudoiron in über 80 prozentigen Ausbeuten gewonnen werden.

G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR und O. ISLER
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Carotinoide vom Typus des Torularhodins und Apocarotinals*

Ausgehend von dem Dehydro- β -apo-4-carotinal wurde durch Anwendung der Enolätherkondensation und Wittig-Reaktion eine vinyloge Reihe von gelben bis roten, Vitamin-A-wirksamen Carotinoidfarbstoffen hergestellt (I bis VII, $R = \text{COOCH}_3, \text{COOH}, \text{CHO}, \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$)¹.



Durch Vergleich mit dem Naturprodukt konnte bewiesen werden, daß dem Torularhodin, dem sauren Pigment der roten Hefe, die Struktur der β - C_{40} -Säure (VII, $R = \text{COOH}$) zukommt.

R. RÜEGG, W. GUÉX, M. MONTAVON, U. SCHWIETER,
G. SAUCY und O. ISLER
Chemische Forschungsabteilung
der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

¹ Vgl. O. ISLER *et al.*, *Chimia* 12 (1958) 89.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anlässlich der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

Über die quantitative Bestimmung der Xanthurensäure im Urin*

Bei Vitamin-B₆-Mangel kommt es nach einmaliger Verabreichung von 10 g Tryptophan zu stark erhöhter Ausscheidung von Xanthurensäure (XS) im Urin¹. Die Arbeiten von WACHSTEIN², wonach sich auf diese Weise in den meisten Fällen während der Schwangerschaft ein Vitamin-B₆-Mangel nachweisen ließ, konnten wir bestätigen. Außerdem beobachteten wir, daß der Vitamin-B₆-Mangel bereits 8 Tage nach der Geburt schon wesentlich abgenommen hat.

Bei unseren im abgepufferten Urin mit FeNH₄(SO₄)₂-Reagens durchgeführten XS-Bestimmungen (WACHSTEIN und GUDAITIS³) fanden wir gelegentlich sehr schlechte «recovery»-Werte (bis zu 0%). Prüften wir solche Urine nach einmonatigem Stehen bei 4 °C erneut, so fanden wir einen «recovery»-Wert von 90 bis 100%. Größere Mengen XS (500 γ) ließen sich (aus 4 cm³ Urin) etwas besser wiedergewinnen als kleine (100 γ). Indessen erhielten wir mit der Extraktionsmethode von PORTER, CLARK und SILBER⁴ (mit Isoamylalkohol) stets «recovery»-Werte von 100%.

¹ S. LEPKOVSKY, E. ROBOZ und A. J. HAAGEN-SMIT, *J. Biol. Chem.* 149 (1943) 195.

² M. WACHSTEIN und A. GUDAITIS, *J. Lab. Clin. Med.* 40 (1952), 550, 42 (1953) 98; *Amer. J. Obst. Gyn.* 66 (1953) 1207.

³ M. WACHSTEIN und A. GUDAITIS, *Amer. J. Clin. Path.* 22 (1952) 652.

⁴ C. C. PORTER, I. CLARK und R. H. SILBER, *J. Biol. Chem.* 167 (1947) 573.

Die störenden Faktoren konnten weder mit Amylalkohol noch mit Chloroform in der üblichen Weise extrahiert werden.

In der Folge prüften wir auf eventuelle störende Wirkung eine Reihe von Substanzen, welche pathologisch-er Weise im Urin in erhöhter Menge vorkommen können, ferner einige urinfremde Substanzen sowie einige Medikamente.

Von allen diesen verringerten jedoch nur Zitronensäure, Salicylsäure, Vitamin C und Äthylendiamintetraessigsäure den «recovery»-Wert.

Salicylsäure und Vitamin C wiesen außerdem mit dreiwertigem Eisen eine noch zusätzliche störende Eigenfarbe auf.

Wir kommen somit zum Schluß, daß bei XS-Bestimmungen stets eine «recovery»-Kontrolle für jeden einzelnen Urin mitgeführt, jegliche Medikation vor der Urinentnahme wenn möglich vermieden und der Urin vor dem Pufferzusatz auf ein pH zwischen 6 und 8 eingestellt werden muß.

R. H. H. RICHTER

Universitätsfrauenklinik Bern

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

Die in Lösungen der Vanadinsäure und der Vanadate vorhandenen Ionen*

Ähnlich wie bei der Molybdänsäure und der Wolframsäure ist auch bei der Vanadinsäure die Salzbildung von besonderer Kompliziertheit. So sind von ihr z. B. allein 15 Natriumsalze variabler Zusammensetzung beschrieben worden. Über die Konstitution und Aufbauprinzipien dieser Salze ist noch immer nichts Sicheres bekannt. Die röntgenographische Strukturaufklärung ist mühsam und bei den Vanadaten besonders schwierig, weil es sich um triklin Kristalle handelt. Von den Methoden, die eine Aussage über die in Lösung befindlichen Partikeln erlauben, seien zuerst JANDERS Diffusionsmessungen erwähnt, welche zeigten, daß wahrscheinlich nur eine kleine Anzahl von Ionen eines bestimmten, vom pH abhängenden Kondensationsgrades in den Lösungen vorkommt¹. Man kann jedoch die Größe der Kondensationsgrade nicht mit Sicherheit aus den Diffusionskoeffizienten entnehmen, weil die komplizierten Anionen stets noch in unbekanntem Ausmaß mit einem Wassermantel umgeben sind, der ihre Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst. In den vierziger Jahren hat man, insbesondere in Frankreich, große Hoffnungen auf salzkryoskopische Messungen gelegt. Aber auch deren Resultate dürfen offenbar nicht unbe-

sehen hingenommen werden. Als Beispiel können die orange-roten, wie Kaliumdichromat aussehenden Vanadate dienen, die man aus schwach sauren Lösungen mit pH-Werten von etwa 3 bis 6 auskristallisieren kann: JANDER¹ schließt aus den Diffusionsmessungen auf ein Pentavanadat in solchen Lösungen, SOUCHAY² aus salzkryoskopischen Daten auf ein Hexavanadat, während neue, sehr sorgfältige Gleichgewichtsstudien mit potentiometrischen und optischen Methoden die Anwesenheit eines Dekavanadates ergaben³.

Ältere Forscher, z. B. ROSENHEIM⁴, haben versucht, die sogenannte «Basizität» solcher Isopolysäuren herauszufinden, worunter die Anzahl Äquivalente Base verstanden wurde, welche in den Salzen zu einem Mol der vorhandenen Isopolysäure gehören. Es hat sich aber keine überzeugende Systematik der vielen Salze finden lassen, und die Formeln, die auf Grund einer solchen aufge-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 14. September 1958 anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Glarus.

² P. SOUCHAY und G. CARPÉNI, *Bull. Soc. Chim. France* 13 (1946) 160.

³ F. J. C. ROSSOTTI und H. ROSSOTTI, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 957.

⁴ A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* 96 (1916) 139.

¹ G. JANDER und K. F. JAHR, *Z. anorg. Chem.* 212 (1933) 1.

stellt wurden, haben sich als Spekulationen erwiesen, die mit der Wirklichkeit sicherlich nichts zu tun haben. Andererseits kann das Molekulargewicht der Kondensationsprodukte auch nicht aus Neutralisationskurven⁵ der Vanadinsäure entnommen werden, weil sich während des Neutralisationsprozesses der Kondensationsgrad ändert, also weil die Partikeln, die bei der Titration mit Lauge Protonen abgeben oder solche bei der Titration mit Säure aufnehmen, während des Prozesses nicht immer dieselben bleiben.

Unserer neuen Untersuchung lag der Gedanke zugrunde, daß ein Unterschied in der Geschwindigkeit bestehen müsse zwischen Protonenabgabe und -aufnahme einerseits und der Änderung des Kondensationsgrades andererseits. Es kann sowohl theoretisch als auch experimentell begründet werden, daß Protonenübertragungen stets so rasch vor sich gehen, daß sie nach der Beendigung auch des denkbar schnellsten Mischens der Lösungen der Reaktionsteilnehmer schon den Gleichgewichtszustand erreicht haben. Andererseits ist es unwahrscheinlich, daß es sich beim Auf- und Abbau von mehrkernigen Polyanionen ebenfalls um Momentanreaktionen handelt. Es müssen vielmehr komplizierte Stufenreaktionen sein, die sicher für den Ablauf etwas Zeit benötigen. Unsere Frage lautete: Kann man, wenn man sehr rasch arbeitet, die in den Lösungen der Vanadate vorhandenen Teilchen als Protonendonatoren und Akzeptoren titrieren, bevor sie ihren Kondensationsgrad ändern?

Diese Frage können wir bei den Teilchen der orangefarbenen Vanadate in der Tat bejahen. Eine sogenannte

⁵ P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. France* 16 (1949) 122.

Strömungsapparatur⁶ erlaubte uns zwei Lösungen innerhalb von weniger als 10^{-2} Sekunden zu mischen und innerhalb dieser Zeit auch den pH-Wert der frischen Mischung zu ermitteln. Wenn man derart durch Zusammenströmen von Vanadat mit HCl oder NaOH Neutralisationen ausführt, so erhält man völlig andere Kurven als bei einer gewöhnlichen Titration. Diese zeigen, daß die orangefarbenen Lösungen der Vanadate nur ein einziges Teilchen enthalten, welches auf 10 Vanadinatome ein Äquivalent NaOH bzw. HCl verbraucht. Es handelt sich also um ein Dekavanadat, dessen Ladung aus der Zusammensetzung der benutzten Lösungen hervorgeht, nämlich das Anion $V_{10}O_{28}^{6-}$, welches im Gleichgewicht steht mit $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Diese beiden Protonendonatoren haben *pK*-Werte von 6,9 und 4,3 ($\mu = 0,1$; 20 °C). Diese Resultate stimmen überein mit den Befunden von ROSSOTTI³, der weiter zeigte, daß das Dekavanadat unterhalb $pH = 3$ in das mononukleare Kation VO_2^+ übergeht. Über das in den Lösungen der farblosen Metavanadate vorhandene Kondensationsprodukt können wir noch keine bestimmten Aussagen machen, indem wir noch nicht mit Sicherheit zwischen einem Tri- und Tetravanadat unterscheiden können. In den Lösungen der Pyrovanadate ist das Dimere $V_2O_7^{4-}$ mit dem Monomeren HVO_4^{2-} im Gleichgewicht. Die stark alkalischen Lösungen der Vanadinsäure enthalten das monomere Anion VO_4^{3-} .

J. MEIER und G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

⁶ J. MEIER und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 907.