

Herrn Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER danken wir für seine stete Hilfe und für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Der CIBA-STIFTUNG möchten wir auch an dieser Stelle für einen finanziellen Beitrag danken.

Die Untersuchung und insbesondere die Anschaffung eines Polarographen wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* ermöglicht, wofür auch hier bestens gedankt sei.

SUMMARY

A new polarographic method for determining complex-stability constants is described. In solutions where the total metal-ion concentration is equal to the ligand concentration, a relation has been found between the shift of the half-wave potential and the degree of dissociation. The stability constants of some Cd^{2+} and Zn^{2+} complexes, determined by this method, are in agreement with those cited in the literature.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel

220. Elektrodengläser mit Zusatz von Germaniumdioxyd

von W. Simon und Dorothee Wegmann

(12. IX. 58)

Germaniumdioxyd entspricht den Kriterien¹⁾, die für die Ausbildung des glasigen Zustandes²⁾ vorgeschlagen wurden und kann somit als Glasbildner betrachtet werden. Dementsprechend sind auch verschiedentlich Germaniumgläser beschrieben worden³⁾. Es ist uns jedoch nicht bekannt, ob derartige Gläser als Elektrodengläser zur pH-Messung Verwendung gefunden haben. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die im Hinblick auf den Einsatz von Germaniumgläsern zur Herstellung von Glaselektroden ausgeführt wurden. Es werden vorläufig einige jener Gläser berücksichtigt, welche sich von bekannten Elektrodengläsern nur dadurch unterscheiden, dass ein Teil des Gehaltes an Siliciumdioxyd durch eine äquimolekulare Menge Germaniumdioxyd ersetzt worden ist.

¹⁾ W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3841 (1932); V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Farad. Soc. **25**, 253 (1929); K. H. SUN, J. Amer. ceram. Soc. **30**, 277 (1947); A. DIETZEL, Z. Elektrochem. **48**, 9 (1942); J. E. STANWORTH, J. Soc. Glass Technol. **30**, 54 (1946); A. WINTER, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **240**, 73 (1955); Cahiers Phys. **57/58**, 10 (1955).

²⁾ H. SALMANG, Die Glasfabrikation, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957, S. 1.

³⁾ L. M. DENNIS & A. M. LAUBENGAYER, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1945 (1925); J. Phys. chem. **30**, 1510 (1926); G. WEISSENBERG & N. MEINERT, DBP 942945 (1956); vgl. auch H. RAWSON & E. P. DENTON, DBP 1015 580 (1957); J. E. STANWORTH, H. RAWSON & E. P. DENTON, DBP 1015 579 (1957).

Experimentelles. 1. *Glasschmelzofen:* Zur Erschmelzung der Gläser fand ein elektrisch beheizter Ofen⁴⁾ Verwendung. Die Heizung der aus Isolationssteinen der Zusammensetzung Siliciumdioxid-Sintertonerde (Typ JM 3000⁴⁾) bestehenden Schmelzkammer (Tiefe: 200 mm, Breite: 130 mm, Höhe: 100 mm) erfolgt mittels neun, an den Seitenwänden und der Decke angeordneten Silibor-Elementen Typ SS⁴⁾. Diese Elemente werden von einem Dreiphasen-Transformator⁵⁾ über einen Dreiphasen-Stufenschalter⁶⁾ derart gespiesen, dass die Spannung in 12 Stufen zwischen 45 und 100 Volt eingestellt werden kann. Die Temperaturmessung und Regelung erfolgen mit Hilfe eines in die Schmelzkammer eingeführten Platin/Platin-Rhodium-Thermoelementes und eines Fallbügelreglers. Als Stellorgan findet ein auf der Primärseite des Transformators angeordneter Schaltschütz Verwendung. Der Ofen hat sich im Dauerbetrieb auch bei einer Kammer-temperatur von 1400° bestens bewährt.

2. *Herstellung der Gläser:* Die entsprechend der Glaszusammensetzung theoretisch notwendigen Mengen der fein pulverisierten Ausgangsmaterialien (vgl. 4.) wurden innig vermischt und in einem Platintiegel in den Schmelzofen gebracht. Die Ofentemperatur wurde gesteigert, bis das Gemenge vollständig geschmolzen war. Dies erfolgte normalerweise nach einer Zeit von ca. 1–2 Std. bei einer Temperatur von etwa 1200°. Daran anschliessend erhöhte man die Temperatur auf rund 1350°. Die Schmelze wurde bis zur Blasenfreiheit bei dieser Temperatur belassen. Gelegentlich wurde der Tiegel kurzzeitig dem Ofen entnommen, damit die Schmelze mit Hilfe eines Platinstabes geführt werden konnte. Nach dieser ca. 1–2 Std. dauernden Läuterung erfolgte eine rasche Abkühlung der Schmelze, indem sie auf eine ca. 20° warme, mit Rinnen versehene und leicht geneigte Aluminiumplatte gegossen wurde. Auf diese Weise konnten zur weiteren Verarbeitung geeignete Glasstäbchen erhalten werden. Die pro Schmelze hergestellten Glasmengen betragen ca. 10–20 g.

3. *Durchführung der Messungen:* Sämtliche Messungen wurden analog den an anderer Stelle⁷⁾ ausführlich zu beschreibenden Bedingungen an kugelförmigen Elektroden mit einem Membrandurchmesser von ca. 9 mm und einer Membrandicke der Grössenordnung von 0,1 mm bei 25,0° ± 0,1° durchgeführt. Vor der Durchführung von Messungen wurden die Elektroden bei Zimmertemperatur in destilliertem Wasser während rund zwei Wochen gequollen. Die in Tab. 2 angeführten Resultate sind jeweils die Durchschnitte der Ergebnisse, die an zwei verschiedenen Elektroden desselben Glases erhalten wurden.

4. *Ausgangsmaterialien:* Es fanden handelsübliche Präparate (soweit erhältlich p. A.) von Carbonaten oder Oxyden der entsprechenden Elemente direkt Verwendung. Lediglich das verwendete Siliciumdioxid (fein pulverisierter Bergkristall) wurde durch Säurebehandlung gereinigt und anschliessend gegläht.

Zusammenstellung und Diskussion der Resultate. Die Zusammensetzung einiger der hergestellten Gläser ist in Tab. 1 angegeben. Innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode⁷⁾ entspricht die Elektrodenfunktion der aus diesen Gläsern gefertigten Elektroden in einem mittleren pH-Bereiche⁷⁾ der Theorie. Aus Tab. 1 und den in Tab. 2 wiedergegebenen Messresultaten ist ersichtlich, dass der Ersatz von 4 Mol-proz. Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid die Abweichung von der idealen Elektrodenfunktion in 0,1-n. und 1,0-n. Natriumhydroxydlösungen im allgemeinen leicht erhöht. Beim Glas Nr. 18 führt eine weitere Erhöhung des Germaniumgehaltes zunächst zu einer Vergrösserung des Alkalifehlers und schliesslich tritt Entglasung ein (Nr. 23). Ähnliche Beobachtungen konnten auch an anderen Gläsern gemacht werden.

4) Firma BOREL AG., Peseux, Schweiz.

5) Dreiphasen-Transformator Type H 818, 5 kVA; prim. 3 × 380 V, 50 Hz; sec. 3 × 45 bis 100 V (in 12 Stufen) der Firma ELEKTRO-APPARATEBAU AG., Courtelary, Schweiz.

6) Dreiphasen-Stufenschalter Typ C 3-100-12 der Firma MOSER-GLASER & CO. AG., Muttetz bei Basel.

7) W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* 41 oder 42, noch nicht veröffentlicht.

Tabelle 1. Zusammensetzung der hergestellten Gläser

| Glas Nr. | Zusammensetzung in Mol-proz. | | | | | | | | | | Literatur, Bemerkungen |
|-------------|------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|---------------------------|
| | SiO ₂ | GeO ₂ | UO ₂ | La ₂ O ₃ | TiO ₂ | Li ₂ O | Na ₂ O | Cs ₂ O | CaO | BaO | |
| 1 | 72,2 | | | | | | 21,4 | | 6,4 | | 8) |
| 9 | | 72,2 | | | | | 21,4 | | 6,4 | | Entglasung |
| 13 | 68,2 | 4,0 | | | | | 21,4 | | 6,4 | | |
| 29 | 70,2 | | | | 2,0 | | 21,4 | | 6,4 | | 9) 10) |
| 30 | 66,2 | 4,0 | | | 2,0 | | 21,4 | | 6,4 | | |
| 18 | 67,0 | | | | | 25,0 | | | | 8,0 | 11) 12) 13) 14) vgl. |
| 20 | 66,0 | 1,0 | | | | 25,0 | | | | 8,0 | auch 15) |
| 22 | 63,0 | 4,0 | | | | 25,0 | | | | 8,0 | |
| 21 | 57,0 | 10,0 | | | | 25,0 | | | | 8,0 | |
| 23 | 32,0 | 35,0 | | | | 25,0 | | | | 8,0 | Entglasung |
| 25 | 63,0 | | | 3,0 | | 25,0 | | 2,0 | 2,0 | 5,0 | 11) 12) |
| 26 | 59,0 | 4,0 | | 3,0 | | 25,0 | | 2,0 | 2,0 | 5,0 | |
| 27 | 63,0 | | | 2,0 | | 28,0 | | 2,0 | | 5,0 | 11) 12) |
| 24 | 59,0 | 4,0 | | 2,0 | | 28,0 | | 2,0 | | 5,0 | |
| 14 | 70,2 | | 2,0 | | | | 21,4 | | 6,4 | | 9) 16) 17) 18) |

Der Membranwiderstand wird, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, infolge des Ersatzes von Silicium durch Germanium nicht sehr stark beeinflusst. Es ist jedoch trotzdem durchaus möglich, dass eine deutliche Einwirkung auf den spezifischen Widerstand der Gläser vorhanden ist, da die Membrandicken durch die Änderungen in der Viskosität der Gläser systematischen Schwankungen unterworfen sein könnten.

Durch den Zusatz von Germaniumdioxyd wird das Verschmelzen der Elektrodengläser mit den üblichen Schaftgläsern zum Teil dadurch deutlich erleichtert, dass die Gläser besser am Schaftglas haften bleiben. So lassen sich zum Beispiel die Gläser Nr. 20 (1 Mol-proz. Germaniumdioxyd) und 26 leichter mit Schaftgläsern verschmelzen als Nr. 18 (vgl. 16)) und 25. Infolge des Ersatzes von Silicium durch Germanium scheint die Bearbeitbarkeit der Gläser begünstigt zu werden. Dies äusserst sich besonders darin, dass die Blasenbildung und zum Teil auch die Entglasung zurückgedrängt werden. Eine besonders deutliche Wirkung zeigt sich beim Glas Nr. 26 im Vergleich zum Glas Nr. 24, bei welchem interessanterweise eine nur unbedeutende Verbesserung in der Verblas-

8) D. A. McINNES & M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **52**, 29 (1930).

9) K. SCHWABE, Chem. Techn. **6**, 301 (1954).

10) K. SCHWABE, DBP 964108 (1957).

11) G. A. PERLEY, Anal. Chemistry **21**, 394 (1949).

12) G. A. PERLEY, USP 2444845 (1948).

13) B. LENGVEL, B. CSAKVARI, F. TILL & Z. BOKSAY, Magyar Kémikusok Lapja **9**, 265 (1954).

14) E. BUDEWSKI, D. MICHAILOWA & E. PENTSCHEWA, Z. Elektrochem. **61**, 158 (1957).

15) S. I. SSOKOLOF & A. H. PASSYNSKY, Z. physikal. Chem. **A 160**, 366 (1932).

16) K. SCHWABE, Wiss. Zeitschr. der TH Dresden **6**, 851 (1956/57).

17) K. SCHWABE, Fortschritte der pH-Messtechnik, Berlin 1953, S. 93.

18) B. LENGVEL & F. TILL, Egypt. J. Chemistry **1**, 99 (1958).

Tabelle 2. Zusammenstellung der Messergebnisse
(Messtemperatur: $25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$)

| Glas Nr. | Membranwiderstand in $M\Omega$ | Abweichung von der idealen Elektrodenfunktion in pH-Einheiten | |
|----------|--------------------------------|---|---|
| | | 0,1-n. NaOH pH = 12,88 ⁷⁾ | 1,0-n. NaOH pH = 13,83 ⁷⁾ |
| 1 | 101 | 0,73 | 2,03 |
| 9 | — | — | — |
| 13 | 43 | 0,80 | 2,22 |
| 29 | 30 | 0,92 | 2,39 |
| 30 | 41 | 1,09 | 2,46 |
| 18 | 149 | 0,10 | 0,37 |
| 20 | 59 | 0,11 | 0,45 |
| 22 | 90 | 0,10 | 0,44 |
| 21 | 175 | 0,27 | 0,61 |
| 23 | — | — | — |
| 25 | 433 | 0,15 | 0,26 |
| 26 | 386 | 0,27 | 0,38 |
| 27 | 49 | 0,05 | 0,20 |
| 24 | 37 | 0,21 | 0,34 |
| 14 | 23 | 1,40 | 3,05 |

Die in den Kolonnen drei und vier angegebenen Werte wurden drei bis maximal zehn Min. nach der Berührung der Elektroden mit der vorthermostatierten Messflüssigkeit bestimmt⁷⁾

und Verschmelzbarkeit festgestellt werden konnte. *Beachtenswert ist ferner die Tatsache, dass trotz dieser Verbesserung in der Verschmelz- und Verblasbarkeit der Gläser die elektromotorischen Eigenschaften¹⁹⁾ nicht oder nur wenig beeinträchtigt werden.* Einige Elektrodengläser mit guten elektromotorischen Eigenschaften (vgl. Gläser Nr. 18¹¹⁾13)14) und 25¹¹⁾), die jedoch schwer zu verschmelzen und zu verblasen sind (vgl. 14)16)), dürften beim Ersatz von ca. 1–4 Molproz. Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid für verschiedene Anwendungen an Interesse gewinnen.

Nach SCHWABE¹⁶⁾ wird die Bearbeitbarkeit von Elektrodengläsern durch den Zusatz von Schwermetalloxyden wesentlich begünstigt. Bei der Zugabe von Uranoxyd sollen gleichzeitig die Elektrodenfunktion verbessert und der elektrische Widerstand erniedrigt werden⁹⁾¹⁶⁾. Mit der zweifellos beträchtlichen Verbesserung in der Verblas- und Verschmelzbarkeit und der Erniedrigung des elektrischen Widerstandes geht jedoch entsprechend den Untersuchungen von LENGYEL & TILL¹⁸⁾, im Gegensatz zu den Ergebnissen von SCHWABE⁹⁾, eine deutliche Beeinträchtigung der Elektrodenfunktion parallel. Die von den erstgenannten Autoren beobachtete Erhöhung des Alkalifehlers durch den Zusatz von Uranoxyd ist auch aus unseren Versuchen sehr deutlich ersichtlich (Glas Nr. 14 relativ zu Nr. 1).

¹⁹⁾ Über das elektromotorische Verhalten von Germaniumgläsern im Dauerbetrieb und bei hohen Temperaturen liegen noch keine Messungen vor.

SUMMARY

The substitution of approx. 1 to 4 mol-% silicon dioxide by germanium dioxide in some known electrode glasses seems to improve the workability of these glasses without change in pH response in the medium pH range. The alkali-error may be slightly increased.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

221. Über eine neue Bildungsweise des Troponsystems

Vorläufige Mitteilung

von J. Schreiber, M. Pesaro, W. Leimgruber und A. Eschenmoser

(13. IX. 58)

Im Rahmen synthetischer Versuche in der Colchicinreihe haben wir uns mit dem Problem der Auffindung neuer präparativer Bildungsmöglichkeiten des Tropon- bzw. Tropolon-Ringsystems befasst. Ein in diesem Zusammenhang erzieltetes Ergebnis möchten wir im folgenden kurz mitteilen¹⁾.

Wie bereits vor mehreren Jahrzehnten von VON AUWERS und Mitarbeitern in einer Serie von grundlegenden Arbeiten²⁾ festgestellt worden war, fallen bei REIMER-TIEMANN'schen Aldehydsynthesen an p-alkylierten Phenolen verschiedentlich Dichlormethyl-cyclohexadienone des Typus I als Nebenprodukte an. Wenn auch die Ausbeuten im allgemeinen mässig oder gar gering sind, stellen dadurch doch verschiedene Vertreter dieser Substanzklasse relativ leicht zugängliche Verbindungen dar³⁾. Die Möglichkeit einer direkten Überführung solcher Dienone in Derivate des Cycloheptatrienons scheint nun insofern sehr nahe zu liegen, als ein derartiger Übergang formal nichts weiter als

¹⁾ Betreffend einer Übersicht über die bisher zur Verfügung stehenden Synthesen des Tropon-, bzw. Tropolonsystems vgl. P. L. PAUSON, Tropones and Tropolones, in Chem. Reviews **55**, 9 (1955), T. NOZOE, Natural Tropolones and Some Related Troponoids, in ZECHMEISTER's «Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe» **13**, 232 (1956) sowie folgende, später erschienene Arbeiten: J. MEINWALD, S. L. EMERMAN, N. C. YANG & G. BÜCHI, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4401 (1955); E. E. VAN TAMELEN & G. T. HILDAHL, *ibid.* **78**, 4405 (1956); E. E. VAN TAMELEN, P. BARTH & F. LORNITZO, *ibid.* **78**, 5442 (1956); G. O. SCHENK, B. BRÄHLER & M. CZIESLA, Angew. Chemie **68**, 247 (1956); P. D. GARDNER, L. R. RAND & G. R. HAYNES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3425 (1956); NELSON J. LEONARD, L. MILLER & J. W. BERRY, *ibid.* **79**, 1482 (1957); J. MEINWALD & O. L. CHAPMAN, *ibid.* **80**, 633 (1958); J. J. DRYSDALE, W. W. GILBERT, H. K. SINCLAIR & W. H. SHARKEY, *ibid.* **80**, 3672 (1958).

²⁾ a) K. VON AUWERS, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**, 2976 (1884); b) K. VON AUWERS & F. WINTERNITZ, *ibid.* **35**, 465 (1902); c) K. VON AUWERS & G. KEIL, *ibid.* **35**, 4207 (1902) und nachfolgende Arbeiten; d) K. VON AUWERS, *ibid.* **49**, 2389, 2409 (1916).

³⁾ Vgl. u. a. R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1208 (1940); E. WENKERT & T. E. STEVENS, *ibid.* **78**, 5627 (1956).