

2. *Tabernanthin aus Isovoacangin*. 140 mg rohes Isovoacangin, Smp. 145–150°, wurden in 1,5 ml abs. Äthanol und 1,2 ml Hydrazinhydrat 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die angefangene Kristallisation wurde durch Wasserzugabe und Eiskühlung vervollständigt und das Produkt abfiltriert: 100 mg Tabernanthin, Smp. 203–208°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Methanol war die Substanz rein, Smp. 207–209°; Misch-Smp. mit authentischem Tabernanthin ohne Depression.

3. *Decarbomethoxylierung von Conopharyngin*. 830 mg Conopharyngin, 5 ml abs. Äthanol und 5 ml Hydrazinhydrat wurden 48 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die nach Abkühlen erfolgte Kristallisation wurde durch Wasserzugabe vervollständigt: 710 mg Decarbomethoxyconopharyngin (IV), Smp. 143–145°, Misch-Smp. mit Conopharyngin stark erniedrigt. Einmaliges Umkristallisieren aus Äther-Petroläther gab reines IV; Smp. 146–147°. Im Gemisch mit der Modifikation vom Smp. 136–137° (siehe oben) wurde Umwandlung ab ca. 130° und Smp. 146–147° beobachtet.

#### SUMMARY

One known and four new alkaloids have been isolated from *C. durissima* STAFF. Isovoacangine (VII) (first isolated from *Stemmadenia*), conopharyngine (VIII), and possibly also Alkaloid E are monomeric isoquinuclidine bases found in root and stem bark; conodurine and conoduramine, however, are dimeric and found only in the roots. A mild and simple method is described for the decarbomethoxylation of ester bases of the voacangine type to substances of the ibogaine type.

Wissenschaftliche Laboratorien der J.R. GEIGY AG., Basel

---

## 170. Elektrodengläser mit Zusatz von Germaniumdioxid

Teil II<sup>1)</sup>

von W. Simon, G. H. Lyssy, P. F. Sommer und Dorothee Wegmann

(12. VI. 59)

**1. Einleitung.** – In der vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde über Elektrodengläser berichtet, die aus bekannten Gläsern unter Ersatz von Siliciumdioxid durch eine äquimolekulare Menge Germaniumdioxid hergestellt worden waren. Die Resultate schienen darauf hinzuweisen, dass sich bei Zugabe von Germaniumdioxid in Mengen der Grössenordnung 1 bis 4 Mol-Proz. Verbesserungen in der Verschmelz- und Verblasbarkeit ohne wesentliche Beeinträchtigungen der elektromotorischen Eigenschaften der daraus hergestellten Glaselektroden ergeben. Aus diesem Grunde wurde eine systematischere Untersuchung über den Einfluss von Germaniumdioxid in derartigen Gläsern unternommen. In fünf Elektrodengläsern bekannter Zusammensetzung wurden zu diesem Zwecke 0,5 bis 16,0 Mol-Proz. Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid ersetzt. Von den für das Verhalten von Glaselektroden interessierenden Grössen wurden nach drei verschiedenen Quellungsperioden der elektrische Membranwiderstand sowie der Alkalifehler in 0,1- und 1,0-n. Natronlauge bestimmt.

<sup>1)</sup> Die Arbeit W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. 41, 2099 (1958), wird als Teil I bezeichnet.

**2. Experimentelles.** – Die Herstellung der Gläser erfolgte nach der im Teil I<sup>1)</sup> beschriebenen Methodik. Zur Messung gelangten jeweils drei Elektroden desselben Glases. Die Messanordnung, die Elektrodendimensionen sowie die Durchführung der Messungen entsprechen den früheren Angaben<sup>1)2)</sup>. Infolge der starken Abhängigkeit des elektromotorischen Verhaltens der Glaselektroden von der Wässerung<sup>2)</sup> wurden die Wässerungsbedingungen möglichst konstant gehalten, indem die zu untersuchenden Elektroden aussen in ständigem Durchfluss von thermostatiertem Leitungswasser<sup>3)</sup> ( $25,0^\circ \pm 0,6^\circ$ ) umspült wurden.

**3. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate.** – Die untersuchten Elektrodengläser erhielt man ausgehend von den in Tab. 1 angegebenen Zusammensetzungen der fünf Glastypen unter Ersatz von je 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0 und 16,0 Mol-Proz. Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid. Nach drei verschiedenen langen Wässerungsperioden erfolgte für je drei Elektroden desselben Glases eine Bestimmung des Membranwiderstandes sowie des Alkalifehlers in 0,1- bzw. 1,0-n. Natronlauge. Von den Messergebnissen der drei Elektroden desselben Glases fand jeweils der Durchschnitt Verwendung. Es gelangte normalerweise gleichzeitig eine Serie von sieben Elektroden verschiedenen Germaniumgehaltes desselben Glastyps und derselben Wässerungsdauer zur Messung. Die Reihenfolge der Untersuchung der einzelnen Serien war zufällig. Im Mittel betragen die drei Wässerungsperioden 15 Std., 6 Tage bzw. 35 Tage. Die Messergebnisse sind in der Fig. 1 dargestellt, wobei für jedes Elektrodenglas über die drei Werte der verschiedenen Wässerungsperioden gemittelt wurde. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass der Alkalifehler bei hohen Germaniumdioxidgehalten stark ansteigt, hingegen bis zu einem Gehalt von ca. 4 Mol-Proz. in Übereinstimmung mit den Angaben in Teil I<sup>1)</sup> nur wenig beeinflusst wird.

Tabelle 1. *Hergestellte Glastypen*

Typ	Zusammensetzung in Mol-Proz.								Literatur
	SiO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	CaO	BaO	
Corning 015 . . . . .	72,2				21,4		6,4		4)
L & N 379 . . . . .	63,0		3,0	25,0		2,0	2,0	5,0	5)
L & N 399 . . . . .	63,0		2,0	28,0		2,0		5,0	5)
L & N 402 . . . . .	67,0			25,0				8,0	5) 6) 7) 8)
B. LENGYEL & F. TILL . . . . .	63,0	2,0		30,0				5,0	8)

Über gewisse bedeutende, sich bei der Verarbeitung der Gläser ergebende systematische Verschiedenheiten soll an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>2)</sup> W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* **41**, 2308 (1958).

<sup>3)</sup> Gemäss Geschäftsbericht 1958 der Wasserversorgung der Stadt Zürich hat dieses Wasser durchschnittlich folgende Zusammensetzung: Carbonathärte: 18,5° frz. Resthärte: 2,2° frz. Trockenrückstand: 257 mg/l, Sauerstoff: 10 mg/l. Fe<sup>++</sup>: 0,0, Mn<sup>++</sup>: 0,0, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 0,0, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 5,4, HPO<sub>4</sub><sup>---</sup>: 0,05, SO<sub>4</sub><sup>---</sup>: 11,0, Cl<sup>-</sup>: 2,0, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 4,7 (in mg/l).

<sup>4)</sup> D. A. MCINNES & M. DOLE, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 29 (1930).

<sup>5)</sup> G. A. PERLEY, *Analyt. Chemistry* **21**, 394 (1949); G. A. PERLEY, USP 2'444'845 (1948).

<sup>6)</sup> E. BUDEWSKI, D. MICHAŁOWA & E. PENTSCHEWA, *Z. Elektrochem.* **61**, 158 (1957).

<sup>7)</sup> S. I. SSOKOLOF & A. H. PASSYNSKY, *Z. physikal. Chem.* **A 160**, 366 (1932).

<sup>8)</sup> B. LENGYEL & F. TILL, *Egypt. J. Chemistry* **1**, 99 (1958).

<sup>9)</sup> B. LENGYEL, B. CSAKVARI, F. TILL & Z. BOKSAY, *Magyar Kémikusok Lapja* **9**, 265 (1954).

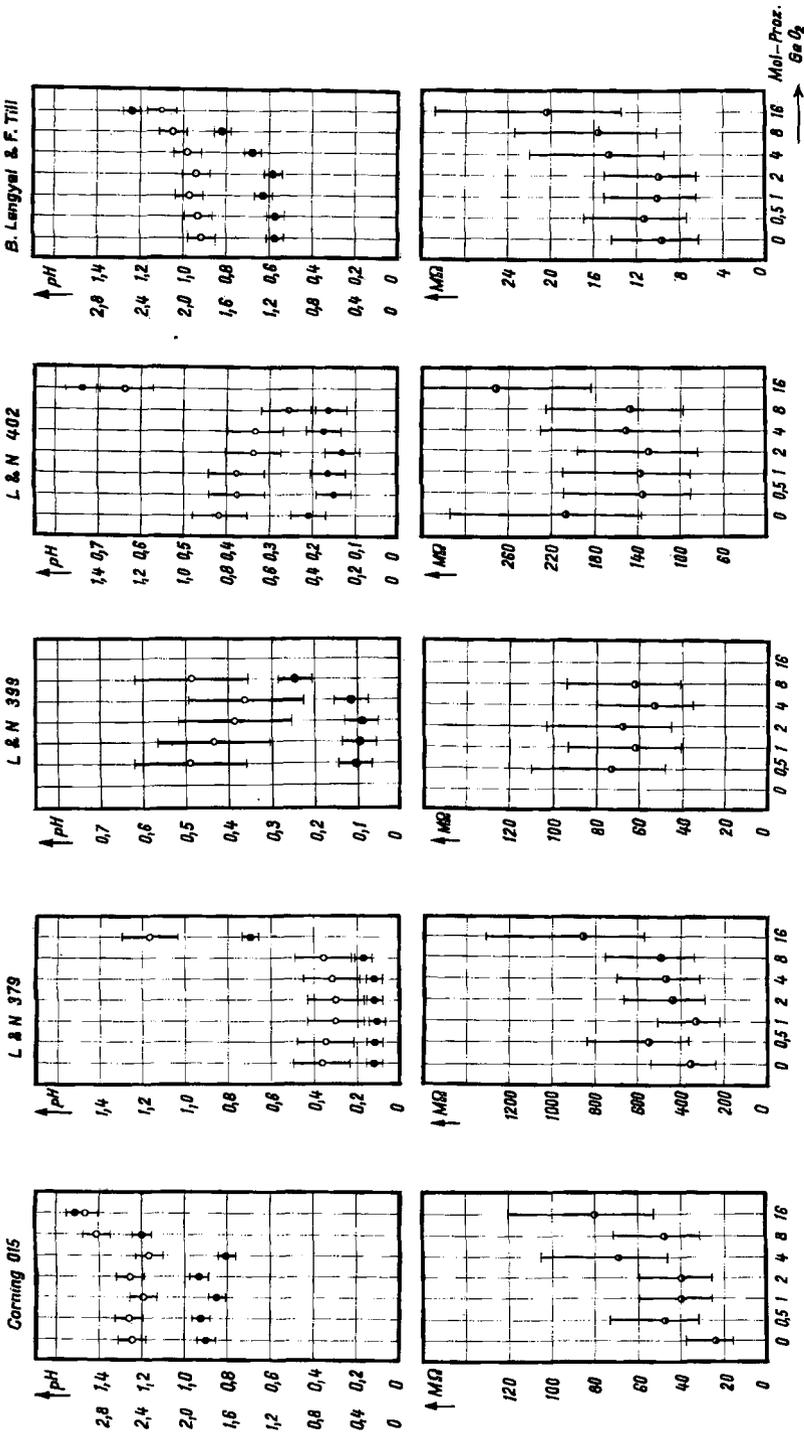


Fig. 1. Alkalifehler und Membranwiderstand in Funktion des Germaniumdioxidgehaltes

- Alkalifehler in 0,1-n. Natronlauge
- Alkalifehler in 1,0-n. Natronlauge
- Membranwiderstand

*Anmerkung zu Fig. 1.* Die Standardabweichung der Messergebnisse (95-proz. Sicherheitsschwelle) ist durch vertikale Striche angedeutet. Beim Vorhandensein von zwei Skalen (Ordinate) bezieht sich die linke Skala auf die Messungen in 1,0-n. Natronlauge. Die Bestimmung der Alkalifehler erfolgte drei bis maximal zehn Min. nach der Berührung der Elektroden mit der vorthermostatierten Messflüssigkeit<sup>2)</sup>. Sämtliche Elektroden wurden bei möglichst gleichen Bedingungen aus durchwegs von uns erschmolzenen Gläsern hergestellt. Im Teil I<sup>1)</sup> fand hingegen im Falle von *Corning 015* ein Handelsprodukt Verwendung.

Der Einfluss des Germaniumdioxidgehaltes auf den elektrischen Widerstand der Gläser ist mit grosser Vorsicht zu interpretieren, da die gemessenen Membranwiderstände keinesfalls mit der elektrischen Leitfähigkeit der entsprechenden Gläser in einfacher Beziehung stehen. Unsere Versuche scheinen beispielsweise darauf hinzuweisen, dass die Membrandicke stark von der zum Teil deutlich verschiedenen Viskosität der Gläser bei der Verarbeitungstemperatur abhängt.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass der Membranwiderstand bei hohen Germaniumdioxidgehalten leicht ansteigt.

Die gemessenen Grössen können für jeden Glástyp als die Ergebnisse eines Versuches mit den beiden Faktoren Germaniumdioxidgehalt  $G$  und Wässerungsdauer  $W$  betrachtet werden. Mit Hilfe einer doppelten Streuungserzlegung erfolgte in der üblichen Art und Weise eine Ermittlung der Signifikanz der Terme  $G$ ,  $W$  und  $W \times G$ <sup>10)</sup>11a).

Eine Schätzung der Versuchsstreuung erhielt man durch Messungen an Gläsern, deren Schmelzen wiederholt wurden. Die so ermittelten Standardabweichungen  $s$  sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Standardabweichungen

Messung	Standardabweichung $s$ (95-proz. Sicherheitsschwelle)	Freiheitsgrad $\varnothing$
0,1-n. NaOH	0,07 pH	4
1,0-n. NaOH	0,23 pH	4
Widerstand	0,31 log $M\Omega$	4

Infolge der ausgeprägten Proportionalität zwischen Standardabweichung und Durchschnitt der Membranwiderstände erfolgten die entsprechenden Varianzanalysen auf Grund der logarithmierten Widerstandswerte.

Eine Zusammenstellung der an der 95-proz. Sicherheitsschwelle signifikanten Terme findet sich in Tab. 3.

Tabelle 3. Zusammenstellung der signifikanten Terme

An der 95-proz. Sicherheitsschwelle signifikante Terme sind mit + bezeichnet

Streuungsquelle	Glástyp														
	C 015			L & N 379			L & N 399			L & N 402			B. LENGYEL & F. TILL		
	0,1	1,0	R	0,1	1,0	R	0,1	1,0	R	0,1	1,0	R	0,1	1,0	R
G	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+
W	+	+							+	+	+		+	+	+
$W \times G$									+	+	+		+	+	+

<sup>10)</sup> O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, London und Edinburgh, 1954, S. 60.

<sup>11)</sup> A. LINDER, *Planen und Auswerten von Versuchen*, Basel und Stuttgart, 1953; a) S. 35, b) S. 42.

*Anmerkung zu Tab. 3.* Es symbolisieren 0,1 und 1,0 Messungen des Alkalifehlers in 0,1- bzw. 1,0-n. Natronlauge, und R symbolisiert die Membranwiderstandsmessung.

An den 16,0 Mol-Proz. Germaniumdioxid enthaltenden Gläsern der Typen *L & N 402* sowie B. LENGYEL & F. TILL konnten für die längste Wässerungsperiode infolge chronischer Membranrissbildung keine Messungen durchgeführt werden. Zur Varianzanalyse erfolgte eine Berechnung der entsprechenden wahrscheinlichsten Werte<sup>11b)</sup>. An den Gläsern mit 0 und 16,0 Mol-Proz. Germaniumdioxid des Typs *L & N 399* konnten ebenfalls keine Messungen durchgeführt werden.

In Übereinstimmung mit veröffentlichten Angaben ist der Einfluss der Wässerungsdauer auf den Alkalifehler bei den Glastypen *L & N 379* und *399* nicht signifikant<sup>5)</sup>; für die Glastypen *Corning 015<sup>3)</sup>*, *L & N 402<sup>5)</sup>* sowie B. LENGYEL & F. TILL wurde hingegen eine signifikante Abhängigkeit festgestellt. Die beobachtete Beeinflussung des Membranwiderstandes durch die Wässerungsdauer entspricht Literaturangaben<sup>5)6)</sup>.

Bemerkenswert ist das Fehlen von Wechselwirkungen zwischen Germaniumdioxidgehalt und Wässerungsdauer ( $G \times W$ ). Das bedeutet, dass sowohl Membranwiderstand als auch Alkalifehler bei den verschiedenen untersuchten Germaniumdioxidgehalten in gleicher Weise durch die Wässerungsdauer beeinflusst werden. Es ist somit zu erwarten, dass die langfristige chemische Stabilität der Elektrodengläser beim Ersatz von kleinen Mengen Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid nur unbedeutend beeinflusst wird.

*In Übereinstimmung mit früheren Angaben<sup>1)</sup> wird bei den untersuchten Gläsern sowohl die Verschmelzbarkeit mit den üblichen Schaftgläsern als auch die Bearbeitbarkeit beim Ersatz von kleinen Mengen Siliciumdioxid durch eine äquimolekulare Menge Germaniumdioxid beträchtlich verbessert. Der optimale Einfluss konnte bei rund 0,5 bis 2,0 Mol-Proz. Germaniumdioxid beobachtet werden. Bei einem derartigen Ersatz von Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid erfolgt keine Erhöhung des Alkalifehlers und kein nennenswerter Anstieg des Membranwiderstandes.*

Da *Corning 015* Elektrodenglas als solches eine vorzügliche Verblas- und Verschmelzbarkeit aufweist, konnte dort keine Verbesserung dieser Eigenschaften beim teilweisen Ersatz von Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid beobachtet werden.

Der ROBERT-GNEHM-STIFTUNG danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Fräulein CH. SPIEGELHALDER möchten wir an dieser Stelle für ihre Mitarbeit bestens danken.

#### SUMMARY

In five known electrode glasses 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 and 16.0 mole-% silicon dioxide were substituted by germanium dioxide. The glasses containing 0.5 to 2.0 mole-% germanium dioxide normally showed a considerable improvement in the workability compared with the original glasses. Up to 4 mole-% germanium dioxide the alkaline error and bulb resistance of the corresponding glass electrodes are only slightly changed.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich