

Das Spektrum des Destillats in Äthanol (Fig. 1) zeigte drei Banden bei

λ_{max}	330	348	367	$\text{m}\mu$
ϵ_{max}	25'000	26'100	18'950	$\text{m}\mu$

Carr-Price-Reaktion: tief violett-blau, mit einer breiten Bande bei 577 $\text{m}\mu$.

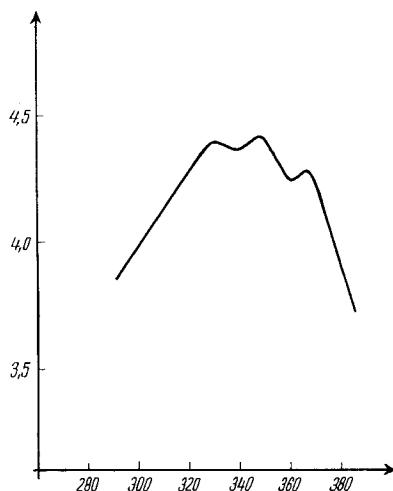


Fig. 1.

Zusammenfassung.

Die Synthese des 15-Äthylaxerophptens, ausgehend vom C_{18} -Keton, wird beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

260. Die Messung von Natriumamalgam-Potentialen mit Glaselektroden

von G. Trümpler und D. Schuler.

(24. VIII. 49.)

Bei Untersuchungen über die elektrolytische Bildung und Zersetzung von verdünntem, flüssigem Natriumamalgam in wässriger Lösung stellte sich uns das Problem einer laufenden Messung der Natriumkonzentration ohne besondere Probenahme. Die Messung des Potentials war hiefür geeignet. Wir griffen dabei versuchsweise auch auf ein Messverfahren zurück, das der eine von uns¹⁾ vor längerer

¹⁾ G. Trümpler, Z. El. Ch. **30**, 103 (1924).

Zeit zur Messung des Na-Potentials an festem, reinem Natrium, bzw. an dem festen 40-proz., eutektischen Amalgam bei gewöhnlicher Temperatur angewandt hat.

Da den Ergebnissen der vorliegenden Versuche eine über den ursprünglichen Zweck hinausweisende Bedeutung zukommt, seien sie hier mitgeteilt.

Das Messprinzip.

Aus thermodynamischen Gründen zeigt eine Metallelektrode, die mit einem vollständig dichten Mantel eines rein elektrolytisch leitenden Salzes des Elektrodenmetalls umgeben ist, gegenüber der gesättigten Lösung dieses Salzes dasselbe Potential, welches das unbedeckte Metall gegenüber der Lösung annimmt¹⁾.

In solchen Fällen, wo das Elektrodenmetall in der Lösung chemisch angegriffen wird, können sich Abweichungen vom reversiblen Potentialwert ergeben, wenn die Elektrode mit der Lösung direkt in Berührung ist. Die Bedeckung des Metalls mit einer völlig dichten, rein elektrolytisch leitenden Schicht eines geeigneten Salzes des Elektrodenmetalls stellt das reversible Potential wieder her. Wir haben früher eine solche Salzschicht als „Schutzelektrolyt“ bezeichnet²⁾). Der Schutzelektrolyt macht grundsätzlich die Messung von reversiblen Potentialen in Lösungen, die die Elektroden angreifen würden, möglich.

Voraussetzung hierfür ist, dass der verwendete Schutzelektrolyt sowohl gegenüber der Lösung wie gegenüber dem Elektrodenmetall stabil und, wie bereits erwähnt, völlig dicht ist und ein ausreichendes, rein elektrolytisches Leitungsvermögen zeigt. Der Potentialsprung an der Grenze Metall/Lösung zerfällt beim Einschieben des festen Elektrolyten in zwei an der Grenze Metall/festes Salz, bzw. festes Salz/Lösung lokalisierte Potentialsprünge, von denen der zweite die Abhängigkeit von der Aktivität des Metall-Ions in der Lösung, der erste die Abhängigkeit von der (eventuell variablen) Aktivität des elektromotorisch wirksamen Metalls aufweist.

In der obenerwähnten älteren Arbeit konnten für Natrium bzw. für das eutektische Na-Amalgam gegenüber einer gesättigten NaCl-Lösung gut definierte Potentiale gemessen werden, aus denen sich ein Normalpotential des Na berechnen liess, das (allerdings bei ziemlich grossen Fehlergrenzen) dem Werte entsprach, der von *Lewis* und *Kraus*³⁾ gemessen worden war.

Als festes Na-Salz war Glas verwendet worden, das zwar nicht ganz den oben aufgeführten Bedingungen, die an einen Schutz-

¹⁾ *F. Haber*, Ann. Physik (4) **26**, 927 (1908).

²⁾ Loc. cit. Vgl. dazu auch *Trümpler*, Z. physikal. Ch. **99**, 9 (1921).

³⁾ *Lewis* und *Kraus*, Am. Soc. **32**, 1459 (1910).

elektrolyten zu stellen sind, entspricht, das aber doch zu der bemerkenswerten Übereinstimmung führte.

Bei der vorliegenden Untersuchung an verdünntem Na-Amalgam mit Konzentrationen von ca. 0,6% abwärts, wurde auch wieder Thüringer-Glas als Schutzelektrolyt verwendet.

Experimentelles.

Da Glas eine äusserst geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt, musste bei der Messung der Potentiale mit einem sehr kleinen Messstrom gerechnet werden. Obwohl man heute bei Verwendung von Röhrelektrometern auch mit hochohmigen Glas-Elektroden arbeiten kann, schien es doch zweckmässig, ein elektrostatisches Messgerät zu benutzen, um in der Wahl der Glaswandstärke, der Glaszusammensetzung und der Elektroden grössse keiner Beschränkung unterworfen zu sein. Die so erreichbaren, äusserst kleinen Messströme waren auch erwünscht, um die infolge der zu erwartenden grossen Polarisierbarkeit der Messelektrode vor allem an der Grenze Amalgam/Glas möglichen Störungen der Potentialwerte klein zu halten.

Die Messung erfolgte nach der Kompensationsmethode mit einem Binantelektrometer als Nullinstrument.

Die hochisolierte Amalgamelektrode, in gesättigter Kochsalzlösung, die mit einer Kalomelektrode mit gesättigter KCl-Lösung die Messzelle bildete, stand mit dem einen Binanten in direkter Verbindung, während der andere an Erde lag. Die beiden Nadelhälften lagen an den Enden von 2 Hilfsspannungsbatterien von 100 bzw. 60 V, deren beide anderen Klemmen ebenfalls an Erde gelegt wurden.

Die Kalomelektrode wurde unter Einbezug eines gegengeschalteten Normallementes an den Abgreifer eines Präzisions-Potentiometers angeschlossen. Der Potentiometerdraht, dessen eines Ende an Erde gelegt wurde, erhielt eine Spannung von 2 V aufgedrückt. Als Elektrolyt diente, wie erwähnt, gesättigte Kochsalzlösung, 5,40 molar¹⁾. Die Na-Ion Konzentration musste hoch gewählt werden, um in der lösungsseitigen Oberfläche des Glaszwischenelektrolyten möglichst ausschliesslich die Na-Ion-Funktion zu erhalten²⁾.

Die leitende Verbindung zwischen dem Elektrolyten und der Kalomelektrode besorgte ein Verbindungsrohr, welches KCl-gesättigtes Agar-Agar enthielt.

Der Aufbau der Amalgam-Elektrode.

Als Schutzelektrolyt dienten, wie bei den älteren Messungen (l. c.), gewöhnliche Reagensgläser aus Thüringer Glas mit einem Aussendurchmesser von 16 mm und einer Wandstärke von 0,6 mm. Es gelang, eine besondere Vorbehandlung zu finden, durch die sowohl die Reproduzierbarkeit der Potentiale wesentlich verbessert als auch die Einstellzeit erheblich verkürzt werden konnte. In diese Gläser wurde das flüssige Amalgam ca. 20 mm hoch eingefüllt und ca. 10 mm hoch mit Petroleum überschichtet. Für die Stromableitung diente ein Eisendraht, der in ein enges Glasrohr einparaffiniert war und durch Paraffinpropfen, insbesondere den oberen Abschlusspropfen im Reagensglas festgehalten wurde. Auf der äusseren Seite war das Reagensglas, soweit es nicht in den Elektrolyten tauchte, mit einer 1 mm dicken Paraffinschicht isoliert, um die Ableitungsströme möglichst zu reduzieren.

¹⁾ 5,4 mol/1000 g H₂O.

²⁾ Auf die Na⁺-Funktion der Glaselektrode, d. h. das Ansprechen des Potentials auf Na-Ion, haben zuerst Horovitz, J. Physik **15**, 369 (1924), sowie Schiller, Ann. Physik [4] **74**, 105 (1924), aufmerksam gemacht. Unsere zu gleicher Zeit laufende Untersuchung (l. c.) hatte aber bereits darüber hinaus gezeigt, dass das Ansprechen auf die Na-Ion Aktivität in gesättigter NaCl sehr vollkommen sein musste, damit für unsere Na-Glas-Elektrode das Na-Potential mit sehr guter Annäherung gefunden werden konnte.

Als Behälter für den Elektrolyten diente ein Becherglas, in welches die Amalgamelektrode mittels eines Paraffinpipföpfnens eingesetzt wurde.

Das für die Isolierung angewandte Paraffin wurde sorgfältig ausgekocht, um alle Feuchtigkeitsspuren auszutreiben.

Der innere Widerstand der Zelle wurde zu 10^9 Ohm bestimmt. Er hatte seinen Sitz natürlich zum überwiegenden Teil in der Glaswand der Amalgamelektrode.

Die Messgenauigkeit der Kompensationsordnung lag in den Grenzen ± 1 mV. Der gesamte Fehler der Anordnung, herrührend vom Kompensationsgerät, der Normalelektrode und dem für die Gegenschaltung verwendeten Normalelemente konnte zu $\pm 3-5$ mV angenommen werden.

Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 25^0 , die durch einen Thermostaten innerhalb einer Schwankung von $\pm 0,2^0$ gehalten wurde.

Das Quecksilber für die Amalgamherstellung war chemisch gereinigt und sorgfältig destilliert. Die Amalgambereitung erfolgte teilweise durch Elektrolyse, teilweise auch durch direkte Vereinigung von Natrium und Quecksilber. Beide Arten von Amalgamen zeigten ein übereinstimmendes Verhalten.

Das Natriumchlorid für den Elektrolyten und das Kaliumchlorid für die Kalomel-elektrode waren analysenreine Reagentien.

Versuchsergebnisse.

Ohne spezielle Vorbehandlung der Reagensgläser wurden nur sehr schlecht reproduzierbare und zu tief liegende Potentialwerte gemessen, die auch keinen deutlichen Konzentrationsgang erkennen liessen.

Von den verschiedenen Methoden, nach denen versucht wurde, den elektrochemischen Kontakt der Elektrodengläser mit dem Amalgam, bzw. der Lösung, zu verbessern, war nur das Erhitzen auf höhere Temperatur genügend wirksam; kurzes Erhitzen der Elektrodengläser auf 360^0 verbesserte sowohl das zeitliche Ansprechen als auch die Lage der Potentiale.

Folgendes Vorgehen ergab die entscheidende Verbesserung: Erhitzen der Gläser im Vakuum bis auf den Erweichungspunkt und Abkühlenlassen in trockenem Stickstoff.

Tabelle I.

Zelle	1	2
Potential sofort (also ca. 2 Minuten nach der Füllung)	2031 mV	2082 mV
nach 8 Minuten	2046	—
11 Minuten	2050	—
13 Minuten	2054	2085
19 Minuten	2060	—
50 Minuten	2073	—
105 Minuten	2078	—
142 Minuten	2081	—
171 Minuten	2082	—
nach 4 Stunden	2082	—
17 Stunden	—	2085
22 Stunden	2085	—
70 Stunden	2086	2086

Die Zahlen der Tabelle I zeigen den Erfolg dieser Vorbehandlungsmethode, indem in den Kolonnen 1 und 2 die Einstellgeschwindigkeit der Potentiale für 2 Elektroden aufgeführt wird, deren Reagensgläser die gleiche Wärmebehandlung erfahren haben, wobei jedoch das Reagensglas der Elektrode 1 nach dem Erhitzen über Nacht in der Zimmerluft abkühlen konnte, während bei dem Reagensglas der Elektrode 2 das Abkühlen im trockenen Stickstoff erfolgte.

Die Wirksamkeit der eingeführten Wärmebehandlung beruht offenbar auf dem weitgehenden Austreiben von Feuchtigkeit aus der Oberfläche der Gläser. Dadurch, dass bei der Elektrode 1 die Abkühlung über Nacht offen an der Luft erfolgte, konnte die Oberfläche bereits wieder kleine Feuchtigkeitsmengen aufnehmen, die sich bei der Potentialeinstellung auf der Amalgamseite hemmend auswirken. Nach dieser Methode konnte eine grössere Zahl von Messungen gut reproduzierbar vorgenommen werden bei relativ rascher Einstellgeschwindigkeit der Potentiale.

In Tabelle II ist eine Anzahl dieser Messwerte aufgeführt. In der nachfolgenden graphischen Darstellung werden die erhaltenen Potentialwerte nach Umrechnung auf die mittlere Natrium-Ion-Aktivität 1 und bezogen auf die Normalkalomelelektrode aufgeführt (ausgezogene Kurve).

Tabelle II.

Amalgam-konzentration in %	Potential mV	Amalgam-konzentration in %	Potential mV
0,403	2080	0,446	2086
0,448	2087	0,582	2106
0,423	2084	0,190	2050
0,244	2060	0,0843	2024
0,0856	2024	0,0895	2025
0,0677	2017	0,00020	1813
0,00070	1886	0,0023	1920
0,00176	1916	0,00210	1919
0,00442	1940	0,00690	1950
0,00861	1958	0,446	2086
0,3185	2072	0,375	2078
0,0887	2025	0,232	2059
0,00512	1943	0,0131	1971
0,0287	1993	0,0213	1984
0,533	2094	0,533	2094
0,618	2107	0,00152	1912
0,304	2067	0,00581	1947
0,0493	1999	0,1112	2028
0,159	2037		

Für die erwähnte Umrechnung kann für den gesättigten NaCl-Elektrolyten der mittlere Aktivitätskoeffizient durch Extrapolation der für konzentrierte Lösungen von *Olynyk* und *Gordon*¹⁾ ermittelten Koeffizienten gefunden werden, für die gesättigte KCl-Lösung in ähnlicher Weise aus den Tabellen der Aktivitätskoeffizienten in *Landolt-Börnstein*. Es ergab sich so als mittlerer Aktivitätskoeffizient der 5,4 molaren, gesättigten NaCl-Lösung der Wert 1,00, für die 4,175 molare, gesättigte KCl-Lösung ein mittlerer Aktivitätskoeffizient von 0,60.

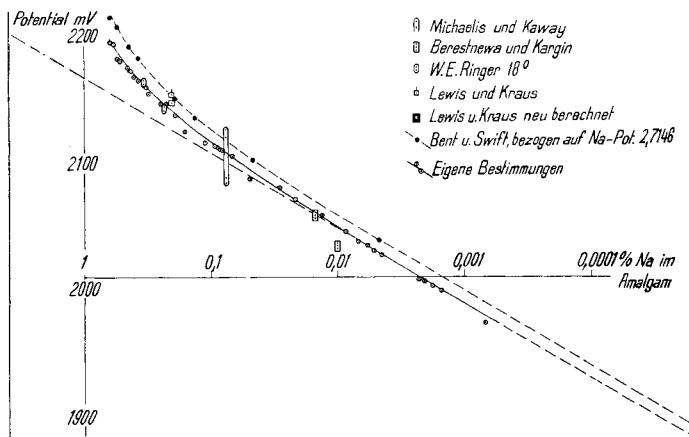


Fig. 1.
Potentiale der Na-Amalgame
gegen 1-n. Kalomelektrode und Na⁺-Aktivität 1,00 bei 25°.

Mit diesen Zahlen ergibt die *Nernst*'sche Formel Zuschläge zu den Zahlen der Tabelle II von 43,3 mV für die Amalgamelektrode und 37,0 mV für die Kalomelektrode. Hinzu kommt noch ein im gleichen Sinne zu zählendes Flüssigkeitspotential, das sich nach *Henderson* (unter Verwendung der Aktivitäten) zu 7 mV berechnet.

Zu den in Tabelle II aufgeführten Messwerten waren somit im ganzen 87 mV zu addieren.

Man erkennt, dass die so erhaltenen Potentiale sich gut in die eingezzeichnete Kurve einordnen bis hinunter zu einer Konzentration von etwa 0,001 %. Unterhalb dieser Konzentration werden die Messungen hauptsächlich auch mit Rücksicht auf die Analysenschwierigkeiten unsicher.

Zum Vergleich sind in der graphischen Darstellung auch Werte anderer Autoren aufgenommen worden, so von *Lewis* und *Kraus*²⁾, *Michaelis* und *Kavay*³⁾, *Ringer*⁴⁾ und *Berestnewa* und *Kargin*⁵⁾.

¹⁾ *Olynyk* und *Gordon*, Am. Soc. **65**, 224 (1943).

²⁾ L. c.

³⁾ *Michaelis* und *Kavay*, Biochem. Z. **163**, 1 (1925).

⁴⁾ *Ringer*, Z. physikal. Ch. **130**, 270 (1923).

⁵⁾ *Berestnewa* und *Kargin*, Acta physico-chim. U.R.S.S. **2**, 151 (1935).

Man sieht, dass unsere Werte in demselben Bereich liegen, in dem die von den genannten Autoren gemessenen Potentiale streuen.

Besonders interessant ist der Vergleich mit den Ergebnissen der exakten Relativmessungen an Natriumamalgamen von *Bendt* und *Swift*¹⁾. Für den direkten Vergleich müssen die Relativwerte dieser Autoren an einen bestimmten Potentialwert eines Amalgams bekannter Na-Aktivität in einer Lösung bekannter Na-Ion-Aktivität angeschlossen werden. Wir haben dazu den von *Lewis* und *Kraus*²⁾ angegebenen Wert des Natriumnormalpotentials 2,7146 V benutzt, wo beide Aktivitäten gleich eins sind. Für die Umrechnung des Potentials auf die verdünnten Amalgame konnte eine ebenfalls von *Bendt* und *Swift*, l. c., abgeleitete Beziehung gebraucht werden:

$$\log \frac{a_2}{N_2} = a + bN_2 + cN_2^2 = -12,81441 + 15,6130 N_2 + 7,55 N_2^2$$

wo a_2 die Aktivität des Natriums im Amalgam und N_2 seinen Molenbruch bedeutet.

Die Messwerte von *Bendt* und *Swift* ergeben so in unserer grafischen Darstellung die gestrichelte Kurve, die ungefähr parallel zur Kurve unserer eigenen Messwerte liegt. Die genauere Prüfung zeigt, dass unsere Kurve etwas weniger steil ansteigt. (In der Entwicklung von $\log a_2/N_2$ nach Potenzen von N_2 ergeben unsere eigenen Zahlen für den Koeffizienten b 14,2 statt 15,6 nach *Bendt* und *Swift*.) Der Abstand beider Kurven beträgt etwa 10 mV, um welchen Betrag die Werte von *Bendt* und *Swift* negativer liegen als die unsrigen.

Es ist möglich, aber keineswegs sicher und beim heutigen Stand der Versuche noch nicht zu entscheiden, dass diese Abweichung von 10 mV ein Fehler unserer Messungen sein kann. Man hätte ihn zu suchen in mangelnder Potentialeinstellung sowohl auf der Amalgams- als auch auf der Lösungsseite. Aber auch Fehler durch Ableitungsströme und daraus folgender Polarisation wären in Betracht zu ziehen und noch zu überprüfen.

Es ist aber auch nicht ganz ausgeschlossen, dass das von *Lewis* und *Kraus* bestimmte Normalpotential etwas zu negativ liegt. Die Berücksichtigung neuerer Werte des Aktivitätskoeffizienten der NaOH, sowie die Verwendung korrigierter Werte für die Flüssigkeitspotentiale, welche in der Messung der Amalgamkette von *Lewis* und *Kraus* berücksichtigt werden müssen, führt zu einem Wert des Normalpotentials des Natriums von 2,709 V, womit die Kurve von *Bendt* und *Swift* bis auf 5 mV an unsere heranrücken würde.

In einigen neueren Arbeiten ist Glas als Elektrolyt bei Potentialmessungen herangezogen worden, so von *Haufe*³⁾ und *Kubaschewsky* und *Huchler*⁴⁾. Dabei handelt es sich aber um Messungen bei relativ

¹⁾ *Bendt* und *Swift*, Am. Soc. **58**, 2216 (1936).

²⁾ l. c.

³⁾ *K. Haufe*, Z. El. Ch. **46**, 348 (1940).

⁴⁾ *U. Kubaschewsky* und *O. Huchler*, Z. El. Ch. **52**, 170 (1948).

hohen Temperaturen von 300° und höher, also um ganz andere Versuchsbedingungen, so dass wir hier nicht weiter auf diese Arbeiten eintreten.

Als wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchung betrachten wir den Nachweis, dass sich der Potentialsprung an der Grenze Amalgam-Glasoberfläche bei geeignetem Zustand dieser Oberfläche rasch und reproduzierbar in eindeutiger Abhängigkeit von der Na-Konzentration auch bei relativ verdünnten Amalgamen sicher einstellt, und weiter den verbesserten Nachweis, dass die thermodynamisch geforderte Gleichheit von Elektrodenpotentialen ohne und mit zwischen Elektrode und Lösung eingeschobenem, festem Salz, an geeigneten Systemen, wie dem vorliegenden, Na-Amalgam/Glas/Na-Ion-Lösung, Na-Amalgam/Na-Ion-Lösung, aufgezeigt werden kann.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe von Reagensgläsern aus Thüringer Glas, welche als Glaselektroden dienten, wurden unter Verwendung eines elektrostatischen Elektrometers als Nullinstrument eines Kompensationsgerätes Potentialmessungen an Natriumamalgamen gegen gesättigte NaCl-Lösung durchgeführt. Die Messungen erstreckten sich über einen Konzentrationsbereich von 0,6 % bis 0,0005 %.

2. Die gemessenen Potentiale sind in befriedigender Übereinstimmung mit nach anderen Methoden ermittelten Werten der Literatur.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

261. Die stereoisomeren Lysergole und Dihydro-lysergole.

15. Mitteilung über Mutterkornalkaloide¹⁾
von A. Stoll, A. Hofmann und W. Schlientz.

(27. VIII. 49.)

Bald nach der Auffindung der Lysergsäure als charakteristischer Bestandteil der Mutterkornalkaloide wurden auch Reduktionsprodukte der Lysergsäure beschrieben, in denen neben der Hydrierung einer Kohlenstoffdoppelbindung die Carboxylgruppe zum Alkohol reduziert ist und die dementsprechend als Dihydro-lysergole bezeichnet wurden²⁾.

Bei der reduktiven Spaltung von Ergotinin mit Natrium in Butylalkohol erhielten W. A. Jacobs und L. C. Craig²⁾ zwei verschiedene Dihydro-lysergole, eine Verbindung

¹⁾ 14. Mitteilung, Helv. **32**, 506 (1949).

²⁾ J. Biol. Chem. **108**, 595 (1935).