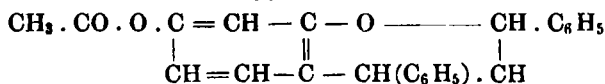


**Monoacetylderivat des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydropyrans].**



0.5 g des 2.4-Diphenyl-7-oxy-[benzodihydropyrans] wurden unter Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub drei Stunden lang mit 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, und dann das Ganze in Wasser gegossen. Oder aber: man löst 2 g des Hydrochlorates der Base in 20 ccm Eisessig, fügt 50 ccm Essigsäureanhydrid und genügend Zinkstaub hinzu, kocht 6 Stunden lang am Rückflusskühler, filtrirt und giesst das Filtrat in viel Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt worden war. In beiden Fällen erhält man das Monoacetylderivat der Dihydroleukobase als schwach gelb gefärbten amorphen Niederschlag, der zur Reinigung noch mehrmals in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt wurde. Das Präparat ist in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich, unlöslich aber in verdünnten Alkalilaugen und in Wasser, und schmilzt bei 112–115°. Die gelbe concentrirte schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht.

0.2100 g Sbst.: 0.6207 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.21, H 5.81.

Gef. » 80.57, » 5.70.

Die Untersuchung der Pyranolderivate wird fortgesetzt.

**365. E. Baur: Ueber eine synthetische Bildung von Ammoniak.**

(Eingegangen am 10. Juli 1901.)

Wenn man Divers'sche Flüssigkeit<sup>1)</sup> — erhalten durch Absorption von Ammoniakgas auf Ammonnitrat — elektrolysirt, so erhält man anodisch Stickstoff und kathodisch Wasserstoff im Volumenverhältniss 1:3.

An der Anode findet dabei die Reaction statt: 3 NO<sub>3</sub> + 4 NH<sub>3</sub> = N + 3 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; das gebildete Ammonnitrat fällt aus, da die Lösung daran gesättigt ist, während an der Kathode durch die Reaction NH<sub>4</sub> = NH<sub>3</sub> + H eine Verdünnung eintritt. Richtet man den Versuch so ein, dass man die entstehenden Gase über den zu platinirenden Platinelektroden auffängt, so erhält man eine Gaskette mit einer wohldefinierten Spannung von rund 0.6 Volt.

<sup>1)</sup> Philos. Trans. London 163 [1873]; vergl. auch Kuri l off, Mém. Acad. St. Petersburg 1895.

Da man die Kette arbeiten lassen kann, ohne dass sie ihre Spannung dauernd verliert, so erscheint es ausgeschlossen, dass dieselbe von dem Konzentrationsunterschied des Wasserstoffs an den beiden Elektroden herrührt, da dieser sich, wenn die Kette geschlossen ist, ausgleichen würde. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass der Stickstoff selbst elektromotorisch wirksam ist und der stromliefernde Process auf einer Bildung von Ammoniak beruht. Denn ich konnte constatiren, dass bei der Arbeit der Kette Wasserstoff und Stickstoff im Volumenverhältniss 3:1 verschwinden.

Um zu prüfen, ob die transportirte Elektrizität dem Faraday'schen Gesetze entspricht, schloss ich eine solche Stickstoff-Wasserstoff-Kette mehrere Tage lang durch ein Silber Voltameter, und erhielt in einem Versuch, bei welchem die Kette sich beständig in Eiskühlung befand, innerhalb 40 Stdn. 0.0270 g Silber, entsprechend 3 ccm Wasserstoff von Normalbedingungen. Da in dem Gasraum über der Divers'schen Flüssigkeit bei 0° ein Ammoniakpartialdruck von 360 mm herrscht, so hätten 6 ccm verschwinden müssen. Thatsächlich wurde ein Verschwinden von 10 ccm beobachtet (und entsprechend  $\frac{10}{3}$  ccm auf der Seite des Stickstoffs). Der Unterschied ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die Temperatur im Gasraum nicht genau auf 0° gehalten werden konnte, sondern etwas höher war.

Ketten der obigen Art, (Wasserstoff — Divers' Flüssigkeit — Stickstoff) wurden unter Einhaltung der für solche Bestimmungen geltenden Massregeln mit dem Lippmann'schen Kapillarelektrometer und dem Weston-Element fortlaufend gemessen und ergaben:

No.	Datum	Spannung	Temper.
1.	6. Jan.	0.590	— 10°
	7. „	0.590	— 14°
	8. „	0.5896	— 7°
	9. „	0.585	— 9°
2.	15. „	0.5880	— 6°
	16. „	0.5925	— 11°
	17. „	0.5897	— 10°
	18. „	0.5900	— 10°
2.	22. „	0.587	— 6°
	23. „	0.585	— 6°
	24. „	0.585	— 6°

Bei höheren Temperaturen erhielt ich unregelmässige und zu kleine Werthe, sei es, dass die Elektroden nicht mehr genügend in den Elektrolyten eintauchten, oder dass Strömungen daselbst, hervorgerufen durch die starke Verdampfung des Ammoniaks, die Sättigung der Elektroden störten. Da die zuverlässigsten Messungen sich auf die Temperatur — 10° beziehen, so wollen wir als vorläufig den wahren Werth 0.590 Volt bei — 10° annehmen.

Ketten, die an Stelle von Divers-Flüssigkeit 25-procentiges wässriges Ammoniak, normal an Chlorkalium, enthielten, gaben weder übereinstimmende, noch gleichbleibende Spannungswerthe (vergl. den Versuch von Grove, cit. bei Ostwald, Elektrochemie, S. 692).

Dagegen liess die Elektrolyse sowohl des einen, wie des anderen Elektrolyts mit ziemlicher Sicherheit Zersetzungsspannungen, gemessen nach der Methode von Glaser<sup>1)</sup>, erkennen, die untereinander und mit den oben mitgetheilten Spannungsmessungen übereinstimmen.

Als Zersetzungszelle diente ein zweiseitenkeliges Gefäss, in dessen Verbindungsstück ein Hahn eingelassen war, der, wenn er nicht eingefettet wird, auch in querrer Stellung verwendet werden kann und dann einen entsprechenden Widerstand darstellt. Die constante Elektrode, ein Bündel platinirter Platinbleche, war mit Wasserstoff gesättigt. Während der Bestimmungen durchfloss ein langsamer Wasserstoffstrom den Gasraum. Derselbe passirte vor seinem Eintritt und nach seinem Austritt eine Flasche mit concentrirtem wässrigem Ammoniak; bei den Versuchen mit Divers-Flüssigkeit auch noch je eine Röhre mit Natronkalk. In den zweiten Schenkel des Gefässes tauchte ein Platindrath, 2 cm lang, zu ebener Spirale aufgerollt. Dieser functionirte als Anode. Als Strommesser diente ein d'Arsonval-Galvanometer. Empfindlichkeit  $5 \times 10^{-9}$  Amp. pro Scalentheile; Widerstand 236  $\Omega$ . Es wurde meistens mit  $\frac{1}{10}$  seiner Empfindlichkeit gebraucht. Eine Correctur wegen des Widerstandes des Instrumentes erschien dann überflüssig. Als Stromquelle diente ein Accumulator. Klemmenspannung 1.966 Volt, die sich während der Dauer der Versuche unverändert erhielt. Der Accumulator war durch einen 1 m langen, sehr dünnen, calibrirten Gefällsdrath aus Manganin geschlossen, von dessen Schleifcontact aus beliebige Spannungen nach der Zersetzungszelle hin abgezweigt werden konnten.

1. Versuch. Elektrolyt: 25-procentiges wässriges Ammoniak, normal an KCl.-Gefäss mit geschlossenem Hahn. Ablesungsfrist 1 Minute. Die Zelle wird nach jeder Messung in sich geschlossen. 1 cm = 0.01966 Volt; 1 Scit =  $5 \times 10^{-8}$  Amp. Zimmertemperatur.

20 cm	0.0 Scitl.	55 cm	13.0 Scitl.	90 cm	30.0 Scitl.
25 »	0.5 »	60 »	14.5 »	95 »	33.5 »
30 »	1.0 »	65 »	16.5 »	100 »	41.0 »
35 »	3.5 »	70 »	19.0 »	105 »	48.0 »
40 »	7.0 »	75 »	22.0 »	110 »	54.0 »
45 »	10.0 »	80 »	24.5 »	115 »	61.0 »
50 »	12.0 »	85 »	27.0 »		

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochemie 4, 355.

2. Versuch. Gefäß mit offenem Hahn. Ablesungsfrist  $\frac{1}{2}$  Minute. Sonst wie vorher.

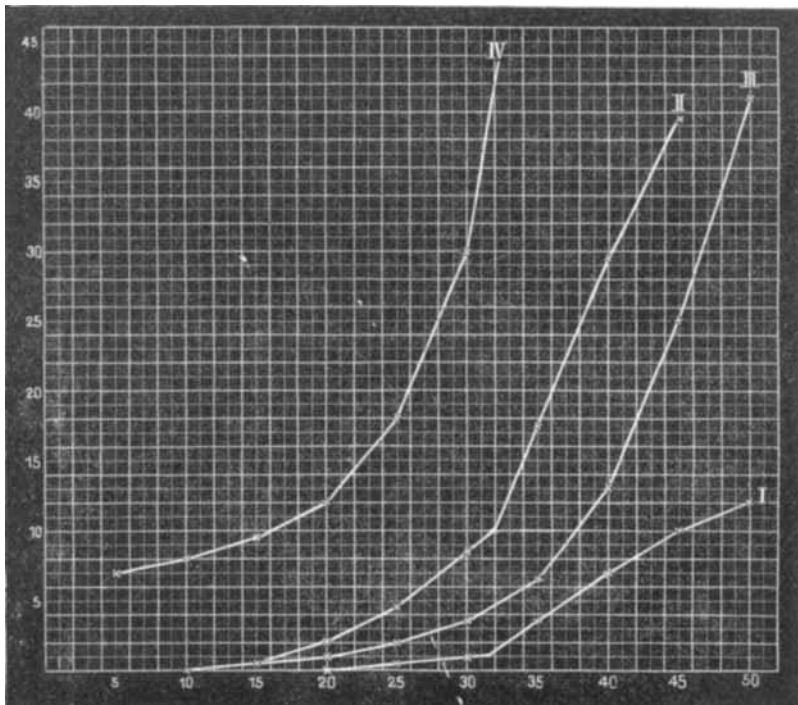
10 cm	0.0 Setle.	30 cm	8.5 Setle.
15 »	0.5 »	35 »	17.5 »
20 »	2.0 »	40 »	29.5 »
25 »	4.5 »	45 »	39.5 »

3. Versuch. Divers-Flüssigkeit. Schneekühlung. Offener Hahn. Ablesungsfrist  $\frac{1}{2}$  Minute. 1 cm = 0.001966 Volt. 1 Setl. =  $5 \times 10^{-7}$  Amp.

10 cm	0 Setle.	35 cm	6.5 Setle.
15 »	0.5 »	40 »	13.0 »
20 »	1.0 »	45 »	25.0 »
25 »	2.0 »	50 »	41.0 »
30 »	3.5 »		

4. Versuch. 1 Setl. =  $5 \times 10^{-8}$  Amp. Sonst wie vorher.

5 cm	7 Setle.	25 cm	18 Setle.
10 »	8 »	30 »	30 »
15 »	9.5 »	35 »	61 »
20 »	12.0 »	40 »	116 »



Die nebenstehende Kurventafel veranschaulicht die vorstehenden Messungen. Aus Kurve I und II ergeben sich Zersetzungsproducte bei 0.625 und 0.629 Volt, indem man von 4 experimentell festgelegten Punkten, die in die Nachbarschaft des gesuchten Punktes liegen, je zwei durch eine gerade Linie verbindet. Ausserdem erfährt Kurve I bei 1.87 Volt einen zweiten Richtungswechsel, der wohl der Zersetzung von Chlorkalium entspricht. Warum die Stromstärke in der Gegend von 1 Volt eine Zeit lang etwas hinter dem Spannungsanstieg zurückbleibt, kann ich nicht bestimmt erklären.

Die Kurven III und IV lassen die Bestimmung eines Knickes nicht zu; sie krümmen sich parabolisch, so zwar, dass das Krümmungsmaximum der Kurven im Mittel etwa bei 30 cm zu liegen kommt, entsprechend rund 0.6 Volt. Mit einem vollkommeneren (Bose'schen) Apparat wären wohl schärfere Resultate erzielbar gewesen, doch liegt der Fall ähnlich wie bei der Bestimmung des ersten Wasserzersetzungspunktes mit Neutralsalzlösungen, der in Folge der geringen Menge beider Ionen ebenfalls nicht genau zu bekommen ist. Aus der Spannung der Stickstoff-Wasserstoffkette über Divers-Flüssigkeit bei  $-10^{\circ}$  C, nämlich 0.590 Volt, lässt sich durch eine leichte Rechnung diejenige bei  $0^{\circ}$  C zu 0.604 Volt bestimmen und ebenso diejenige über 25-procentigem wässrigen Ammoniak bei Zimmer-temperatur ( $15^{\circ}$  C) zu 0.627 Volt. Dieser berechnete Werth steht also, wie man sieht, in aller wünschenswerthen Uebereinstimmung mit den aus den gemessenen Zersetzungsspannungen zu entnehmenden Knickpunkten.

Die Rechnung gestaltet sich folgendermaassen: Da  $\pi$ , der Dampfdruck der Divers-Flüssigkeit bei  $-10.5^{\circ}$  C, 240 mm Hg = 0.32 Atmosphären beträgt (Kuriloff, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 108), und  $\pi_0$ , der Dampfdruck des Ammoniaks bei derselben Temperatur, = 2.76 Atmosphären ist (nach Regnault), so folgt aus der Formel  $E = E_0 + \frac{RT}{n\epsilon_0} \ln \frac{\pi_0}{\pi}$  nach Einsetzung der Zahlenwerthe  $E_0 = 0.590 - \frac{0.0002}{3} \cdot 262.5 \log \frac{2.76}{0.32} = 0.574$  Volt. Dies ist die Spannung der H-N-Kette bei  $-10.5^{\circ}$  C. über reinem Ammoniak.

Ausserdem beträgt die Verbindungswärme von  $N + 3H$  bei  $18^{\circ}$  unter constantem Druck 120 K. (Ostwald, Lehrb., 2. Aufl., Bd. II, 1, pg. 139), ihre Abhängigkeit von der Temperatur 0.05 t K., daher bei  $-10^{\circ}$  121.4 K. Die molekulare Verdampfungswärme ist 49.7 K. bei  $17^{\circ}$ . (Ueber ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist nichts bekannt.) Die Bildungswärme vom flüssigem Ammoniak beträgt

demnach für ein Molekül  $q = 171.1$  K. bei  $-10^{\circ}$ , sodass sich aus der Formel  $E = q + T \frac{\partial E}{\partial T}$  ergibt:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 0.00125.$$

Der Temperaturcoefficient ergibt sich also bemerkenswerther Weise positiv.

Nun folgt sofort die Spannung über Divers' Flüssigkeit bei  $0^{\circ}$  zu:

$$\begin{aligned} E &= 0.574 + 10 \cdot 0.00125 + 0.0175 \log \frac{4.19}{0.48} \\ &= 0.604 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

(4.19 Atm. = Dampfdruck des reinen Ammoniaks bei  $0^{\circ}$  nach Regnault; 0.48 Atm. = 360 mm Hg = Dampfdruck des Divers-Flüssigkeit bei  $0^{\circ}$  nach Kuriloff.)

Entsprechend ergibt sich für eine 25-procentige wässrige Ammoniaklösung bei  $15^{\circ}$ , deren Ammoniakpartialdruck nach den Bestimmungen von Sims<sup>1)</sup> zu 300 mm Hg = 0.39 Atm. interpolirt werden kann,

$$\begin{aligned} E &= 0.574 + 25 \cdot 0.00125 + 0.0175 \log \frac{7.14}{0.39} \\ &= 0.627 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

(7.14 Atm. = Dampfdruck des Ammoniaks bei  $15^{\circ}$  nach Regnault).

Wir fassen das Ergebniss in den Satz zusammen, dass die elektromotorische Bildung von Ammoniak aus seinen Elementen mit rund 0.6 Volt ein umkehrbarer Vorgang ist.

Die gemachten Erfahrungen luden dazu ein, den alten Versuch der Ammoniaksynthese mittels Platin noch einmal zu wiederholen. Ich liess Wasserstoff und Stickstoff in einem kleinen Cylinder über Wasser und über verdünnter Salzsäure mit einer Anzahl platinirter Platinbleche stehen. Das Ganze stand unter einer Glasglocke. Wasser, Salzsäure, Platinbleche, Gase und Gefässe waren sorgsam auf Ammoniakfreiheit geprüft. Nach Verlauf einiger Wochen waren zwar einige Cubikcentimeter Gas verschwunden, aber wohl hauptsächlich durch Diffusion. Denn die Untersuchung des Sperrwassers mit Nessler's Reagens zeigte eine so geringe Ammoniakreaction, dass ich aus ihr nicht mit Sicherheit auf eine Bildung von Ammoniak zu schliessen wage.

Ebensowenig konnte, wenn die beiden Gase, sei es trocken oder feucht, oder in Gemeinschaft mit Salzsäure über, in einem Kugelrohr befindlichen, Platinschwarz geleitet wurden, welches auf  $100^{\circ}$ ,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 118, 347. Man entnimmt der Tabelle für 25-procentiges wässriges Ammoniak (0.339 g  $\text{NH}_3$  auf 1 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) einen Partialdruck von 370 mm bei  $20^{\circ}$ .

200° oder mit der bewegten freien Flamme erhitzt wurde, eine entschiedene Bildung von Ammoniak nachgewiesen werden.

Die gleichen Versuche wurden mit Chromnitrid angestellt. Chromnitrid hat, ebenso wie Molybdän- und Wolframamidnitrid<sup>1)</sup>, die auffallende Eigenschaft, Ammoniakgas, welches bei dunkler Rothgluth über sie hinstreicht, in die Elemente zu zerlegen. Wenn diese Wirksamkeit eine wahrhaft katalytische war, so musste durch sie bei geeigneten Temperaturen auch die umgekehrte Reaction beschleunigt werden. Doch liessen sich keine Anzeichen davon entdecken.

Ueber Einzelheiten siehe des Verfassers Habilitationsschrift.

München, Technische Hochschule.

### 366. Herrmann Itzig: Ueber den Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die specifische Drehung von Malaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Academie Münster i. W.]

(Eingeg. am 9. Juli 1900; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Gernez<sup>2)</sup> hat zuerst in einer Reihe von Abhandlungen auf das eigenthümliche Verhalten von Lösungen der Aepfelsäure in Wasser hingewiesen: durch Zusatz von Molybdaten und Wolframaten wird das specifische Drehungsvermögen der Säure in einer Weise verändert, wie man es in jener Mannigfaltigkeit bisher bei keinem anderen optisch-activen Körper beobachtet hat. Er fand, dass bei Zusatz von Ammoniumparamolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  zuerst Verstärkung der Linksdrehung der Aepfelsäure eintrat, die ihr Maximum bei dem Molekularverhältniss 1 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  :  $\frac{1}{18}$  Mol.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  erreichte,  $[\alpha]_D^{17} = -54.1^\circ$ , dass aber bei weiterem Zusatz des Salzes die Linksdrehung sich stark verminderte und sich sehr starke Rechtsdrehung einstellte, die bei dem Molekularverhältniss 1 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  :  $\frac{1}{2}$  Mol.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  den Maximalwerth  $[\alpha]_D^{17} = +740^\circ$  erreichte. Noch grössere Mengen von Molybdat verursachten dann nur sehr unbedeutende Abnahme der specifischen Drehung. Noch complicirter lag der Fall bei der Einwirkung des neutralen Natriummolybdats  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  auf Aepfelsäure. Hier zeigte sich ein dreimaliges Auftreten von inactiven Concentrationen und drei Maximalpunkte, von denen zwei auf der Seite der Linksdrehung, einer auf der Seite der Rechtsdrehung lag<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Wöhler, Ann. d. Chem. 73, 190, Tuttle, Ann. d. Chem. 101, 286; Ufer, Ann. d. Chem. 112, 281.

<sup>2)</sup> Gernez, Compt. rend. 109 151, 169, 110 529, 111 792, 112 226.

<sup>3)</sup> Landolt, das optische Drehungsvermögen S. 223.