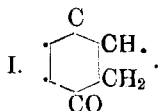


wiesen, dass die Passivität des γ -Pyronringes gegen Hydroxylamin aufgehoben wird, sobald der Pyronring in einen Dihydropyronring (I) übergeht und wir es mit einem Flavanonderivat zu thun haben.



Bei den Flavanonen geht die Oximbildung, wie in unserem Falle, schon mit dem Hydroxylaminchlorhydrat vor sich und ausserdem wird von diesen Oximen berichtet, dass sich die Flavanone mit starker Salzsäure in alkoholische Lösung regeneriren lassen.

Mit dem weiteren Studium der beschriebenen Oxime ist Hr. Galtzenstein beschäftigt und wird seinerzeit darüber berichten.

Wien, I. chem. Univ.-Laboratorium.

400. W. Bonsdorff: Beiträge zur Kenntniss von Metallammoniakhydroxyden.

(Eingegangen am 25. Juni 1903.)

Eine Abhandlung von H. Euler über Silberammoniakbasen, die in Heft 9 dieser Berichte erschienen ist, veranlasst mich, eine kurze vorläufige Mittheilung zu machen über eine seit längerer Zeit im Gange befindliche Untersuchung, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Abegg unternommen habe.

Ich habe die complexen Ammoniakhydroxyde von Kupfer, Nickel, Zink, Cadmium und Silber auf folgenden Wegen untersucht:

I. Potentialmessungen.

Um die Complextypen zu bestimmen, wurden Potentialmessungen gemacht, die nach der Methode von Bodländer¹⁾ zur Berechnung verwerthet wurden, ähnlich wie dieser Forscher es für Silberammoniaksalze gethan hat.

Durch diese Messungen wurde bis jetzt constatirt, dass der Molekularcoefficient des Ammoniaks im Cadmiumammoniakhydroxyd das

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 607 [1902].

vierfache desjenigen des Cadmiums ist. Dem complexen Kation kommt also sehr wahrscheinlich die Formel $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ zu.

Von mehreren gut mit einander übereinstimmenden Resultaten seien folgende hier mitgetheilt (m bedeutet den Molekularcoefficienten des Metalls, n den des Ammoniaks).

Ver- such	Tempe- ratur	Concen- tration des Cad- miums (äquiv.)	Concentration des Ammoniaks		Active Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I.	II.	I.	II.		
1	25°	0.0167	6.454	4	9.72	5.23	0.033	4.15
2	25°	0.0167	4	3.227	5.22	4.01	0.014	4.09
3	25°	0.00835	6.454	3	9.75	3.70	0.0525	4.22

Beim Zinkammoniakhydroxyd wurde erst durch Ueberführungsversuche gezeigt, dass Zink nur zur Kathode wandert. Weil alles Zink also im Kation gebunden ist, kann kein Zinkat vorliegen.

Die Potentialmessungen haben für den Molekularcoefficienten des Ammoniaks den Werth $n = 3$ gegeben. Dem complexen Kation kommt also wahrscheinlich die Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$ zu.

Constante Zinkelektroden sind nicht ganz leicht zu erhalten; es gelang durch elektrolytische Verzinkung von Platindrahteletroden unter Zusatz eines Tropfens Quecksilbermetall in die Flüssigkeit, wodurch offenbar eine ganz schwache Amalgamirung herbeigeführt wurde. Die Messungen wurden mit ein und derselben Elektrode gemacht

Einige Daten dieser Messungen seien hier gegeben.

Ver- such	Tempe- ratur	Concen- tration des Zinks (äquiv.)	Concentration des Ammoniaks (äquiv.)		Active Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I.	II.	I.	II.		
1	25°	0.0648	6	4	8.69	5.12	0.0205	3.03
2	25°	0.0330	4	2	5.20	2.26	0.0335	3.13
3	25°	0.0165	4	2	5.24	2.29	0.0320	3.01

II. Leitfähigkeitsmessungen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in zwei Richtungen gemacht, nämlich: 1. mit wechselnder Metallconcentration und constanter Ammoniakconcentration, 2. mit wechselnder Ammoniak- und constanter Metall-Concentration. Um einen Vergleich zu haben, untersuchte ich

auch die Leitfähigkeiten von Barythydrat und¹ Natronlauge mit wechselnden Ammoniakzusätzen.

Die Messungen zeigen, dass Silberammoniakhydroxyd stärker dissociirt ist als Baryumhydroxyd¹). Die Leitfähigkeitscurven von Silberoxyd in Ammoniak haben ganz denselben Verlauf wie die entsprechenden Baryumhydratcurven. Mit zunehmendem Ammoniakgehalt steigt die Leitfähigkeit erst ein wenig, um dann ganz geradlinig herabzugehen.

Bedeutend anders verlaufen die Leitfähigkeitscurven von Kupfer-, Nickel-, Cadmium- und Zink-Hydroxyd in Ammoniak. Die Leitfähigkeit steigt hier sehr stark bis 3- oder 4-n.-Ammoniak, um dann ziemlich parallel mit den Silber- und Baryum Curven weiter zu laufen.

Die Leitfähigkeitsmessungen deuten an, dass in der Stärkefolge nach Silberammoniakhydroxyd Cadmiumammoniakhydroxyd folgt. Bedeutend schwächer erscheinen die Basen Kupfer- und Nickel-Ammoniakhydroxyd, während Zinkammoniakhydroxyd eine sehr schwache Base darstellt.

Einige Zahlen über die bei 18° ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen seien hier angeführt.

Mol. NH ₃ Zusatz	NH ₃ rein	Mol. 1/2 Ba(OH) ₂ 0.01	Mol. 1/2 Ag ₂ O 0.01	Mol. 1/2 Cd(OH) ₂ 0.01	Mol. 1/2 Cu(OH) ₂ 0.01	Mol. 1/2 Ni(OH) ₂ 0.01	Mol. 1/2 Zn(OH) ₂ 0.01
	10 ⁴ . κ =						
0.5	7.0	23.1	22.6	—	12.5	12.6	8.4
1	9.0	23.1	23.0	18.0	14.8	16.3	10.8
2	10.6	23.5	23.4	22.5	17.7	18.6	13.1
3	10.9	23.4	23.2	22.9	18.7	18.7	13.8
4	10.7	22.2	22.6	22.3	18.5	18.3	13.6
7	8.2	17.6	18.6	18.4	16.7	15.1	11.2
10	5.4	13.5	14.8	14.6	12.0	11.5	8.2

III. Hydroxylionenmessungen.

Um die Hydroxylionenconcentration, also den Betrag der Dissociation, direct bestimmen zu können, sind dilatometrische Versuche nach der Methode von Koelichen²), Messung der Spaltungsgeschwindigkeit von Diacetonalkohol zu Aceton, durch die genannten Hydroxyde in Ammoniak gemacht worden. Die so gewonnenen Geschwindigkeitsconstanten k, welche direct proportional den betreffenden Hydroxylionenconcentrationen sein sollten, bestätigen die Leitfähigkeits-

¹) Was auch bereits nach Euler (loc. cit.) von Withney und Melcher gefunden wurde.

²) Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 129 [1900].

versuche. Von den bei 25° gemachten Messungen seien hier folgende angegeben:

Versuch	Titer (äquiv.) des Cu(OH) ₂	Titer des NH ₃	k bei 25°	10 ⁴ .κ bei 18°
1	0.01	1	0.001530	14.8
2	0.01	2	0.001902	17.7
3	0.01756	1.1	0.002062	18.7
4	0.04	1	0.00262 (?)	29.5
5	0.04	2	0.004047	37.0
6	0.07743	2.36	0.006236	56.8
7	0.153	2.213	0.00719	83.7
	Titer (äquiv.) des Ba(OH) ₂			
8	0.01756	1.1	0.007203	35.1
9	0.07743	2.34	0.01845	125.0
10	0.07743	0	0.0164	139.4
	Titer (äquiv.) des Zn(OH) ₂			
11	0.234	2.36	0.00342	—

1 n.-NH₃ k = ca. 0.001.

Die ziemlich nahe Proportionalität zwischen den Geschwindigkeitsconstanten und den Leitfähigkeiten fand ich jedoch nicht in allen Fällen. Es scheint, dass die dilatometrische Methode keinen exacten Maassstab für die Hydroxylconcentration darstellt, wie auch schon Koelichen angeht, worauf an anderer Stelle ausführlicher eingegangen werden soll.

Es ist zu bemerken, dass in einer Mischung von Baryumhydroxyd und Ammoniak die Geschwindigkeitsconstante ungefähr additiv sich zusammensetzt aus den Constanten für reines Baryumhydrat und Ammoniak, während die Constanten beim Kupferhydroxyd mit zunehmendem Ammoniakgehalt erheblich wachsen. Die Thatsache ist vielleicht so zu deuten, dass in letzterem Falle mit zunehmendem Ammoniakgehalt eine Base gebildet wird, in welcher der Molekularcoefficient des Ammoniaks grösser ist. Diese Base ist vielleicht mehr dissociirt und giebt deshalb eine grössere Geschwindigkeitsconstante, als die anfänglich überwiegende Ammoniak-ärmere.

IV. Löslichkeitsmessungen.

Auch Löslichkeitsbestimmungen der Hydroxyde in Ammoniak können über die Constitution der Ammoniakcomplexe weitere Auskunft liefern, doch ist hier eine Schwierigkeit die Gewinnung von Hydroxyd-

modifikationen constanter Löslichkeit, eine Bedingung, welcher die in gewöhnlicher Weise gefällten Hydroxyde nicht entsprechen. Ueber solche Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, soll später berichtet werden.

Breslau, Physikal.-chem. Abtheilung des Chemischen Instituts.

401. Chr. Deichler und Ch. Weizmann: Studien und Synthesen in der Reihe des Naphtacenchinons.

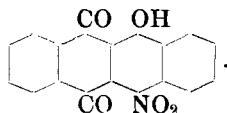
[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni 1903.)

Nitro- und Amino-Verbindungen des Monooxy- und Dioxynaphtacenchinons.

Die Nitroverbindungen des Oxynaphtacenchinons lassen sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf α -Oxynaphtacenchinon erhalten. Je nach der Stärke der angewandten Säure entstehen Mono- oder Di-Nitroderivate.

Mononitromonooxynaphtacenchinon,



5 g Monooxynaphtacenchinon werden in 30 ccm Eisessig aufgeschlämmt, mit 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.47 versetzt und während einer halben Stunde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, das Gemisch sodann in das fünffache Volumen Wasser gegossen; es fallen gelbe Flocken aus, die ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Man erhält gelbe Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 274° zeigen.

0.1925 g Subst.: 6.8 ccm N (17° , 736 mm). — 0.1630 g Subst.: 6.2 ccm N (17° , 726 mm).

$C_{18}H_9O_5N$. Ber. N 4.39. Gef. N 3.96, 4.21.

0.1371 g Subst.: 0.3460 g CO_2 , 0.0373 g H_2O .

$C_{18}H_9O_5N$. Ber. C 67.71, H 2.82.

Gef. » 68.87, » 3.02.

Mononitromonooxynaphtacenchinon ist in Schwefelsäure nur beim Erhitzen mit brauner Farbe löslich, schwer löslich auch in Benzol und in Essigsäure, leicht löslich in Nitrobenzol mit dunkelrother Farbe. Kalilauge bildet sofort ein schwerlösliches, violettes Kaliumsalz.