

Dipikrat: Smp. 187—188° (aus Aceton-Methanol).

$C_{23}H_{28}O_{14}N_8$  Ber. C 43,13 H 4,41% Gef. C 43,31 H 4,54%

Dijodmethylat (IVc): Smp. 244—245° (Zers., aus Methanol-Essigester).

$C_{13}H_{28}N_2J_2$  Ber. C 33,49 H 6,05% Gef. C 33,30 H 6,12%

Die Mikroanalysen wurden in unseren Mikroanalytischen Laboratorien unter der Leitung von Dr. H. Gysel durchgeführt.

### Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit den früher beschriebenen 3,3-disubstituierten 2,6-Dioxo-piperidinen wurden in 3,3-Stellung spirocyclisch verknüpfte 2,6-Dioxo-piperidine und Reduktionsprodukte derselben, d. h. 3,7-Diaza-spiro-[5,5]-undecane, hergestellt.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel  
Pharmazeutische Abteilung.

## 226. Über den Wasserstoffdruck von Calciumhydrid

von W. D. Treadwell und J. Sticher.

(12. X. 53.)

Unter den salzartigen Hydriden beansprucht das Calciumhydrid besonderes Interesse wegen des stufenförmigen Ganges der Gleichgewichtsdrucke bei der thermischen Dissoziation in Abhängigkeit vom Hydridgehalt des Bodenkörpers, welcher von *Johnson* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> festgestellt worden ist. Die genannten Autoren haben unter Verwendung eines mit Stopfen geschlossenen Eisengefäßes die Wasserstoffdrucke von Gemischen aus  $CaH_2 + Ca$  unter systematischer Variation der Zusammensetzung des Bodenkörpers gemessen und hierbei gefunden, dass bis zu 19–35%  $CaH_2$  im Bodenkörper der Wasserstoffdruck proportional mit dem Gehalt an Hydrid ansteigt. Die Grenzgehalte erhöhen sich von 778° bis 894° in der angegebenen Weise. Bei höheren Konzentrationen fanden sie die Wasserstoffdrucke bis zu einem Gehalt der Bodenkörper von ca. 90%  $CaH_2$  praktisch unabhängig vom Hydridgehalt. Dann wiederum, bei den Calciumhydriden von 90–100%  $CaH_2$ , zeigte sich der Wasserstoffdruck mit dem Hydridgehalt ansteigend. Zur Einstellung der Gleichgewichte wurden Wartezeiten von mindestens 12 Stunden verwendet.

Mit verschiedenen früheren Arbeiten, so z. B. mit den Messungen von *Remy-Genneté*<sup>2)</sup> und *Hurd & Walker*<sup>3)</sup> besteht gute Übereinstimmung in bezug auf die Tensionswerte von *Johnson* u. Mitarbeitern für

<sup>1)</sup> *W. C. Johnson* und Mitarbeiter, *Am. Soc.* **61**, 318 (1939).

<sup>2)</sup> *Remy-Genneté*, *Ann. chim.* [10] **19**, 264 (1933).

<sup>3)</sup> *Hurd & Walker*, *Am. Soc.* **53**, 1682 (1931).

die Bodenkörper des mittleren Konzentrationsgebietes, wo die Wasserstoffdrucke vom Hydridgehalt der Bodenkörper unabhängig sind. Letztere Autoren können ihre Druckwerte dieses Gebietes im Temperaturbereich von 636 bis 892° gut durch die Gleichung:

$$\log p_{\text{H}_2} (\text{cm}) = -10870/T + 10,493 \quad (1)$$

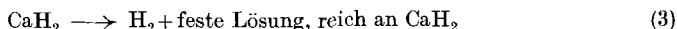
darstellen, woraus sich mit Hilfe der *van t'Hoff'schen* Gleichung die Bildungswärme des Bodenkörpers pro 1 Mol  $\text{H}_2$  zu 49,7 kcal ergibt.

Für das Gebiet der höchstprozentigen Bodenkörper, von ca. 99,5%  $\text{CaH}_2$  an, konnten die Tensionen im Temperaturgebiet von 750 bis 894° durch die Gleichung:

$$\log p_{\text{H}_2} (\text{cm}) = -7782/T + 8,070 \quad (2)$$

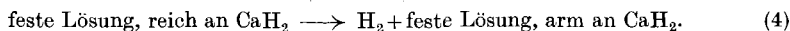
entsprechend einer Wärmetönung von 35,6 kcal, dargestellt werden.

Nach *Johnson* u. Mitarbeitern soll die Dissoziation von hochprozentigem Calciumhydrid im Sinne von:



erfolgen. Das gelöste Calcium hemmt dabei die Dissoziation proportional seiner Konzentration in der festen Lösung, wobei schon recht kleine Anteile von Calcium eine bedeutende Druckverminderung hervorrufen sollen.

Die Dissoziation soll nach dem Schema (3) bis zu einem Gehalt des Bodenkörpers von 90%  $\text{CaH}_2$  verlaufen, worauf eine zweite kondensierte Phase auftritt im Sinne der Reaktion:



Diese beiden Phasen sollen miteinander im Gleichgewicht sein (also gleiche Wasserstofftensionen besitzen), bis der Gesamtgehalt des Bodenkörpers auf 20%  $\text{CaH}_2$  gesunken ist. Unterhalb von diesem Gehalt soll dann die Lösung mit dem hohen Gehalt an  $\text{CaH}_2$  verschwinden.

Die Feststellung, dass bei höheren Temperaturen nicht über 91-proz.  $\text{CaH}_2$  erhalten wird, glauben die Autoren mit Schwierigkeiten der Diffusion des Wasserstoffs in dem Bodenkörper von höherer Temperatur erklären zu müssen, während in der Gegend von 300° leicht 100-proz.  $\text{CaH}_2$  gebildet werden kann.

Aus der Lage des Schnittpunktes der Tensionskurven von hoch- und niederprozentigem Hydrid wird vollständige Mischbarkeit von Calcium und Calciumhydrid bei 1000° erwartet und zwar in flüssiger Form. Für die Existenz von  $\text{CaH}$  ergeben sich keine Anhaltspunkte aus dem Verlauf der erhaltenen Tensionskurven.

Es schien nun von Interesse, eine Nachprüfung der Tensionsmessungen von Calciumhydrid vorzunehmen unter Verwendung eines geschlossenen Reaktionsgefäßes mit semipermeabler Eisenmembran nach *Remy-Genneté*, jedoch mit einer noch bedeutend geringeren Wandstärke, so dass eine 5–10mal schnellere Einstellung der Drucke zu erwarten war, um allfällige Zwischenstufen bei der Bildung der Bodenkörper wahrnehmen zu können.

Da die Reinheit der Ausgangsmaterialien die Hydrierungsgeschwindigkeit in entscheidender Weise beeinflusst, wurde das zu den Versuchen verwendete Calcium zur Reinigung zweimal sublimiert. Die Ausführung dieser wichtigen Massnahme soll im folgenden kurz beschrieben werden.

a) Reinigung des Calciums: *Guntz & Bassett*<sup>1)</sup> haben u. a. gezeigt, dass durch Destillation von Rohcalcium das Metall in hohem Reinheitsgrad erhalten werden kann. Als Ausgangsmaterial zu unsern Versuchen diente technisches Calcium in der Form von blanken, faserigen Kristallen. Proben von ca. 200 g konnten in dem Ofen von Fig. 1 verarbeitet werden. Dieser besteht aus einem Rohr aus Schmiedeeisen von 450 mm Länge, 50 mm lichter Weite und einer Wandstärke von 2 mm. Zum Schutz gegen Oxydation bei der Erhitzung wurde der Zylinder aussen elektrolytisch dick vernickelt. Der Evakuierstutzen (10) war an ein Pumpenaggregat angeschlossen, welches eine rasche Evakuierung des Ofens bis auf  $10^{-5}$  mm Hg ermöglichte.

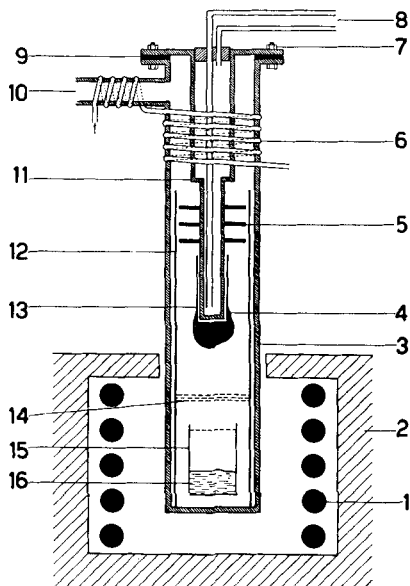


Fig. 1.  
Calcium-Destillation.

Das Rohcalcium wurde in einem Tiegel aus gesinterter Tonerde vorgelegt. Zur bequemen Entnahme der Sublimats war der Ofen mit der Stahlfolie (12) ausgelegt. In dieser sind die drei feinen Drahtsiebe (14) über dem Tiegel angeordnet, um eine Verunreinigung des Sublimats durch Flugstaub zu verhindern. Auch um den Wasserkühler (11) ist eine Stahlfolie gelegt, um das entstehende Sublimat rasch aus dem Ofen entnehmen und von der Unterlage abtrennen zu können. Am oberen Teil der Verjüngung des Wasserkühlers sind drei Ringe aus Eisenblech angebracht, welche das Übertreten von Calciumdämpfen in die über der Folie befindlichen Teile der Apparatur zu verhindern haben. Der obere Teil des Mantelrohrs und der Evakuierstutzen wurden mit einer wasserdurchflossenen Bleischlange gekühlt. Durch Blindversuche wurde die Belastung des Heizofens (95 Amp. bei 20 Volt) ausprobiert, welche die vorgelegte Calciumprobe auf einer Temperatur von  $750^{\circ}$  zu halten vermochte. Beim Anheizen wurde der Apparat evakuiert und das Vakuum

<sup>1)</sup> *Guntz & Bassett*, C. r. **140**, 863 (1905).

im Verlauf der Sublimation auf  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  mm Hg gehalten. Vor der Entnahme der Sublimat wurde der Ofen mit Argon von Atmosphärendruck gefüllt.

b) Reinigung des Wasserstoffs: Elektrolytischer Bombenwasserstoff wurde durch ein Natronkalkrohr geleitet und hierauf in einen Turm von aktivem Kupfer auf Kieselgur nach *Meyer-Ronge* von 750 mm Höhe und 40 mm Weite bei  $220^{\circ}$  von Sauerstoff befreit. Nach erneuter Trocknung wurde das Gas in einem Gasometer über Öl aufbewahrt oder nach Bedarf direkt in die Hydrierapparatur geleitet.

c) Apparatur zur Messung der Gleichgewichtsdrucke von im Ofen hergestellten Calciumhydridproben bestimmter Gehalte: Besondere Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke in dem für die Messung bequem zugänglichen Temperaturgebiet verursacht die Flüchtigkeit des Calciums, das dann die Tendenz zeigt, an die kälteren Stellen des Reaktionsrohrs zu sublimieren.

Die folgenden Tensionsmessungen wurden daher, dem Vorgehen von *Remy-Genneté*<sup>1)</sup> folgend, in einem allseitig geschlossenen, auf konstanter Temperatur gehaltenen Eisengefäß ausgeführt, in welchem eine für den Wasserstoff durchlässige dünne Membran aus Schmiedeeisen eingebaut war. Diese war für den Wasserstoff genügend durchlässig, um den Druck im Innern durch einen messbaren äusseren Gegendruck in 1–2 Std. ausgleichen zu können, während das Calcium keine Möglichkeit hatte, aus dem Reaktionsraum zu entweichen.

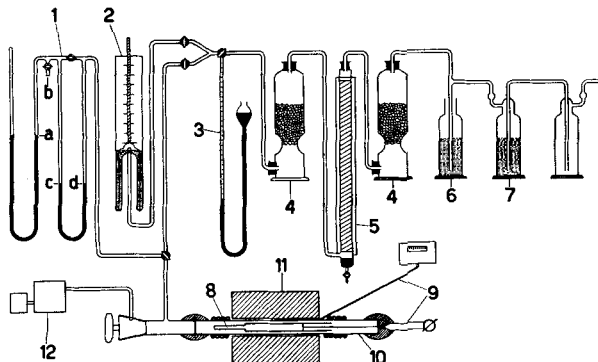


Fig. 2.

- |               |                   |                 |                  |
|---------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 1 Manometer   | 4 Trockenturm     | 7 Waschflasche  | 10 Porzellanrohr |
| 2 Gasometer   | 5 Kontaktoven     | 8 Reaktionsrohr | 11 Heizofen      |
| 3 Messbürette | 6 Überdruckventil | 9 Thermoelement | 12 Vakuumpumpe.  |

Fig. 2 zeigt die angewandte Versuchsanordnung. In das aus Schmiedeeisen bestehende Reaktionsrohr (8) ist auf der rechten Seite eine 0,05 mm dicke Membran aus Schmiedeeisen eingeschweisst. Die Temperatur wird auf der Aussenseite derselben mit einem Thermoelement gemessen. Von der Verjüngung (8) her ist das Rohr zuvor mit einer gewogenen Menge von doppelt destillierten Calciumspänen in Argonatmosphäre beschickt worden. Hierauf wurde das Rohr sofort bei (8) auf Hochvakuum ausgepumpt, dann in einem Schraubstock plattgedrückt und ohne Verlust des Vakuums zugeschweisst.

Das so vorbereitete Reaktionsgefäß wurde nun in das Porzellanrohr (10) eingesetzt, welches mit der Vakuumanlage (12) verbunden ist. Der Wasserstoffdruck kann mit dem Manometer (1) gemessen werden. (2) ist ein Gasometer mit Kalibriervorrichtung, welche eine genaue Messung des Gases ermöglicht, das vom Calcium unter Bildung von Hydrid aufgenommen wird. (7), (6), (4) und (5) sind eine Waschflasche, ein Überdruckventil, zwei Trockentürme und ein Kontaktoven mit aktivem Kupfer nach *Meyer-Ronge* zur Reinigung des Wasserstoffs von Spuren Sauerstoff.

<sup>1)</sup> *Remy-Genneté*, Ann. chim. [10] **19**, 353 (1933); hier auch eine Diskussion früherer Arbeiten über Calciumhydrid.

Als semipermeable Membran kommt nur Eisen in Frage, während Nickel die Dämpfe des Calciums unter Legierungsbildung aufnimmt und dabei ausserdem für Wasserstoff undurchlässig wird.

Mit der beschriebenen Einrichtung konnten Druckunterschiede des Wasserstoffs zwischen dem Eisenrohr (8) und dem äusseren Porzellanrohr (10) in dem angewandten Temperaturbereich von 711–941° am Niveau von a auf 1 mm genau abgelesen werden. Weitere Einzelheiten der von *J. Sticher*<sup>1)</sup> entwickelten Apparatur finden sich in seiner Dissertation beschrieben.

Mit der Apparatur wurden nun die Wasserstoffdrucke in ihrer Abhängigkeit vom Gehalt des gebildeten Calciumhydrids bestimmt. Die Einstellung der Gleichgewichtsdrucke wurde jeweils durch 2–3stündiges Erhitzen auf die Versuchstemperatur bewerkstelligt. Nachdem der Druck mindestens 2 Std. konstant geblieben war, wurde sein endgültiger Wert am Manometer abgelesen. Jeder Gleichgewichtsdruck wurde durch Erhöhung und Senkung der Temperatur um 2° kontrolliert.

Beispiel für die Herstellung einer Hydridprobe aus reinem Calcium: Volumen der Apparatur: 429,0 cm<sup>3</sup>; Barometerdruck (korr.): 720,0 mm Hg bei 21°; Calcium vorgelegt: 1,184 g; Wasserstoff zugeführt: 112,9 cm<sup>3</sup> (0°, 760 mm Hg). Zur Herstellung des gewünschten Hydrids wurde während 2 Std. auf 800° erhitzt. Dann wurde rasch auf 21° abgekühlt. Aus dem verbliebenen Wasserstoffdruck von 26 mm Hg, der bereits in der Nähe des Gleichgewichtsdruckes lag und einem Volumen von 14,6 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> entsprach, ergab sich der Verbrauch zur Bildung von CaH<sub>2</sub> zu 112,9–14,6 = 98,3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, woraus sich ein Gehalt des Bodenkörpers von 15,6% CaH<sub>2</sub> berechnet.

Durch 2–3stündiges Erhitzen solcher Bodenkörper auf Temperaturen im Bereich von 780–860° konnten stationäre Drucke erreicht werden. Nachdem diese mindestens während 3 Std. konstant geblieben waren, wurden sie als Gleichgewichtsdrucke notiert.

**Tabelle 1.**

Calcium: 1,184 g; Calciumhydrid: 14,8%

t° C	1/T · 10 <sup>3</sup>	p mm Hg	log p
732	0,995	5,4	0,735
770	0,959	11,3	1,055
800	0,932	20,0	1,300
851	0,890	39,4	1,595
882	0,866	69,2	1,840
941	0,824	142,9	2,155

**Tabelle 3.**

Calcium: 1,190 g; Calciumhydrid: 50,9%

t° C	1/T · 10 <sup>3</sup>	p mm Hg	log p
761	0,967	11,3	1,055
797	0,944	19,3	1,285
820	0,915	42,5	1,625
865	0,879	69,5	1,842
883	0,865	128,2	2,108

**Tabelle 2.**

Calcium: 1,237 g; Calciumhydrid: 19,0%

t° C	1/T · 10 <sup>3</sup>	p mm Hg	log p
719	1,007	4,8	0,680
753	0,975	7,8	0,890
763	0,965	10,6	1,027
789	0,940	18,0	1,255
807	0,919	30,9	1,490
846	0,894	55,6	1,745
869	0,876	80,4	1,905

**Tabelle 4.**

Calcium: 1,021 g; Calciumhydrid: 83,2%

t° C	1/T · 10 <sup>3</sup>	p mm Hg	log p
742	0,985	8,2	0,915
765	0,963	13,1	1,117
792	0,939	24,3	1,385
803	0,929	37,6	1,465
833	0,904	51,9	1,715
895	0,856	142,9	2,155
931	0,830	257,1	2,410

<sup>1)</sup> *J. Sticher*, Diss. ETH., Zürich 1953.

In den Tab. 1–4 sind die so erhaltenen Gleichgewichtsdrucke mit den nach obigem Muster hergestellten Calciumhydridproben aufgeführt.

Eine Probe von 99,14-proz. Calciumhydrid wurde durch Hydrierung von Calcium im offenen Eisenrohr bei 380° hergestellt und unter Argonatmosphäre in das Reaktionsrohr eingefüllt. Tab. 5 enthält die damit erhaltenen Gleichgewichtsdrucke.

**Tabelle 5.**

Calcium: 1,012 g Calciumhydrid: 99,14%

t° C	1/T · 10 <sup>3</sup>	p mm Hg	log p
711	1,016	10,6	1,025
743	0,984	20,2	1,305
772	0,957	33,5	1,525
803	0,929	72,8	1,862
832	0,905	142,9	2,155
865	0,879	231,7	2,365

Im Bereich der praktisch konstant gebliebenen Bodenkörper bildet log p der obigen Tab., gegen 1/T aufgetragen, gerade Linien, wodurch bestimmte, konstante Bildungswärmen der Bodenkörper charakterisiert sind.

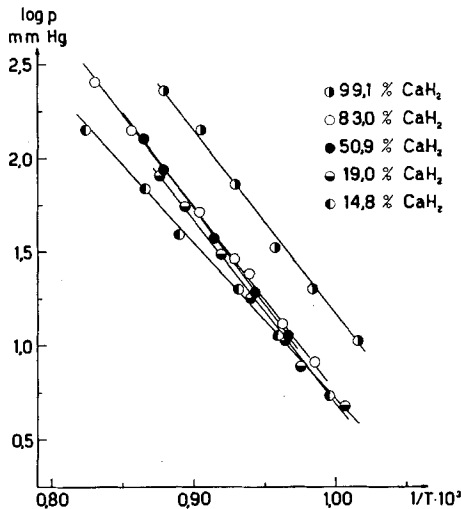


Fig. 3.

Fig. 3 zeigt die graphische Darstellung der erhaltenen Tensionskurven mit Bodenkörpern von gegebener Zusammensetzung.

Durch progressive Hydrierung von vorgelegtem Calcium in der angegebenen Weise und Messung der entsprechenden Gleichgewichtsdrucke in der angegebenen Weise wurden weiter die Tensionen der Bodenkörper von Tab. 6 bestimmt und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 6.

a 0,673 g Calcium bei 780° C		b 0,532 g Calcium bei 800° C		c 0,735 g Calcium bei 830° C		d 0,638 g Calcium bei 860° C	
% CaH <sub>2</sub>	p mm Hg	% CaH <sub>2</sub>	p mm Hg	% CaH <sub>2</sub>	p mm Hg	% CaH <sub>2</sub>	p mm Hg
5,1	2,4	4,0	3,0	6,5	11,2	2,7	7,3
10,2	7,0	12,1	14,5	9,2	21,3	11,5	35,2
15,5	10,5	18,3	24,5	17,3	33,8	16,0	55,3
45,0	14,0	21,2	27,3	22,0	47,0	23,0	80,4
70,1	14,0	30,0	26,2	63,5	47,2	35,2	81,1
89,7	14,2	61,7	27,8	87,2	47,4	40,3	81,2
		89,3	27,2			87,0	80,7

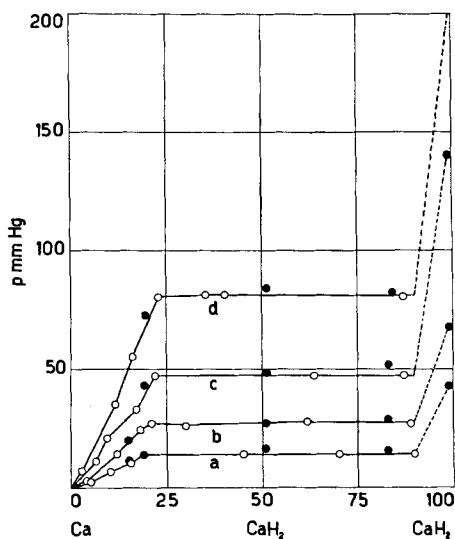


Fig. 4.

Die schwarzen Punkte in Fig. 4 stellen die aus den Tab. 1–5 übernommenen Drucke dar, die gut in das Bild der übrigen Druckwerte hineinpassen.

Ein ganz analoges Bild der Tensionswerte von Calciumhydriden mit 0–100% CaH<sub>2</sub> ist von *Johnson & Mitarbeitern*<sup>1)</sup> erhalten worden. Ihre Druckwerte zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit unsern Messungen, woraus geschlossen werden darf, dass bei unsern Versuchen mit viel kürzeren Einstellzeiten die endgültigen Gleichgewichte erreicht worden sind.

Bis zu einem Gehalt von 23–24% CaH<sub>2</sub> ist nach Fig. 4 der Wasserstoffdruck dem Gehalt des Bodenkörpers an Calciumhydrid

<sup>1)</sup> L. c.

proportional. Beim weitem Anstieg des Calciumhydridgehaltes bleiben dann die Wasserstoffdrucke bis zu einem Gehalt von ca. 95 %  $\text{CaH}_2$  praktisch konstant und besagen, dass in diesem Gebiet Calciumhydrid von konstanter Aktivität als Bodenkörper vorliegen muss.

Für das mittlere Gebiet der Bodenkörper, in welchem die Tensionen vom Gehalt an  $\text{CaH}_2$  unabhängig sind, können unsere Druckwerte durch die Gleichung:

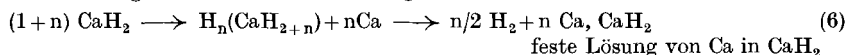
$$\log p_{\text{H}_2} = -9840/T + 10,7 \quad (5)$$

dargestellt werden, woraus sich nach *van t'Hoff* die Bildungswärme von 1  $\text{CaH}_2$  in den Bodenkörpern zu 45,0 kcal ergibt.

Durch Lösen von Calcium und Calciumhydrid in verdünnter Salzsäure bestimmten *Guntz & Bassett*<sup>1)</sup> die Bildungswärme zu 46,2 kcal. Nach der gleichen Methode fand *Broensted*<sup>2)</sup> 45,1 kcal. *Johnson* und Mitarbeiter erhalten aus ihrer Gleichung (1) den merklich höheren Wert von 49,7 kcal, während die Wärmetönung aus der Tensionsgleichung (2) für über 90-proz.  $\text{CaH}_2$  von 35,6 kcal offenbar zu niedrig sein dürfte. Aus der graphischen Darstellung unserer Tensionswerte zwischen 711 und 865° für die Calciumhydridprobe von 99,14 % ergibt sich nach *van t'Hoff* eine Bildungswärme von 44,8 kcal, die anscheinend gut zu einer Bildungswärme von 45,0 kcal für das mittlere Gebiet der Bodenkörper passt, in welchem die Aktivität des  $\text{CaH}_2$  nur wenig kleiner sein kann als in der Probe mit 99,14 %  $\text{CaH}_2$ .

Versuch zur Deutung der Stufen in der Dissoziation von Calciumhydrid nach Fig. 4: Nach *Johnson* und Mitarbeitern<sup>3)</sup> sind die beobachteten Stufen in der Dissoziation des Calciumhydrids auf die Bildung von festen Lösungen zurückzuführen. Um nun die Bildung der zugehörigen Mischkristalle nach den chemischen Reaktionsmöglichkeiten der Komponenten verständlich zu machen, nehmen wir mit *Hüttig & Brodkorb*<sup>4)</sup> an, dass 100-proz.  $\text{CaH}_2$  einen idealen Grenzzustand darstellt, der praktisch nicht vollkommen zu erreichen ist.

Die Dissoziation von hochprozentigem Calciumhydrid könnte nun unter Bildung eines Hydridokomplexes, als instabiler Zwischenstufe, etwa nach folgendem Schema erfolgen:



Für  $n$  kämen Werte von 1 bis 6 in Frage. Mit steigendem Calciumgehalt wird der leichter Wasserstoff abspaltende Hydridokomplex ständig vermindert, und bei einem Gehalt von 90 %  $\text{CaH}_2$  ist eine gesättigte Lösung von Ca in  $\text{CaH}_2$  erreicht, welche bis zum Gehalt von ca. 20 %  $\text{CaH}_2$  in den vorgelegten Hydriden bestehen bleibt. In dieser

<sup>1)</sup> *Guntz & Bassett*, C. r. **140**, 863 (1905).

<sup>2)</sup> *Broensted*, Z. El. Ch. **20**, 81 (1914).

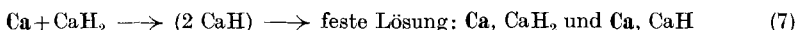
<sup>3)</sup> L. c.

<sup>4)</sup> *Hüttig & Brodkorb*, Z. anorg. Ch. **153**, 309 (1926).



Reihe der Mischkristalle, welche  $\text{CaH}_2$  in nahezu freiem Zustand enthält, erweisen sich die Tensionen unabhängig vom Gehalt der angewandten Calciumhydride, und die Bildungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Dissoziationsdrucke (45,0 kcal), stimmt nahezu überein mit den Werten, welche aus der Lösungswärme von praktisch reinem  $\text{CaH}_2$  und Ca in verdünnter Salzsäure von *Guntz & Bassett*<sup>1)</sup> und von *Broensted*<sup>2)</sup> erhalten worden sind (46,2 und 45,1 kcal).

Entsprechend zu Gleichung (6) könnte man nun auch bei der Dissoziation der calciumreichen Bodenkörper als Zwischenstufe die Bildung eines gewissen Anteils an Subhydrid nach folgendem Schema annehmen:



Der effektive Ionenradius von  $\text{H}'$  wird von *D. T. Hurd*<sup>3)</sup> zu 1,45 Å, also zwischen  $F' = 1,33$  und  $\text{Cl}' = 1,81$  Å liegend, angegeben, so dass die Gitterenergie für Calciumhydrid in der Nähe des Wertes für Calciumchlorid (525 kcal) und die Bildung von CaH in der Gegend von 800° erwartet werden darf, da CaCl bei dieser Temperatur nach *Wöhler & Rodewald*<sup>4)</sup> in reichlichem Masse entsteht.

Mit der Abnahme der Calciumkonzentration in der festen Lösung muss der Anteil an CaH rasch abnehmen und bald ganz verschwinden. Der steigende Gehalt an  $\text{CaH}_2$  führt nun bald zu einem Sättigungszustand, welcher nach dem Verlauf der Dissoziationskurven bei einem Gehalt des Bodenkörpers von 20%  $\text{CaH}_2$  erreicht ist. Damit ist dann auch von der calciumreichen Seite her das Gebiet erreicht, in welchem die Tensionen vom Gehalt der Bodenkörper an  $\text{CaH}_2$  unabhängig werden.

Zur Herstellung von 100-proz.  $\text{CaH}_2$  ist die Apparatur von Fig. 3 nicht geeignet. Ohne Zuhilfenahme einer Einrichtung zur mechanischen Zerkleinerung des entstehenden Reaktionsproduktes bleibt im Innern des gebildeten  $\text{CaH}_2$  sehr hartnäckig ein Rest von unverändertem Calciummetall bestehen, kenntlich an der Blaufärbung der Präparate in flüssigem Ammoniak.

Um die wünschbare mechanische Zerkleinerung des Präparates während der Hydrierung zu ermöglichen, wurde der in Fig. 5 dargestellte Apparat gebaut.

Dieser besteht aus einem 500 mm langen, 4 cm weiten, schwer schmelzbaren Glasrohr, welches durch eine Widerstandsheizung auf 500° erhitzt werden konnte. Am obern Ende ist mit Schliff die Glaskappe (6) mit flachem Boden aufgesetzt. In dem Glasrohr ist das aus Eisen bestehende Reaktionsrohr (11) eingesetzt, in welchem das Präparat durch den rotierenden Magneten (4), welcher an dem Eisenstab (5) angreift, im Verlauf der Hydrierung genügend zerkleinert werden kann. Durch die Zuleitung (14) kann der Apparat evakuiert werden. Der Hahn (15) gestattet die Verbindung durch (16) mit dem Wasserstoffgas-

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> L. c.

<sup>3)</sup> *D. T. Hurd*, Chemistry of the Hydrides, S. 40 (1942).

<sup>4)</sup> *Wöhler & Rodewald*, Z. anorg. Ch. **61**, 54 (1909).

meter oder nach (25) zu einem Quecksilbermanometer. Bei (17) ist ein *McLeod*-Manometer zur Kontrolle des Vakuums vor der Zufuhr des Wasserstoffs angeschlossen. Die ganze Apparatur kann um 180° gedreht werden, um das gebildete Calciumhydrid unter Luftabschluss bequem aus der Apparatur entnehmen zu können. Weitere Einzelheiten hierüber enthält die *Dissertation* von *J. Sticher*<sup>1)</sup>.

Zur Ausführung der Hydrierung wurden Späne aus zweifach destilliertem Calcium unter Argonatmosphäre in die Apparatur eingeführt. Die zunächst erfolgende Hydrierung bei ca. 500° mit horizontaler Lage des Apparates führte zu einem Präparat von ca. 96%  $\text{CaH}_2$ , das sich nun leicht pulverisieren lässt. In vertikaler Lage wurde sodann unter Betätigung der mechanischen Rührung die Hydrierung ca. 3 Std. fortgesetzt, wobei noch etwa 2–3% Calciumhydrid gebildet wurden. In den so hergestellten Proben konnte beim Eintragen in flüssiges Ammoniak kein freies Calciummetall mehr nachgewiesen werden. Die Analyse ergab Calciumhydridgehalte von 99,14 bis 99,81%.

Die Begünstigung der Hydrierung durch die Zerkleinerung des Präparates mit Hilfe des magnetischen Rührers ist aus Tab. 7 zu ersehen.

Zur Charakterisierung des doppelt destillierten Calciums, welches zur Darstellung der Hydridproben gedient hatte, wurde in zwei Versuchen die Hydrierungsgeschwindigkeit in einer Wasserstoffatmosphäre gemessen und aus den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie des Calciums berechnet.

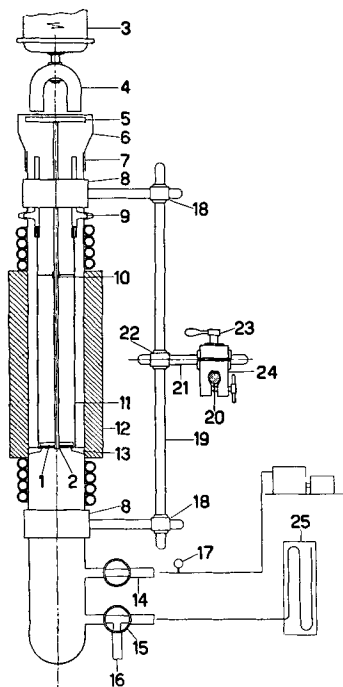


Fig. 5.

Tabelle 7.

Einwage g	Rühren Min.	H <sub>2</sub> -Aufnahme		CaH <sub>2</sub> %
		ohne Rühren	mit Rühren	
0,850	120	463,9	475,2	99,81
1,025	130	558,2	573,5	99,93
1,200	120	646,3	666,2	99,14
2,140	150	1173,5	1190,0	99,30
3,352	170	1751,5	1862,0	99,25
4,653	240	2410,0	2595,3	99,60

Zur Messung der Hydrierungsgeschwindigkeit diente die Apparatur von Fig. 6. Das Reaktionsgefäß besteht aus dem 40 cm langen Pyrexrohr (13) mit der durch einen Schliff aufgesetzten Kappe (11) und dem bei (4) eingeführten Thermoelement. Die Calciumprobe befindet sich in dem Eisenschiffchen (9) in dem eingesetzten Eisenrohr (15) und kann mit

<sup>1)</sup> L. c.

Hilfe des Drahtes (12) rasch in die Reaktionszone geschoben werden. Die Temperatur des Ofens (10) wird mit Hilfe des äusseren Thermoelements (8) und dem Regulator (5) auf der gewünschten Temperatur gehalten. (3) ist der Anschluss an die Hochvakuumpumpe. Mit dem Gasometer (20) kann die evakuierte Apparatur innerhalb von 2–4 Sek. mit Wasserstoff gefüllt werden. An der vorhandenen Skala lässt sich das angewandte Volumen ablesen. (21) ist ein entsprechendes Gasometer mit Argonfüllung, um die Apparatur bei der Einführung der Calciumprobe mit Argon gefüllt zu halten. Alle Schiffe und Hahnen waren mit Apiezon Hochvakuumfett gedichtet.

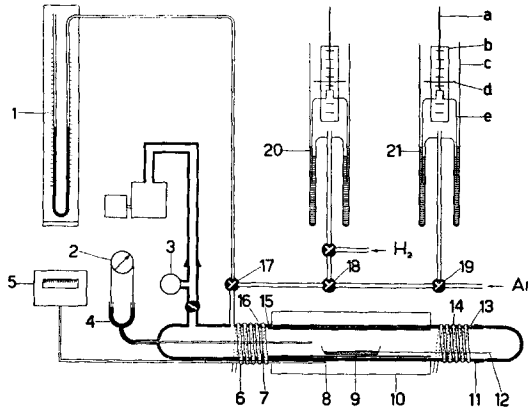


Fig. 6.

Die Calciumprobe wurde in die kalte Apparatur eingeführt, dann wurde rasch auf  $10^{-2}$  mm Hg evakuiert, hierauf der Wasserstoff eingefüllt und nun die zeitliche Änderung des Druckes an dem Manometer (1) abgelesen. Es wurde je ein Versuch bei 600 und 629,5° K ausgeführt, wobei  $\log p_{H_2}$ , gegen die Zeit  $t$  aufgetragen, exakt gerade Linien ergab. Im folgenden sind zur Berechnung der Aktivierungswärme je der Anfangs- und Endpunkt der Versuchsreihen angegeben. Weitere Punkte der Kurven finden sich in der Dissertation von *J. Sticher*<sup>1)</sup>.

Versuch 1: 0,71 g Ca; 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>;  $p_{H_2} = 130$  mm Hg bei  $t = 0$  Min.  
 $p_{H_2} = 8$  „ „ „ „  $t = 50$  Min.

600° K; Geschwindigkeitskonstante:

$$k_1 = -d \log p_{H_2}/dt = 0,0289$$

Versuch 2: 0,72 g Ca; 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>;  $p_{H_2} = 103,5$  mm Hg bei  $t = 0$  Min.  
 $p_{H_2} = 40$  „ „ „ „  $t = 11$  Min.

629,5° K; Geschwindigkeitskonstante:

$$k_2 = -d \log p_{H_2}/dt = 0,0390$$

Nach der Gleichung von *Arrhenius* ergibt sich aus obigen Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungswärme

$$A = RT^2 \cdot d \ln k / dt = 7,8 \text{ kcal,}$$

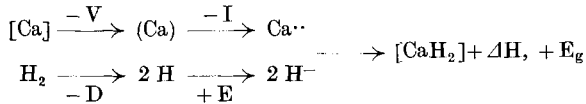
in Übereinstimmung mit dem Wert, den *Johnson* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> ( $7,7 \pm 0,5$  kcal) für aktives Calcium aus flüssigem Ammoniak erhalten haben.

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> L. c.

Berechnung der Gitterenergie  $E_g$  von  $\text{CaH}_2$ :

Mit einem Kreisprozess nach *Born-Haber*, entsprechend dem folgenden Schema:



wonach  $-V - I - D + E + E_g = \Delta H,$   
erhält man  $E_g = H - E + D + I + V.$

Hierin bedeutet:  $-V$  = die aufzuwendende Verdampfungswärme von Ca von 23 kcal<sup>1)</sup>;  $-I$  = die aufzuwendende Ionisierungsarbeit für den Calciumdampf von 412 kcal<sup>2)</sup>;  $-D$  = die aufzuwendende Dissoziationsarbeit für die Wasserstoffmolekel von 100 kcal<sup>3)</sup>;  $+E$  = die Elektronenaffinität von 2 Wasserstoffatomen von + 80 kcal<sup>4)</sup>;  $\Delta H$  = die Bildungswärme von  $\text{CaH}_2$  aus den Elementen von 45 kcal<sup>5)</sup>.

Aus diesen Daten ergibt sich die Gitterenergie  $E_g$  zu 500 kcal, der Erwartung gemäss in ähnlicher Grösse wie die Gitterenergie von  $\text{CaCl}_2$  ( $E_g, \text{CaCl}_2 = 520$  kcal).

## Zusammenfassung.

Es wurden die Gleichgewichtsdrucke des Wasserstoffs bei der Hydrierung von reinem Calcium im Temperaturbereich von 711–941° bestimmt, unter Verfolgung der Abhängigkeit der Drucke von der Zusammensetzung des Bodenkörpers. Die gemessenen Drucke zeigten weitgehende Übereinstimmung mit den Befunden von *Johnson* und Mitarbeitern<sup>6)</sup>.

Mit Bodenkörpern von 0–25%  $\text{CaH}_2$  steigen die Dissoziationsdrucke proportional mit dem Hydridgehalt. Im Bereich der Bodenkörper mit 25–95%  $\text{CaH}_2$  werden die Dissoziationsdrucke unabhängig von der Zusammensetzung des Bodenkörpers und konnten durch die Gleichung:

$$\log p_{\text{H}_2} = -9840/T + 10,7$$

dargestellt werden. In diesem Bereich ist praktisch freies  $\text{CaH}_2$  als Bodenkörper anzunehmen, dessen Bildungswärme sich aus der Gleichung der Dissoziationsdrucke zu 45,0 kcal ergibt.

Mit Benützung dieser Wärmetönung ergab der *Born-Haber*'sche Kreisprozess für die Gitterenergie von  $\text{CaH}_2$ ,  $E_g = 500$  kcal.

Mit Gehalten zwischen 95 und 100%  $\text{CaH}_2$  bestehen wieder Dissoziationsdrucke, welche mit dem Gehalt des Bodenkörpers an  $\text{CaH}_2$  proportional ansteigen.

<sup>1)</sup> Nach *Tate*, s. *Landolt-Börnstein* **2**, 1475 (1935).

<sup>2)</sup> Nach *Frank & Hertz*, *Z. physik. Ch.* **17**, 409 430 (1916); **20**, 132 (1919).

<sup>3)</sup> Mittelwert, vgl. z. B. *Th. Möller*, *Inorgan. Chemistry*, S. 398.

<sup>4)</sup> *Joos & Hüttig*, *Z. El. Ch.* **32**, 203 (1926), finden die Elektronenaffinität des Wasserstoffs um 10 kcal kleiner als die Dissoziation von  $\frac{1}{2} \text{H}_2$ .

<sup>5)</sup> Nach den weiter oben erwähnten Werten.

<sup>6)</sup> L. c.

Es wurde versucht, die auf der Bildung von festen Lösungen beruhenden Stufen in der Dissoziation der Hydride von verschiedenem Gehalt aus den chemischen Eigenschaften der Komponenten zu deuten.

Zur Darstellung von praktisch reinem  $\text{CaH}_2$  wurde eine Hydrierapparatur mit eingebauter Rührung entwickelt, in welcher das Reaktionsprodukt im Verlauf der Wasserstoffaufnahme zerkleinert werden konnte.

Von dem doppelt destillierten Calcium, welches für die Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte verwendet worden war, wurde die Geschwindigkeit der Hydrierung bei  $327^\circ$  und  $356,5^\circ$  bestimmt. Aus den beobachteten Temperaturkoeffizienten der Hydrierung ergab sich mit der Gleichung von *Arrhenius* eine Aktivierungswärme von 7,8 kcal.

Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

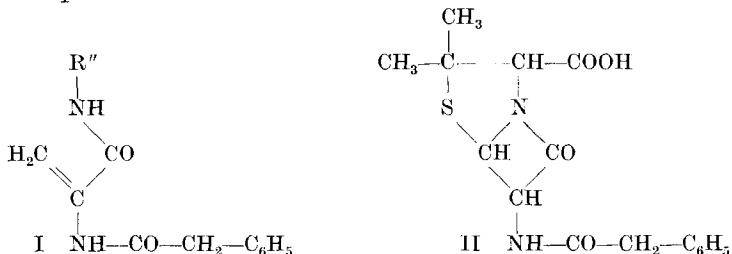
## 227. Versuche zur Herstellung von Amid-Derivaten der $\alpha$ -Phenylacetamido-acrylsäure.

I. Mitteilung

von M. Brenner und K. Rüfenacht.

(12. X. 53.)

Gewisse Amid-Derivate I der  $\alpha$ -Phenylacetamido-acrylsäure können formal als Vorstufe der Penicillinmolekel (II) aufgefasst werden. Ihre nähere Kenntnis beansprucht zweifellos einiges Interesse. Wir haben deshalb einige Möglichkeiten der Synthese solcher Substanzen überprüft.



Amid-Derivate IIIa von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\alpha$ -Acylaminosäuren IIIb werden in der Regel durch Aufspaltung von Azlactonen mit Aminen hergestellt<sup>1)</sup>. Unter den Azlactonen nimmt nun aber dasjenige der  $\alpha$ -Phenylacetamido-acrylsäure (IVa) eine Sonderstellung

<sup>1)</sup> H. E. Carter, *Org. Reactions* **III**, 198 (1947).