

endlich aus seiner Ueberführbarkeit in eine Diacetylverbindung, die durch Digestion mit alkoholischem Kali in das ursprüngliche Monoacetat zurückverwandelt wird.

Ausserdem wurde die empirische Zusammensetzung des Körpers durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1286 g Subst.: 0.1210 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_2NBr_2$ . Ber. Br 40.10. Gef. Br 40.03<sup>1)</sup>.

Nach den bisherigen Versuchen findet diese Atomwanderung nur bei *o*-Oxybenzylverbindungen statt, nicht bei den isomeren Meta- und Para-Derivaten. Primäre aromatische Amine scheinen die Umlagerung regelmässig hervorzurufen; secundäre wirken verschieden, indem einzelne die Acetylgruppe abspalten, während andere ohne Nebenreaction die Stelle des Halogenatoms einnehmen.

Weitere Versuche, die den Einfluss der Natur sowohl der einwirkenden Base, wie des Säurerestes auf den Verlauf der Reaction feststellen sollen, sind noch im Gange.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

### 304. G. v. Knorre: Ueber die Bestimmung des Cers.

(Eingegangen am 25. Juni.)

In einer Arbeit »Ueber die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden« habe ich im Jahre 1897 eine bequeme und rasch ausführbare Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Cers beschrieben<sup>2)</sup>, welche auch bei Gegenwart von Thor, Lanthan und Didym zum Ziele führt, sowie eine Bestimmung von Cerioxyd neben Cerooxyd gestattet.

Die Methode beruht darauf, dass die gelb bis orange gefärbten Cerverbindungen bei Gegenwart freier Säure durch Wasserstoffsperoxyd glatt zu farblosen Ceroverbindungen reducirt werden, gemäss den Reaktionsgleichungen:



oder



Die vollendete Reduction der Cerdioxydlösung lässt sich leicht durch den Eintritt vollkommener Entfärbung erkennen.

Zur Ausführung des Verfahrens versetzt man dementsprechend die Cerioxydsalzlösung nach vorherigem Ansäuern in der Kälte mit

<sup>1)</sup> Die Darstellung und Analyse der Substanz wurde von Hrn. W. Richter ausgeführt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 685—688 und S. 717—725.

einer gemessenen Menge von verdünnter Wasserstoffsperoxydlösung von bekanntem Gehalte bis eben vollständige Entfärbung eingetreten ist, und titirt den etwa zugesetzten geringen Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganatlösung zurück.

Im Jahre 1899 hat nun W. André Job<sup>1)</sup> genau dasselbe Verfahren beschrieben, ohne indessen auch nur eine einzige Beleganalyse anzuführen und ohne meine 2 Jahr früher erschienene Arbeit zu erwähnen, die ihm offenbar unbekannt geblieben ist.

Ein kleiner, ganz unwesentlicher Unterschied in der von mir und Job vorgeschlagenen Arbeitsweise liegt lediglich darin, dass Letzterer auf das Zurücktitriren mit Permanganat verzichtet und nur mit Wasserstoffsperoxydlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung titirt.

Um das maassanalytische Verfahren auch für die Bestimmung des Cers in Cerosalzen (bezw. in Gemischen derselben mit Thor-, Lanthan- und Didym-Verbindungen) zur Anwendung bringen zu können, ist es erforderlich, zunächst die Cerosalze quantitativ in Cerverbindungen überzuführen.

Nach einer grösseren Anzahl von Versuchen gelang es mir, ein Verfahren zu ermitteln, welches eine glatte und quantitative Oxydation der Cerosalze ermöglicht und darin besteht, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Cerosalze unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln mit überschüssigem Ammoniumpersulfat zum Kochen erhitzt.

Selbst sehr verdünnte, mit möglichst wenig Schwefelsäure angesäuerte Cerosalzlösungen färben sich, nach dem Zusatz von Ammoniumpersulfat einige Minuten zum Sieden erhitzt, gelb; es dürfte das eine der schärfsten Reactionen zum Nachweis von Cer sein.

Die Oxydation durch Kochen mit Persulfat hat vor der Probe von W. Gibbs<sup>2)</sup> den Vorzug, dass sich die Gelbfärbung viel leichter erkennen lässt, weil die Flüssigkeit klar und in derselben kein braunes Bleisuperoxyd suspendirt ist.

Eine wesentliche Bedingung bei der Verwendung von Persulfat zum Oxydiren der Ceroverbindungen ist es, die Lösung nicht etwa mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure anzusäuern; die Ueberschwefelsäure wird nämlich durch freie Mineralsäure in der Wärme unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt, und Letzteres wirkt auf Cerialze (wie oben erläutert) reducirend ein.

Die Oxydation wird daher bei der quantitativen Bestimmung des Cers zweckmässig etwa wie folgt vorgenommen:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 128 [1899], S. 101—102.

<sup>2)</sup> Oxydation der Ceroverbindungen durch Kochen der mit Salpetersäure versetzten Lösung mit Bleisuperoxyd; vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 3, S. 395.

Die Cerosalzlösung wird zunächst mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert<sup>1)</sup>; darauf fügt man in der Kälte Ammoniumpersulfat hinzu und erhitzt 1—2 Minuten zum Sieden; alsdann kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser auf etwa 40—60° ab, fügt eine neue Portion Persulfat hinzu und erhitzt wiederum einige Minuten zum Sieden; endlich setzt man nach abermaligem Abkühlen auf 40—60° eine dritte Portion Persulfat hinzu und erhitzt nun 10—15 Minuten zum Sieden; dabei ist es zweckmässig, gegen Schluss des Siedens mit etwas mehr verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, um das überschüssige Persulfat möglichst vollständig zu zerstören. Zur Oxydation von 0.2—0.3 g Cer genügen etwa 3 g Ammoniumpersulfat; das Salz wird für sich in Wasser gelöst und vor dem erstmaligen Aufkochen etwa die Hälfte, das zweite und dritte Mal je etwa der vierte Theil von der Persulfatlösung der zu oxydirenden Flüssigkeit zugesetzt.

Nach vollständigem Erkalten lässt man zu der nunmehr alles Cer in Form von Cerioxyd enthaltenden Flüssigkeit aus der Bürette verdünnte, titrirte Wasserstoffsperoxydlösung fliessen bis eben Entfärbung eingetreten ist und titrirt dann den geringen Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd sofort mit Permanganat zurück. —

Wie aus den von mir im Jahre 1897 a. a. O. mitgetheilten Beleganalysen hervorgeht, lassen sich in der beschriebenen Weise sehr befriedigende Ergebnisse erzielen, auch bei der Bestimmung relativ kleiner Cermengen neben viel Thorerde; dementsprechend habe ich a. a. O. bereits die Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung von Glühkörpern, sowie zur Bestimmung des Cergehaltes in den zum Imprägniren der Gewebe dienenden Fluids u. s. w. beschrieben.

E. Hintz und H. Weber<sup>2)</sup> haben das von mir ausgearbeitete titrimetrische Verfahren eingehend auf seine Brauchbarkeit und Genauigkeit geprüft und gelangen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu dem Schluss: »dass man die Cerbestimmung in den Glühkörpern ebenso gut nach den titrimetrischen wie nach der gewichtsanalytischen Methode<sup>3)</sup> ausführen kann.«

Es lag nahe, zunächst zu versuchen, die Oxydation der Cerosalze nach dem Verfahren von W. Gibbs durch Kochen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd zu bewirken, und das habe ich auch bereits früher gethan (a. a. O., S. 718).

Als Cerosalzlösungen nach Zusatz einer reichlichen Menge von Salpetersäure, sowie von etwas Bleisuperoxyd 5—10 Minuten zum

<sup>1)</sup> Indessen darf der Säurezusatz doch nicht so gering bemessen werden, dass beim Sieden etwa basisches Cerisulfat in grösserer Menge ausfällt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 37 [1898], S. 103—108.

<sup>3)</sup> Bezüglich der Letzteren vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 36, S. 676—685.

Sieden erhitzt wurden, ergab sich durch Titration des gebildeten Cerinitrats mit Wasserstoffsuperoxyd im Filtrat vom überschüssigen Bleisuperoxyd, dass bei den einzelnen Versuchen die folgenden Mengen des in Lösung befindlichen Cerosalzes oxydirt waren (in Procenten): 12.5, 16.0, 19.4, 57.0, 81.6, 85.1, 87.4, 88.0, 93.7, 95.0, 95.8, 96.5, 98.9 pCt. — Aus diesen Versuchen zog ich seiner Zeit den Schluss, dass eine vollständige Oxydation der Cerosalze durch Kochen mit Bleisuperoxyd nicht, oder doch niemals mit Sicherheit zu erzielen ist. Wenn auch bei 9 von den 13 mitgetheilten Versuchen über 80 pCt. des vorhandenen Cerosalzes oxydirt worden sind, so erfolgte doch in keinem Falle eine vollständige, quantitative Oxydation; das Maximum des oxydirten Cerosalzes betrug vielmehr 98.9 pCt.

W. Gibbs führt bereits gewisse Umstände an, die eine vollständige Oxydation verhindern sollen, z. B. kann nach seinen Angaben ein grosser Ueberschuss von Bleisuperoxyd die gelbe Lösung unter Sauerstoffentwicklung wieder entfärben, ferner soll die Gegenwart von viel Bleinitrat das Eintreten der Gelbfärbung verhindern u. s. w.

Dafür, dass das überschüssige Bleisuperoxyd in der That eine grössere oder geringere Menge des gebildeten Cerioxyds wieder zu reduciren vermag, spricht der folgende Versuch.

25 ccm einer Ceriammoniumnitratlösung, enthaltend 0.1395 g Cer, wurden mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure gekocht; im Filtrat vom Superoxyd liessen sich durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat nur noch 0.1286 g Cer in Form von Cerioxyd nachweisen; 7.8 pCt. der Ceriverbindung sind demnach reducirt worden. — Infolge der ungünstigen Ergebnisse bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd wurde seiner Zeit versucht, die Ueberführung der Cer- in Ceri-Verbindungen auf elektrolytischem Wege zu bewirken; es gelang indessen auch hierbei nicht über 90.9 pCt. des in Lösung befindlichen Cerosalzes zu oxydiren (vergl. darüber die Angaben a. a. O.); endlich gelang es, wie bereits oben erwähnt ist, in dem Ammoniumpersulfat ein Oxydationsmittel aufzufinden, welches unter Innehaltung der genannten Versuchsbedingungen eine glatte und quantitative Oxydation der Ceroverbindungen gestattet.

Nun will Job (a. a. O.) gefunden haben, dass die Oxydation mit Bleisuperoxyd quantitativ verläuft und augenblicklich eintritt, wenn man die Cerosalzlösung in der Kälte mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart eines Ueberschusses von starker Salpetersäure behandelt.

Nach Job lässt sich dementsprechend der Gehalt einer Lösung an Cersalz sehr rasch und genau ermitteln, wenn man zur kalten Lösung einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure fügt, nach Zusatz von Bleisuperoxyd umschüttelt, filtrirt und im Filtrat das gebildete Cerioxyd mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd titrirt.

Um diese Angaben Job's zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Angewandt wurden dabei je 20 ccm einer Ceriammoniumnitratlösung, enthaltend 0.4702 g Cer; die abgemessenen Proben wurden nach dem Ansäuern mit etwas Salpetersäure durch Zusatz einiger Cubikcentimeter 2-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung reducirt. der Ueberschuss des Reduktionsmittels durch Kochen zerstört und darauf nach dem Erkalten der Flüssigkeit und Hinzufügen reichlicher Mengen von Salpetersäure die Oxydation mit Bleisuperoxyd unter den folgenden Versuchsbedingungen vorgenommen.

a) Nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 (ca. 19 g  $\text{HNO}_3$ ) sowie von 5 g Bleisuperoxyd, wurde in der Kälte etwa 5 Minuten geschüttelt und darauf im Filtrate vom überschüssigen Bleisuperoxyd das gebildete Cerosalz durch Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ermittelt.

74.4 pCt. des in Lösung befindlichen Cerosalzes erwiesen sich als oxydirt.

b) Operirt wie sub a, nur mit dem Unterschiede, dass die doppelte Menge von Salpetersäure (100 ccm vom spec. Gewicht 1.2; ca. 38 g  $\text{NO}_3\text{H}$ ) zugesetzt, ferner nach 5 Minuten langer Einwirkung des Superoxyds die Flüssigkeit im Messkolben auf 250 ccm verdünnt wurde und nach Filtration durch ein trocknes Filter die Bestimmung des gebildeten Cerosalzes in einem aliquoten Theile des Filtrates (200 ccm) erfolgte.

Oxydirt 77.6 pCt. des Cerosalzes.

c) Ausführung wie sub b, aber mit 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (ca. 45 g  $\text{NO}_3\text{H}$ ) versetzt. Die Flüssigkeit wurde bei Einwirkung des Superoxyds heiss. Oxydirt 89.8 pCt.

d) Gearbeitet wie sub b, nur wurden nicht 5 g Bleisuperoxyd mit einem Mal zugefügt, sondern kleine Mengen des Oxydationsmittels wurden allmählich unter Umschütteln hinzugehan, bis schliesslich ein kleiner Ueberschuss an Superoxyd vorlag.

Oxydirt 81.9 pCt. vom vorhandenen Cerosalz.

In keinem Falle konnte demnach in der Kälte durch Bleisuperoxyd eine vollständige Oxydation erzielt werden, und ich vermag in Folge dessen die betreffende Angabe Job's nicht zu bestätigen.

Leider fehlt in der Arbeit Job's nicht nur jede Beleganalyse, sondern er macht auch gar keine näheren Angaben über die bei der Oxydation zu verwendende Menge des Salpetersäure-Ueberschusses, die Concentration der Lösungen, die Menge des Bleisuperoxyds u. s. w. — Jedenfalls konnte bei den von mir unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen a bis d in der Kälte, ebenso wie bei den zahlreichen früheren Versuchen in der Siedehitze in keinem Falle eine vollständige Oxydation bewirkt werden.

Ich hielt es bei der Controlle der Angaben Job's nicht für erforderlich, das Bleisuperoxyd längere Zeit als fünf Minuten einwirken zu lassen, da Job betont, dass die Oxydation augenblicklich erfolgt; dass übrigens bei längerer Einwirkung des Superoxyds kaum günstigere

Ergebnisse zu erwarten sind, zeigt ein 1897 ausgeführter Versuch, bei welchem das überschüssige Bleisuperoxyd erst nach 18-stündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und nur 16 pCt. des vorhandenen Cerosalzes oxydirt worden waren. — Einen noch grösseren Salpetersäure-Ueberschuss als im Versuch c anzuwenden, erschien mir ferner insofern nicht angebracht, als schon bei den dort angewendeten Mengenverhältnissen die Flüssigkeit auf Zusatz von Bleisuperoxyd heiss wurde und Job gerade in der Kälte oxydiren will.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd bringt endlich den Nachtheil mit sich, dass das Peroxyd bei Beginn der Filtration fast immer durch das Filter läuft; allerdings gelingt es schliesslich, klare, gelbe Filtrate zu erzielen, wenn man die trübe Flüssigkeit ein- oder zwei-mal wieder auf das Filter bringt.

Aus den angeführten Gründen ist nach meinem Ermessen die von mir vorgeschlagene Oxydation der Ceroverbindungen mit Persulfat sowohl für qualitative als auch für quantitative Zwecke der Oxydation mit Bleisuperoxyd vorzuziehen.

Charlottenburg, 23. Juni 1900.

### 305. F. Mahla und F. Tiemann: Ueber Zersetzungsproducte des Campherimins.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Die gut getrockneten Salze des Campherimins erleiden, auch bei längerem Aufbewahren, keine Veränderungen. Ihre wässrigen Lösungen zersetzen sich jedoch nach und nach, besonders wenn sie freie Säure enthalten, unter Bildung von Campher und Ammoniak.

Freies Campherimin ist dagegen sehr zur Zersetzung geneigt. Wie wir schon früher zeigten<sup>1)</sup>, lässt es sich zwar im Dampfstrom destilliren, versucht man aber die freie Base im luftverdünnten Raum unter Anwendung einer Capillare, durch die Luft gesaugt wird, überzusieden, so destillirt sie nur im Beginne der Operation unverändert über. Beim weiteren Verlauf und namentlich gegen Ende des Versuchs zeigen sich verschiedene Zersetzungsproducte. Das dabei in grösster Menge auftretende ist ein Nitril, welches wir anfangs für Campholennitril hielten. Es zeigte sich jedoch später, dass es sich in mancher Beziehung davon unterschied, weshalb wir es als eine dankbare Aufgabe betrachteten, die Entstehung und die Eigenschaften des neuen Nitrils zu erforschen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2809.