

campher und in welchen Ausbeuten sie entstehen, habe ich nach dem Ermitteln dieser Thatsachen die neuen Condensationsproducte nicht näher untersucht.

Das Arbeiten mit dem Bromcampher nach der Grignard'schen Methode bietet also die Möglichkeit, die Camphorylgruppe $C_{10}H_{15}O$ in alle die Hauptcombinationen, zu deren Bildung die Alkylmagnesiumhalogene fähig sind, einzuführen.

Ausserdem werden auch andere synthetische Möglichkeiten gewonnen, welche für die Camphergruppe spezifisch zu sein scheinen. Einerseits beruhen dieselben auf der Labilität der zunächst entstandenen typischen Complexe, andererseits sind sie auf die Entstehung eines dem Natriumcampher analogen Magnesiumcamphers zurückzuführen. In beiden Fällen resultiren als interessanteste Producte die Acylcampherverbindungen bezw. β -Diketone.

In einem folgenden Capitel werde ich die Condensationsproducte mit den die Cyangruppe enthaltenden Körpern behandeln.

450. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.
VIII. Mittheilung: Autoxydation der Cerosalze und die indirecte Autoxydation ¹⁾.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

In einer gemeinschaftlich mit J. Weissberg verfassten und demnächst (bei Vieweg & Sohn) erscheinenden Schrift »Kritische Studien über die Autoxydationsvorgänge« ²⁾ zeigen wir an einer grossen Zahl von Beispielen, dass die antoxydirende Wirkung eines Körpers nur die Folge ist seines ungesättigten Charakters, das heisst seiner Fähigkeit, theilweise oder ganz zu dissociiren. Dabei sind in der Hauptsache zwei Fälle auseinander zu halten:

1. Ein ungesättigter Körper A sättigt sich in der Weise ab, dass er molekularen Sauerstoff direct an sich addirt: es bildet sich ein Peroxyd $A_n(O_2)_m$.

¹⁾ Siehe diese Berichte 30, 1669 [1897]; 31, 3046, 3055 [1898]; 33, 1090, 1097, 1109 [1900]; 34, 2933 [1901].

²⁾ Eine damit im Zusammenhang stehende Abhandlung »über den Aufbau und Abbau in der lebenden Zelle« ist in den Verhandlungen des Naturwiss. Vereins zu Karlsruhe 1903/04 im Erscheinen begriffen.

2. Der ungesättigte Körper A wirkt in der Weise, dass bei seiner Absättigung Spaltstücke im Sinne von neuen ungesättigten Systemen gebildet werden, welche nun die Rolle des Autoxydators im erst-erwähnten Sinne übernehmen, das heisst gleich jenen molekularen Sauerstoff an sich addiren. Auch dabei bildet sich ein Peroxyd, indessen nicht das des scheinbar als Autoxydator wirkenden Körpers A direct, sondern des durch seine Wirkung erst erzeugten additionsfähigen Productes.

Processe der unter 1. aufgeführten Art bezeichnen wir als »directe Autoxydationsvorgänge«, oder auch kurzweg als »Autoxydationsvorgänge«. So ist z. B. die Oxydation der Alkalimetalle wie Rubidium, Natrium etc. zu Peroxyden, ferner die Oxydation des Terpentinsöls und anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, des Triäthylphosphins etc. als »directe Autoxydation« aufzufassen.

Demgegenüber sind die unter 2. aufgeführten und im Sinne Ostwald's als gekoppelte Reactionen verlaufenden Processe als »indirecte Autoxydationen« zu bezeichnen und die Function des Autoxydators A ist die eines Pseudoautoxydators. Das durch den letzteren gebildete und autoxydirend wirkende, also das Peroxyd bildende Product nennen wir den »indirecten Autoxydator«.

Zu den schönsten Beispielen der indirecten Autoxydation gehören die Vorgänge bei der Autoxydation der ungesättigten Metallverbindungen ¹⁾.

Vorliegende Arbeit behandelt die indirecte Autoxydation der Cerolösungen in Kaliumcarbonat, ein Gegenstand — über welchen uns schon von Job ²⁾ in einer sehr schönen ausführlichen Experimentalarbeit berichtet worden ist. Job stellte dabei fest, dass Cerolösungen in Kaliumcarbonat beim Schütteln mit Luft unter Dunkelrothfärbung ein Peroxyd bilden, welches er sogar in reiner und krystallisirter Form zu isoliren vermochte. Es besitzt nach ihm die Formel $Ce_2O_3(CO_3)_3, 4K_2CO_3, 12H_2O$.

Zur Erklärung dieses Autoxydationsvorganges zieht er eine Parallele mit der Autoxydation vieler organischer Verbindungen und betrachtet denselben als einen solchen der directen Autoxydation; das heisst er nimmt an, dass dabei der Sauerstoff an das ungesättigte Metallsalz direct unter Bildung seines Peroxydes addirt werde.

¹⁾ Als »ungesättigte Metallverbindungen« sind, wie in oben citirter Schrift eingehend erörtert ist, solche Metallverbindungen zu verstehen, welche, wie z. B. gewisse Metallsalze (Ferrosalze, Mangano-, Chromo-Salze etc.) die Fähigkeit besitzen, leicht in höhere Oxydationsstufen überzugehen und also Autoxydationswirkungen gleich den freien Metallen zu zeigen.

²⁾ Ann. chim. phys. 1900 (7. Serie) 20, 205.

In gleicher Weise fasst auch E. Baur¹⁾ den Vorgang der Autoxydation der Cerolösungen in Kaliumcarbonat auf und ist, indem er sich theils auf eigene Messungen des durch Cerolösungen ohne und mit Acceptor absorbirten Sauerstoffs, ganz besonders aber auch auf die von Job ermittelte Zusammensetzung des bei der Autoxydation resultirenden Peroxydes stützt, der Meinung, hier einen Fall gefunden zu haben, in welchem das Activirungsverhältniss nicht 1 : 1, sondern 2 : 1 ist.

Wenn auch das von Job in Bezug auf die Zusammensetzung seiner Peroxydverbindung erhaltene Resultat keineswegs meiner Auffassung über den Gesamtverlauf der Reaction entgegen steht, so bedeuten doch die experimentellen Ergebnisse Baur's und die Erklärung der Vorgänge von Job einen Widerspruch gegenüber den bekannten Thatsachen in Bezug auf das Verhalten ungesättigter Metallverbindungen bei der Autoxydation.

Auf Grund der Analogie mit anderen ungesättigten Metallverbindungen sollten zwei Atome Cer in Form von Cero-Complexen nur ein Molekül Sauerstoff aufnehmen und hierbei ein Atom activiren. Der bei der Autoxydation von Job erhaltene Körper $Ce_2O_3(CO_3)_3, 4K_2CO_3 + 12H_2O$ müsste deshalb entgegen der Annahme von Job und entgegen den von Baur festgestellten Absorptionswerthen nicht das primäre Product der Autoxydation der Cerolösungen sein, sondern ein secundäres. Als erstes Product der Anlagerung des molekularen Sauerstoffs sollte auch hier, wie ich es neuerdings mit Weissberg bei der indirecten Autoxydation der Metalle, sowie deren ungesättigten Verbindungen annehme, das Wasserstoffperoxyd sein. Das Peroxyd von Job ist ein Einwirkungsproduct von Wasserstoffperoxyd auf Cersalz und die Oxydation der Cerolösungen an der Luft ist, ebenso wie diejenige der Oxydulsalze des Kobalts, Eisens, Chroms u. s. w. ein besonders in die Augen fallender, experimentell leicht zu verfolgender Fall der indirecten Autoxydation.

Diese Auffassung wird noch gestützt durch die damit in völligem Einklang stehende Bemerkung Job's, welcher bei Erwähnung der grossen Beständigkeit seiner Peroxydverbindung ausdrücklich sagt (l. c. 254): »la quantité d'oxygène fixée est toujours plus grande que dans l'oxyde cérique, mais toujours plus petite que dans le peroxyde«.

Gerade über diese Mengen des durch Cerolösungen in Kaliumcarbonat absorbirten Sauerstoffs stellte ich deshalb in Gemeinschaft mit Hrn. Ginsberg genaue Messungen an; sie mussten den Schlüssel liefern zur Erklärung des Vorganges.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 13, 251.

Experimenteller Theil,
bearbeitet mit Theoph. Ginsberg.

Bei diesen Versuchen wurde das Volumen des absorbirten Sauerstoffs im Verhältniss zu dem als Cerosalz in wässriger Kaliumcarbonatlösung angewendeten Cer in zwei Parallelreihen, mit und ohne Zusatz eines Acceptors, und beides jeweils in zwei verschiedenartigen Anordnungen der Apparatur ermittelt.

A. Bestimmung des absorbirten Sauerstoffes
durch Cerosalz allein.

1. Mit dem Büretten-Apparat.

Bei diesen Versuchen befand sich die Absorptionsflüssigkeit in Glaskolben von 200—300 ccm Inhalt, die durch einen kurzen Schlauch mit der Niveau Messbürette in Verbindung gesetzt waren.

Um die durch Eigenabsorption des Acceptors, durch Aenderung der Tension, Temperaturwechsel etc. bedingten Fehlerquellen möglichst auszuschliessen, wurden stets zwei Versuche parallel neben einander durchgeführt, der eine mit Cerosalz, der andere in gleich grossen und gleich geformten Apparaten mit ganz gleichen Beschickungen, nur ohne Cerosalz. Dabei wurde von vornherein die Differenz des Standes der Sperrflüssigkeit in den beiderseitigen Büretten festgestellt, ebenso am Ende des Versuchs, und die beiderseitigen Differenzen der Berechnung zu Grunde gelegt. Zur Controlle kamen auch Berechnungen auf Grund der absoluten Absorptionszahlen zur Durchführung; sie ergaben dieselben Resultate. Während Anfangs- und Schluss-Ablesung mit aller Sorgfalt und Genauigkeit durchgeführt wurden, erfolgten die Zwischenbeobachtungen ohne besondere Vorsichtsmaassregeln und indem der Apparat dabei auf der Schüttelmaschine verblieb; dieselben ergeben indessen ausreichend genaue Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Ganges der Absorption während des Versuches.

Das zu den Versuchen verwendete Cerosalz verdanken wir theilweise der grossen Güte des Hrn. Prof. Brauner in Prag, welcher uns von seinem besonders reinen Sulfat eine ausreichende Menge zur Verfügung stellte und wofür wir bei dieser Gelegenheit unseren wärmsten Dank aussprechen. Es ist in der Folge als »chemisch rein« bezeichnet. Ausserdem verwandten wir noch von Drossbach und von de Haën bezogene Präparate. Das Salz kam als ca. 5-procentige wässrige Lösung zur Anwendung und wurde in zugeschmolzenen, dünnwandigen Glaskölbchen eingegeben. Von der 50 procentigen (nach dem Vorgange E. Baur's) Kaliumcarbonatlösung wurden jedes Mal

30 ccm mit 55 ccm Wasser genommen; auch arbeiteten wir nur mit reinem Sauerstoff (nicht mit Luft).

Folgende Tabelle giebt ein Gesamtbild des Verlaufs der Absorption bei zwei Parallelversuchen (mit und ohne Cersalz):

Angewandt 0.7510 g Cerosulfat (Dr. Drossbach) = 0.2978 g Cer (direct ermittelt), entsprechend — bei Aufnahme von 1 At. Sauerstoff auf 1 At. Cer — 0.0340 g oder 23.8 ccm Sauerstoff.

Dauer des Versuchs	Temperatur	Barometerstand	Stand der Bürette		Abgelesene Differenz in ccm	Reducirte Differenz auf 0°, 760 mm
			mit Cer	ohne Cer		
	18	746.6	76	75.5	0.5	0.45
15'	18	746.0	56	75	19	
45'	18	746.0	49	73	24	
2 ^b —'	19	746.0	49	75	26	
4 ^b 30'	19	737.2	45	75	27	24.40

Absorbirter Sauerstoff: 24.85

Berechnet für 1 At. Cer: 1 At. Sauerstoff: 23.8.

Demnach wurden 104.4 pCt. der theoretischen Menge absorbirt.

Die Resultate dreier Versuche gleicher Art sind in folgender Tabelle summarisch zusammengestellt:

Nr. des Versuchs	g Cer	Dauer des Versuchs	Anfangs- und End-		Differenz in ccm		Sauerstoff in ccm		pCt. der Theorie
			Temp.	Barom.	abgelesen	reducirt 0°, 760 mm	absorbirt	berechnet	
I. Cerosulfat	0.2978	4 ^b 30'	18°	746.6	0.5	0.45	24.85	23.8	104.4
			19°	737.2	27	24.4			
II. desgl.	0.2978	10 ^b	20°	737.2	2	1.8	23.5	23.8	98.7
			20°	140.6	24.5	21.7			
III. desgl.	0.3048	21 ^b	18°	746	1	0.92	26.2	24.3	107.8
			17°	756.4	29	27.1			

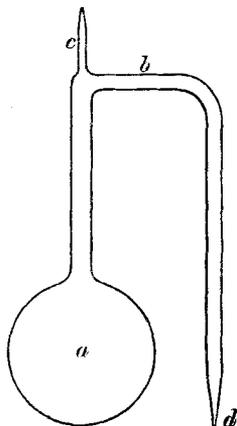
Bei sämtlichen Versuchen zeigte sich, dass die Absorption des Sauerstoffs in den ersten 8 Stunden sehr rasch vor sich ging und dass sie nachher nur noch wenig stieg, bis sie nach 5—7 Stunden das Maximum erreichte. Die Resultate sprechen für ein Absorptionsverhältniss von 1 Cer : 1 O.

2. Bestimmung der Absorption in zugeschmolzenen Kolben.

Da sich bei einigen der ersten Versuche, und zwar auch bei Versuchen ohne Cerlösung, trotz grösster Vorsicht unerklärliche Unge-

nauigkeiten ergeben hatten, kam noch eine Versuchsreihe zur Durchführung, wobei die für Versuche auf der Schüttelmaschine weniger geeignete Schlauchverbindung des Kolbens mit der Burette vermieden wurde.

Als Absorptionsapparat diente ein Glaskolben von beistehender Form, gleichen Inhalts wie bei den ersteren Versuchen. Der Halsansatz b wurde erst nach Beschickung des Kolbens a mit Cersalz angeschmolzen. Die Füllung mit den übrigen Lösungen und mit dem Sauerstoffgas erfolgte durch Ansatz c bei noch offener Spitze d, worauf letztere geschlossen, der ganze Apparat in Wasser eingetaucht und auf constante Temperatur gebracht, endlich Ansatz c zugeschmolzen wurde. Nach Zertrümmerung des Substanzgläschens kam der Apparat, zugleich mit einem Parallelkolben ohne Cersalz, auf die Schüttelmaschine. Behufs Abmessung des absorbirten Sauerstoffs wurde wieder unter Wasser auf constante Temperatur gebracht, alsdann die Spitze d unter Wasser geöffnet, der Stand des eingedrungenen Wassers markirt und das dem absorbirten Sauerstoff entsprechende Volumen desselben durch Nachmessen bestimmt. Auch hierbei wurden zur Controlle stets zwei Parallelversuche — mit und ohne Cersalz — durchgeführt. Das Cerosulfat war chemisch reines Präparat von Hrn. Prof. Brauner.



Nr. des Versuchs	g Cer	Dauer des Versuchs	Temp.	Barometer	Absorption in ccm		berechnet	pCt. der Theorie
					gemessen	reducirt 0°, 760 mm		
IV. Cerosulfat	0.3048	16 ^h	13°	747.2	25.0	23.5	24.3	96.7
V. desgl.	0.2680	8 ^h	18°	759	23.4	21.93	21.4	102.2
VI. desgl.	0.2628	12 ^h	18°	758	21.2	19.84	20.9	94.9
VII. desgl.	0.2213	10 ^h 30'	21°	750	19.2	17.59	17.7	99.3

Auch diese Resultate sprechen für ein Absorptionsverhältniss von 1 Cer : 1 O.

B. Bestimmung des absorbirten Sauerstoffs durch Cerosalz in Gegenwart des Acceptors Arsenige Säure.

1. Mit dem Büretten-Apparat.

Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie die oben unter A, 1 beschriebenen, nur unter Zusatz der arsenigen Säure.

Die im Glaskölbchen eingeschlossene Cerosalzlösung kam mit 20 ccm Kaliumcarbonatlösung (1:1) und 130 ccm einer Lösung von 15 g As_2O_3 und 15 g Kaliumcarbonat in den Versuchskolben. Die mit einem Präparat von chemisch reinem Cerosulfat erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die jedesmaligen Parallelversuche ohne Cerosalz sind hierbei besonders nothwendig, weil neben der Absorption des Sauerstoffs durch Cerosalz eine solche durch arsenige Säure verläuft, deren Beeinflussung durch unsere Versuchsanordnung am sichersten ausgeglichen wird.

Angewandt: 0.6552 g chemisch reines Cerosulfat ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) = 0.2576 g Cer (berechnet).

Dauer des Versuchs	Temperatur	Barometer	Stand der Burette		Abgelesene Differenz in ccm	Reducirte Differenz auf 0°, 760 mm
			mit Cer	ohne Cer		
	13.3°	759.0	74.0	72.8	1.2	1.1
30'	13.3°	758.6	73.0	75.0	2.0	
50'	13.8°	758.6	61.0	73.0	12.0	
1h 20'	14.3°	759.0	54.0	74.0	20.0	
3h	15.8°	759.0	54.0	75.0	21.0	
24h	15.0°	758.3	54.5	74.5	20.0	
72h	12.5°	751.0	50.5	72.0	21.5	20.2

Absorbirter Sauerstoff: 21.3

Berechnet für 1 At. Cer : 1 At. Sauerstoff: 20.6.

Demnach wurden 103.4 pCt. der theoretischen Menge absorbirt.

Die folgende Zusammenstellung enthält die summarischen Resultate gleicher Versuche mit Cerosulfat (von Dr. Drossbach) und Ceronitrat (von de Haën), deren Cergehalt direct ermittelt wurde.

Nr. des Versuchs	g Cer	Dauer des Versuchs	Anfangs- und End-		Differenz in ccm		Sauerstoff in ccm		pCt. der Theorie (Ce : 10)
			Temp.	Barom.	abgelesen	reducirt 0°, 760 mm	absorbirt	berechnet	
VIII. Cerosulfat	0.2576	72h	13.3°	759.0	1.2	1.1	21.3	20.6	103.4
			12.5°	751.0	21.5	20.2			
IX. desgl.	0.3000	6h	18.5°	745.9	8.5	7.8	21.5	24.0	89.6
			18°	742.2	15.5	13.7			
X. desgl.	0.2978	9h	18°	742.2	24.6	22.4	23.32	23.8	98.0
			17.5°	746.7	1	0.92			
XI. Ceronitrat	0.3226	6h	22°	742.2	17.5	15.8	32.81	32.2	101.9
			21°	753.0	18.5	17.0			
XII. desgl.	0.3226	8h	16.5°	753.0	7.5	7.0	31.7	32.2	98.4
			15.5°	751.0	26.5	24.7			

2. Bestimmung des absorbirten Sauerstoffs im zugeschmolzenen Kolben.

Die Versuche wurden wie oben (A, 2, ohne Acceptor) durchgeführt mit Reactionsflüssigkeiten vorstehender (B, 1) Zusammensetzung und denselben Parallelversuchen mit Cer und arseniger Säure, und mit arseniger Säure allein; Versuch XIII mit chemisch reinem Sulfat, die übrigen Versuche mit Präparaten von Dr. Drossbach, worin das Cer direct bestimmt wurde:

Nr. des Versuchs	g Cer	Dauer des Versuchs	Temp	Barom.	Absorption in ccn		be-rech-net	pCt. der Theorie 1 Ce : 10
					ge-messen	reducirt 0°, 760 mm		
XIII. Cerosulf.	0.2908	40 ^h	16.5 ^o	752.2	25.9	23.7	23.2	102.0
XIV. desgl.	0.3900	6 ^h	19 ^o	745.1	32.0	29.3	31.2	93.9
XV. desgl.	0.3000	14 ^h	19 ^o	742.0	27.0	24.6	24.0	102.5
XVI. desgl.	0.3048	16 ^h	11.5 ^o	751.2	26.7	25.3	24.3	104.1
XVII. Cer-ammonitrat	0.4040	6 ^h	16 ^o	761.7	31.1	29.3	32.3	90.7

Um das Verhältniss des in der autoxydirten Cerlösung vorhandenen activen (Peroxyd-) Sauerstoffs zum aufgenommenen Gesamtsauerstoff zu bestimmen, wurden verschiedene Versuche ausgeführt; bis jetzt ergaben nur diejenigen, bei welchen das gebildete Peroxyd durch vorsichtigen Zusatz von arseniger Säure colorimetrisch festgestellt wird, übereinstimmende Resultate.

Schüttelt man eine Cerosulfatlösung in Kaliumcarbonat von bekanntem Cergehalt einige Stunden mit Sauerstoff bis zur Sättigung, theilt die erhaltene dunkelrothe Lösung in 8—10 gleiche Theile und versetzt diese mit arseniger Säure in Mengen, welche zwischen dem Activungsverhältniss 2:1 und 1:2 schwanken, so bemerkt man deutlich, dass gerade bei Zusatz von soviel arseniger Säure, als der Hälfte des aufgenommenen Gesamtsauerstoffs entspricht, der Uebergang von dem Roth des Peroxydes in das dann stationär bleibende Gelb des Oxydes stattfindet. Auch titrimetrisch lässt sich der Punkt ausreichend genau bestimmen, wenn man genügend langsam verfährt.

Schlussbemerkungen.

Aus den vorstehenden Versuchen glaube ich zu folgenden Schlussfolgerungen berechtigt zu sein:

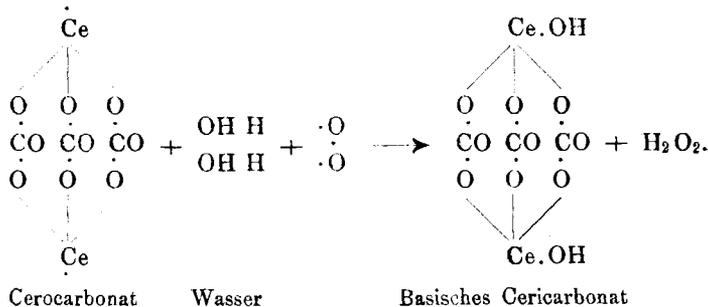
1. Auf zwei Ceroreste (zu 1 At. Cer) wird nur 1 Molekül Sauerstoff absorbirt.

2. Der von Cerlösungen absorbirte Sauerstoff ist wie in allen bisher bekannten Fällen hälftig activirt.

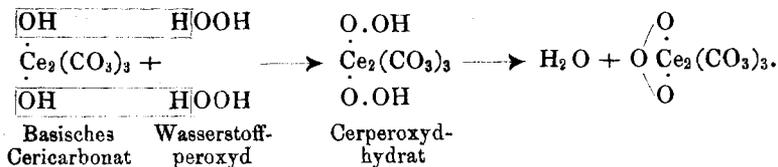
3. Das resultierende Peroxyd ist kein primäres Product, sondern ein secundäres; seine Bildung ist die Folge der Einwirkung des bei der Autoxydation primär entstandenen Wasserstoffperoxydes.

Die Oxydation der Cerlösungen in Kaliumcarbonat bildet so nach einen ausgesprochenen Fall der indirecten Autoxydation, und die dabei stattfindenden Vorgänge müssen in anderer Weise interpretirt werden, als dies von Seiten Job's und besonders Baur's geschehen ist. Folgende Deutung lässt sich am einfachsten auf den ermittelten Thatsachen aufbauen:

Das Cerosalz hat in Folge seiner ungesättigten Metallnatur das Bestreben, in Kaliumcarbonatlösung sich mit Hydroxylgruppen (Ionen) abzusättigen. Die Folge davon ist die Bildung disponibler, additionsfähiger Wasserstoffatome (Ionen), welche gerade so wie bei jeder Reducionswirkung der Cerlösungen sich addiren. Bei der Autoxydation der Cerosalze in Kaliumcarbonat addiren sie sich an Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Wasserstoffperoxyd.



Diese primären Producte der Autoxydation werden aber durch die nachfolgende Wirkung des Wasserstoffperoxydes auf die gebildete Ceriverbindung in der Weise verändert, dass ein Theil der Letzteren durch das Wasserstoffperoxyd in die von Job isolirte und von ihm genau untersuchte Peroxydverbindung übergeht, ein Vorgang, welcher sich etwa durch folgende Umsetzungen verdeutlichen lässt:



Letzteres Peroxyd ist aber die Verbindung $\text{Ce}_2\text{O}_3,(\text{CO}_3)_3$, welche Job als Doppelsalz mit $4\text{K}_2\text{CO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ in der von ihm krystallisirt dargestellten Peroxydverbindung auf Grund seiner Analyse annimmt.

Wenn nach der letzterwähnten anhydritischen Formel dieser Peroxydverbindung die hälftige Wiederabgabe des Sauerstoffs bei Oxydationswirkungen nicht ohne weiteres erklärlich ist, ein Einwand, der auch für die oben erwähnte oxydirende Wirkung gegenüber der arsenigen Säure Geltung hat, so darf wohl angenommen werden, dass das Job'sche feste Salz in wässriger Kaliumcarbonatlösung eine theilweise oder vollständige hydrolytische Aufspaltung in das Cerperoxydhydrat erleidet, welches dann den Sauerstoff hälftig abgibt.

Durch den oben entwickelten Reactionsmechanismus ist auch die von Job mit vollem Recht betonte Beobachtung erklärt, dass die Menge des bei Autoxydation der Cerlösungen aufgenommenen Sauerstoffs immer kleiner ist als dem Peroxyd entspricht. In der That könnte bei glatter Reactionsfolge nur die Hälfte des in Form der Cerogruppe in die Reaction eingeführten Cers in Peroxyd übergehen¹⁾.

451. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf Benzylcyanid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli 1903.)

Es ist allgemein bekannt, dass Halogencyanverbindungen auf Kohlenstoffverbindungen mit sogenannten activen Wasserstoffatomen analog den Halogenalkylen einwirken. Acetessigester liefert in alkalischer Lösung mit Chlorcyan den Cyanacetessigester²⁾, Methylencyanid wird durch Bromcyan glatt in Cyanoforn übergeführt³⁾ u. s. w.

¹⁾ In dem Verhalten der Cerosalzlösungen bei der Autoxydation ist auch ein Fingerzeig gegeben für die Erklärung des Vorgangs im Auerbrenner. Gerade so wie die niedrigeren Oxyde des Cers bei Gegenwart von Luft gegenüber Glucose z. B. als katalytische auerstoffüberträger wirken, indem die Glucose das durch Autoxydation gebildete Peroxyd jeweils wieder zu Cerosalz reducirt, sodass dieses »ungesättigte Metallsalz« neuerdings Sauerstoff aufnehmen und an neue Mengen Glucose übertragen kann, ebenso kann durch ein ähnliches Spiel von reducirenden und antoxydirenden Reactionen zwischen den entsprechenden anhydritischen Oxyden des Cers (Ce_2O_3 , CeO_2 , CeO_3), welches durch den Gehalt des noch unverbrannten Flammgasgemisches an reducirenden Gasen und an Sauerstoff unterhalten wird und dadurch Localisirung und Concentrirung an den Certheilchen des Auerstrumpfes bewirkt, die Intensität des Verbrennungsprocesses, damit aber auch die Eigentemperatur und die Lichtstrahlung entsprechend hoch gesteigert werden. Dass man im letzteren Fall einen directen, bei den Cerosalzlösungen einen indirecten Autoxydationsvorgang vor sich hat, ist selbstverständlich. E.

²⁾ Haller, Ann. Chim. Phys. [6] 17, 204.

³⁾ Hantzsch und Oswald, diese Berichte 32, 643 [1899].