

Man gewinnt aus 9 g Rohsäure ca. 8 g Rohester. Eine unter 10 mm Druck bei 79—80.5° siedende Fraktion ergab folgende Analysenwerte:

C₇H₁₀O₄. Ber. C 53.17, H 6.33.

Gef. » 53.09, » 6.73.

Sie bildete ein wasserhelles Öl, $d^{20} = 1.0498$, von an Acetessigester erinnerndem Geruch. Ein Phenylhydrazon des Esters krystallisierte aus verdünntem Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 115°.

Wolff³⁾ hat früher eine isomere Säure aus Dibromlävulinsäure erhalten, für die er die Formel CHO.CO.CH₂.CH₂.COOH aufstellt. Er beschreibt von ihr ein krystallinisches Oxim. Dieses konnten wir aus unserer Säure, deren Konstitution übrigens durch ihre Bildungsweise festgelegt ist, nicht gewinnen.

Eine eingehende Publikation über die Diacetylcarbonsäure und ihre Umwandlungsprodukte wird später an anderer Stelle erfolgen.

227. Alfred Burger: Cersesquioxyd.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Die Reduktion des Cerdioxyds mit metallischem Calcium führte nicht zu Cermetall, sondern zu einem Körper der sich durch die Analyse als Cersesquioxyd erwies. Da dieser Körper schon mehrfach das Ziel von Untersuchungen gewesen ist, es aber bis jetzt nicht glücken wollte, ihn darzustellen, so dürfte es wohl angebracht sein, einiges aus der Literatur anzuführen. In Abeggs Handbuch der anorgan. Chemie²⁾ ist über Cersesquioxyd folgendes angegeben:

»Die Existenzfähigkeit dieses Oxydes ist bisher nicht bewiesen. Glüht man das Oxalat, Nitrat oder Sulfat, so bleibt stets Cerdioxyd zurück. Die Angaben, die sich in der Literatur über Bildung und Eigenschaften des Cersesquioxyses finden, sind sämtlich irrtümlich; Beringer³⁾ will es durch Glühen des Dioxyds im Kohletiegel, Nordenskiöld⁴⁾ durch Glühen mit Borax im krystallisiertem Zustand erhalten haben, hierbei geht jedoch das amorphe Dioxyd nur in den krystallinischen oder krystallisierten Zustand über.

Popp⁵⁾ reduzierte Cerooxalat bei Luftabschluß, Rammelsberg⁶⁾ Cerocarbonat im Wasserstoffstrom. Beide Autoren wollen auf diese Weise zum

1) Ann. d. Chem. **260**, 91 [1890]

2) Handbuch d. anorgan. Chem. **3**, 1, 198.

3) Ann. d. Chem. **42**, 138.

4) Pogg. Ann. **114**, 612; Journ. für prakt. Chem. [1] **85**, 431.

5) Ann. d. Chem. **131**, 359.

6) Pogg. Ann. **108**, 40.

Ceroxyd gelangt sein, doch sind die durch Wasserstoffreduktion erhaltenen unbeständigen Produkte nicht Ceroxyd, sondern sie enthalten Produkte, die ihrem Oxydationszustande nach zwischen diesem und dem Cerdioxyd stehen. (Siehe unter Meyer¹⁾, Sterba²⁾.)«

Sterba hatte unter anderen auch Versuche mit Zink als Reduktionsmittel ausgeführt. Er erhielt angeblich ein 8.1 % Sesquioxid enthaltendes Produkt; einen Beweis aber dafür, daß wirklich Sesquioxid vorlag, hat er nicht erbracht.

Meine Reduktionsversuche mit Calcium lieferten mir ein hell gelbgrün gefärbtes Pulver. Behufs Trennung von dem beigemengten Calciumoxyd und Calcium wurde das Pulver mit Salmiaklösung behandelt und zwar, da ich vermutete, daß es leicht zersetzlich sei, mit einer Lösung, die durch eine Kältemischung auf -10° abgekühlt worden war. Nachdem die Chlorammoniumlösung mit dem Oxyd ca. 1 Stunde in Berührung gestanden hatte, wurde rasch abgesaugt, mit Eiswasser einige Male gewaschen, dann mit Alkohol und Äther nachgespült und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Von der auf diese Weise gereinigten Substanz wurde die Sauerstoffaufnahme bestimmt. Das gelbgrüne Pulver verbrannte beim Erhitzen schon bei ganz niedriger Temperatur (ca. 200°) unter schwachem Aufleuchten zu dem weißgelben Cerdioxyd.

Um zu erfahren, ob jeweils alles Calcium durch die Behandlung mit der Salmiaklösung entfernt worden sei, bestimmte ich in der geglühten Substanz das Cerdioxyd (eine Calciumbestimmung schien mir, wegen der außerordentlichen Schwierigkeit, die beiden Metalle zu trennen, nicht ratsam) nach der Methode von Philip. E. Browning³⁾. Erhielt ich für CeO_2 Werte, die mit der angewandten Substanzmenge übereinstimmten, so war das Ceroxyd frei von Calcium gewesen. Die benutzte Methode, die auf der Lösung des Cerdioxyds in konzentrierter Salzsäure bei Anwesenheit von Kaliumjodid beruht, ist äußerst bequem durchführbar und nimmt wenig Zeit in Anspruch.

Um mich gleich über den Einfluß der Temperatur der Salmiaklösung zu orientieren, unternahm ich drei Versuche mit Lösungen von -10° , 0° und $+18^{\circ}$. Die Einwirkung war in allen drei Fällen gleich lang bemessen und genügend lang, denn auch das mit der kältesten Lösung behandelte Pulver enthielt, wie ich nachträglich durch Analyse feststellte, kein Calcium mehr. Die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme der drei Proben ergab folgende Werte:

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **37**, 378.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **2**, 193; vergl. auch Cl. Winkler, diese Berichte **24**, 873 [1891].

³⁾ Chem. Zentralblatt **1900**, 1, 65.

Temperatur dur NH_4Cl -Lösung:	Sauerstoffaufnahme:
1. -10°	4.14 ‰
2. 0°	3.15 »
3. $+18^\circ$	1.38 »

Die Angreifbarkeit des Oxyds steigt demnach mit der Temperatur ganz bedeutend.

Beim Glühen der mit Chlorammoniumlösung gewaschenen Substanzen konnte ich immer ein Entweichen von kleinen Mengen Chlorgas bemerken, und ich versuchte aus diesem Grunde, mit Zuckerlösung das Calciumoxyd zu entfernen.

Hierbei konnte ich allerdings mit der Temperatur kaum viel unter Null gehen, weil der Zucker zu leicht ausfriert.

Ich erhielt kaum wesentlich bessere Resultate als mit Ammoniumchlorid, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Gereinigt mit:	Temp.:	Sauerstoffaufnahme:
1. NH_4Cl	-4° bis -8°	4.05 ‰
2. »	0°	3.39 »
3. »	0°	3.87 »
4. »	-4° — 0°	4.16 »
5. Zuckerlös.	0°	3.91 »
6. »	0°	3.47 »
7. »	0°	4.17 »
8. »	0°	4.47 »

Berechnet für
reines Ce_2O_3
(4.87)

Leider war es mir nicht möglich, eine höhere Sauerstoffaufnahme als 4.47 ‰ zu erhalten.

Immerhin kommt sie der theoretischen von 4.87 ‰ schon ziemlich nahe. Ich glaube daraus schließen zu dürfen, daß der gelbgrüne Körper, den ich aus meinen Reaktionsversuchen gewonnen habe, Ceresquioxyd ist. Daß ich der theoretischen Sauerstoffaufnahme nicht näher gekommen bin, hat sicherlich seinen Grund nur darin, daß das Oxyd durch die Behandlung mit Salmiaklösung oder Zuckerlösung teilweise zersetzt wurde. Ob es gelingen wird mit dieser Methode der Darstellung und Reinigung ein ganz reines Produkt zu gewinnen, möchte ich wegen seiner Unbeständigkeit bezweifeln.

Das getrocknete und gereinigte Oxyd nimmt auch beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen verhältnismäßig leicht Sauerstoff auf. Ein Produkt, das frisch untersucht eine Gewichtszunahme von 3.91 ‰ ergeben hatte, nahm nach achttägigem Aufbewahren nur noch um 2.5 ‰ zu.

Mit wachsender Temperatur steigt die Zersetzlichkeit rapid. So stellte ich bei einer Probe fest, indem ich sie vor dem Glühen ca. 1 Stunde im Trockenschrank einer Temperatur von 100° aussetzte,

daß sie in dieser kurzen Zeit die Hälfte der nachher durch Glühen gefundenen Sauerstoffmenge aufgenommen hatte.

Um mich zu überzeugen, ob die Reduktion in keinem Falle weiter als bis zu der Verbindung Ce_2O_3 gegangen sei, habe ich von einigen Produkten einen Teil, ohne ihn vorher einer Reinigung zu unterziehen, auf Gewichtszunahme und Cergehalt untersucht. Wegen der Anwesenheit von metallischem Calcium fand ich natürlicherweise eine höhere Sauerstoffaufnahme. Aus der Bestimmung des CeO_2 -Gehaltes in dem geglühten Produkte ging hervor, daß dies nur vom Calcium, nicht aber von einem stärker reduzierten Ceroxyd, herrühren konnte. Die Substanz mit der höchsten Sauerstoffaufnahme ergab auch den kleinsten Gehalt an Cer.

Ungereinigte Substanz		gereinigte Substanz	
Sauerstoffaufnahme:	CeO_2 -Gehalt im geglühten Produkt:	Sauerstoffaufnahme:	
1. 5.6 %	88.5 %	4.05	Die geglühten Substanzen enthielten kein Calciumoxyd.
2. 8.81 »	74.5 »	4.47	
3. 13.3 »	61.7 »	3.47	
4. 8.2 »	85.1 »	3.29	

Die Reduktion verläuft also quantitativ nach der Gleichung:



Demnach ist das Calcium mit seiner Verbrennungswärme von 140 Cal. das geeignete Metall, um das Cerdioxyd zum Sesquioxyd zu reduzieren.

Elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin, März 1907.

228. Otto Diels und Hugo Stein: Über Tris-benzoylcyanid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. April 1907.)

Wir kennen drei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$: Zunächst das lange bekannte Benzoylcyanid, das von Liebig und Wöhler¹⁾ im Jahre 1839 dargestellt wurde, ferner das Bis-benzoylcyanid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_2$, dessen Auffindung wir Wache²⁾ verdanken, und endlich das Tris-benzoylcyanid $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CN)_3$, wel-

¹⁾ Ann. d. Chem. **3**, 267 [1839].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 260 [1889].