

förmigen Platten erhalten. Es ist an der Luft sowie im Vakuum unverändert haltbar. Trocken erhitzt, verfärbt es sich allmählich und ist bei 250° rein gelb. Infolge seiner Unlöslichkeit wird es von Wasser nur schwer zersetzt. In viel Alkohol löst es sich unter Gelbfärbung und völliger Dissoziation. In einer solchen Lösung wurde nach Zusatz von Phenolphthalein die freie Säure titriert:

0.1638 g Sbst.: 5.01 ccm. — 0.1040 g Sbst.: 3.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

$C_{19}H_{14}ON_2 \cdot HCl$ . Ber. HCl 11.30. Gef. HCl 11.15, 11.39.

Dehydro-2-phenylamino-acridon,  $C_{19}H_{12}ON_2$  (IV).

2 g fein verteiltes<sup>1)</sup> 2-Phenylaminoacridon, 50 g Bleidioxid und 10 g Chlorcalcium werden unter Umschütteln in 500 ccm trockenem Äther ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erwärmt, die tiefrote Lösung vom Bleischlamm abgesaugt und bis zur starken Krystallisation eingeengt. Spieße und längliche Blättchen von schwarzbrauner Oberflächenfarbe. Zur Analyse wurde aus Äther, welcher ziemlich leicht löst, umkrystallisiert. Benzol, Chloroform und Aceton lösen leicht, Alkohol und Eisessig wirken zersetzend. Schwefelsäure löst unter Zersetzung rotbraun mit blauer Fluorescenz. Reduktionsmittel regenerieren Phenylaminoacridon. Die Substanz schmilzt teilweise um 145° und zersetzt sich vollständig unter Aufblähen um 280°. Das erste teilweise Schmelzen findet nur bei raschem Erhitzen statt.

0.1716 g Sbst.: 0.5044 g  $CO_2$ , 0.0668 g  $H_2O$ . — 0.2076 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 710 mm).

$C_{19}H_{12}ON_2$ . Ber. C 80.25, H 4.26, N 9.86.

Gef. > 80.17, > 4.36, > 10.00.

### 350. G. A. Barbieri und J. Calzolari: Neue Verbindungen des vierwertigen Cera.

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

[Mitteil. aus dem Chem. Laboratorium der Universität Ferrara.]

Wie G. A. Barbieri<sup>2)</sup> gezeigt hat, bietet die konzentrierte Salpetersäure in der Wärme ein vortreffliches Mittel für die Darstellung von Cerialzen aus Cerosalzen.

Natürlich ist die Oxydation der Cerosalze mit Salpetersäure nur in den Fällen ausführbar, in denen sich die folgenden Bedingungen erfüllen:

<sup>1)</sup> Vergl. Darstellung von Dehydrochinaacridon.

<sup>2)</sup> Rendiconti Accademia Lincei 16, 397, 644 [1907].

1. Das Cerosalz muß in Salpetersäure löslich sein.
2. Die Säure des Cerosalzes darf nicht flüchtig sein und darf mit der Salpetersäure nicht reagieren.
3. Das Cerisalz, welches man erhält, muß unlöslich oder mindestens in Salpetersäure wenig löslich sein.

Nach dieser Darstellungsmethode für Cerisalze erhielt der eine von uns einige Ceridoppelnitrate<sup>1)</sup>, die schon auf anderem Wege von R. J. Meyer und Jacoby<sup>2)</sup> dargestellt waren, sowie eine neue Verbindung des vierwertigen Cer, nämlich das Cerijodat,  $Ce(JO_3)_4$ .

Nach der gleichen Methode wurden die neuen Cerisalze, die in dieser Abhandlung beschrieben werden sollen, dargestellt, nämlich das Ceriselenit,  $Ce(SeO_3)_2$ , das zweifachsaure Ceriarseniat,  $Ce(H_2AsO_4)_4$  und das einfachsaure Ceriarseniat,  $Ce(HAsO_4)_2$ . Interessant ist es, daß, während das Ceriselenit wie alle gewöhnlichen Cerisalze orangegelb ist, die Verbindung  $Ce(HAsO_4)_2$  weiß ist, und zwar mit einem leichten Stich ins Gelbe, und daß die Verbindung  $Ce(H_2AsO_4)_4$  schneeweiß ist.

### Experimenteller Teil.

#### Ceriselenit, $Ce(SeO_3)_2$ .

Eine Lösung von 10 g Ceronitrat-hexahydrat und 12 g selenige Säure in 200 ccm Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler einige Stunden lang gekocht. Zuerst wird die Lösung rasch gelb, dann bildet sich darin ein krystallinisches orangegelbes Pulver, das Stoßen hervorrufft. Am Ende destilliert man einen Teil der Salpetersäure ab und läßt abkühlen. Das Pulver wird auf einem Platinconus gesammelt, mit Salpetersäure gewaschen und im Vakuum über gebranntem Kalk getrocknet.

0.2954 g Sbst.: 0.1192 g Se, 0.1268 g  $CeO_2$ . — 0.3664 g Sbst.: 0.1467 g Se. — 0.4525 g Sbst.: 0.1949 g  $CeO_2$ .

$Ce(SeO_3)_2$ . Ber. Se 40.14, Ce 35.54.  
Gef. » 40.35, 40.04, » 34.94, 35.06.

Das Ceriselenit ist in Wasser unlöslich, wenig löslich auch in konzentrierter Salpetersäure; es löst sich leicht auf in Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd, auch in verdünnten Säuren, indem es sich in ein Cerosalz verwandelt.

#### Zweifachsaures Ceriarseniat, $Ce(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$ .

Man bereitet eine Lösung von Ceronitrat (1 Mol.) und Arsensäure (4 Mol.) in konzentrierter Salpetersäure und läßt einige Stunden am

<sup>1)</sup> Ebendasselbst.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anorgan. Chem. 27, 359.

Rückflußkühler kochen. Während des Kochens bildet sich keinerlei Niederschlag.

Man destilliert den größten Teil der Salpetersäure ab und gießt die konzentrierte Lösung, welche schwach gelb gefärbt ist, in eine Krystallisierschale. Nach ein oder zwei Tagen ist die Lösung ganz voll von weißen, nadelförmigen, sehr weichen Krystallen, die an Baumwolle erinnern. Sie werden von der Flüssigkeit getrennt und auf einer porösen Porzellanplatte getrocknet.

Daß es sich tatsächlich um ein Salz des vierwertigen Cers trotz der weißen Farbe handelt, wurde durch die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erwiesen, die nach der Methode von v. Knorre<sup>1)</sup> ausgeführt wurde.

1.0020 g Subst.: 0.2251 g  $CeO_2$ <sup>2)</sup>, 0.8058 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 1.0448 g Subst.: 0.2349 g  $CeO_2$ , 0.8288 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 1.9846 g Subst. zersetzten 0.0436 g  $H_2O_2$ , entsprechend 0.0205 g aktivem Sauerstoff.

$Ce(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$ . Ber. Ce 18.06, As 38.64, O (aktiv) 1.03.  
Gef. » 18.28, 18.30, » 38.83, 38.81, » » 1.035.

Das zweifachsaure Ceriarseniat löst sich in konzentrierter Salpetersäure; die Lösung ist gelb in der Wärme und fast farblos in der Kälte.

#### Einfachsaures Ceriarseniat, $Ce(HAsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Durch Wasser oder verdünnte Salpetersäure wird die vorstehende Verbindung  $Ce(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$  rasch zersetzt. Die nadelförmigen Krystalle verwandeln sich in kubische, und Arsensäure geht in Lösung. Das zweifachsaure Ceriarseniat wird in das einfachsaure verwandelt:



Um das einfachsaure Ceriarseniat in reinem Zustande zu erhalten, löst man die Verbindung  $Ce(H_2AsO_4)_4 \cdot 4H_2O$  in der möglichst wenig konzentrierten Salpetersäure auf, kühlt dann die Lösung ab und verdünnt sie nach und nach mit Wasser. Es erfolgt alsbald das Ausfallen eines in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, weißen, krystallinischen Pulvers, das aus winzigen Würfelchen besteht.

0.8602 g Subst.: 0.2766 g  $CeO_2$ , 0.5098 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.7952 g Subst.: 0.2564 g  $CeO_2$ <sup>3)</sup>. — 2.6124 g Subst. zersetzten 0.0850 g  $H_2O_2$ , entsprechend 0.0399 g aktivem Sauerstoff.

$Ce(HAsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Ber. Ce 26.54, As 28.39, O (aktiv) 1.515.  
Gef. » 26.18, 26.25, » 28.62, » » 1.530.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 1924 [1900].

<sup>2)</sup> Ce wurde mit Oxalsäure abgetrennt. <sup>3)</sup> As wurde als  $As_2S_3$  gefällt.