

4. Hr. Hantzsch findet es schliesslich »voraussetzungsloser«, dem Trimethyläthylennitrosit überhaupt keine Structurformel in dem üblichen Sinne beizulegen, sondern dasselbe als eine rein additionelle Verbindung zwischen dem Aethylenkörper und dem Stickstofftrioxyd nach Art der Hydrate anzusehen. Gegen diese Auffassung lassen sich allerdings vorerst experimentelle Thatsachen nicht in's Feld führen. Denn es wäre möglich — Hr. Hantzsch machte mich brieflich darauf aufmerksam —, dass bei allen chemischen Eingriffen das Anlagerungsproduct primär in die Nitrosoverbindung übergeht, sodass schliesslich nur die Eigenschaften von dieser in die Erscheinung treten. Aber ich halte es nicht für nothwendig, eine derartige Annahme zu übertragen auf eine Substanz, die sich zufolge aller ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens zwanglos in eine wohlcharakterisirte Klasse chemischer Verbindungen — Nitrosoverbindungen — einreihen lässt.

Nach alledem scheint mir zur Zeit kein Grund vorzuliegen, die Formel $\text{O:N.O} \begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{>C} \end{array} \cdot \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{<N:O} \end{array}$ für das Trimethyläthylennitrosit zu verlassen und dafür eine andere Structurformel oder eine »Coordinationsformel« anzunehmen, für welche experimentelle Gründe bisher nicht beigebracht sind. Ich bin damit, soweit sich aus den seitherigen Publicationen erkennen lässt, ja auch in Uebereinstimmung mit anderen Fachgenossen, zum Beispiel mit Wallach, der sich jahrelang mit den Nitrositen, Nitrosaten und Nitrosochloriden experimentell beschäftigt hat.

Stuttgart, Technische Hochschule.

617. R. J. Meyer und M. Koss: Die Jodometrie des Cerdioxyds und der Didymoxyde.

(Eingegangen am 27. October 1902.)

Die interessante Mittheilung von Robert Marc: »Ueber den Einfluss eines Cergehaltes im didym- und praseodym-haltigen Lanthan«¹⁾ veranlasst uns, eine Reihe von Versuchen zu veröffentlichen, die ursprünglich zu dem Zwecke unternommen wurden, um festzustellen, inwieweit die jodometrische Methode zur Bestimmung des Cers allein und in seinen Mischungen oder Verbindungen mit Didym verwendbar sei. Diese Versuche, welche vor der Veröffentlichung von Marc beendet waren, berühren sich natürlich vielfach mit denen von

¹⁾ Diese Berichte 35, 2370 [1902].

Marc; wo dies der Fall ist, sollen sie im Folgenden zum Vergleich herangezogen werden.

Reines, stark geglühtes Cerdioxyd wird von Salzsäure nur oberflächlich angegriffen; wohl aber werden Brom- und Jod-Wasserstoffsäure unter Freiwerden der Halogene oxydirt. Wir verfahren deshalb zur Bestimmung des activen Sauerstoffs im Cerdioxyd in der Weise, dass wir im bekannten Bunsen'schen Apparate mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Jodkalium destillirten. Hierbei besteht bekanntlich die Fehlerquelle, dass bei Gegenwart von Luft leicht ein kleiner Betrag des überschüssigen Jodkaliums zersetzt wird. Dem wirkt man entgegen, indem man den Zusatz an Jodkalium nicht zu hoch bemisst und im Beginne der Destillation langsam erhitzt, sodass der Raum über der Flüssigkeit mit Joddämpfen vollkommen erfüllt ist, ehe das Sieden beginnt. Setzt man von vornherein einen grossen Ueberschuss von Jodkalium zu, so zersetzt sich die zunächst entstehende dunkelrothe Lösung nur sehr langsam¹⁾.

Wir geben im Folgenden die Resultate der Bestimmungen an reinem didymfreien Cerdioxyd:

1 ccm der Thiosulfatlösung entsprach 0.00647 g Jod.

	1.	2.	3.	4.	5.
ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht:	18.3	19.5	20.4	20.5	23.1
» CeO_2 angewandt:	0.1604	0.1718	0.1780	0.1800	0.1993
» CeO_2 gefunden:	0.1603	0.1708	0.1778	0.1796	0.2024.

Aus diesen Bestimmungen geht, in Bestätigung der früher von Bunsen und von Brauner ausgeführten Versuche, hervor, dass der active Sauerstoffgehalt im Cerdioxyd jodometrisch genau bestimmt werden kann. Eine andere Frage ist die, ob das Oxyd beim Glühen bei sehr hoher Temperatur eine geringe Reduction erleidet, wie mehrfach behauptet worden ist; es ist dies zweifellos nicht der Fall, wie Versuche des Einen von uns ergeben haben; dieselben sollen an anderer Stelle im Zusammenhange mit der Frage nach den Eigenschaften des chemisch reinen Cerdioxyds behandelt werden.

Eine zweite Versuchsreihe bezog sich auf die jodometrische Bestimmung des Cers bei Gegenwart von Didym. Inwieweit beeinflusst die Gegenwart des Praseodyms, welches ebenfalls ein höheres Oxyd bildet, die Resultate? Zur Entscheidung dieser Frage wurden eine Cerosalzlösung und eine Didymsalzlösung, beide von

¹⁾ Marc vermuthet, dass diese Lösung ein Tetrajodid des Cers enthält; wir möchten glauben, dass eine Lösung von Certetrachloridchlorwasserstoffsäure vorliegt. Löst man Cerammoniumnitrat in concentrirter kalter Salzsäure, so erhält man dieselbe dunkelkirschrothe Lösung.

bekanntem Gehalte¹⁾, mit einander vermischt, die Erden als Oxalate gefällt und das durch längeres Glühen auf dem Sechsbrenner erhaltene Oxydgemisch in derselben Weise jodometrisch behandelt wie das reine Cerdioxyd.

10 ccm der Cerlösung entsprachen 0.1455 g CeO_2 , 10 ccm der Didymlösung 0.0742 g Di_2O_3 .

1. 0.2910 g CeO_2 (20 ccm) + 0.0742 g Di_2O_3 (10 ccm). Gef. 0.2988 g CeO_2 .
Differenz: + 0.0078 g.
2. 0.1455 g CeO_2 (10 ccm) + 0.0742 g Di_2O_3 (10 ccm). Gef. 0.1559 g CeO_2 .
Differenz: + 0.0104 g.
3. 0.1455 g CeO_2 (10 ccm) + 0.0742 g Di_2O_3 (10 ccm). Gef. 0.1577 g CeO_2 .
Differenz: + 0.0122 g.

Es ergibt sich hieraus, dass bei Gegenwart von Didym mehr Jod frei gemacht wird, als dem Gehalt der Mischung an CeO_2 entspricht. Diese Feststellung steht im Einklang mit den von Marc (l. c. S. 2374) mitgetheilten Resultaten. Inwiefern der constatirte Ueberschuss an activem Sauerstoff durch einen »versteckten« Cergehalt²⁾ des angewandten Didyms beeinflusst wird, lässt sich natürlich aus diesen Versuchen nicht erkennen.

Die folgende Versuchsreihe bezieht sich auf das Verhalten von Praseodymoxyd allein. Die Ansichten über die Zusammensetzung des Praseodymsuperoxyds gehen auseinander. Marc glaubt, dieser Mangel an Uebereinstimmung sei darauf zurückzuführen, dass die von Auer und Anderen auf ihren Oxydationsgrad jodometrisch untersuchten Praseodymsuperoxyde mehr oder weniger mit Lanthan- und Neodym-Oxyd verunreinigt gewesen seien, was im Hinblick auf die von Marc ermittelte Beziehung, die zwischen dem Oxydationsgrade des Praseodymoxyds und seinen Beimengungen besteht, nicht unwahrscheinlich ist. Aus den Untersuchungen von v. Schéele³⁾ und von Brauner⁴⁾ geht aber doch wohl mit Sicherheit hervor, dass die Formel PrO_2 die richtige ist. v. Schéele hat nachgewiesen, dass reines Praseodymsuperoxyd, wenn es bei niedriger Temperatur aus dem Oxalat gewonnen wurde, bei der Reduction im Wasserstoffstrom die

¹⁾ Der Gehalt der Cerlösung wurde durch Fällung als Oxalat und Wägung als Dioxyd, der der Didymlösung (Nitratlösung) durch Eindampfen, Glühen des Rückstandes und Reduction im Wasserstoffstrom (Wägung als Di_2O_3) ermittelt.

²⁾ Wir bezeichnen hiermit den von Marc constatirten geringen Cergehalt aller braunen Didymoxyde. Das von uns angewandte Didymoxyd entwickelte mit Salzsäure Chlor, war also im Sinne der Marc'schen Feststellungen nicht cerfrei. Ueber diese Frage siehe den Schluss dieser Abhandlung.

³⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 17, 310 [1898].

⁴⁾ Proc. Chem. Soc. 1897/1898, No. 191, S. 70.

für den Uebergang von PrO_2 in Pr_2O_3 berechnete Menge Sauerstoff abgiebt, während bei der Einwirkung des Superoxyds auf Reduktionsmittel in saurer Lösung, z. B. auf Ferroammoniumsulfat in Schwefelsäure (Cleve), ein Theil des activen Sauerstoffs als solcher entweicht. Es hängt dies offenbar mit dem Doppelcharakter des Praseodymsuperoxyds zusammen, das sich nach einer Richtung wie die eigentlichen Superoxyde (MnO_2 , PbO_2), nach der anderen wie die Verbindungen vom labilen Wasserstoffsuperoxyd-Typus verhält. Es schien uns darum erwünscht, die Resultate der jodometrischen Methode mit denen der Wasserstoffreduction zu vergleichen. Das von uns verwandte Praseodymsuperoxyd¹⁾ enthielt noch sehr geringe Mengen Lanthan.

1. Feststellung des Reductionswerthes durch Reduction im Wasserstoffstrome. Die gewogene Substanz wurde im Platinschiff im Verbrennungsrohr bei möglichst hoher Temperatur im Strome von reinem, luftfreiem Wasserstoff reducirt, wieder gewogen und dann im Sauerstoffstrome bei einer zwischen 400° und 500° liegenden Temperatur reoxydirt.

	Angew. PrO_2	Nach der Red.	O-Abgabe	Act. O
Reduction: a)	1.1582 g	1.1234 g	0.0318 g	3.05 pCt.
b)	0.5718 »	0.5548 »	0.0170 »	2.97 »
	Angew. Pr_2O_3	Nach d. Oxyd.	O-Aufnahme	
Oxydation: c)	0.5548 g	0.5716 g	0.0168 g	2.94 »
			Mittel:	2.97 »

2. Jodometrische Analyse des Praseodymsuperoxyds. Die Substanz wurde mit concentrirter Salzsäure — ohne Zusatz von Jodkalium — im Bunsen'schen Apparate zersetzt. 1 ccm der Thio-sulfatlösung = 0.00647 g Jod.

PrO_2	0.1272	0.1378	0.1986 g.
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	9.3	10.0	13.7 ccm.
Act. O	2.97	2.95	2.81 pCt.

Die Resultate der jodometrischen Analyse decken sich also mit denen der Reductions- und Oxydations-Methode, sie bleiben aber hinter dem für PrO_2 berechneten Werth 4.64 ($\text{Pr} = 140.5$) erheblich zurück; aus den gefundenen Zahlen berechnet sich ein Gehalt des Präparates von 64.4 pCt. PrO_2 . Es konnte dies daran liegen, dass bei der für die Oxydation angewandten Temperatur schon ein Theil des Superoxyds zersetzt wird. Einerseits hat aber bereits Brauner nachgewiesen, dass 440° das Temperaturoptimum für die Superoxydbildung darstellt, und andererseits haben wir uns durch vielfache Versuche selbst davon überzeugt, dass auch bei niedrigeren Temperaturen

¹⁾ Das Präparat war von Chenal, Douilhet et Cie. in Paris bezogen.

kein anderes Resultat erzielt wird, während bei wesentlich höheren, z. B. beim Glühen auf dem Gebläse, Sauerstoffabgabe stattfindet. Da also unser Präparat nicht höher als bis zu 64.4 pCt. oxydirt werden konnte, so hätte man auf eine Verunreinigung mit ungefähr 36 pCt. Lanthan schliessen müssen. Thatsächlich aber konnten, nach dem Resultate der spectrokopischen Untersuchung und nach den Eigenschaften des Oxyds¹⁾, nur sehr geringe Mengen dieser Erde zugegen sein. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass auch hier, wie in den von Marc beobachteten Fällen, schon die Gegenwart geringer Mengen von Lanthan den Oxydationsgrad des Praseodymoxyds stark herabdrückt. Unter diesen Umständen hat man in der Bestimmung des activen Sauerstoffs, sei es jodometrisch oder durch Reduction im Wasserstoffstrom, das schärfste Criterium für den Reinheitsgrad eines Praseodyms.

Ferner wurde reines Neodymoxyd für sich auf seinen Oxydationszustand untersucht und zwar sowohl durch Glühen im Wasserstoffstrom, als auch jodometrisch. Glühte man das im Exsiccator getrocknete käufliche Präparat im Wasserstoffstrom, so ergab sich ein Gewichtsverlust von 1.3 pCt.; derselbe war aber, wie sich leicht nachweisen liess, bedingt durch einen Gehalt an Carbonat.

In Folge dessen konnte auch beim Erhitzen des mit Wasserstoff behandelten Productes im Sauerstoffstrom keine Gewichtszunahme constatirt werden, ebenso wenig wie das nun von Kohlensäure freie Oxyd bei wiederholten Reductionsversuchen eine Gewichtsabnahme zeigte. Im Einklang hiermit machte unser Präparat weder aus Chlorwasserstoffsäure Chlor, noch aus Jodwasserstoffsäure Jod frei. Es enthielt also keinen activen Sauerstoff.

Nachdem so die Einzeloxyde auf ihren Oxydationszustand untersucht worden waren, haben wir zum Schluss ein synthetisches Gemenge von Cer-, Neodym- und Praseodym-Oxyd jodometrisch analysirt, um den Einfluss der Gegenwart des Cerdioxyds auf den Oxydationszustand der Didymoxyde quantitativ kennen zu lernen.

1. 100 ccm der angewandten Cerlösung entsprachen 1.1240 g CeO_2 .
2. 100 ccm der Praseodymlösung ergaben nach dem Glühen des Oxalats und dem Erhitzen des Rückstandes auf 400° 0.4400 g Oxyd; dieses enthielt der jodometrischen Analyse nach 0.2834 g PrO_2 (64.4 pCt.).
3. 100 ccm der Neodymlösung entsprachen 0.7340 g Nd_2O_3 .

Es wurden nun je 10 ccm der Cerlösung mit von Versuch zu Versuch steigenden Mengen der Didymlösungen vermischt, worauf das aus der gemischten Lösung gefällte Oxalat zu Oxyd verglüht und Letzteres im Luftstrom auf 400° erhitzt wurde. In der folgenden Tabelle sind in Colonne 2 die-

¹⁾ Das in Eiswasser gelöste wasserfreie Sulfat schied in concentrirter Lösung bei 20° kein Lanthansulfat, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$, ab.

jenigen angewandten Mengen Praseodym, welche als PrO_2 im Oxyd zugegen sind, angesetzt (64.4 pCt. des Gesamtoxydes). Zum Vergleich enthält Colonne 6 die Gesamtmengen des angewandten Oxyds als PrO_2 berechnet. Colonne 4 giebt den activen Sauerstoffgehalt der Oxydgemische, berechnet auf CeO_2 an, Colonne 5 enthält die Differenzen zwischen den gefundenen (4) und den angewandten CeO_2 -Mengen (1). Diese Ueberschüsse müssen theoretisch mit grosser Annäherung gleich sein den Gehalten der gemischten Oxyde an PrO_2 ¹⁾.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Angew.: CeO_2	PrO_2	Nd_2O_3	Gef.: CeO_2	4—1	Angew.: PrO_2 Oxyd auf PrO_2 berechnet
1. 0.1124 ^{ccm} (10)	0.0057 ^{ccm} (2)	0.0147 ^{ccm} (2)	0.1209	+0.0085	0.0090
2. 0.1124 »	0.0114 (4)	0.0294 (4)	0.1296	+0.0172	0.0180
3. 0.1124 »	0.0171 (6)	0.0441 (6)	0.1384	+0.0260	0.0270
4. 0.1124 »	0.0228 (8)	0.0588 (8)	0.1454	+0.0330	0.0360
5. 0.1124 »	0.0283 (10)	0.0735 (10)	0.1547	+0.0423	0.0450

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich bei dem Vergleich der Colonnen 2, 5 und 6 die Thatsache, dass bei Gegenwart von Cerdioxyd das Praseodymoxyd, welches für sich allein nicht höher oxydirt werden konnte, als bis zu einem Maximalgehalt von 64.4 pCt., PrO_2 fast vollständig activirt¹⁾, d. h. in PrO_2 übergeführt wird. Das Cerdioxyd wirkt hier also katalytisch als Sauerstoffüberträger. Diese Feststellung steht durchaus im Einklang mit den von R. Marc (l. c.) veröffentlichten Ergebnissen.

In einem anderen Punkte aber widersprechen unsere Erfahrungen denen von Marc. Wenn man nämlich Lösungen von Praseodym und Neodym²⁾ in solchem Verhältniss mit einander vermischt, dass die beiden Erden ungefähr im Verhältniss 1Pr:2Nd in der Lösung enthalten sind, und dann aus der gemischten Lösung Oxalat und Oxyd herstellt, so ist Letzteres braun gefärbt und ergibt bei der jodometrischen Analyse fast genau denselben Gehalt an activem Sauerstoff, wie das aus der reinen Praseodymlösung unter gleichen Bedingungen gewonnene Oxyd. Nun fand aber Marc, dass Didymoxyd, wenn es gänzlich cerfrei ist, eine rein graue Farbe zeigt und in diesem Zustande keinen activen Sauerstoff enthält. Ist dies ohne Einschränkung richtig, so müsste man annehmen, dass die von uns

¹⁾ Wenn man nämlich die geringe Differenz in den Atomgewichten von Ce und Pr vernachlässigt.

²⁾ Vielleicht ist die Activirung thatsächlich eine vollständige, denn die Differenzen zwischen 5 und 6 können sehr wohl schon durch geringe Verunreinigungen des Praseodymoxyds mit anderen Erden (Lanthan) verursacht sein.

verwandten Präparate durch Cer verunreinigt gewesen wären. Letzteres liess sich jedoch nicht einmal spurenweise in ihnen auffinden. Aber selbst unter der Annahme, dass geringe, nicht nachweisbare Mengen davon vorhanden gewesen wären, so würde dadurch niemals die Thatsache erklärt werden können, dass der Gehalt an activem Sauerstoff im gemischten Oxyde fast derselbe ist wie im angewandten Praseodymoxyd¹⁾. Es ist danach wahrscheinlich, dass die Farbe und der Oxydationszustand der Didymoxyde doch von dem Mengenverhältniss abhängt, in welchem Praseodym- und Neodym-Oxyd gemischt sind. Praseodymarme Mischungen zeigen zweifellos, wenn sie cerfrei sind, die von Marc hervorgehobenen Charakteristica: Graue Farbe und Inactivität; bei praseodymreicheren scheint dies aber nicht der Fall zu sein, auch wenn sie cerfrei sind. Da sich Marc's Untersuchungen nicht auf synthetische Mischungen von Praseodym und Neodym in verschiedenem Verhältniss erstrecken, so liegt hier offenbar eine Lücke in seiner Beweisführung vor. Wie Marc selbst findet, verhält sich das Praseodymhydrat gegen Chlor und Alkali ebenso wie das Cerhydrat; dann ist es ganz natürlich, dass bei der Chlorirung cerhaltiger Didymoxyde nicht nur das Cer, sondern auch ein Theil des Praseodyms in den Niederschlag übergeht und zwar in erheblicherer Menge als das Neodym.

Das aus dem Filtrate wieder hergestellte Didymoxyd wird also nothwendigerweise praseodymärmer sein müssen, als das Ausgangsproduct. Ist dies richtig, so sind die rein graue Färbung und die Inactivität mit Chlor gereinigter Didymoxyde nicht nur eine Folge ihres Freiseins von Cer, sondern sie werden auch durch eine Verarmung an Praseodym bedingt. Die von Marc angewandte Methode zur Herausschaffung des Cers unterscheidet sich principiell nicht von den von Mosander und von Popp angegebenen Verfahren; es müsste also mit diesen Methoden möglich sein, direct ein absolut cerfreies Didym herzustellen. Wir bemerken, dass die von uns früher angegebene Methode der Cerabscheidung, die auf der Fällung mit Magnesiumacetat und Wasserstoffsuperoxyd beruht²⁾, bei vorsichtiger Ausführung ebenfalls aus dem Filtrate ein Didymoxyd von fast rein grauer Färbung liefert. Auch auf anderem Wege scheint die quantitative Isolirung des Cers möglich zu sein, wie jüngst erst Drossbach³⁾ hervorgehoben hat.

Berlin N. Wissenschaftl.-Chem. Laboratorium.

¹⁾ Dieselbe Schwierigkeit ist Marc bei dem von ihm untersuchten Schottländer'schen Didympräparat begegnet (l. c. S. 2375 oben), nur nimmt er zur Erklärung an, dass dies Präparat noch Cer enthalten habe.

²⁾ Diese Berichte 35, 672 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 35, 2826 [1902].