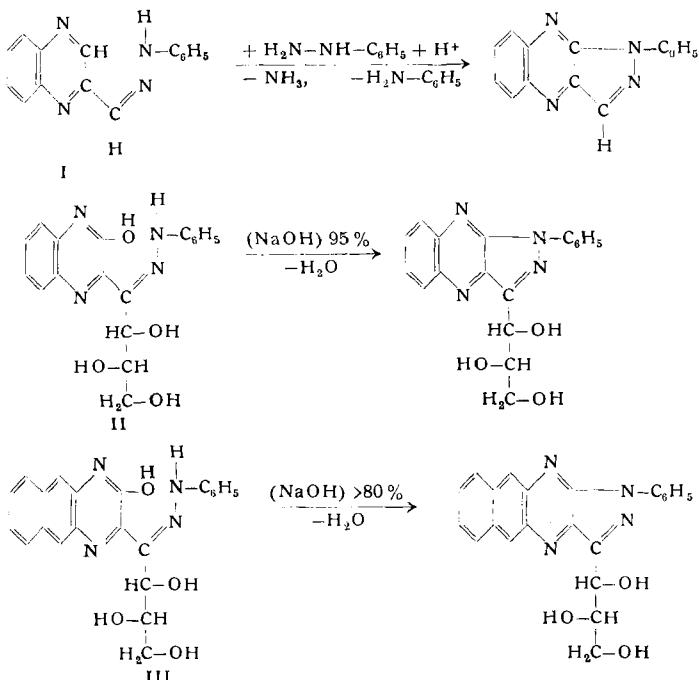


0,01 n NaOH erhitzt. Bei dieser Kondensation wirkt die Seitenkette in 3-Stellung reaktionsfördernd.



Eingegangen am 16. Mai 1957 [Z 472]

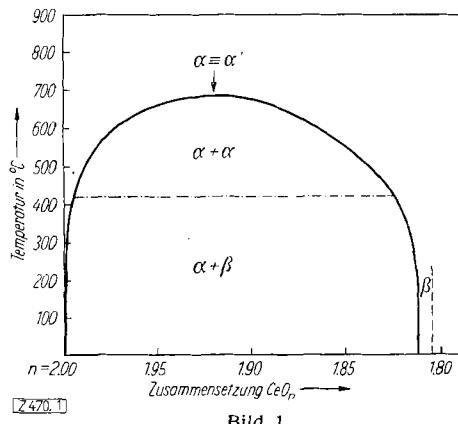
<sup>1)</sup> Diplomarbeit W. Dose, Greifswald 1957. — <sup>2)</sup> Diplomarbeit K. Dittrich, Greifswald 1957. — <sup>3)</sup> Vgl. H. Ohle u. M. Hielscher, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 13 [1941]; H. Ohle u. G. Melkonian, ebenda 74, 279, 398 [1941]; H. Ohle u. Liebig, ebenda 78, 1536 [1942].

### Zum System der Ceroxyde

Von Prof. Dr. G. BRAUER und Dipl.-Chem. K. GINGERICH

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums  
der Universität Freiburg i. Br.

Ceroxyd, CeO<sub>2</sub>, vermag mit den Sesquioxiden der anderen Lanthaniden, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw., in weiten Bereichen Mischkristalle vom Fluorit-Typ zu bilden<sup>1-5</sup>). Man könnte daher erwarten, daß auch zwischen CeO<sub>2</sub> und Cersesquioxid, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eine solche Mischkristallreihe besteht. Die röntgenographischen Befunde<sup>6, 7)</sup> zeigten jedoch in der Reihe der Reduktionsprodukte von Ceroxyd eine auffällige Mischungslücke zwischen den Zusammensetzungen CeO<sub>2,00</sub> und CeO<sub>1,81</sub>. Präparate innerhalb dieses Bereiches sind heterogen aus Dioxyd ( $\alpha$ -Phase, CeO<sub>2,00</sub>) und der von Bevan aufgeklärten rhomboedrischen  $\beta$ -Phase („Zwischenphase“, CeO<sub>1,81</sub>) zusammengesetzt.



Durch Röntgenaufnahmen mit einer Hochtemperaturkamera konnten wir zeigen, daß diese Mischungslücke nur bei tiefen Temperaturen (etwa bis 200 °C) die genannte Ausdehnung hat, daß sie sich aber mit steigender Temperatur verengt und sich bei 685 °C vollständig schließt (Bild 1). Gleichzeitig wandelt sich bei 420 °C das rhomboedrische Kristallgitter der  $\beta$ -Phase im Gleichgewicht

mit der  $\alpha$ -Phase in ein kubisches Fluoritgitter  $\alpha'$  um. Mit steigender Temperatur gleichen die Gitterkonstanten der  $\alpha$ - und der  $\alpha'$ -Phase sich zunehmend so an, daß sie beim Maximum der Grenzkurve 685 °C identisch werden. Oberhalb 685 °C besteht also eine lückenlose Reihe kubischer Mischkristalle von CeO<sub>2,00</sub> bis CeO<sub>1,81</sub> und noch darüber hinaus. Die Sauerstoff-Zersetzungsspanne über den Ceroxyden stehen mit diesen Phasenverhältnissen im Einklang.

Eingegangen am 16. Mai 1957 [Z 470]

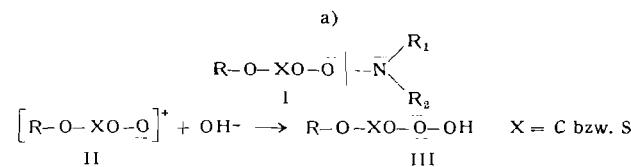
- <sup>1)</sup> E. Zintl u. U. Croatto, Z. anorg. allg. Chem. 242, 79 [1939]. — <sup>2)</sup> J. D. McCullough, J. Amer. chem. Soc. 72, 1386 [1950]. — <sup>3)</sup> G. Brauer u. H. Gradinger, Naturwissenschaften 38, 559 [1951]. — <sup>4)</sup> J. D. McCullough u. J. D. Britton, J. Amer. chem. Soc. 74, 5225 [1952]. — <sup>5)</sup> G. Brauer u. H. Gradinger, Z. anorg. allg. Chem. 276, 209 [1954]. — <sup>6)</sup> G. Brauer u. H. Gradinger, ebenda 277, 89 [1954]. — <sup>7)</sup> D. J. M. Bevan, J. inorg. nuclear Chem. 1, 49 [1955].

### Organische Derivate der Peroxy-kohlensäure und Peroxy-schwefligen Säure<sup>1)</sup>

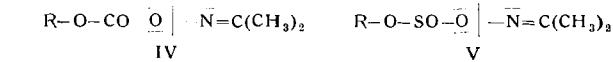
Von Dr. G. ZINNER

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität Marburg/Lahn

Die sek. O-Acyl-hydroxylamine<sup>2)</sup> sind als Esteramide der Peroxykohlensäure (I) bzw. Peroxy-schwefligen Säure aufzufassen: Bei saurer Hydrolyse tritt Spaltung der N-O-Bindung bei a) ein, so daß sich II ausbildet, welches mit dem Hydroxyl-Ion des Wassers die Persäure-Struktur III eingibt.



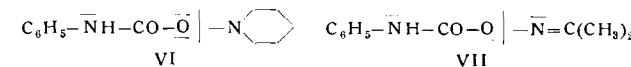
Die freiwerdenden Amine sind jedoch starke „Persäure-Aczeptoren“<sup>3)</sup>, so daß die Persäure-Reaktionen nur schwach eintreten. Es gelang aber, bei den aus Ketoximen und Chlorkohlensäure-estern bzw. Chlorsulfinsäure-estern dargestellten Verbindungen IV und V eine quantitative Persäure-Reaktion zu erhalten: Beim Verseifen in Gegenwart von KJ wurde die äquivalente Menge Jod ausgeschieden.



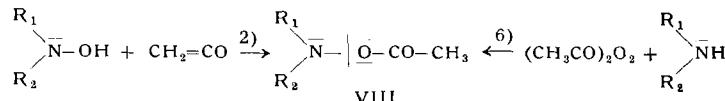
Methylester-KP<sub>10 mm</sub> 87 °C   Methylester-KP<sub>0,01 mm</sub> 95 °C (Luftbad)  
Äthylester-KP<sub>10 mm</sub> 96 °C   Äthylester-KP<sub>0,01 mm</sub> 110 °C (Luftbad)

Bei V wird das bei der in Gegenwart von KJ ausgeführten Hydrolyse primär freigesetzte Jod nach kurzer Zeit wieder verbraucht, indem es die als Reduktionsprodukt der Peroxy-schwefligen Säure entstehende Schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert.

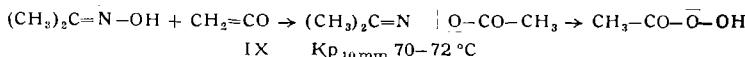
Auch bei den „Carbanilido“-Derivaten VI<sup>4)</sup> und VII<sup>5)</sup> waren die Persäure-Reaktionen festzustellen; der Persäure-Nachweis gelingt bei VII besonders leicht.



In den Umsetzungsprodukten VIII und IX der Hydroxylamine und des Acetonoxims mit Keten liegen Amide der Persäsig-säure vor, wie schon die Synthese von VIII aus sek. Aminen mit Diacetyl-peroxyd<sup>6)</sup> vermuten läßt.



Der Nachweis der Persäure gelingt am besten durch Hydrolyse des O-Acetyl-acetonoxims:



Eingegangen am 31. Mai 1957 [Z 471]

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung über Persäure-Derivate. — <sup>2)</sup> G. Zinner, diese Ztschr. 69, 204 [1957]. — <sup>3)</sup> Über Umsetzungen von Stickstoff-Verbindungen mit Persäuren wird an anderer Stelle berichtet. — <sup>4)</sup> F. Haase u. R. Wolfenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3228 [1904]. — <sup>5)</sup> H. Goldschmidt, ebenda 22, 3101 [1889]. — <sup>6)</sup> S. Gambarjan u. L. Kasarjan, s. Chem. Zbl. 33, II, 2524.