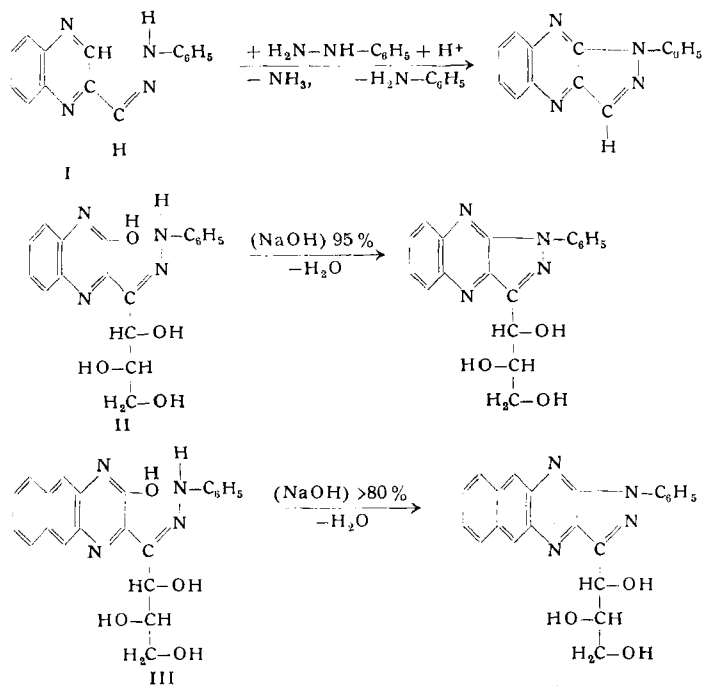


0,01 n NaOH erhitzt. Bei dieser Kondensation wirkt die Seitenkette in 3-Stellung reaktionsfördernd.



Eingegangen am 16. Mai 1957 [Z 472]

¹⁾ Diplomarbeit W. Dose, Greifswald 1957. — ²⁾ Diplomarbeit K. Dittich, Greifswald 1957. — ³⁾ 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.

Cerdioxyd, CeO₂, vermag mit den Sesquioxiden der anderen Lanthaniden, La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ usw., in weiten Bereichen Mischkristalle vom Fluorit-Typ zu bilden¹⁻⁵. Man könnte daher erwarten, daß auch zwischen CeO₂ und Ceresquioxid, Ce₂O₃, eine solche Mischkristallreihe besteht. Die röntgenographischen Befunde^{6, 7}) zeigten jedoch in der Reihe der Reduktionsprodukte von Cerdioxyd eine auffällige Mischungslücke zwischen den Zusammensetzungen CeO_{2,00} und CeO_{1,81}. Präparate innerhalb dieses Bereiches sind heterogen aus Dioxyd (α-Phase, CeO_{2,00}) und der von Bevan aufgeklärten rhomboedrischen β-Phase („Zwischenphase“, CeO_{1,81}) zusammengesetzt.

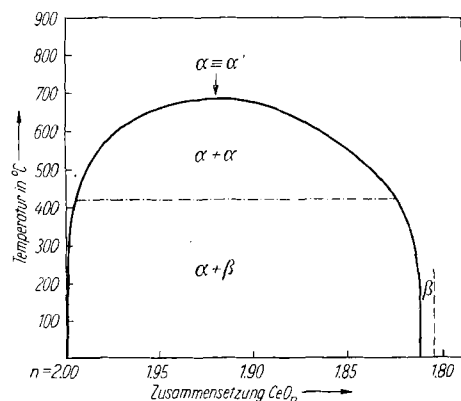


Bild 1

Abhängigkeit der Mischungslücke von der Temperatur

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 β-Phase im Gleichgewicht

mit der α-Phase in ein kubisches Fluoritgitter α' um. Mit steigender Temperatur gleichen die Gitterkonstanten der α- und der α'-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_{2,00} bis CeO_{1,81} und noch darüber hinaus. Die Sauerstoff-Zersetzungsdrucke über den Ceroxyden stehen mit diesen Phasenverhältnissen im Einklang.

Eingegangen am 16. Mai 1957 [Z 470]

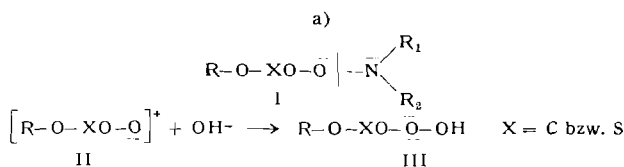
¹⁾ E. Zintl u. U. Croatto, Z. anorg. allg. Chem. 242, 79 [1939]. — ²⁾ J. D. McCullough, J. Amer. chem. Soc. 72, 1386 [1950]. — ³⁾ G. Brauer u. H. Gradinger, Naturwissenschaften 38, 559 [1951]. — ⁴⁾ J. D. McCullough u. J. D. Britton, J. Amer. chem. Soc. 74, 5225 [1952]. — ⁵⁾ G. Brauer u. H. Gradinger,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

Organische Derivate der Peroxy-kohlensäure und Peroxy-schwefligen Säure¹⁾

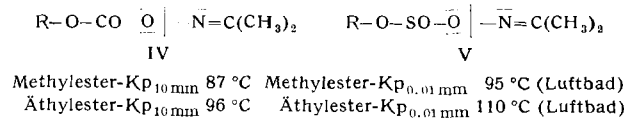
Von Dr. G. ZINNER

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Die sek. O-Acyl-hydroxylamine²⁾ 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 eingeht.

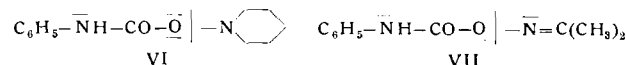


Die freierwerdenden Amine sind jedoch starke „Persäure-Acceptoren“³⁾, so daß die Persäure-Reaktionen nur schwach eintreten. Es gelang aber, bei den aus Ketoximen und Chlorkohlensäure-estern bzw. Chlorsulfonsäure-estern dargestellten Verbindungen IV und V eine quantitative Persäure-Reaktion zu erhalten: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

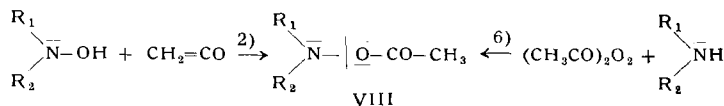


Bei V wird das bei der in Gegenwart von KJ ausgeführten Hydrolyse primär freigesetzte Jod nach kurzer Zeit wieder verbraucht, indem es die als Reduktionsprodukt der Peroxy-schwefligen Säure entstehende Schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert.

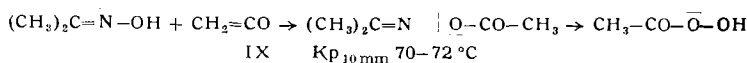
Auch bei den „Carbanilido“-Derivaten VI⁴⁾ und VII⁵⁾ waren die Persäure-Reaktionen festzustellen; der Persäure-Nachweis gelingt bei VII besonders leicht.



In den Umsetzungsprodukten VIII und IX der Hydroxylamine und des Acetonoxims mit Keten liegen Amide der Peressigsäure vor, wie schon die Synthese von VIII aus sek. Aminen mit Diacetyl-peroxyd⁶⁾ vermuten läßt.



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



Eingegangen am 31. Mai 1957 [Z 471]

¹⁾ 1. Mitteilung über Persäure-Derivate. — ²⁾ G. Zinner, diese Ztschr. 69, 204 [1957]. — ³⁾ Über Umsetzungen von Stickstoff-Verbindungen mit Persäuren wird an anderer Stelle berichtet. — ⁴⁾ F. Haase u. R. Wolfenstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3228 [1904]. — ⁵⁾ H. Goldschmidt, ebenda 22, 310 [1889]. — ⁶⁾ S. Gambarjan u. L. Kasarjan, s. Chem. Zbl. 33, 11, 2524.