

Rohr bei 150° erhitzt. Es entsteht beim Erkalten eine krystallinische, glasige Masse, die aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann.

Der Schmelzpunkt des reinen Productes wurde constant bei 210° gefunden, also höher als ihn Fritsch angegeben hat, der wahrscheinlich die Verbindung nicht in ganz reinem Zustande erhielt.

Die Schmelzpunkte sind mit einziger Ausnahme des Methyl-derivates bei den Methylsaccharinverbindungen um ca. 5—15° höher als bei den entsprechenden Aethylsaccharinverbindungen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

	Aethyl-	Methyl-Saccharin
+ Methylmagnesiumbromid	109—110°	105—106°
+ Aethylmagnesiumbromid	99—100°	111—112°
+ Isopropylmagnesiumbromid	117—118°	122—123°
+ Isoamylmagnesiumbromid	66—67°	81—82°
+ Phenylmagnesiumbromid	184—185°	195—196°.

496. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

X. Mittheilung: Ein letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze.

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Gegenüber meinem Befund¹⁾, dass durch Autoxydation der Cerosalze in Kaliumcarbonatlösung auf 2 Atome Cer 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen werde, hält E. Baur²⁾ an seiner Ansicht fest, dass es unter Umständen auch gelinge, auf 2 Atome Cer bis zu 3 Atome (1½ Mol.), jedenfalls aber erheblich mehr als 1 Mol. Sauerstoff, zur Aufnahme zu bringen. Neuere Belegversuche, wonach eine solche höhere Aufnahmefähigkeit gemäss seinen ersten Versuchsbedingungen erfolgt, konnten mit dem früher verwendeten Präparat, welches jene hohe Aufnahmefähigkeit zeigte, unter verschieden variirten Bedingungen nicht durchgeführt werden, weil der noch verbliebene Rest des Präparates nicht mehr ausreichte, »sodass sich kein Urtheil mehr gewinnen lässt, ob eine Störung vorlag oder nicht«. Bei Versuchen mit anderen Cerpräparaten bekam Baur aber einzelne Resultate, die zwar nicht die Höhe der früher erhaltenen (bis zu 1.49 Mol., also ca. 3 Atome Sauerstoffaufnahme) erreichten, die aber doch bei einem Präparate (C) bis zu 1.22 Mol. absorbirten Sauerstoffes auf 2 Atome

¹⁾ Diese Berichte 36, 2642 [1903]; 37, 49 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 795 [1904].

Ger ergaben. Bei zwei anderen Versuchsreihen konnten dann allerdings nur Aufnahmen bis zu 1.05 Mol. (Präparat B) bzw. 1.06 Mol. (Präparat A) erreicht werden, also Werthe, die sehr viel mehr für meine Annahme als für seine eigene sprechen.

Unter der Voraussetzung, dass geringe Alkalinität und hohe Carbonatconcentration die Peroxydbildung in seinem Sinne begünstigten, hat Baur die Versuchsweise neuerdings dahin abgeändert, dass er die Kaliumcarbonatlösung mit Salzsäure versetzt, um dadurch eine bestimmte Menge Bicarbonat zu bilden. Nun giebt nach ihm z. B. auel. Präparat B, das nach der alten Versuchsanordnung auf 2 Atome Cer höchstens 1.05 Mol. Sauerstoff absorbirte, eine Aufnahme bis zu 1.26 (im Mittel 1.17) Mol.

Diese Resultate waren mir sehr überraschend; es konnte ihnen nur eine thatsächlich höhere Sauerstoffabsorption — womit zwar nicht meine Erklärungen der Autoxydationsvorgänge im allgemeinen, wohl aber diejenige der Cerautoxydation hinfällig würden — zu Grunde liegen, oder aber sie mussten das Spiel eines noch unbekannten Zufalles, beziehungsweise eines Versuchsfehlers, sein. Die folgenden Wahrnehmungen stellen es für mich ausser Zweifel, dass die letzte Alternative zutrifft.

Zunächst wurde eine grössere Zahl von Versuchen gemäss der neueren Anordnung Baur's mit drei verschiedenen, reinen Ceropräparaten durchgeführt, dabei also statt mit 55 ccm Wasser mit ebensoviel normaler Salzsäure ausserhalb des Absorptionsgefässes und unter Entwicklung von möglichst wenig Kohlensäure versetzt. Die Resultate¹⁾ waren:

Proc.									
Sauerstoff	{								
bei 2Ce:O ₂		103.5	112.1	105.1	109.7	118.0	107.0	150.2	120.3
(Engler)									117.2
Proc.									
Peroxyd	{								
bei 2Ce:3O		53.5	62.1	55.1	59.7	68.0	57.0	100.2	70.3
(Baur)									67.2

Nach diesen Versuchsergebnissen wäre in der That das Verhältniss der Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff durch 2 Atome Cer in mehreren Fällen gemäss den Angaben Baur's nicht unerheblich überschritten, denn nach meiner Annahme dürfte der Ausdruck der oberen Reihe (2Ce:O₂) nur 100 pCt., der unteren (Proc. Peroxyd) nur

¹⁾ Ich gebe hier der Kürze halber nach dem Vorgange Baur's auch nur noch die Endresultate, obgleich oft die Belegzahlen sehr erwünscht wären.

50 pCt. ergeben; in einem Falle steigt die Aufnahme sogar auf das von Baur angegebene Verhältniss (150.2 bzw. 100.2 pCt. für $2\text{Ce} : 3\text{O}$).

Um zu prüfen, ob denn auch die gebildete Menge Peroxyd dem absorbirten Gasvolumen entspreche, wurde in mehreren Proben der Peroxydsauerstoff nach früher beschriebener Methode¹⁾ mittels arseniger Säure bestimmt. In allen Fällen wurde aber stets weniger Peroxyd als die aus dem absorbirten Gas berechnete Menge und überhaupt nur soviel gefunden, als der Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff auf 2 Atome Cer entspricht. Hierdurch erschien die Vermuthung begründet, dass die Ursache der Mehrabsorption nicht auf einer Mehrbildung von Peroxyd beruhte, und war es wahrscheinlich gemacht, dass irgend eine Fehlerquelle zu Grunde liegen müsse. Eine solche liess sich denn auch mit Sicherheit darin feststellen, dass bei der neueren Versuchsanordnung neben der Absorption von Sauerstoff sehr oft auch eine solche von Kohlensäure herläuft. Mischt man nämlich Kaliumcarbonat und Salzsäure selbst ausserhalb des Absorptionsgefässes und sorgt nicht dafür, dass die sich entwickelnde Kohlensäure aus dem Mischgefäss völlig vertrieben wird, so fliessen Theile derselben beim Uebergiessen der Carbonatlösung mit in das Absorptionsgefäss und werden dann beim Schütteln mit der Kaliumcarbonatlösung absorbirt. Man kann diese Absorption sehr leicht zeigen, wenn man im Becherglas Kaliumcarbonatlösung mit Salzsäure im angegebenen Verhältniss versetzt, dann die Flüssigkeit in ein mit Bürette verbundenes Absorptionsgefäss übergiesst und schüttelt. Nur wenn man vor dem Uebergiessen einige Zeit stehen lässt, oder das Gefäss stark bewegt, oder auch die Kohlensäure durch Ueberleiten von Luft verdrängt, findet keine nachträgliche Absorption statt. Auch durch zu vorsichtiges und unzureichendes Vermischen der beiden Flüssigkeiten kann sehr leicht freie Kohlensäure in das Absorptionsgefäss gelangen, beziehungsweise darin sich beim Eingiessen noch entwickeln.

Ich führte nun noch eine Reihe von Versuchen in derselben Weise und mit denselben Cerpräparaten wie die obigen (die Zahlen 1 und 1a, 2 und 2a etc. bedeuten dieselben Präparate) mit der Vorsicht durch, dass die beim Vermischen der Lösungen entwickelte Kohlensäure vor dem Uebergiessen vollständig durch Luft vertrieben war, und erhielt dabei die folgenden Resultate:

	1a	2a	5a	6a	7a
Proc. Sauerstoff bei } 2 Ce : O ₂ (Engler) }	93.0	95.2	96.5	95.0	100.0
Proc. Peroxyd bei } 2 Ce : 3 O (Baur) }	43.0	45.2	46.5	45.0	50.0.

¹⁾ Diese Berichte 37, 55 [1904].

Damit ist direct und indirect nachgewiesen, dass bei den von mir nach der Baur'schen Anordnung durchgeführten Versuchen wechselnde Mengen von Kohlensäure mit zur Absorption kamen und dass dadurch die Sauerstoffabsorption scheinbar erhöht wurde, dass aber stets Sauerstoffabsorption gemäss dem Verhältniss 2 Atome Ce auf 1 Mol. Sauerstoff erfolgt, wenn man diese Fehlerquelle fernhält.

Ueberblickt man die sämmtlichen Versuche, welche von Baur über die Autoxydation der Cerosalze in Kaliumcarbonatlösung ausgeführt wurden, so fällt dabei 1. die weitgehende Verschiedenheit seiner Resultate (Bildung von Peroxyd in den überaus weiten Grenzen von 37.2 und 98.9 pCt. seiner Theorie mit allen möglichen Zwischenwerthen) und 2. der Umstand auf, dass diese Verschiedenheiten gewissermaassen serienweise in die Erscheinung treten. Ich gebe hier die Resultate Baur's in derselben Ausdrucksweise wieder wie die früheren Daten, wobei der Kürze halber ϵ die Procente Sauerstoff bei 2 Atomen Cer : 1 Mol. Sauerstoff (nach Engler), β die Procente Peroxyd bei 2 Atomen Cer : 3 Atomen Sauerstoff (nach Baur) bedeutet.

I. Serie (alte Versuchsanordnung)¹⁾:

ϵ	113.9	133.4	148.9	146.2	132.6	120.3	128.8
β	63.9	83.4	98.9	96.2	82.6	70.3	78.8

II. Serie (alte Versuchsanordnung)²⁾:

ϵ	146.3	127.5	147.9	142.6	148.6	125.7
β	96.3	77.5	97.9	92.6	98.6	75.7

III. Serie (alte Versuchsanordnung)³⁾:

1. mit Präparat A	{	ϵ	105	98	106	104.2	105			
		β	55	48	56	54.2	55			
2. » » B	{	ϵ	102.3	94.2	87.2	101.2	102.3	105	94	102.3
		β	52.3	44.2	37.2	51.2	52.3	55	44	52.3
3. » » C	{	ϵ	122.1	112.1	122					
		β	72.1	62.1	72					

IV. Serie (neue Versuchsanordnung mit Zusatz von Salzsäure)⁴⁾:

mit Präparat B	{	ϵ	110.1	125.9	117.8	109.3	126.3	112.8
		β	60.1	75.9	67.8	59.3	76.3	62.8.

Auffallend ist es auch, dass die hohen Procentwerthe der Theorie in den letzten Versuchsreihen Baur's entfernt nicht mehr erreicht werden konnten.

Für den Fall, dass Hr. Baur seine Cerosalzlösungen bei früheren Versuchen nach demselben Verfahren hergestellt haben sollte, das

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 251.

²⁾ Diese Berichte 36, 3039 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 37, 795 [1904].

⁴⁾ ibid. 37, 796 [1904].

mir erst später auf Grund seiner gefälligen brieflichen Mittheilungen bekannt geworden ist, d. h. durch Auflösen von Cerocarbonat in der betreffenden Säure, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass beim Vermischen noch saurer Cerosalzlösungen mit der Kaliumcarbonatlösung sich Kohlensäure entwickelte, die dann später wieder zu Bicarbonat absorbiert wurde und dadurch eine scheinbare Erhöhung der Sauerstoffaufnahme verursachte. Da zudem bei den ersten Versuchen Baur's nichts von Vermischen der Lösungen ausserhalb des Absorptionsgefässes gesagt ist, vielmehr ausdrücklich im Absorptionsgefäss selbst gemischt wird, so würden sich die früheren, besonders hohen Absorptionszahlen Baur's, die aber jetzt, wie es scheint, nicht mehr erhalten werden können, durch Verwendung saurer Cerosalzlösungen und dadurch herbeigeführte stärkere Kohlensäureentwicklung im Absorptionsgefäss erklären lassen. Jedenfalls aber können Differenzen in so abnorm weiten Grenzen, wie sie Hr. Baur gefunden hat, unmöglich auf das verschiedene Verhalten analytisch gleich reiner Cerpräparate zurückgeführt werden.

Um nach Möglichkeit auch noch den Einwand zu beseitigen, dass die grosse Ungleichheit der Baur'schen Versuchsergebnisse auf eine Verschiedenheit des Verhaltens der von ihm speciell verwendeten Cerpräparate in Kaliumcarbonatlösung mit oder ohne Zusatz von Salzsäure begründet sein könne, führte ich noch einige Versuche mit Originalpräparaten, für deren Ueberlassung ich Hrn. Baur zu grossem Dank verpflichtet bin, mit und ohne Beseitigung der Kohlensäure durch, die folgendes Ergebniss hatten:

Präparat B bestand aus einer neutralen Cerchloridlösung von ca. 0.65 g Cer in 10 ccm. Ihr Cergehalt wurde noch genau festgestellt.

1. In bisher üblicher Versuchsanordnung, also ohne Zusatz von Salzsäure, ergab diese Lösung in Kaliumcarbonat 99.7 pCt. der für 1. Mol. Sauerstoff auf 2 Atome Cer berechneten Menge, was vollkommen mit meiner Annahme übereinstimmt. Aehnliches hatte ja mit diesem Präparate auch schon Baur gefunden.

2. Dasselbe Cerchlorid (B) in Kaliumcarbonat, welches ausserhalb mit der vorschriftsmässigen Menge Salzsäure versetzt war, ergab, ohne dass die Kohlensäure extra entfernt war (wobei ϵ wieder die Procente Sauerstoff für 2 Ce : 1 Mol. O_2 , β die Procente Peroxyd für $2_2Ce : 3O$ bedeutet):

ϵ	104.7	126.1	102.6	104.1	107.5
β	54.7	76.1	52.6	54.1	57.5.

3. Dasselbe wie bei 2, also mit Salzsäure versetzt, doch die Kohlensäure vor dem Uebergiessen völlig verjagt, ergab:]

ϵ 99.8 pCt.

β 49.8 »

Präparat C war ein Cerammoniumnitrat, welches nach der von Hrn. Baur angegebenen Methode (Reduction mit Alkohol, Fällen mit Ammoniumcarbonat und Lösen in Salzsäure) in Cerchlorid umgewandelt wurde.

1. Für Versuch a wurde nur gerade die nöthige Menge Salzsäure zur Lösung des Cerocarbonates genommen, für Versuch b und c etwas mehr Salzsäure. Die Cerochloridlösung wurde im Absorptionsgefäss mit der Kaliumcarbonatlösung (ohne Salzsäurezusatz) vermischt, event. gebildete Kohlensäure nicht vertrieben. Es wurde gefunden:

	a	b	c
ϵ	103.5	113.2	115.2
β	53.5	63.2	65.2

2. Der Versuch in gleicher Weise wie bei 1, doch die Kaliumcarbonatlösung ausserhalb noch mit etwas Salzsäure versetzt, dann ohne Verjagen der Kohlensäure in das Absorptionsgefäss zu dem Cerochlorid gegossen; Resultat:

ϵ	117.6	141.3
β	67.6	91.3.

3. Versuch wie 2, aber die Kohlensäure der Salzsäure-Carbonat-Lösung mit Luft verdrängt und die saure Cerochloridlösung im Glaskügelchen in das Absorptionsgefäss gebracht, ergab:

ϵ	104.6	100.2	98
β	54.6	50.2	48

Auch diese Versuche lassen erkennen, dass nur in Folge Hineingelangens von Kohlensäure die scheinbar höheren Sauerstoffabsorptionswerthe erhalten werden, denn wenn man dafür sorgt, dass keine Kohlensäure in das Absorptionsgefäss gelangen oder gar darin entwickelt werden kann, so ergeben auch die Baur'schen Präparate stets normale Werthe, d. h. auf 2 Atome Cer 1 Mol. Sauerstoff.

Arbeitet man unter Beobachtung der von mir von vornherein festgehaltenen Vorsichtsmaassregel, indem man die Cerosalzlösung in dünnwandigen Glaskölbchen einbringt, die man erst nach Ablesung des Gasvolumens zertrümmert, so ist man vor Störungen durch Kohlensäure geschützt.

Durch vorstehende Darlegungen und Versuche glaube ich, eine ausreichende Erklärung für die auffallenden Unregelmässigkeiten der Baur'schen Absorptionswerthe, aber auch für die theilweise sehr weitgehenden Abweichungen seiner Resultate von den meinigen und für die Richtigkeit meiner Ansicht, dass auf zwei Atome Cer der Cerosalze in Alkalicarbonatlösung ein Molekül Sauerstoff aufgenommen werde, gegeben zu haben. Ich hoffe, dass damit die schon so lange sich hinziehende und unverhältnissmässig viel Zeit in Anspruch nehmende Streitfrage als erledigt angesehen werden kann.

Den Herren Dr. Broniatowski und Th. Ginsberg, mit denen ich die obigen Versuche ausgeführt habe, sage ich für ihre Unterstützung besten Dank.