

hydrosol adsorbiert und wieviel zur Überführung des vom Platin adsorbierten Sauerstoffs in Wasser verbraucht wird, ließ sich nicht sicher feststellen, weil das beim Behandeln des mit Wasserstoff beladenen Platinhydrosols mit Quecksilber wieder in Freiheit gesetzte Wasserstoff-Volumen nur als Minimalmenge anzusehen ist. Um wenigstens relativ die Beziehung zwischen der Einwirkungszeit der Luft und der dadurch bedingten Adsorption des Sauerstoffs zahlenmäßig feststellen zu können, wurde unter der Annahme, daß das Platinhydrosol mindestens ebensoviel Wasserstoff adsorbieren würde wie das sauerstoff-freie Platinschwarz, die für dieses von Gutbier ermittelte Wasserstoff-Menge der Berechnung zugrunde gelegt. Durch Abzug des Gutbierschen Wertes (137) von dem Gesamtverbrauch an Wasserstoff ergab sich das Wasserstoff-Volumen, das zur katalytischen Umwandlung des adsorbierten Sauerstoffs in Wasser verbraucht wurde. Das halbe Volumen entspricht dann dem des adsorbierten Sauerstoffs.

Vers.	Einwirkungszeit der Luft in Std.	Verbrauch H in ccm (0°, 760 mm)	1 Vol. Pt : Vol. H	Adsorb. H in ccm	1 Vol. Pt : Vol. H	Adsorb. O in ccm	1 Vol. Pt : Vol. O	% O, auf Pt bezogen
I	144	21.33	1:747	3.93	1:137	8.70	1:305	2.03
VI	45	12.07	1:423	3.91	1:137	4.08	1:143	0.95
IV	24	8.47	1:297	3.91	1:137	2.28	1:80	0.53
IX	21	7.58	1:256.8	3.94	1:137	1.82	1:64.5	0.42
III	17	6.35	1:222.5	3.91	1:137	1.22	1:42.7	0.28
II	1½	4.70	1:164.7	3.92	1:137	0.39	1:13.8	0.091
V	½	4.47	1:156.7	3.91	1:137	0.28	1:10	0.067
VII	5—6 Min.	2.49	1:87.1	2.49	1:87.1	—	—	—
VIII	„	2.47	1:86.6	2.47	1:86.6	—	—	—
X	4 Std.	—	—	2.51	1:88	—	—	—

## 291. L. Dede und W. Faber: Die Oxalochloride des Cers.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellenforschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 20. Juni 1927.)

Läßt man zu einer heißen konz. Lösung von Cerochlorid eine Oxalsäure-Lösung tropfen, so wird beim Umschwenken der zuerst sich bildende Niederschlag von Cerooxalat wieder gelöst. Dieses Wiederauflösen des sehr schwer löslichen Cerooxalates deutet auf die Bildung komplexer Salze hin.

Nun hat bereits Job<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß sich die Oxalate der seltenen Erden in heißer konz. Salzsäure lösen, und daß aus diesen Lösungen sich Krystalle von der allgemeinen Zusammensetzung:  $M_2Cl_2(C_2O_4)_2 + 5 H_2O$  abscheiden. Ein solches Salz kann als Übergangsglied zwischen dem Chlorid und dem Oxalat aufgefaßt werden. Matignon<sup>2)</sup> beobachtete, daß eine konz. Neodymchlorid-Lösung die Eigenschaft hat, Neodymoxalat und die Oxalate der anderen seltenen Erden in der Hitze allmählich aufzulösen. Behrens<sup>3)</sup> hat versucht, auf dieses Lösungsvermögen ein Trennungsverfahren für die seltenen Erden zu gründen.

<sup>1)</sup> Job, Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 246 [1898].

<sup>2)</sup> Matignon, Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 289 [1901].

<sup>3)</sup> Behrens, Arch. néerland. Sciences exact. nat. **6**, 67; C. **1902**, I 297.

Es ist nun nicht ohne Interesse zu sehen, ob sich bei der Lösung von Cerooxalat in Cerchlorid-Lösungen die gleiche, von Job beschriebene Verbindung bildet, und ob es evtl. möglich ist, auch das zweite Übergangsglied  $\text{Ce}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$  zu fassen.

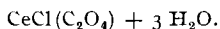
Zur Prüfung etwa entstehender Körper wurde nun folgendermaßen verfahren: Zu einer siedend heißen, konz. Cerchlorid-Lösung (1 Mol.  $\text{CeCl}_3$  in 40 Molen Wasser) wurde unter Schütteln der stets im Sieden gehaltenen Lösung langsam eine konz. Oxalsäure-Lösung zugegeben, so daß ein an der Einfallstelle hin und wieder sich bildender käsiger Niederschlag sofort wieder gelöst wurde. Man fügt auf solche Weise ungefähr 0.02 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Cerchlorid zu. Dies läßt sich am einfachsten dadurch erreichen, daß man die eingestellte Oxalsäure-Lösung aus einer Bürette zu der heißen Cerchlorid-Lösung fließen läßt. Die Lösung ist nach Zugabe von 0.02 Mol. Oxalsäure meist noch klar oder nur durch wenige Krystalle getrübt. Man läßt nun einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Beim Abkühlen und im Verlauf dieser Zeit scheidet sich eine weiße Krystallkruste aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wird. Die Krystalle können mit kaltem Wasser ausgewaschen werden; sie seien im Folgenden mit „Körper I“ bezeichnet.

Die Mutterlauge läßt man im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure eindunsten; sie bleibt dann meist ziemlich lange klar. Erst nach weitgehender Einengung scheidet sich ein weißes Krystallmehl aus. Man läßt nun annähernd bis zur Trockne eindunsten, nimmt mit sehr wenig Wasser auf, saugt ab und wäscht mit sehr wenig absol. Alkohol nach. Der krystalline Rückstand sei „Körper II“.

#### Untersuchung von Körper I.

Die weißen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop die Symmetrie des rhombischen Systems. Der Körper löst sich in heißer konz. Salzsäure, verd. Schwefelsäure und verd. Salpetersäure. Er ist jedoch unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie: Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Nitro-benzol, Anilin, Benzol.

Präparate von 3 verschiedenen Darstellungen ergaben folgendes molekulare Verhältnis: Chlor : Cer : Wasser : Oxalsäure = 1 : 0.989 : 2.996 : 1.004.



Ber. Cl 11.16,

Ce 44.14,

$\text{H}_2\text{O}$  17.01, Oxalsäure 27.69.

Gef. „ 11.06, 11.29, 11.22, „ 43.75, 43.91, 43.87, „ 17.08, „ 27.95.

Die Analysen wurden folgendermaßen durchgeführt: Chlor und Cer wurden immer in einer Einwaage bestimmt. Die Substanz wurde unter schwachem Erwärmen in verd. Salpetersäure gelöst, das Chlor-Ion mit Silbernitrat als  $\text{AgCl}$  gefällt und nach dem Wiederauflösen in Ammoniak und erneuter Fällung mit Salpetersäure zur Wägung gebracht. Die doppelte Fällung ist unbedingt notwendig. Im Filtrat wurde nach Entfernung des überschüssigen Silbernitrats das Cer als Oxalat gefällt und nach dem Verglühen als Dioxyd gewogen.

Die Oxalsäure wurde nach einem Vorschlage von Job<sup>4)</sup> mittels einer gegen Hydroperoxyd eingestellten Cerinitrat-Lösung titriert, und zwar so, daß die gelbe Cerinitrat-Lösung im Überschuß zugegeben und dieser mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung auf farblos zurücktitriert wurde. Die Einstellung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung geschah mit einer gegen Natriumoxalat eingestellten  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

<sup>4)</sup> Job, Compt. rend. Acad. Sciences 128, 101 [1899].

Der Krystallwasser-Gehalt wurde durch Erhitzen einer abgewogenen Substanzmenge bestimmt. Teilweise verlor der Körper sein Krystallwasser bei 130°; der Hauptteil geht bei 160—180° weg; vollkommen wasser-frei wird er aber erst bei 190—210°. Daß bei dieser hohen Temperatur nicht etwa Zersetzung eingetreten war, wurde durch Bestimmung des Oxalsäure-Gehaltes (als der am leichtesten durch hohe Temperatur zersetzbaren Komponente des Körpers) nach dem Erhitzen festgestellt. Er betrug 27.8 % Oxalsäure.

Nach den analytischen Befunden ist also der Körper I mit dem von Job beschriebenen Oxalchlorid bis auf den Krystallwasser-Gehalt identisch. (Job: 2.5 H<sub>2</sub>O, Körper I: 3 H<sub>2</sub>O.) Um nun festzustellen, ob die beiden Substanzen tatsächlich verschiedenen Krystallwasser-Gehalt aufweisen, oder ob sich Job getäuscht hat, wurde auch dessen Weg zur Darstellung eines Präparates benutzt, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

Cl 11.07 %, Ce 43.30 %, H<sub>2</sub>O 17.40 %.

Diesen Zahlen entspricht das Molekularverhältnis Cl:Ce:H<sub>2</sub>O = 1.01:1:3.12. Es ist also sicher anzunehmen, daß die Zusammensetzung des Oxalochlorides CeCl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) + 3 H<sub>2</sub>O und nicht CeCl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) + 2.5 H<sub>2</sub>O ist.

Beständigkeit des Oxalochlorides I: Man kann, wie sich aus der Jobschen Darstellungsweise ergibt, das Oxalchlorid I aus konz. Salzsäure umkrystallisieren. Doch muß nach unserer Erfahrung hierzu rauchende Säure verwendet werden, da sonst der Körper in der Wärme eine teilweise Zersetzung erleidet in Cerochlorid und Cerooxalat, wie analytisch nachgewiesen wurde.

Durch kaltes Wasser wird das Oxalochlorid I nicht zersetzt, wohl aber durch siedendes. Aber auch dadurch läßt sich keine vollständige Zersetzung des Oxalochlorides erreichen. Es wurde eine abgewogene Menge 4 Stdn. mit Wasser gekocht, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Die analytische Untersuchung des Rückstandes ergab nach dessen Trennung von der Mutterlauge und gründlichem Auswaschen einen Chlor-Gehalt, der rechnerisch darauf schließen ließ, daß ungefähr 3 % des Oxalochlorides unzerstört blieben.

### Untersuchung von Körper II.

Der Körper II wird, wie oben beschrieben, durch Eindunsten des Filtrates von Oxalochlorid I bis annähernd zur Trockne erhalten. Man nimmt nun mit so viel Wasser auf, daß das beigemengte Cerochlorid eben gelöst wird. Fügt man zuviel hinzu, so löst sich auch Körper II wieder auf. Man erhält auf diese Weise ein in der konz. Cerochlorid-Lösung suspendiertes Krystallmehl, das unter dem Mikroskop keine bestimmten Formen erkennen läßt; es wird scharf abgesaugt und mit wenig absol. Alkohol gewaschen.

Nach dem Trocknen im Exsiccator ergaben sich folgende analytische Werte:

I. Cl 21.68, Ce 43.19, Oxalsäure 13.62, Wasser 22.2.

II. „ 21.53, „ 42.75, „ 13.65.

Analyse I liefert folgendes stöchiometrisches Verhältnis: Chlor:Ce:Oxalsäure:Wasser = 3.951:1.990:1.000:7.963, abgerundet also = 4:2:1:8. Der Körper II hat also die Zusammensetzung: Ce<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) + 8 H<sub>2</sub>O, für welche sich berechnen: Cl 21.67, Ce 42.86, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 13.45, H<sub>2</sub>O 22.02.

Die analytische Behandlung war die gleiche wie beim Oxalochlorid I. Der Körper verliert zwischen 90° und 130° ungefähr 6 Mol. Krystallwasser, vollständig entwässert werden kann er aber erst bei 200°. Der Oxalat-Gehalt beträgt nach dem Trocknen, auf die ursprüngliche Einwaage berechnet, 13.70 %, es hat also keine Zersetzung stattgefunden.

Der Körper II ist demnach ebenfalls ein Oxalochlorid, jedoch ist bei diesem vom Cerochlorid ausgehend nur 1 Cl durch  $\frac{1}{2}$   $\text{C}_2\text{O}_4$  ersetzt. Der Körper II stellt somit das zweite Übergangsglied in der Reihe:  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{CeCl}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightarrow \text{Ce}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4) \rightarrow \text{CeCl}_3$  dar.

Die Schwierigkeit der Darstellung von Oxalochlorid II auf diesem Wege besteht darin, daß die Trennung vom Oxalochlorid I eine fraktionierte Krystallisation bedeutet, und daß es weiterhin durch Wasser, Alkohol, kurz durch alle Lösungsmittel für Cerochlorid, zersetzt wird, so daß es schwierig ist, das Präparat frei von Cerochlorid zu bekommen, ohne daß es beim Auswaschen Zersetzung erleidet.

Es wurde nun versucht, Körper II auch ausgehend vom Oxalochlorid I zu erhalten. Dieses löst sich beim Erwärmen in einer konz. Cerochlorid-Lösung (1 Mol.  $\text{CeCl}_3$  in 40 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) ohne beim Abkühlen wieder auszukrystallisieren. Läßt man nun wiederum im Vakuum-Exsiccator eindunsten, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die nach dem Verdünnen der Mutterlauge mit sehr wenig Wasser scharf abgesaugt und mit wenig absol. Alkohol gewaschen wurden. Diese Krystalle schienen etwas weniger zersetzlich zu sein. Das Mikroskop zeigte gut ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System angehören.

Die nach dem zweiten Verfahren hergestellten Krystalle besaßen nach dem Trocknen im Exsiccator folgende Zusammensetzung:

Ce 36.84, Cl 18.66, Oxalsäure 11.67, Wasser 33.16 %,

was folgendem Verhältnis entspricht:  $\text{Ce} : \text{Cl} : \text{C}_2\text{O}_4 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 4.006 : 1.01 : 14.008$ . Demnach hat der Körper die Zusammensetzung:  $\text{Ce}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{O}_4) + 14 \text{H}_2\text{O}$ . Er weist also einen höheren Krystallwasser-Gehalt auf, als die nach der ersten Methode erhaltenen Krystalle.

Es ist somit auch auf diesem Wege möglich, zum Oxalochlorid II zu kommen; es scheint dies sogar der bessere Weg zu sein, da man so zu gut ausgebildeten Krystallen gelangt, die, wie die Analyse zeigt, von großer Reinheit sind.

Beständigkeit: Wie schon bemerkt, wirkt auch kaltes Wasser zerstörend. In ganz wenig Wasser löst sich Oxalochlorid II zuerst fast klar auf, um dann nach einiger Zeit, sofort aber beim Verdünnen, einen Niederschlag von Cerooxalat, dem etwa 1 % Oxalochlorid I beigemischt ist, zu geben.

Oxalochlorid II löst sich wie Oxalochlorid I klar in verd. Salpetersäure und Schwefelsäure, ebenso in konz. Cerochlorid-Lösung; unlöslich ist es in organischen Lösungsmitteln. Weiter löst es sich ziemlich gut in konz. Calciumchlorid-Lösung, ohne beim Stehen oder Kochen Cerooxalat auszuscheiden. Führt man jedoch mit dem Eintragen von Oxalochlorid II in die konz. Calciumchlorid-Lösung über eine gewisse Grenze hinaus fort, so trübt sich die Lösung allmählich, besonders wenn sie verdünnt und erhitzt wird. Der entstehende Niederschlag besteht aus fast reinem Calciumoxalat, dem nur eine Spur Cerooxalat beigemengt ist.

Mit der Darstellung des Ceroxalochlorides II ist die Reihe zwischen Cerooxalat und Cerochlorid geschlossen. Man kann so vom Oxalat durch stufenweisen Ersatz der drei Wertigkeiten durch Chlor über Oxalochlorid I und Oxalochlorid II zum Chlorid gelangen.

Beachtlich an den beiden Oxalochloriden ist die unerwartet hohe Beständigkeit, namentlich des Oxalochlorides I, das unzersetzt aus rauchender Salzsäure umkrystallisiert werden kann, ein Beweis dafür, wie außerordentlich

fest der Oxalat-Rest gebunden ist. Offenbar wird aber der Oxalat-Rest gelockert, durch die Einführung weiterer Chloratome, so daß beim Oxalochlorid II der Oxalat-Rest schon in der Kälte durch  $\text{CaCl}_2$  herausgeholt werden kann.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß wir auch Anzeichen für die Existenz von Cersuccinochloriden erhielten.

Auch zwischen Cerchlorid und Cerwolframat bestehen ähnliche Übergangsformen. Didier<sup>5)</sup> erhielt durch Zusammenschmelzen von Natriumwolframat und Cerchlorid je nach deren Verhältnis zweierlei Wolframo-chloride; diese bedürfen jedoch noch eingehender Untersuchungen.

Oxalochloride sind auch beim Calcium bekannt<sup>6)</sup>; diese zerfallen jedoch bei der Berührung mit sehr wenig Wasser sofort in ihre Komponenten, so daß sie als reine Doppelsalze aufgefaßt werden. Beachtenswert ist, daß auch diese ihr Krystallwasser erst bei ungefähr  $200^\circ$  verlieren.

Auch ein Thoroxalochlorid wurde beschrieben<sup>7)</sup>. Es erscheint sehr möglich, daß bei den Thoroxalochloriden analoge Verhältnisse bestehen, wie bei den entsprechenden Cerverbindungen, nur dürften seiner Vierwertigkeit gemäß 3 Thoroxalochloride zu erwarten sein.

Bad Nauheim, den 19. Juni 1927.

## 292. Willy O. Herrmann und Wolfram Haehnel: Über den Poly-vinylalkohol.

[Aus d. Laborat. d. Konsort. für elektrochem. Industrie, München.]

(Eingegangen am 16. Juni 1927.)

Der Vinylalkohol (Äthenol, Oxy-äthylen), eine desmotrope Form  $\text{CH}_2\text{:CH.OH}$  des Acetaldehyds,  $\text{CH}_3\text{.CHO}$ , ist in reinem Zustand unbekannt. Es ist angenommen worden<sup>1)</sup>, daß bei der Herstellung von Diäthyläther Vinylalkohol entstehen soll; doch ist diese Behauptung auch bestritten<sup>2)</sup>. Die Existenz des freien Vinylalkohols hat also gegenwärtig noch als hypothetisch zu gelten. Dagegen ist es uns gelungen, den Vinylalkohol in polymeren Formen aus den polymeren Estern des Vinylalkohols darzustellen<sup>3)</sup>. Die Veröffentlichung der wissenschaftlichen Ergebnisse unserer Anfang 1924 begonnenen Arbeiten sollte erst nach deren völligem Abschluß erfolgen. Infolge der von H. Staudinger<sup>4)</sup> veröffentlichten Notiz haben wir uns nach Vereinbarung mit Hrn. Prof. H. Staudinger zur nachstehenden Veröffentlichung entschlossen.

Wenn auch die polymeren Modifikationen des Vinylalkohols noch nicht restlos durchforscht sind bzw. beschrieben werden können, so zeigt schon das hier gebrachte Tatsachenmaterial den äußerst interessanten

<sup>5)</sup> Didier, Compt. rend. Acad. Sciences **102**, 824 [1886].

<sup>6)</sup> s. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. II, S. 341.

<sup>7)</sup> A. Colani, Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1075, 1907 [1913]; Hauser und Wirth, Ztschr. anorgan. Chem. **78**, 75 [1912].

<sup>1)</sup> Poleck, Thümmel, B. **22**, 2879 [1889].      <sup>2)</sup> Nef, A. **298**, 327.

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeld. C 35160 vom 19. Juli 1924; Canad. Pat. 265172, erteilt am 19. Oktober 1926.

<sup>4)</sup> B. **59**, 3069 [1926].