

Letzteren von seinem Isomeren lässt sich indessen so nicht erzielen; zur vollständigen Entfernung des Oxyazobenzols empfiehlt es sich nach Bamberger, das Gemisch in alkoholischer Lösung mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von essigsäurem Kupfer zu behandeln. Das Oxyazobenzol fällt in Gestalt seiner Kupferverbindung heraus, und das Filtrat enthält dann nur den anderen Körper. Um diesen zu erhalten, bringt man die mit Salzsäure versetzte Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand sodann mit Petroläther auf. Die gelbe, krystallinische Masse, die nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibt, lieferte uns, aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt, lange, gelbe, bei 35° schmelzende, rhombische Nadeln von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Azoxybenzols.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. C 72.73, H 5.05.
Gef. » 72.68, » 5.41.

Ausser diesen haben wir keine der anderen Oxyazoverbindungen auffinden können, die in geringer Menge Bamberger unter den Zersetzungsproducten des Nitrosobenzols erhalten hat.

Ueber das Verhalten anderer Aldehyde in Gegenwart von Nitrosobenzol sind noch einige Untersuchungen im Gange, über welche wir später berichten werden.

Zum Schluss wollen wir nicht unterlassen, Hrn. Dr. Egisto Pavirani, dessen Hülfe wir uns bei dem letzten Theil dieser Untersuchung zu erfreuen hatten, auch hier unseren besten Dank auszusprechen.

Bologna, Februar 1905.

206. S. Tanatar: Perzinnsäuren und Perstannate.

(Eingegangen am 3. März 1905.)

Im Jahre 1889 hat Spring¹⁾ eine Verbindung $H_2Sn_2O_7$ erhalten. Spring giebt nicht an, ob diese Verbindung die Eigenschaften anderer Uebersäuren hat. Er erwähnt nämlich nicht, dass diese Verbindung mit Chamäleon wie Hydroperoxyd reagirt. Die Methode von Spring ist sehr zeitraubend, da man zur Darstellung seiner Ueberzinnsäure 2–3 Monate braucht. Nach meinen Erfahrungen bekommt man dabei ein Hydrat der Ueberzinnsäure, $H_2Sn_2O_7$.

Viel leichter lassen sich diese und eine andere Ueberzinnsäure auf folgende Weise darstellen: Aus Zinnchloridlösung durch Soda gefällte,

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 1, 180.

gut gewaschene und stark abgepresste Zinnsäure reibe ich zusammen mit doppelt soviel 30-procentigem Hydroperoxyd, als theoretisch nöthig ist. Die Masse wird kleisterartig, halbdurchsichtig. Ich trockne die Masse auf dem auf 70° erwärmten Wasserbade so lange, bis die kleisterartige Masse Risse bekommt, und zuletzt im Exsiccator. In einigen Tagen hat man ein weisses, amorphes, trocknes Pulver. Es hat die Zusammensetzung $\text{HSnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Gef. activer O_2 : 10.89, 11.17, 10.95. Glühverlust: 29.79, 29.19, 29.90.

Ber. O_2 10.95, H_2O 31.50.

Die Säure verliert im Exsiccator langsam Wasser und Sauerstoff, sie löst sich nur spurenweise im Wasser. Wasser zersetzt sie theilweise in Hydroperoxyd und Zinnsäure, bis ein Gleichgewicht zwischen umkehrbaren Reactionen sich herstellt. Durch öfteres Waschen mit kaltem Wasser auf dem Filter kann man die Säure vollständig zersetzen, sodass das Filtrat nahezu ebensoviel Chamäleon entfärbt, als das genommene Gewicht der Ueberzinnsäure.

Trocknet man diese Säure bei 100°, so backt sie zusammen und hat dann die Zusammenetzung $\text{H}_2\text{Sn}_3\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Gef. activer O_2 : 7.79, 7.93. Glühverlust: 25.76, 24.90.

Ber. O_2 7.92, H_2O 25.74.

Kaliumperstannat, $\text{KSnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Zu einer 30-procentigen lauwarmen Lösung von Kaliumstannat setze ich vier Mal so viel 30-procentigen Hydroperoxyds zu als theoretisch nöthig ist, und stelle dann das Gefäss mit der Mischung in Eiswasser. Nach einigen Stunden setzt sich ein Theil des Perstannats ab. Noch mehr wird aber durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol gefällt. Nöthigenfalls werden beide Portionen in 10-procentigem Hydroperoxyd gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Dieses Salz stellt zuerst eine halbflüssige, amorphe Masse dar, verwandelt sich aber nach Waschen mit Alkohol, zuletzt mit Aether und Trocknen im Exsiccator in ein weisses, amorphes Pulver. Beim Glühen verliert es Sauerstoff und Wasser. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt alkalisch, nach Zusatz von Schwefelsäure entfärbt sie Chamäleon unter Sauerstoffentwicklung. Der Kaliumgehalt des Salzes lässt sich durch Titration genau bestimmen: die erst nach Zusatz der Hälfte der Säure erfolgende Abscheidung der Zinnsäure schadet nicht. Die wässrige Lösung des Salzes enthält freies, durch Aether ausziehbares Hydroperoxyd. Das Salz wird also ebenso hydrolysirt wie Natriumperborat, der Grad dieser Hydrolyse bleibt noch zu bestimmen.

Gef. activer O_2 : 9.19, 9.11. K: 15.55, 15.51. Glühverlust: 22.56, 22.76.

Ber. O_2 9.33, K 15.17, H_2O 23.34.

Durch längeres Trocknen verwandelt es sich in ein Salz, dessen Zusammensetzung der Formel $K_2Sn_2O_7 + 3H_2O$ annähernd entspricht.

Natriumperstannat, $NaSnO_4 + 2H_2O$. Es entsteht, ebenso wie das Kaliumsalz, mit dem Unterschiede, dass es im Wasser schwer löslich ist und fast vollständig ausfällt. Es ist ein weisses, amorphes Pulver. Man kann das Salz nicht mit Wasser waschen: es zersetzt sich unter Abspaltung von Hydroperoxyd. Das scharf absaugte und im Exsiccator getrocknete Salz wurde analysirt.

Gef. activer O_2 : 9.57, 9.49. Na: 9.84, 9.70. Glühverlust: 24.91, 25.12.

Ber. O_2 9.95, Na 9.54, H_2O 24.89.

Die Lösung des Kaliumperstannats giebt Niederschläge mit Ba-, Sr-, Mg-, Zn-, Ni-, Co-, Pt-Salzen. Diese Niederschläge sind Gemische der Hydroxyde dieser Metalle mit Perstannaten. Ausser dem Baryum- und Strontium-Perstannat zersetzen sie sich sehr bald schon unter Wasser unter lebhafter Sauerstoffentwicklung. Das bleihydroxydhaltige Bleisalz ist rein weiss; rasch abgesaugt, färbt es sich im Exsiccator bald gelb unter Verlust des grössten Theils seines activen Sauerstoffs und Bildung von PbO_2 . Die Existenz und das Verhalten des Bleisalzes veranlasst mich, die hier beschriebenen Verbindungen als Persäuren und Salze von Persäuren aufzufassen, sonst könnte man sie ebenso gut als Molekülverbindungen oder Hydrate betrachten, in denen Hydroperoxyd Wasser ersetzt.

Odessa, 14./27. Februar 1905.

Chemisches Laboratorium der Neuruss. Universität.

207. Otto Diels: Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. A. Hantzsch und Hugo Bauer: Ueber Cyanursäurederivate.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1905.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung der HHrn. Hantzsch und Bauer: »Ueber Cyanursäurederivate«¹⁾ findet sich folgender Passus: »Der Tricyantricarbonsäureester, $(CN)_3(CO_2C_2H_5)_3$, war anscheinend noch nicht bekannt; wenigstens bemühten sich O. Diels und M. Liebermann²⁾ ohne Erfolg um seine Gewinnung³⁾. Thatsächlich ist dieser Ester aber schon längst bekannt und nur noch

¹⁾ Diese Berichte 38, 1010 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 36, 3191 [1903].

³⁾ Diese Angabe ist nicht correct, da wir in unserer ganzen Arbeit den Ester, an dessen Darstellung uns nichts gelegen war, nicht erwähnen. Uns kam es ausschliesslich auf die freie Säure an.