

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.

nicht als Tricyantricarbonsäureester erkannt worden. Er ist identisch mit dem sogenannten Paracyankohlensäureester Weddige's . . .¹⁾).

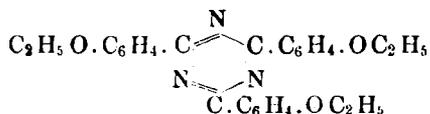
An diese Behauptung der Autoren möchte ich einige Bemerkungen anknüpfen: Die HH. Hantzsch und Bauer haben durch Molekulargewichtsbestimmungen die Molekulargrösse des Paracyankohlensäureesters als die Dreifache erkannt und halten hiernach das Vorliegen einer Cyanurverbindung für erwiesen.

So wahrscheinlich dieser Schluss ist, so kann ich ihm eine völlige Beweiskraft nicht zuerkennen.

Es giebt in der chemischen Literatur eine Reihe von polymeren Cyanverbindungen, deren Zugehörigkeit zur Cyanurgruppe zwar möglich, aber keineswegs bewiesen ist.

Dass der von Weddige entdeckte Paracyankohlensäureester in den systematischen Lehrbüchern nicht unter die Cyanurverbindungen eingereiht worden ist, liegt zweifellos in erster Linie daran, dass die Molekulargrösse dieser Verbindung unbekannt war, ausserdem aber dürfte auch das Fehlen jedes Zusammenhanges mit den typischen Cyanurverbindungen dafür verantwortlich gemacht werden.

Aus diesem Grunde war ich in der oben erwähnten, gemeinschaftlich mit M. Liebermann²⁾ ausgeführten Arbeit vom Cyanurchlorid — einem unzweifelhaft symmetrisch gebauten³⁾ Tricyankörper — ausgegangen, hatte diese Verbindung in das Triäthoxykyaphenin,



übergeführt und hoffte, nach der Verseifung dieses Aethers und darauf folgende Oxydation zur Cyanurtricarbonsäure zu gelangen. Die Letztere sollte in erster Linie zur Darstellung des Cyanurwasserstoffes dienen, ausserdem aber mit der von Weddige beschriebenen Paracyankohlensäure verglichen werden. Erst der völlige Identitätsbeweis der beiden Verbindungen würde meiner Meinung nach die nöthige Grundlage für die Auffassung der Letzteren als Cyanurderivat geschaffen haben. Leider mussten wir damals von der beabsichtigten Identificirung der Verbindungen Abstand nehmen, da die Verseifung des eben erwähnten Kyapheninderivates mit allzu grossen Verlusten verknüpft war und wir in Folge dessen die eigentlichen Oxydationsversuche überhaupt nicht in Angriff nehmen konnten.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass die Verseifung des Paracyankohlensäureesters zur entsprechenden Säure, entgegen den

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 10, 193 [1874].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Vergl. diese Berichte 32, 692 [1899].

Behauptungen der HHrn. Hantzsch und Bauer, in normaler Weise leicht gelingt. Schon Weddige hat das Silbersalz, sowie das schön krystallisirte Kaliumsalz, $(\text{CN})\cdot\text{COOK}^1$), dargestellt und analysirt. Auch die freie Säure, welche in der Kälte beständig ist, hat derselbe Autor ausführlich beschrieben. Er hat sie aus dem Kaliumsalz durch verdünnte Salzsäure abgeschieden. Sie enthält dann noch einige Procente Chlorkalium, doch zweifle ich nicht daran, dass ihre völlige Reindarstellung keine besonderen Schwierigkeiten bieten wird. Ob aber diese Verbindungen wirklich Cyanurkörper sind, dürfte erst eine genaue Untersuchung lehren.

208. Erich Müller und Fritz Spitzer:
Zur Kenntniss der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks.

(Eingegangen am 10. März 1905.)

Auf unsere, die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit betreffende Mittheilung²⁾, lässt Hr. Traube eine Bemerkung³⁾ folgen, an deren Schlusse sich folgende Sätze finden:

1. »Diese (unsere) Mittheilung bringt im wesentlichen eine Wiederholung unserer nunmehr seit Monaten bekannten Versuche, wobei gegenüber letzteren lediglich die Concentrationsverhältnisse der zu elektrolysirenden Lösungen verändert wurden.«

2. »Als neu und ungewöhnlich muss ich es jedenfalls bezeichnen, dass die HHrn. Müller und Spitzer uns mit der Veröffentlichung von Versuchen zuvorzukommen suchen; sie haben sich damit über alle in der chemischen Publicistik üblichen Gebräuche hinweggesetzt.«

Der erste Satz enthält eine falsche Wiedergabe des Inhaltes unserer Arbeit, womit auch der im zweiten ausgesprochene Vorwurf seine Berechtigung verliert.

Wir haben die von Traube und Biltz gefundene Reaction $\text{NH}_3-\text{NO}'_2$ überhaupt nicht zu unserem speciellen Studium gemacht, sondern vielmehr die Reaction $\text{NO}'_2-\text{NO}'_3$, die nicht Hr. Traube gefunden hat⁴⁾. Wir stellten fest, dass letztgenannter Vorgang an Eisenanoden in stärker alkalischen Lösungen nahezu ausbleibt, dagegen um so mehr an Umfang zunimmt, je weniger alkalisch die Lösung ist, ganz gleichgültig, ob das complexe Kupferammoniakion zugegen

¹⁾ Nach der Formulirung von Weddige.

²⁾ Diese Berichte 38, 778 [1905].

³⁾ ebenda S. 828.

⁴⁾ s. u. a. E. Müller, Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 38 [1901].