

562. Louis Julius Eisenberg: Einwirkung von Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. November.)

Nachdem C. Wurster und L. Roser gezeigt haben¹⁾, dass durch die Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf tertiäre Basen wohl krystallisirte Verbindungen entstehen, habe ich versucht, sowohl die Ferrocyan- als auch die Ferricyanwasserstoffsäure auf Amine überhaupt einwirken zu lassen.

So erhielt ich das ferrocyanwasserstoffsäure Anilin²⁾ als ein schön weiss krystallisirtes Salz, feine Blättchen darstellend, von der Formel

$$\text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_4$$

	Berechnet	Gefunden
Fe	9.40	9.47 9.52.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Einwirkung dieser Säuren auch bei Ortho- und Metatoluidin, bei Acetamid, gebromtem Anilin, Naphtylamin u. s. w. gleich glatt verläuft.

Die Darstellung und Untersuchung dieser und anderer ähnlicher Verbindungen möchte ich mir vorbehalten.

Wien, Chem. Laboratorium von Professor E. Lippmann.

563. Jul. Philipp u. P. Schwebel: Zur Kenntniss der Wolframbronce.

(Eingegangen am 26. November.)

Die von Woehler zuerst durch Reduction von schmelzendem sauren Natriumwolframate im Wasserstoffstrom dargestellte, schöne, goldgelbe Verbindung, welcher man nach dem Vorgange von Malaguti³⁾ allgemein die Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{WO}_3 \cdot \text{WO}_2$ beizulegen pflegt, ist durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien auf nassem Wege ausgezeichnet; weder Säuren (Flusssäure ausgenommen) noch Alkalien greifen die „Wolframbronce“ in irgendwie bemerkbarer Weise an. Dieser Umstand erschwerte bisher die Analyse des interessanten Körpers ungemein; insbesondere fehlte jeder sichere analytische Anhalt dafür, welche Oxydationsstufe des Wolframs in der Wolframbronce anzunehmen sei.

Es giebt jedoch einige Reagentien, denen die Wolframbronce auch auf nassem Wege nicht Widerstand zu leisten vermag; die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher in einzelnen Fällen die hierbei stattfindende Zersetzung auftritt, ist bemerkenswerth der geringen Reac-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1822.

²⁾ Kiemeyer, Dingl. Pol. Journ. 214, 327.

³⁾ Ann. chim. phys. 60, 284.

tionsfähigkeit gegenüber, welche man dem Körper bisher zuzuschreiben gewohnt ist.

Erhitzt man die feingepulverte Wolframbronze mit einer Lösung von Silberacetat zum Sieden oder im zugeschmolzenen Rohr mit einer Lösung von Silbersulfat auf 150° , so tritt eine anscheinend ziemlich complicirte Zersetzung ein; es resultirt ein schwärzlich graues Pulver, welches aus einem Gemenge von Silberwolframat, Wolframsäure und metallischem Silber zu bestehen scheint und von Ammoniak unter Zurücklassung von metallischem Silber zersetzt wird. Behandelt man jedoch das feine Pulver der Wolframbronze von vornherein mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, so findet schon in der Kälte, besonders schnell aber beim Erwärmen, eine vollständig glatte Umsetzung statt; es scheidet sich metallisches Silber aus, während Natriumwolframat in Lösung geht.

Dieses Verhalten der Wolframbronze gegen ammoniakalische Silberlösung eignet sich nun, zumal da die Menge des ausgeschiedenen Silbers unstreitig äquivalent ist derjenigen Menge Sauerstoff, welche zur vollständigen Oxydation erforderlich ist, vortrefflich zur Analyse der Verbindung, insbesondere auch zur Feststellung der Oxydationsstufe des Wolframs.

Eine käuflich bezogene, durch Schlämmen wie auch durch Behandlung mit Säuren und Alkalien aufs Sorgfältigste gereinigte, goldgelbe Wolframbronze ergab, mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt:

	I.	II.	Ber. für $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$
WO_3	90.86	90.91 pCt.	93.8 pCt.
Na_2O (als NaCl gewogen)	11.24	11.04 -	8.36 -
Ag	42.95	43.07 -	29.11 -

Beim Auflösen des ausgeschiedenen Silbers in verdünnter Salpetersäure blieb bei beiden Analysen eine kleine Menge (ca. 2 pCt.) eines weissen Rückstandes zurück, welcher Wolframsäure, Silber und etwas Natron enthielt und sich aus der Lösung während des Auswaschens des Silbers ausgeschieden zu haben scheint, möglicherweise aber auch durch irgend eine in der Wolframbronze noch trotz aller Vorsicht, welche auf die Reinigung verwandt wurde, enthaltene Beimengung (Natriumwolframat oder wolframsaures Wolframoxyd) veranlasst wurde. Die Menge desselben wurde selbstverständlich von der des Silbers in Abzug gebracht, ist aber sonst bei der Berechnung, da die aus den Resultaten zu ziehenden Schlussfolgerungen hierdurch garnicht beeinflusst werden, nicht in Betracht gezogen.

Die Zusammenstellung der Resultate der Analysen mit den aus der allgemein angenommenen Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{W}_2\text{O}_5$ berechneten Zahlen, vor allen Dingen die bedeutende Differenz in der Menge

des ausgeschiedenen Silbers zeigt, dass jene Formel völlig unhaltbar ist. Das Atom- resp. Molekülverhältniss von $\text{WO}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Ag}$ berechnet sich vielmehr annähernd wie 2 : 1 : 2; hieraus ergibt sich für die Wolframbronze die einfache Formel: Na WO_3 . Derselben entsprechen: $\text{WO}_3 = 90.98$ pCt.; $\text{Na}_2\text{O} = 12.16$ pCt. und $\text{Ag} = 42.35$ pCt.

Zur Bestätigung dieser Formel wurde noch eine andere, im hiesigen Laboratorium dargestellte Wolframbronze von ausserordentlicher Schönheit und augenscheinlicher Reinheit in derselben Weise untersucht. Die Resultate entsprachen vollständig der Erwartung:

WO_3	90.68 pCt.	—
Na_2O	11.64 -	12.37 pCt.
Ag	41.48 -	41.66 -

Auch hier hinterliess das Silber beim Auflösen in Salpetersäure einen geringen Rückstand, dessen Menge bei beiden Analysen jedoch nur 0.6 pCt. betrug.

In ähnlicher Weise, wie auf ammoniakalische Silberlösung, wirkt die feingepulverte Wolframbronze übrigens auch auf die alkalischen Lösungen anderer Verbindungen ein; so wird u. a. in der Siedehitze aus alkalischen Kupferlösungen Kupfer, aus alkalischen Quecksilberlösungen Quecksilber reducirt. In kochender alkalischer Lösung von Ferridcyankalium, auch in einer solchen von unterchlorigsaurem Natrium löst sich die Wolframbronze ohne Weiteres auf.

Berlin, anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

564. R. Nietzki: Zur Kenntniss der Toluyldiamine.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor einiger Zeit machte Ladenburg¹⁾ auf das charakteristische Verhalten aufmerksam, welches die Orthodiamine gegen Aldehyde zeigen und schlägt daraufhin eine Reaction zur Unterscheidung dieser Basen von den Diaminen der Para- und Metareihe vor.

Nach zahlreichen Belegversuchen, welche für die Zuverlässigkeit dieser Reaction sprechen, unterzieht Hr. Ladenburg das nach Beilstein und Kuhlberg aus Nitracetoorthotoluidin dargestellte Diamin einer Prüfung, und findet, dass sich dasselbe nicht wie ein Orthodiamin verhält.

Da die Ueberführbarkeit des angewandten Nitrotoluidins in Metatoluidin die Metastellung ausschliesst, so bleibt hier nur die Parastellung für die Amidgruppen, mithin die Constitution 1.2.5

¹⁾ Diese Berichte XI, 600, 1650.