

Alkali aus Hg_2OBr_2 wieder HgO abgeschieden ist, da sonst sehr viel von dem Quecksilbersalz in den Äther geht. Außer mit den beschriebenen Körpern habe ich noch mit den folgenden Rohversuche angestellt:

Anilin liefert mit unterbromiger Säurelösung unter ziemlich heftiger Reaktion Tribromanilin (Schmp. 119°), Phenol scheinbar Tribromphenol.

Bei gewissen Körpern finden Nebenreaktionen statt, so z. B. bei Amylalkohol, Pyridin und Essigäther. Völlig versagt hat die Methode bis jetzt bei Phthalsäure und Nitro-benzol.

Ich behalte mir die genauere, quantitative Ausarbeitung der Methode mit Lösungen von sicher bestimmtem Unterbromigsäure-Gehalt vor.

105. H. Grossmann und B. Schück: Zur Kenntnis der Dicyandiamidin-Verbindungen.

[Zugleich als Antwort auf die Bemerkungen von J. Söll und A. Stutzer¹⁾ über die Reinheit des als Nickelreagens verwandten Dicyandiamidinsulfats.]

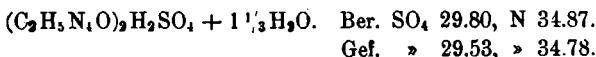
(Eingegangen am 23. Februar 1910.)

In ihrer interessanten Arbeit über Verbindungen aus Guanylharnstoff und aus Biguanid haben die Hrn. J. Söll und A. Stutzer angegeben, daß sie das als Reagens auf »Nickel« im Handel vorkommende Dicyandiamidinsulfat zur Darstellung anderer Verbindungen nicht als Ausgangsmaterial benutzen konnten, da dieses Salz eine große Menge anderer Stickstoffverbindungen enthalten habe.

Da bisher nicht bekannt war, welchen Einfluß etwaige organische Stickstoffverbindungen als Verunreinigungen des Nickelreagens auf die Exaktheit unserer Methode der Nickelbestimmung haben konnten, so untersuchten wir nochmals eingehend das im Handel vorkommende Dicyandiamidinsulfat der Stickstoffwerke in Spandau auf seine Reinheit und kamen zu dem Ergebnis, daß das aus wässriger Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser erhältliche Sulfat im vorliegenden Falle wohl etwas verwittert war, jedoch keine Verunreinigungen anderer organischer Stickstoffverbindungen enthielt. Es ergaben nämlich:

0.5277 g Sbst.: 0.3787 g $BaSO_4$ = 29.52% SO_4 . — 0.6772 g Sbst.: 0.4865 g $BaSO_4$ = 29.55% SO_4 . — 0.5278 g Sbst. nach Kjeldahl: 13.04 ccm $n/1$ - H_2SO_4 = 34.69% N. — 0.5530 g Sbst. nach Kjeldahl: 13.74 ccm $n/1$ - H_2SO_4 = 34.88 N.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4587 [1909].



Hieraus folgt, daß das Nickelreagens der Stickstoffwerke Spandau jedenfalls genügend rein ist, um zur quantitativen Nickelbestimmung und zugleich auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Dicyandiamidin-Verbindungen zu dienen. Wir haben das Sulfat z. B. mit Erfolg zur Darstellung der beiden, im Folgenden kurz beschriebenen Verbindungen benutzt, welche die amphotere Natur des Dicyandiamidins illustrieren.

Dicyandiamidinium-chloroplatinat, $(C_2H_6N_4O)_2PtCl_6$.

Analog den Kalium- und Ammoniumsalzen geben die Salze des Dicyandiamidins mit Platinchlorwasserstoffsäure eine gelbe krystallinische Fällung. Die Verbindung wird in wasserfreiem Zustande erhalten.

0.2468 g Sbst.: 0.0771 g Pt = 31.24% Pt. — 0.1653 g Sbst.: 0.0521 g Pt = 31.52% Pt. — 0.3717 g Sbst.: 58.0 ccm N (20°, 768 mm) = 18.07% N.

$(C_2H_6N_4O)_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.82, N 18.34.
Gef. \rightarrow 31.24, 31.52, \rightarrow 18.07.

Palladium-dicyandiamidin, $Pd(C_2H_5N_4O)_2 + 2aq.$

Wie andere Imidoverbindungen liefert auch Dicyandiamidin innere komplexe Metallsalze, von denen das rote Kupfer- und das gelbe Nickelsalz bisher bekannt sind¹⁾. Diese Verbindungen enthalten lufttrocken 2 Mol. Wasser, die wahrscheinlich komplex gebunden sind.

In seinem chemischen Charakter und in seiner Zusammensetzung schließt sich dieses Salzen das neu dargestellte Palladiumdicyandiamidin an. Man erhält es durch Zusatz von Dicyandiamidinsulfat-Lösung und Kalilauge zu einer Palladiumchlorürlösung, aus der es als gelber, krystallinischer, in Wasser praktisch unlöslicher Niederschlag ausfällt. Im Gegensatz zu dem Nickel-dicyandiamidin ist es in Ammoniak leicht löslich.

0. 1417 g Sbst.: 0.0433 g Pd = 30.56% Pd. — 0.1907 g Sbst.: 0.0584 g Pd = 30.62% Pd. — 0.1848 g Sbst.: 0.0142 g H₂O (bei 110°) = 9.46% H₂O.
 $Pd(C_2H_5N_4O)_2 + 2aq.$ Ber. Pd 30.87, H₂O 10.43.
Gef. \rightarrow 30.56, 30.62, \rightarrow 9.46.

Wir behalten uns vor, die Dicyandiamidin-Verbindungen der andern Platinmetalle später eingehend zu untersuchen.

Was die quantitative Bestimmung des Dicyandiamidins anbetrifft, so haben N. Caro und H. Grossmann²⁾ bereits auf die Schwerlöslichkeit des Pikrats hingewiesen, das die HHrn. J. Söll und A. Stutzer³⁾ bei der Analyse des Dicyandiamidin-oxalats benutzt

¹⁾ Über die inneren Metallkomplexsalze vergl. besonders A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie [1909], S. 239 ff.

²⁾ Chem.-Ztg. 33, 734 [1909]. ³⁾ l. c. 4536.

haben. Sie brachten dabei eine Korrektur von 0.02 g pro 100 ccm Waschwasser an und erhielten so ziemlich befriedigende Resultate. Unsere Versuche über die Schwerlöslichkeit des Pikrats bestätigen im ganzen ihre Ergebnisse. Man wendet bei der Fällung am besten eine alkoholische Pikrinsäurelösung an und erhält dann durchschnittlich 95.6 % des angewandten Dicyandiamidins in Form des wasserfreien Pikrats, das auf einem Gooch-Tiegel abgesaugt und bei 100° zur Wägung gebracht werden kann.

106. H. Großmann und F. Rothgießer: Über die Multi-rotation des Rohrzuckers bei Gegenwart alkalischer Uranyl-salzlösungen.

(Eingegangen am 1. März 1910.)

In einer Arbeit über die Einwirkung alkalischer Uranyl-salzlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker hat der eine von uns früher gezeigt¹⁾), daß der Rohrzucker gegenüber den Hexosen eine Ausnahmestellung einnimmt. Die Einwirkung der alkalischen Uranyl-salzlösung geht nämlich hier sehr langsam vor sich, und die Reaktion, welche wahrscheinlich auf einer hydrolytischen Zersetzung eines oder mehrerer, primär gebildeten Komplexsalze beruht, läßt sich bequem an der allmäßlichen Drehungsänderung verfolgen, die in diesem Falle mit einer Drehungsumkehrung verknüpft ist.

Es handelt sich bei der erwähnten Reaktion nicht um einen Vorgang, welcher der Inversion des Rohrzuckers analog ist, denn die hier vor sich gehende Spaltung des Rohrzuckermoleküls in Glucose und Fructose läßt sich nicht wieder rückgängig machen, während in dem oben erwähnten Falle es sich um keine Veränderung des Rohrzuckermoleküls als solches handeln kann, da, wie schon früher gezeigt worden ist, man bei vorsichtigem Ansäuern der alkalischen Uranyl-zuckerlösung wieder die Anfangsdrehung des Rohrzuckers erhalten kann.

Um diese damals nur wenig untersuchte interessante Reaktion genauer zu studieren, haben wir eine große Zahl von Versuchen ange stellt, deren ausführliche Veröffentlichung an anderer Stelle erfolgen soll.

Zuerst wurde bei konstantem Verhältnis der Mengen von Rohrzucker und Uranyl-salz, die Menge der Natronlauge variiert, dann wurde auch die Menge des Uranyl-salzes vergrößert und zwar bis 2

¹⁾ Ztschr. d. Vereins f. Zuckerindustrie 55, 1058 [1905].