

477. R. F. Weinland und Hugo Kühl: Ueber Verbindungen von Stannisulfat mit Erdalkalisulfaten und Bleisulfat.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 6. August 1906).

Fügt man zu einer Lösung von Orthozinnsäure in concentrirter Schwefelsäure eine solche von Calciumsulfat in derselben Säure und concentrirt durch langsames Abrauchen in einer Porcellanschale, so scheiden sich noch in der Hitze kleine, reguläre, farblose Würfel aus, deren Analyse die Zusammensetzung



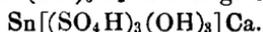
ergab.

Die Orthozinnsäure muss frisch dargestellt sein; wir fällten sie aus Natriumstannat mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, wuschen sie mit kaltem Wasser aus und verwendeten sie in breiförmigem Zustand. Das Calciumsulfat wurde aus siedend heisser Chlorcalciumlösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, ausgewaschen und noch feucht zur Darstellung des Salzes benutzt. Wir fanden, dass das käufliche Calciumsulfat sich sehr schwer in concentrirter Schwefelsäure löste, während das obige sich in etwa 7 Theilen davon löst. Man erhält das Stannicalciumsulfat aus Lösungen, welche Zinnsäure und Calciumsulfat in äquimolekularer Menge enthalten oder Zinnsäure und Calciumsulfat im molekularen Verhältniss 1:0.5 bezw. 1:2. Wir lösten z. B. einerseits 5.1 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in etwa 100 ccm concentrirter Schwefelsäure in der Hitze, andererseits 22.5 g wasserhaltiger Zinnsäure mit 20 pCt. SnO_2 in etwa 150 ccm Schwefelsäure in der Kälte, vermischten die Lösungen und concentrirten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind fast stets mit etwas gallertartiger Substanz (vielleicht schwefelsaurer Zinnsäure) vermischt. Diese wird zum Theil beim Aufstreichen auf Thon von diesem eingesaugt; der Rest muss durch Abschlämmen mit Aceton beseitigt werden. Hierbei wird ausserdem die den Krystallen stets anhaftende Schwefelsäure entfernt. Wasser kann hierzu nicht verwendet werden, da es die Krystalle oberflächlich zersetzt. Unterlässt man das Waschen mit Aceton, so findet man zuviel Schwefelsäure, da diese durch den Thon nicht völlig von den Krystallen abgesaugt wird.

Mit Strontium-, Baryum- und Blei-Sulfat bildet das Stannisulfat dem Calciumstannisulfat in Form und Zusammensetzung entsprechende Verbindungen. Die Alkalisulfatsalze sind schwieriger zu erhalten, wir sind mit ihrer Darstellung noch beschäftigt.

Bemerkenswerth an den Erdalkalistannisulfaten ist ihre einfache Zusammensetzung — sie erscheinen als Stannate, deren Sauerstoff

durch SO_4 ersetzt ist, SnO_3Ca , $\text{Sn}(\text{SO}_4)_3\text{Ca}$ —, ihre reguläre Krystallform¹⁾ und ihr Wassergehalt. Das Wasser ist in den Salzen sehr fest gebunden, z. B. verliert das Strontiumsalz bei 175° von den vorhandenen 9.9 pCt. Wasser nur etwa 1 pCt., bei 210° nur 3.9 pCt. Wie wir ferner constatirten, verflüchtigt sich der Rest des Wassers erst bei Temperaturen, bei denen schon Schwefelsäuredämpfe auftreten. Die Stannierdalkalisulfate enthalten wie das Kalium- und Natrium-Stannat 3 Mol. Wasser. Bei diesen Salzen haben Bellucci und Parravano²⁾ nachgewiesen, dass das Wasser zur Constitution gehört, es entweicht erst bei starkem Erhitzen und unter Zerfall der Salze. Es ist möglich, dass auch das Wasser der Stannisulfat-Erdalkalisulfate an der Constitution der Salze theilhaftig ist, da es erst bei höherer Temperatur entweicht, wobei sich die Salze unter Entweichen von Schwefelsäure zersetzen. In diesem Falle müsste man sie, entsprechend der Formulirung der Alkalistannate nach Bellucci und Parravano, als $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{K}_3$ wie folgt schreiben:



Da die Salze in Wasser nicht löslich sind, lassen sie sich leider nicht weiter untersuchen. Kocht man sie mit Wasser, so zerfallen sie theilweise unter Abscheidung von Zinnsäure und Erdalkalisulfat. Das Calcium- und Strontium-Salz lösen sich in viel heisser, concentrirter Salzsäure; beim Kochen des Baryumsalzes mit Salzsäure scheidet sich das gesammte Baryum als Sulfat ab, während die Zinnsäure in Lösung geht. Fügt man zur salzsauren Lösung des Calciumsalzes Ammoniak, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der ausgewaschen sich in verdünnten Mineralsäuren vollkommen löst; hieraus geht hervor, dass den Salzen Orthozinnsäure zu Grunde liegt.

Calciumsalz.

I. 0.4265 g Sbst.: 0.1255 g SnO_2 , 0.0469 g CaO . — 0.3675 g Sbst.: 0.5168 g BaSO_4 . — 1.052 g Sbst. (mit Bleioxyd erhitzt): 0.1241 g H_2O .

II. 0.375 g Sbst.: 0.112 g SnO_2 , 0.0436 g CaO . — 0.2879 g Sbst.: 0.404 g BaSO_4 .



Ber. Sn	23.7,	Ca	8.0,	SO_4	57.5,	H_2O	10.8.
» »	23.2, 23.5,	»	7.9, 8.1,	•	57.8, 57.8,	»	11.8.

Strontiumsalz.

I. 0.147 g Sbst.: 0.0504 g SrSO_4 , 0.0409 g SnO_2 . — 0.6055 g Sbst.: 0.7797 g BaSO_4 .

II. 0.4275 g Sbst.: 0.144 g SrSO_4 , 0.1158 g SnO_2 . — 0.3005 g Sbst.: 0.3828 g BaSO_4 .

¹⁾ Nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Privatdocent Dr. Plieninger.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 45, 142 [1905].

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Sr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sn 21.7, Sr 16.0, SO_4 52.5.

Gef. » 22.2, 21.3, » 16.4, 16.1, » 53.0, 52.4.

1.184 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 175° 0.0115 g H_2O und sodann bei 210° noch 0.0350 g H_2O = 3.9 pCt.; berechnet sind 9.85 pCt. H_2O .

Baryumsalz.

0.463 g Sbst.: 0.177 g BaSO_4 (Baryumbestimmung). — 0.4331 g Sbst.: 0.1077 g SnO_2 . — 0.546 g Sbst.: 0.6415 g BaSO_4 (Schwefelsäurebestimmung).

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sn 19.9, Ba 23.0, SO_4 48.1.

Gef. » 19.6, » 22.5, » 48.3.

Bleisalz.

0.4315 g Sbst.: 0.099 g SnO_2 , 0.1954 g PbSO_4 , 0.456 g BaSO_4 .

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Sn 17.8, Pb 31.0, SO_4 43.1.

Gef. » 18.1, » 30.9, » 43.5.

478. Fritz Lippich: Ueber Isobutyl-hydantoïnsäure und über eine Reaction zum Nachweis kleiner Mengen von Leucin.

[Aus dem medicinisch-chemischen Institute der Prager deutschen Universität.]

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Im Jahre 1874 haben Baumann und Hoppe-Seyler¹⁾ gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Bildungsweise des Harnstoffss im Thierkörper folgende Reaction angegeben:

Kocht man eine Lösung von Glykocoll und Harnstoff mit überschüssigem Barytwasser, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrgenommen wird, so erhält man Hydantoïnsäure. Dieselbe Säure kann man auch durch Kochen des entsprechenden Hydantoïns mit Barytwasser erhalten²⁾. Diesen Weg schlugen Pinner und Spilker³⁾ ein, um zu einer dem Leucin entsprechenden Isobutylhydantoïnsäure zu gelangen. Aus Isovaleraldehydhydrocyanid und Harnstoff wurde das Isobutylhydantoïn⁴⁾ dargestellt und über dieses durch Kochen mit Barytwasser die oben genannte Säure erhalten.

Es dürfte wohl keinem Anstande unterliegen, diese letzte Reaction zu einer allgemeinen Bildungsweise der homologen Hydantoïnsäuren vom Typus der Ureïnäthansäure auszubilden; doch würde dieser Versuch kaum ein erhöhtes Interesse beanspruchen können.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1874 [1901].

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 130, 160.

³⁾ Pinner und Spilker, diese Berichte 22, 696 [1889].

⁴⁾ Pinner und Lifschütz, diese Berichte 20, 2356 [1887].