

Das getrocknete Präparat schmilzt bei 162° unt. Zers. und zeigt in wäßriger Lösung die Enddrehung von:

$$[\alpha]_D^{19} = -1.82^\circ \times 15.4896 / 0.4860 \times 1.017 = -57^\circ.$$

Diese Zahlen weichen von den für den reinen Zucker ermittelten Werten etwas ab, doch ist zu berücksichtigen, daß die Reinigung von rund 1.5 g eines Zuckers ziemlich schwer auszuführen ist. Aus den Versuchen zeigt sich unverkennbar, daß beide Methoden zu derselben *d*-Galakto-*d*-arabinose führen.

Für seine Hilfe bei der Ausführung obiger Versuche spreche ich Hrn. Ing.-Chem. Dionys Kiss meinen besten Dank aus.

Die Untersuchung wurde mit materieller Unterstützung der „Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung“ ausgeführt.

233. G. I. Costeanu:

Beiträge zum Studium der Alkali- und Erdalkali-hexabromostannate (Rb_2SnBr_6 , Cs_2SnBr_6 und $\text{BeSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Cernăuți (Rumänien).]

(Eingegangen am 25. April 1927.)

Das Zinntetrabromid gibt bekanntlich mit Metallbromiden Doppelverbindungen — die Hexabromostannate. Obwohl zahlreiche dieser Verbindungen schon bekannt sind¹⁾, wurden die der Alkali- und Erdalkalimetalle, und zwar des Rubidiums, Caesiums und Berylliums, bisher noch nicht dargestellt. Die Hexabromostannate des Rubidiums und Caesiums zeichnen sich vor den anderen Alkalihexabromaten durch besondere Beständigkeit und Schwerlöslichkeit aus. Ihre Krystalle gehören dem regulären System an, gleich den entsprechenden Kalium- und Ammoniumverbindungen, und sind krystallwasser-frei. Über 150° erhitzt, verlieren sie das Brom fast vollständig, wobei ihre Farbe über braunschwarz und rotviolett in ein glasiges Weiß übergeht. Trotz dieser Erscheinungen behalten sie ihre Krystallform weiter bei, die Konturen der Krystalle erscheinen aber nicht mehr so scharf. Das Beryllium-hexabromostannat ist dem des Magnesiums ziemlich ähnlich und krystallisiert wie dieses mit 10 H₂O.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Versuchen notwendige Zinntetrabromid wurde von mir nach den Angaben von P. Lorenz²⁾ wie folgt dargestellt: In einen Fraktionierkolben von 500 ccm wird granuliertes oder in sehr kleine Stücke zerschnittenes Zinn gebracht. Der Kolben ist mit einem Stopfen versehen, der einen Scheidetrichter trägt. Das Ende des Trichters ist capillar und soll nur wenig in den Hals des Kolbens hineinreichen. Das Ansatzrohr des Kolbens ist mit einem Chlorcalcium-Turm verbunden. Aus dem Trichter läßt man das Brom tropfenweise auf das Zinn fließen. Die Vereinigung erfolgt unter Feuer-Erscheinung und Entwicklung von viel Wärme. Während dieser Zeit soll die Temperatur 59° — den Siedepunkt des Broms — nicht übersteigen. Am Boden des Kolbens sammelt sich im Laufe der Reaktion eine rotbraune Flüssigkeit an, deren Farbe vom Brom-Gehalt herrührt. Nachdem alles Zinn aufgebraucht ist, wird der Scheidetrichter durch ein Thermometer ersetzt und nun so lange erhitzt, bis alles Brom verflüchtigt ist.

¹⁾ A. 223, 323; Compt. rend. Acad. Sciences 113, 540.

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 9, 365.

Hierauf wird bei stark geneigtem Kolben über möglichst großer Flamme erhitzt. Bei 201° geht das Zinnbromid über und wird in einem Kölbchen aufgefangen, in welchem es bei 30° zu einer krystallinischen, stark glänzenden Masse von schneeweißer Farbe erstarrt. Mehrere Analysen bestätigten die Reinheit des erhaltenen Produktes.

Beim Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Körpers konnte ich das Phänomen der Überkaltung beobachten. Das geschmolzene Tetrabromid blieb nämlich in diesem Zustande bis bei 15°, vorausgesetzt, daß das Kölbchen gut verschlossen war. Beim Hinzufügen eines noch so kleinen Krystalles trat aber augenblickliches Erstarren der geschmolzenen Masse ein. Ferner konnte ich auch reduzierende Eigenschaften feststellen³⁾.

Analyse der Hexabromostannate.

Zur Analyse der Hexabromostannate des Rubidiums und Caesiums habe ich die folgenden beiden Verfahren angewendet:

1. Das erste besteht im Reduzieren der Verbindung im H_2 -Strom. Die trockne und fein pulverisierte Substanz wird in einem Filtrierröhrchen nach Fresenius von bekanntem Gewicht abgewogen und hierauf in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas durch Erhitzen im H_2 -Strom reduziert. Die hierbei frei werdende Bromwasserstoffsäure wird in zwei mit Wasser gefüllten Waschflaschen aufgefangen. Nach Beendigung der Reduktion wird im sauerstoff-freien Kohlensäure-Strom erkalten gelassen. Hiernach werden das Filtrierröhrchen und das Erhitzungsrohr mehrmals mit warmem Wasser ausgespült, um das durch die Reduktion des Hexabromostannates gebildete Alkalibromid in Lösung zu bringen. Die vereinigten Waschflüssigkeiten dienen zur Bestimmung des Halogens und des Alkalimetalles. Das im Filtrierröhrchen zurückgebliebene metallische Zinn wird gewogen und als solches in Rechnung gestellt. Das Waschen des Zinns wird auf die geschilderte Weise bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, wobei immer im sauerstoff-freien Kohlensäure-Strom getrocknet wird.

2. Das zweite Verfahren stützt sich auf die Eigenschaft des Rubidium- und Caesium-hexabromostannates, durch konz. Salpetersäure schon in der Kälte vollständig zersetzt zu werden. Das Zinn und das Alkalimetall lösen sich hierbei in der Säure und werden nach den bekannten Methoden bestimmt.

Da das Beryllium-hexabromostannat hygroskopisch ist, wurde es unter Luft-Abschluß gewogen und hierauf in Wasser gelöst. Das Zinn wurde als Zinndioxyd aus dem Sulfid bestimmt. Im Filtrat vom Zinnsulfid wurde das Beryllium durch Ammoniak als Hydrat gefällt und durch Erhitzen in das Oxyd übergeführt. In einer zweiten Probe wurde das Brom auf maß-analytischem Wege bestimmt. Der Krystallwasser-Gehalt wurde nur errechnet, da die Verbindung sich bereits unter 100° zersetzt.

Rubidium-hexabromostannat, Rb_2SnBr_6 .

Wird erhalten, indem man zwei Äquivalente Rubidiumbromid mit einem Äquivalent Zinnbromid, beide in wäßriger Lösung, miteinander vermischt und diese Lösung im Vakuum über Chlorcalcium zum Krystallisieren bringt. Die anfangs farblose Flüssigkeit wird später infolge der Konzentration etwas gelblich.

³⁾ G. I. Costeanu, Bull. Fac. Stiinte din Cernăuți I.

Nach einigen Tagen krystallisiert das Rubidium-hexabromostannat in Oktaedern von schwarzbrauner Farbe aus. Die Krystalle werden von der Mutterlauge befreit, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte ich, ebenfalls im Vakuum über Chlorcalcium, noch größere und schönere Krystalle erhalten.

Das Rubidium-hexabromostannat ist ein beständiger Körper. Über 150° erhitzt, entweicht das Brom fast vollständig; es bleibt eine weiße, glasige Masse zurück, welche in der freien Flamme schmilzt und hierbei das restliche Brom verliert. Ich habe versucht, den Brom-Verlust quantitativ festzustellen, indem ich die Substanz in einem Luftbade bis knapp unterhalb des Schmelzpunktes erhitzte. Der Verlust betrug 53% Brom; da der Brom-Gehalt der Substanz 62.43% beträgt, entweicht somit beim Erhitzen alles Brom bis auf 9%.

Das Rubidium-hexabromostannat ist in konz. Bromwasserstoffsäure selbst in der Wärme fast unlöslich. Wasser und Äthylalkohol zersetzen es langsam unter Hydrolyse. Konz. Salzsäure bildet das im Überschuß lösliche Chlorostannat. Konz. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken schon in der Kälte vollkommen zersetzend, wobei das Brom frei wird. Ist die Zersetzung mit konz. Schwefelsäure vorgenommen worden, so sammelt sich das Brom in Form eines Tropfens am Boden des Gefäßes an und muß durch Erhitzen auf ca. 60° entfernt werden. Bemerkenswert ist, daß sich ein Teil des Zinns in der Schwefelsäure kolloidal auflöst. Die angeführten Säuren zeitigen auch im verdünnten Zustande dieselben Erscheinungen; der Reaktionsverlauf ist aber kein vollständiger.

Rb₂SnBr₆. Ber. Sn 15.43, Br 62.34, Rb 22.23.
Gef. „ 15.50, 15.61, 15.53, „ 62.25, 62.27, 62.26, „ 22.31, 22.30, 22.35.

Caesium-hexabromostannat, Cs₂SnBr₆.

Wurde dargestellt: 1. durch Vermengen äquimolekularer Mengen von Caesium- und Zinnbromid in wäßriger Lösung und Krystallisierenlassen im Vakuum über Chlorcalcium; 2. aus Caesiumcarbonat und Hexabromozinnsäure.

Letztere Säure habe ich wie folgt dargestellt¹⁾: 100 Tle. geschmolzenes Zinnbromid werden mit 74.1 Tln. 50-proz. Bromwasserstoffsäure unter fortwährendem Durchmischen vermennt, wobei eine starke Wärme-Entwicklung eintritt. Wird die bernsteingelbe Masse dann abgekühlt, so beginnt die Säure, sich in Gestalt großer Krystallnadeln abzuschneiden. Die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigte Säure zeigt den Schmp. 47° , ist sehr hygroskopisch, raucht an der Luft, hat die Formel H₂SnBr₆ + 7 H₂O und ist in wäßriger Lösung sehr unbeständig, welcher Umstand die geringe Stabilität ihrer Salze erklärt.

Das zur Darstellung verwendete Zinnbromid wurde in geschmolzenem Zustande verwendet, weil sonst Hydrolyse desselben eintrat.

Die so erhaltene Säure ließ ich in äquimolekularer Menge auf Caesiumcarbonat einwirken; die erhaltene Lösung wurde nach Entfernen des Kohlendioxids der Krystallisation im Vakuum über Chlorcalcium überlassen.

Bei beiden Herstellungsarten tritt sofort eine Abscheidung von amorphem Caesium-hexabromostannat ein, falls die Lösungen ein wenig konzentriert

¹⁾ B. 20, 794 [1887].

sind; anderenfalls bilden sich erst nach 4–5 Tagen schön geformte Oktaeder von rotvioletter Farbe. Das Salz ist viel beständiger und in konz. Bromwasserstoffsäure schwerer löslich als das Rubidiumsals. Von Wasser wird es unter teilweiser Hydrolyse langsam zersetzt. 95-proz. Äthylalkohol bleibt sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ohne Einfluß. Konz. Salzsäure bildet das Chlorostannat, löslich im Überschuß. Konz. Salpetersäure wirkt schon in der Kälte vollständig zersetzend, während konz. Schwefelsäure in der Kälte langsam, in der Wärme aber rasch das Salz zerlegt. Es ist hitzebeständiger als das Rubidium-hexabromostannat, verliert aber gleich diesem fast alles Brom bei genügend gesteigerter Temperatur.

Cs_2SnBr_6 . Ber. Sn 13.74, Br 55.51, Cs 30.75.
Gef. „ 13.70, 13.73, 13.68, „ 55.40, 55.43, 55.39, „ 30.92, 30.95, 30.95.

Beryllium-hexabromostannat, $\text{BeSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Je 1 Mol. Berylliumbromid und Zinnbromid wurden in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung zusammengebracht. Aus dieser Lösung erhält man im Vakuum über Chlorcalcium nach einigen Tagen Würfel von gelber Farbe, welche nach Abscheidung der Mutterlauge und Abpressen zwischen Filtrierpapier nur kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet werden. Ein längeres Aufbewahren im Exsiccator ist nicht statthaft, da hierbei Krystallwasser-Verlust eintritt.

Das Beryllium-hexabromostannat ist ein an feuchter Luft zerfließender Körper, leicht löslich in Wasser, dem es eine saure Reaktion erteilt. Die wäßrige Lösung wird aber schon nach kurzer Zeit infolge eingetretener Hydrolyse trübe. Die Verbindung ist leicht löslich in 96-proz. Äthylalkohol und in verd. Säuren. Konz. Salpetersäure löst unter gleichzeitiger Zersetzung, wobei das Brom frei wird. Konz. Schwefelsäure wirkt unter heftigem Aufbrausen ein, die Verbindungs-Komponenten werden gelöst, das Brom setzt sich am Boden ab. In der Hitze tritt Zersetzung in Berylliumbromid, Wasser und Zinnbromid ein, welches sublimiert. Da diese Zersetzung schon unter 100° vor sich geht, konnte der Krystallwasser-Gehalt nur errechnet werden.

$\text{BeSnBr}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$.
Ber. Sn 15.07, Br 60.91, Be 1.14, H_2O 22.88.
Gef. „ 15.10, 15.14, 15.19, „ 60.87, 60.82, 60.85, „ 1.23, 1.27, 1.25, „ —, —, —.

Cernăuți, März 1927.