

resp. Thioharnstoffderivate alsdann in Körper mit basischen Eigenschaften übergehen, wie wir bereits bei den Halogenverbindungen des Allylharnstoffs, Sinapolins und Thiosinamins gesehen haben. Das Verhalten gegen Pikrinsäure kann daher auch bei dem Diallylthioharnstoff als ein Beweis angesehen werden, dass bei dem Halogenadditionsprodukten dieser Verbindung eine Ringschliessung eingetreten ist. Die Halogenverbindungen des Diallylthioharnstoffs geben nun in der That mit wässriger Pikrinsäure halogenhaltige Niederschläge, zeigten somit, dass auch bei der Bildung dieser Verbindungen eine Ringschliessung eingetreten sein muss. Ebenso wie die Thiosinaminhalogenadditionsprodukte verhalten sich die Diallylthioharnstoffhalogenverbindungen zu den sogenannten allgemeinen Alkaloidreagentien. Der Diallylthioharnstoff stellt sich somit in seinen Eigenschaften dem Sinapolin zur Seite, ähnlich wie dies bei dem Thiosinamin und dem Allylharnstoff der Fall ist.

Im Vergleich zum Thiosinamin zeigt der Diallylthioharnstoff ein abweichendes Verhalten gegen Cyan. Beim Behandeln einer alkoholischen oder wässrigen Lösung desselben mit Cyan habe ich nämlich den Diallylthioharnstoff unverändert zurückerhalten. Der Diallylthioharnstoff scheint also mit Cyan eine Verbindung nicht einzugehen. Dieses Verhalten würde daher von dem der symmetrisch disubstituierten Thioharnstoffe abweichen, welche nach Andreasch¹⁾ durch Cyan im Allgemeinen in disubstituierte Thioparabansäuren verwandelt werden.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

Ueber Antimonalkalimetallsulfate.

Von Dr. phil. August Gutmann.

(Eingegangen den 8. VII. 1898.)

Bekanntlich bildet bei der Mehrzahl der dreiwertigen Metalle das Sulfat Doppelsalze mit den Alkalimetallsulfaten. Es erschien nun auffallend, dass solche Doppelsalze vom Antimon bis jetzt nirgends beschrieben, bezw. beobachtet worden sind, und ich stellte daher die im Folgenden mitgetheilten Versuche an, welche, der Vermutung entsprechend, zeigten, dass das Antimon, wie die anderen dreiwertigen Metalle, zur Bildung des Sulfatdoppelsalzes der Formel $(\text{SO}_4)^3 \text{Me}^{\text{III}} \text{Me}^{\text{I}}$ befähigt ist.

¹⁾ Ber. 1898, Febr.-Heft S. 138.

1. Antimonkaliumsulfat, $(\text{SO}_4)_2\text{SbK}$.

Man löst Kaliumsulfat (etwa 10 g) in konz. Schwefelsäure (etwa 30 g) in der Hitze auf und fügt der kochend heissen Lösung soviel Antimontrioxyd hinzu, als davon aufgenommen wird (etwa 5 g). (Werden wesentlich andere Mengen angewendet, so erhält man ein teils durch Kaliumbisulfat, teils durch Antimonsulfat verunreinigtes Salz.) Bei langsamem Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in flimmernden Krystallblättchen aus, welche durch Aufstreichen auf erwärmte Thonplatten von der Mutterlauge befreit werden. Die ersten krystallisierenden Anteile sind ganz rein, die späteren (wenn die Thonplatte erkaltet) enthalten Kaliumbisulfat beigemengt.

Das Salz stellt in trockenem Zustande kleine, sechsseitige, perlmutterglänzende Blättchen vor. Es zersetzt sich mit Wasser langsam unter Abscheidung basischer Antimonsulfate.

Noch möchte ich bemerken, dass das Salz durch Auflösen von Antimonsulfat, $(\text{SO}_4)_2\text{Sb}^3$, in heiss gesättigter Kaliumsulfatlösung sich nicht darstellen lässt.

Analyse:

I. 0,7212 g Subst. lieferten 0,9580 g $\text{BaSO}_4 = 54,7\% \text{SO}_4$;			
0,8044 " " " 0,9936 " $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 34,9\% \text{Sb}$;			
die gleiche Subst. lieferte 0,198 " $\text{K}_2\text{SO}_4 = 11,0\% \text{K}$.			
II. 0,2314 g Subst. verbrauchten 13,2 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 34,2% Sb.			
Berechnet für		Gefunden:	
$(\text{SO}_4)_2\text{SbK}$:		I.	II.
SO_4	54,71	54,7	—
Sb	34,18	34,9	34,2
K	11,11	11,0	—
100,00		100,6	

2. Antimonnatriumsulfat, $(\text{SO}_4)_2\text{SbNa}$.

Man verfährt zur Darstellung des Natriumantimonsulfates wie beim Kaliumsalz unter Anwendung von etwa 5 g Natriumsulfat (wasserfrei), 20 g konz. Schwefelsäure und 10 g Antimonoxyd.

Das Salz bildet sehr kleine, schuppige Krystalle. Es wird von Wasser leichter zersetzt als das Kaliumsalz.

Analyse:

I. 0,3063 g Subst. lieferten 0,4272 g $\text{BaSO}_4 = 57,5\% \text{SO}_4$;			
0,4099 " " " 0,2009 " $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 35,0\% \text{Sb}$;			
die gleiche Subst. liefert 0,0861 " $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6,8\% \text{Na}$.			
II. 0,322 g Subst. verbrauchten 19,1 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 35,6% Sb.			
III. 0,2337 " " " 13,9 " $\frac{1}{10}$ " " " = 35,2% "			
Berechnet für		Gefunden	
$(\text{SO}_4)_2\text{SbNa}$:		I.	II.
SO_4	57,61	57,5	—
Sb	35,53	35,0	35,6
Na	6,86	6,8	—
100,00		99,3	

3. Antimonammoniumsulfat, $(\text{SO}^4)^2\text{Sb}(\text{NH}^4)$.

Das Ammoniumsalz lässt sich wie die vorhergehenden darstellen (es werden ca. 15 g Schwefelsäure, 5–6 g Ammonsulfat und ebensoviel Antimontrioxyd angewendet).

Es bildet grosse, fettglänzende, irisierende Blätter, welche von Wasser nur langsam angegriffen werden.

Analyse:

I. 0,4550 g Substanz lieferten 0,6438 g $\text{BaSO}^4 = 58,3\% \text{SO}^4$;			
0,3145 „ „ „ 0,1611 „ $\text{Sb}^2\text{S}^3 = 36,6\% \text{Sb}$.			
II. 0,1716 g Substanz verbrauchten 10,4 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung = 36,4% Sb.			
Berechnet für		Gefunden:	
$(\text{SO}^4)^2\text{Sb}(\text{NH}^4)$:		I.	II.
SO^4	58,19	58,3	—
Sb	36,37	36,6	36,4
NH^4	5,44	—	—
100,00			

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass die Ausbeute an reinem Salz bei den drei Körpern eine relativ geringe war, da die Temperatur, bei der sich das Doppelsalz allein auszuschcheiden beginnt, nur wenig über derjenigen liegt, bei welcher das saure Alkalimetallsulfat auskrystallisiert, sodass man ohne Beobachtung der beim Kaliumsalz angegebenen Massregel gewöhnlich Mischungen beider Salze erhält.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

104. Notiz über stickstoffwasserstoffsäure Salze einiger organischer Basen.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 15. VI. 1898.)

Die von Curtius entdeckte und von diesem Forscher beschriebene Stickstoffwasserstoffsäure, welche in ihrem gesamten Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit der Chlorwasserstoffsäure zeigt, bildet mit den Alkalimetallen, den alkalischen Erden und Schwermetallen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bis zu einem gewissen Grade des Erwärmsens, beständige, gut charakterisierte Salze, die bei stärkerem