

500. F. W. Schmidt: Ueber ein weisses, in Ammoncarbonat lösliches Zinnsulfid.

(Eingegangen am 11. October.)

Zu meinen Arbeiten über die quantitative Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff¹⁾ bedurfte ich, um von vornherein eine Fehlerquelle beim Hinzufügen des zur Vollendung der Reaction dienenden Zinnchlorürs auszuschliessen, chemisch reines und vollständig arsenfreies Zinn. Da nun selbst das als »purissimum, arsenfrei« bezeichnete Handelszinn gewöhnlich Spuren von Arsen als Verunreinigung enthält, musste vollkommen reines Zinn erst dargestellt werden, und zwar benutzte ich zur Trennung vom Arsen die Nichtfällbarkeit der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff in der Kälte, welch' letztere Thatsache von Bunsen²⁾ in eleganter Weise für seine schöne Trennung des Arsens vom Antimon verwerthet worden war.

Es wurde daher die Lösung von reinem Handelszinn in concentrirter Salzsäure — beim Auflösen des Metalls in der Säure verflüchtigt sich an und für sich schon der grösste Theil des vorhandenen Arsens in Form seiner Wasserstoffverbindung — mit einem Ueberschuss an rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme oxydirt und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis braune Dämpfe nicht mehr entwichen. Zur erkalteten Lösung gab man überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser, saugte sofort Luft durch die Flüssigkeit, um den noch in Lösung befindlichen Schwefelwasserstoff zu verdrängen, und filtrirte das abgeschiedene Schwefelzinn, welches bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers gewaschen wurde.

Damit aber schliesslich das Zinn unter allen Umständen vollkommen arsenfrei resultire, kochte man den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag von Schwefelzinn mehrere Male mit einer Lösung von Ammoncarbonat (1:10) aus. Als jedoch diese Anskochungen mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wurden, fiel zu meinem grossen Erstaunen an Stelle der eventuell zu erwartenden geringfügigen Trübung ein starker, äusserst voluminöser Niederschlag von weisser Farbe, der sich leicht in Ammoniak und Schwefelammon löste und aus diesen Lösungen beim Ansäuern wieder weiss, voluminös sich abschied. Nach völligem Auswaschen (durch Decantation) löste sich die weisse Fällung ganz allmählich sogar in

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 1892, 353 ff., vergl. ferner H. Halle, Inaugural-Dissertation, Basel 1893, S. 31—37.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 305.

Wasser, weshalb es wegen dieser auffallenden Eigenschaften ¹⁾ von Interesse war, das Atomgewicht des in der weissen voluminösen Schwefelverbindung enthaltenen Metalles festzustellen. Zu dem Zweck wurde letztere auf einem quantitativen Filter gesammelt, bis zur beginnenden Lösung mit Wasser gewaschen, bei 105° getrocknet ²⁾ und dann durch Rösten in Oxyd übergeführt. Das so erhaltene und auf dem Gebläse constant geglühte Oxyd reducirte man über einer kleingedrehten Flamme des Bunsen-Brenners im Wasserstoffstrom zu Metall: Es lieferten 1.2947 g Oxyd 1.0174 g Metall, was für $R = 117.4$ ³⁾ ergibt; demnach ist das in der weissen Schwefelverbindung vorhandene Metall Zinn. Ausserdem zeigt der Versuch, dass ungefähr 10 pCt. des ursprünglich gefällten Schwefelzinns beim Kochen mit Ammoncarbonat sich gelöst hatten, indem anfänglich circa 10 g Zinn verarbeitet wurden. Ferner gingen bei der gleichen Behandlung der durch Reduction gewonnenen 1.0174 g Metall wiederum circa 10 pCt. des Zinnsulfides in Lösung, da das aus den Ammoncarbonat-Auskochungen gefällte weisse Sulfid nach dem Rösten und Reduciren 0.1033 g Metall hinterliess ⁴⁾. Die beiden quantitativen Bestimmungen haben also dargethan, dass auf nassem Wege erhältliches Schwefelzinn beim Kochen mit Ammoncarbonat-Lösung (1:10) in ziemlich beträchtlicher Menge sich auflöst, so zwar, dass ungefähr 10 pCt. des vorhandenen Sulfides gelöst werden, ein Verhältniss, welches sehr zu Ungunsten der bei qualitativen Arbeiten benutzen »Trennungsmethode des Zinns vom Arsen vermittelt Ammoncarbonat« spricht ⁵⁾.

Es handelte sich nun vor Allem darum, einen Weg ausfindig zu machen, um das weisse Sulfid in beliebiger Menge darstellen zu können. Der Körper selbst ist sehr voluminös; deshalb war zunächst darnach zu trachten, ein möglichst voluminöses resp. fein vertheiltes

¹⁾ Dieselben erinnern sehr an diejenigen des weissen Sulfides von Germanium, dem von Cl. Winkler entdeckten Atom-Analogon des Zinns. — Aus der wässrigen Lösung ist die weisse Schwefelzinnverbindung durch Kochsalz abscheidbar!; vergl. diese Berichte 27, 1626.

²⁾ Dabei nahm der weisse Niederschlag eine dunkelbraune Farbe an.

³⁾ Berzelius fand für Zinn die Zahl 117.7; Gilbert's Ann. d. Physik. 40 (1812), 235.

⁴⁾ Von der Auffindung des weissen, in Ammoncarbonat löslichen Zinnsulfides habe ich der Münchener Chemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 22. Juli 1892 Mittheilung gemacht.

⁵⁾ Dadurch erklärt sich denn auch der Umstand, warum bei analytischen Uebungen im Laboratorium selbst von sorgfältig arbeitenden Praktikanten häufig die Anwesenheit von Zinn übersehen wird, für den Fall, dass die »Ammoncarbonat-Methode« in Anwendung kam.

Zinnsulfid¹⁾ herzustellen, um so mehr als feste Substanzen desto leichter reagiren, in je fortgeschrittenerem Zustand feiner Vertheilung sich dieselben befinden. Dieser Zweck schien sich am leichtesten mit Ammoniakflüssigkeit erreichen zu lassen, in welcher der eigelbe Niederschlag vom Schwefelzinn, wenn auch schwer, doch immerhin nach längerem Stehen auflöslich ist: Merkwürdigerweise fällt aus der fast farblosen ammoniakalischen Lösung beim Ansäuern nicht ein gelber, sondern ein beinah' weisser Niederschlag von der gewünschten feinen Vertheilung und voluminöser Beschaffenheit²⁾. Letzterer geht bei nunmehrigem Behandeln mit Ammoncarbonat so gut wie vollständig in Lösung, und nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fällt jetzt das gesuchte ammoncarbonatlösliche Zinnsulfid schön weiss, resp. äusserst voluminös aus. In ihren Eigenschaften stimmt die so dargestellte Substanz mit jenen des zuerst aufgefundenen Körpers durchaus überein.

Zur Darstellung wurde eine Lösung von Zinnchlorür, die ca. 30 g metallisches Zinn enthielt, mit Salpetersäure unter Erwärmen vollkommen oxydirt, nach theilweisem Eindampfen mit der nöthigen Menge Wasser vermischt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den gut ausgewaschenen Niederschlag löste man zur Trennung von eventuell vorhandenem Arsen in concentrirter Salzsäure und fällte die filtrirte mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung nochmals mit Schwefelwasserstoff. Der bis zum Eintreten neutraler Reaction gewaschene gelbe Niederschlag wurde etwa mit einem Liter Ammoniakflüssigkeit übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war fast Alles gelöst; der sehr geringe, unlösliche, schwarze Rückstand konnte als Sulfide von Blei resp. Wismuth identificirt werden. Die filtrirte, klare ammoniakalische Lösung verdünnte man hierauf mit Wasser, übersättigte mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Dem eigelben Niederschlag von Schwefelzinn kommt nach den Literaturangaben entweder die Zusammensetzung SnS_2 , oder $x\text{SnS}_2 \cdot y\text{SnO}_2$ zu; letztere Ansicht wird von Barfoed, Journ. für prakt. Chem. 101, 369, vertreten; auch L. Storch kam zu ähnlichen Resultaten, Monatsh. für Chem. 10, 255. Die Frage nach der Bildungsweise des weissen ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfides aus dem eigelben Niederschlag ist daher von vornherein eine offene; die zur Aufklärung derselben nöthigen Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. Edwin Brandenberger fortgeführt worden und gelangen ihre Resultate demnächst zur Veröffentlichung.

²⁾ In der mir zugänglichen Literatur konnte ich die Thatsache der beinah' weissen Farbe des Niederschlags nicht verzeichnet finden; Rose (Handb. der anal. Chem. 1867, S. 412) erwähnt z. B. nur die Schwerlöslichkeit des gelben Schwefelzinns in Ammoniak, ohne aber etwas über die Farbe des aus der ammoniakalischen Lösung wieder ausfallenden Niederschlags hinzuzufügen.

säure, wobei der oben erwähnte, beinah' weisse Niederschlag ausfiel. Dieser löste sich, frisch gefällt, in Ammoncarbonat fast vollkommen auf; nach dem Auswaschen (auf einem Filter) war er zu ungefähr zwei Drittheilen, nach dem Trocknen nur gut zur Hälfte löslich. Beim Trocknen des Niederschlags machte sich ein intensiver Geruch nach frisch gefälltem Schwefel bemerkbar; das getrocknete Präparat hatte eine grünlich-gelbe Farbe, löste sich in Ammoncarbonat, sowie Natriumbicarbonat theilweise (Rückstand braun), vollkommen und leicht in Ammoniak; die Analyse ergab 42.49 pCt. Zinn und 17.43 pCt. Schwefel, was der Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die 42.52 pCt. Zinn und 17.29 pCt. Schwefel¹⁾ verlangt, entsprechen würde.

Durch Trocknen des aus seiner Lösung in Ammoncarbonat mittelst verdünnter Schwefelsäure gefällten »weissen Zinnsulfides« an der Luft entsteht eine bernsteingelbe Masse, die sich leicht zu einem schwach gelblichen Pulver zerreiben lässt. Je länger das Trocknen des »weissen Zinnsulfides«, welches in frisch gefälltem Zustand ohne Schwierigkeit in kohlenurem Ammoniak sich auflöst, fortgesetzt wird, desto schwieriger löst sich die Substanz in jenem Reagens und erscheint nach längerem Aufbewahren darin vollkommen unlöslich. Aber auch nach jahrelangem Stehen löst sich der pulverisirte bernsteingelbe Körper noch leicht in Ammoniak und diese Lösung liefert beim Ansäuern wieder den äusserst voluminösen Niederschlag des ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfids.

Sehr wahrscheinlich hängt die schwerere Lösbarkeit der Substanz in Ammoncarbonat zusammen mit einer beim Aufbewahren mehr und mehr sich vollziehenden Abspaltung von Wasser, mit welcher ein Compacterwerden der ursprünglich äusserst voluminösen Substanz Hand in Hand geht. Daraufhin deuten auch die Analysen-Resultate, indem die für Zinn resp. Schwefel gefundenen Werthe mit der Dauer des Aufbewahrens zunehmen. Eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff ist hierbei ausgeschlossen, da die trocknenden Substanzen von Anfang an ebenfalls den intensiven Geruch nach frisch gefälltem Schwefel aufweisen.

Der Analyse wurden Präparate unterworfen, die einen Monat (I.), drei Monate (II.) und sechs Monate (III.) aufbewahrt worden waren; man fand:

	I.	II.	III.
Sn	43.8	44.1	53.3 pCt.
S	18.9	21.3	25.1 »

Diese Zahlen kommen den Formeln $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sn} = 43.2\text{ pCt.}$, $\text{S} = 17.5\text{ pCt.}$), $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O} \cdot 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sn} = 43.9\text{ pCt.}$, $\text{S} = 17.8\text{ pCt.}$)

¹⁾ O = 16, S = 32. Sn = 118.

und $\text{Sn}_2\text{S}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Sn} = 53.8$ pCt., $\text{S} = 21.9$ pCt.) ziemlich nahe, obgleich die Präparate erheblich mehr Schwefel enthielten, als die Theorie verlangt. Die Vermuthung, dass der zu hohe Schwefelgehalt von einer Beimengung dieses Körpers herrühre, hat sich weiterhin bestätigt, denn von Hrn. Edwin Brandenberger neuerdings dargestellte, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff gereinigte Präparate lieferten scharf auf die Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3 \cdot \text{X} \text{H}_2\text{O}$ stimmende Werthe.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass mit dem Zinn aus den ersten Präparaten (I bis III) eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen wurde, welche für $\text{Sn} = 118.5$ ergab: 0.5243 g Zinn lieferten nämlich 0.6659 g Zinndioxyd. Diese Zahl¹⁾ liegt ungefähr in der Mitte zwischen den bis jetzt bekannt gewordenen Werthen: Nach Ostwald (Stöchiometrie, S. 125) ist der wahrscheinlichste Werth für $\text{Sn} = 118.10$, Bongartz und Classen²⁾ fanden hingegen $\text{Sn} = 119.1$.

Berlin, Universitäts-Laboratorium, August 1894.

501. S. Ruhemann und R. S. Morrell: Ueber den Aminoäthylendicarbonsäureester.

(Eingegangen am 11. October.)

Wie aus früheren Arbeiten³⁾ hervorgeht, wird der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse von Ammoniak sowohl als von Hydrazin und seinem phenylirten Derivate an der Stelle der einfach gebundenen Kohlenstoffatome gespalten. Liess schon das Verhalten dieser substituirten Ammoniake darauf schliessen, dass sämtliche primären Basen auf den Ester in analoger Richtung wirken würden, so haben wir doch geglaubt, den Versuch auch mit dem einfachsten aromatischen Amin, dem Anilin, anstellen zu sollen, um dadurch eine weitere Stütze für die Allgemeinheit der Reaction zu gewinnen. Unsere Arbeit war bereits abgeschlossen, als uns die Dissertation von G.

¹⁾ Selbstverständlich ist diese Zahl nur als vorläufige Bestimmung zu betrachten; dieselbe verdient aber mehr Zutrauen, als der oben angeführte Werth, indem bei der Reduction von Zinndioxyd im Wasserstoffstrom sich leicht etwas Zinn verflüchtigen kann. Da sich aber aus dem weissen, ammoncarbonatlöslichen Zinnsulfid Zinn von grosser Reinheit gewinnen lässt, sollen Atomgewichtsbestimmungen mit derartig gereinigtem Material in grösserem Maassstabe ausgeführt werden.

²⁾ Diese Berichte 21, 2909.

³⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 1891, 743 und desgl. 1892, 791. Ruhemann, Journ. Chem. Soc. 1893, 874; diese Berichte 27, 1658.