

vollständige Lösung erfolgte. Da für die Bestimmungen die nicht immer absolut reinen Handelsprodukte Verwendung fanden, erschien die Verwendung genauerer Löslichkeitsmethoden zwecklos. Mit vollkommen reinen Produkten wird man z. T. andere Löslichkeitswerte erhalten und die Quotienten werden sich verschieben, was jedoch das Gesamtergebnis kaum verändern dürfte.

Aus den molaren Werten der Wasserlöslichkeit berechnen sich 25 Quotienten, die zwischen 1.7 und 7.2 liegen, in der Mehrzahl aber sich 3 und 4 nähern und einen Mittelwert von 4.1 ergeben.

Als allgemeiner Schluß läßt sich aus den Versuchen ableiten, daß in homologen Reihen organischer Verbindungen die molare Wasserlöslichkeit derart abnimmt, daß jedes Glied 3—4-mal weniger löslich ist als das vorhergehende.

92. W. Vaubel: Zur Kenntnis des Zinnwasserstoffs.

[Aus d. Chem. Laborat. von Prof. Dr. W. Vaubel, Darmstadt.]

(Eingegangen am 30. Januar 1924.)

Die beim Lösen von Zinn in Salzsäure bzw. bei Reduktion von Zinnverbindungen durch Metalle auftretenden, erstickenden, sich von dem sonstigen Geruch der Zinnverbindungen unterscheidenden Gerüche veranlaßten mich, die Frage der hierbei entstehenden Verbindung zu untersuchen. Auf diese Weise machte ich die nähere Bekanntschaft von Zinnwasserstoff, ohne Erinnerung an die früher von Paneth¹⁾ und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen. Da meine Beobachtungen die von jenen niedergelegten Tatsachen in einigen Punkten ergänzen, seien sie in Kürze wiedergegeben.

Zinnwasserstoff bildet sich bei allen Reaktionen, bei denen naszierender Wasserstoff frei wird, also beim Lösen von Zinn in Salzsäure, bei Ausfällung von Zinn aus Zinnchlorür- oder Zinnchlorid- oder Zinnsulfat-Lösungen durch Metalle.

Bei der Lösung von 3.5 g Zinn in konz. Salzsäure wurden 0.0095 g SnH_4 erhalten, bei der Reduktion von 7 g Zinn, als Zinnchlorür gelöst und reduziert durch Aluminium bzw. Zinkstaub, wurden 0.0036 g SnH_4 gewonnen. Auch bei der Reduktion von Zinndisulfat durch granuliertes Zink wurden ähnliche Mengen erhalten.

Wie schon Paneth berichtet, glaubte Kastner²⁾ bereits, Zinnwasserstoff beim Lösen von Zinn in Salzsäure erhalten zu haben. Wiederholung dieser Versuche von Paneth und Fürth bzw. Marschall bzw. auch Voegelen³⁾ ergaben ein negatives Resultat. Wie ich schon oben erwähnte, habe ich die Entstehung von SnH_4 beim Lösen von Zinn in Salzsäure nachweisen können, und zwar bei Verwendung konz. Säure und lebhafter Reaktion am meisten, so daß man bei dieser Reaktion am sichersten den Nachweis führen kann. Da man mit der Möglichkeit der Flüchtigkeit von Zinnchlorür rechnen muß, wurden Waschgefäße mit Wasser vorgeschaltet und dann erst der Nachweis geführt, und zwar mit folgenden Reaktionen:

1. Farbe der Wasserstoff-Zinnwasserstoff-Flamme fahlgraublau bis himmelblau. 2. Silbernitrat-Papier oder -Watte oder -Lösung werden gelb-

¹⁾ F. Paneth und K. Fürth, B. 52, 2020 [1919].

²⁾ K. W. G. Kastner, Grundzüge d. Physik u. Chemie [Bonn 1821], Arch. f. die ges. Naturlehre herausgegeben für die ges. Naturlehre 19, 423 [1830].

³⁾ C. Voegelen, Fr. 30, 325 [1902].

lich bis braun und grauschwarz gefärbt durch Ausscheidung von Ag Sn. Da das Zinn auch quantitativ bestimmt wurde, ist Täuschung durch Ausscheidung von Silber durch den Wasserstoff allein hierbei nicht möglich, wie diese Ausscheidung auch nur von sekundärer Bedeutung ist. 3. Beim Erhitzen des Gasgemisches in einer schwer- bzw. auch leichtschmelzbaren Röhre, wenn auch in letzterer etwas schwieriger, wurden grauschwarze Spiegel erhalten, wie sie auch Paneth beobachtete, oder seltener gelbbraune mit äußerst lebhafter graublauer Fluoreszenz. 4. Beim Einführen einer kalten Porzellanschale in die Wasserstoff-Zinnwasserstoff-Flamme wurden ebenfalls Spiegel erhalten, die den Arseniegeln täuschend ähnlich sehen, sich aber nicht in frischer Hypochlorit-Lösung lösen. Da beim Erhitzen der Reaktionsmasse und beim Durchleiten durch Wasser die Wasserstoff-Flamme leicht erlischt, kann man ohne Schaden eine kleine Bunsen-Flamme daran halten, die die Wasserstoff-Flamme immer von neuem entzündet. 5. Beim Einleiten des Gasgemisches in Sodalösung scheidet sich ein gelbbraunes Produkt aus. Mit Sodalösung getränktes Papier wird gelb gefärbt. 6. Mit Ammoniak getränktes Papier wird gelb gefärbt. 7. Mit Schwefelammonium + Essigsäure befeuchtetes Papier wird grauschwarz bis gelbbraun, mit Überzug von Schwefel, so daß der Zinn-Niederschlag sich im Innern der Papiermasse zu befinden scheint und im Anfang nur bei durchscheinendem Licht sichtbar wird. Welcher Art die hierbei sowie mit Na_2CO_3 , NH_3 und auch konz. Schwefelsäure erhaltenen Verbindungen sind, soll noch festgestellt werden. 8. Beim Durchleiten durch konz. Schwefelsäure färbt sich diese dunkel, und es wird ein grauschwarzes, metallisch glänzendes Produkt abgeschieden. Später findet sich ein gelblicher Bodensatz. Da die Schwefelsäure erst nach dem Durchleiten des Gasgemisches durch Wasser bzw. Sodalösung passiert wurde, ist natürlich Wirkung von mitgerissenem Zinnchlorür ausgeschlossen. 9. Der erstickende Geruch scheint dem Zinnwasserstoff eigen zu sein; anscheinend ist diese Verbindung ungiftig; denn selbst beim längeren Arbeiten damit wurden irgend welche Beschwerden nicht beobachtet.

In weit stärkerem Maße treten diese Reaktionen, soweit sie nicht durch mitgerissene Salzsäure gestört werden, auf, wenn man keine Waschflasche vorschaltet. Allerdings hat man dann bei etwas länger dauernden Versuchen mit Tropfenbildung im Entzündungsrohr zu rechnen. Doch kann man sich auch hier durch Verwendung einer kleinen Bunsen-Flamme zum fortgesetzten Wiederanzünden der erlöschenden Wasserstoff-Flamme helfen und trotzdem gute Spiegel auf der abgekühlten Porzellanschale erhalten. Auch die Farbe der Zinnwasserstoff-Flamme läßt sich dabei gut beobachten.

Nachdem also auf diese Weise die Entstehung von Zinnwasserstoff bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln, insbesondere bei dem Lösen von Zinn in Salzsäure, nachgewiesen worden ist, müssen wir Kastner doch die Palme der ersten Entdeckung zuerkennen. Das Nichtgelingen des Nachweises durch Paneth ist vielleicht auf zu träge verlaufende Reaktion oder auf die Verwendung alkalischen Chlorcalciums zurückzuführen; denn Alkalien zersetzen den Zinnwasserstoff, auch schon in Wasser gelöste Hydrocarbonate von Calcium bzw. Magnesium, wie ich beim Vorschalten von Leitungswasser beobachtete.

Für die Zinnspiegel im Rohr und auf Porzellanschale gelten die schon von Paneth angegebenen Eigenschaften: Farbe grauschwarz bis gelbbraun,

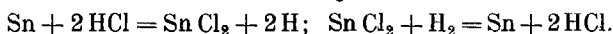
mitunter mit grünblauem Reflex, selten stark graublau fluorescierend in 8 mm weiter, schwer schmelzbarer Röhre. In HCl löslich, dabei mit FeCl_3 -Ferricyankalium Berlinerblau-Bildung. In frischer Hypochlorit-Lösung unlöslich, aber schon bei der geringsten Spur von zugefügter Säure löslich (zufällige Beobachtung). Ob die Zinnspiegel in gleicher Weise wie die Antimonspiegel in konzentrierter, längere Zeit gestandener Hypochlorit-Lösung (Beobachtung von Vaubel⁴⁾) löslich sind, muß erst noch geprüft werden.

Obgleich bei sorgfältig ausgeführter Trennung Zinn neben Arsen nicht zur Marshschen Probe gelangen dürfte, muß doch auf mögliche Verwechslungen hingewiesen werden. Dies gilt noch in höherem Maße bei den Proben, wo Zinnchlorür zum Nachweis von Arsen verwendet und hierzu u. U. frisch dargestellt wird.

Die Zusammensetzung der durch Einleiten von SnH_4 in Silbernitrat-Lösung erhaltenen Zinn-Silber-Verbindung ist anscheinend die erwartete, da in zwei Bestimmungen gefunden wurden: 19.10 und 19.30% Sn, statt der für SnAg_4 berechneten 21.1%.

Eine absolute Übereinstimmung ist hier nicht zu erzielen, da, wie auch anderweitig beobachtet wurde, Silbernitrat schon durch reinen Wasserstoff reduziert wird. Die Bestimmung geschah in der Weise, daß das ausgeschiedene SnAg_4 auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und nach Trocknen und Wägen mit konz. Salpetersäure behandelt wurde. Die gebildete Metazinnsäure wurde geglüht und als SnO_2 gewogen.

Hier sei noch einer Beobachtung gedacht, die man öfter beim Lösen von Zinn in Salzsäure macht und deren Deutung bisher nicht bekannt geworden zu sein scheint. Das blanke Zinn wird lebhaft angegriffen, und nachdem es verschwunden ist, hat man eine größere Menge schwarzen Pulvers, das erst nach längerer Einwirkung von konz. Salzsäure sich allmählich löst. Es scheint hier durch den beim Lösen des Zinns freiwerdenden Wasserstoff gebildetes Zinnchlorür wieder zu metallischem Zinn reduziert zu werden nach den Gleichungen:



Dieses wieder ausgeschiedene Zinn scheint eine besondere Modifikation zu sein und löst sich nur schwierig, so daß durch diese Selbstreduktion des Zinnchlorürs durch anderweitig gebildeten Wasserstoff die vollständige Lösung des Zinns erheblich verlangsamt wird.

93. Erich Benary und August Schmidt¹⁾: Über einige Carbitthio- und Thiosäure-Derivate von Pyrazolonen.

(Eingegangen am 23. Januar 1924.)

Bei Acylierungsversuchen an Pyrazolonen mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion wurde gelegentlich auch Chlorkohlensäure-ester auf Antipyrin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken gelassen, wobei, wie häufig, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet wurde. Dabei zeigte sich die auffallende Tatsache, daß als Reaktionsprodukt ein schwefel-haltiger Körper entstand, offenbar unter Beteiligung des Schwefelkohlenstoffs an der Reaktion, was sich nach Feststellung der Bruttoformel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}_2$ bestätigte. Da Chlorkohlensäure-

⁴⁾ W. Vaubel und A. Knocke, Ch. Z. 40, 209 [1916].

¹⁾ vergl. A. Schmidt, Inaug.-Dissertat, Berlin 1923.