

Beiträge zur Chemie des Zinns.

I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure

von

L. Storch.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, dass eine Zinnchloridlösung nach Zusatz von Ammoniumoxalat bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag liefert, der in seinem Aussehen völlig verschieden von dem bei Abwesenheit des Oxalat gefällten Zinnsulfid war. Das im ersten Falle erhaltene Sulfid hatte eine braunrothe Farbe von der Nuance des Eisenhydroxyds, war sehr voluminös, liess sich aber, wenn die Flüssigkeit nach der Fällung erwärmt worden war, gut filtriren und mit reinem Wasser waschen. Operirt man mit Schwefelwasserstoffwasser, so kann man leicht wahrnehmen, dass die Abscheidung dieses Niederschlages nicht sofort erfolgt, sondern dass dem Auftreten desselben das einer intensiv gelben bis gelbrothen klaren Lösung vorgeht, aus der sich erst nach und nach jener Niederschlag abtrennt.

Dieselbe Erscheinung tritt auch auf, wenn an Stelle des Ammoniumoxalats das Kaliumsalz der Oxalsäure benützt wird.

Enthält die Zinnchloridlösung eine grössere Menge Salzsäure oder wurde Chlorammonium vor der Fällung zugesetzt, so treten diese Erscheinungen nicht auf, sondern die Fällung des gewöhnlichen gelben Zinnsulfids.

Auch bernsteinsaures, weinsaures oder essigsäures Ammoniak beeinflusst die Fällung nicht in diesem Sinne; bei Verwendung

von citronensaurem Ammoniak tritt die Gelbfärbung der Lösung nur höchst vorübergehend auf, worauf dann ein gelber Niederschlag entsteht.

Was den erwähnten rothbraunen Niederschlag anbelangt, so konnte er entweder eine bisher noch nicht beobachtete Modification des gewöhnlichen Zinnsulfids, oder Metazinnsulfid, Zinnesquisulfid, Sulfozinnsäure oder auch eine chlor- oder oxalsäurehaltige Verbindung des Zinnsulfids sein.

Er löst sich leicht in schwach erwärmter, concentrirter Salzsäure; die so erhaltene Lösung wird durch einen Überschuss von concentrirter Salzsäure, Natronlauge, Weinsäure und Ammoniak nicht getrübt, durch Zinnchlorür nicht gefärbt, während die Lösung des Metazinnsulfid, wie ich durch Parallelversuche feststellte, gefällt, respective gelb gefärbt wird.

Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat lösen den Niederschlag zu einer klaren Flüssigkeit, während Metazinnsulfid trübe Lösungen gibt und Zinnesquisulfid braunschwarzes Zinnsulfür zurücklässt.

Ferner war der Niederschlag chlor- und oxalsäurefrei, was sich bei der Behandlung der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat und der Schwefelammoniumlösung mit Calciumchlorid ergab.

Es lag somit weder Metazinnsulfid, noch Zinnesquisulfid, noch eine Chlor oder Oxalsäure enthaltende Verbindung vor.

Auch überzeugte ich mich, dass Orthozinnchloridlösungen, wie ich solche immer, und zwar nach erfolgter Prüfung mit Zinnchlorür, dem weitaus empfindlichsten Mittel zur Auffindung von Metazinnchlorid, anwandte, durch den Zusatz von Oxalaten keinerlei Umwandlungen in Metazinnchlorid erfahren.

Nachdem ich die Beobachtung gemacht hatte, dass das Entstehen dieses braunen Niederschlages an das vorherige Auftreten der weniger oder mehr tief nuancirten Gelbfärbung der Flüssigkeit gebunden ist, so versuchte ich zuerst die Bedingungen für das vorherige Auftreten dieser zu ermitteln und den unter den günstigsten Verhältnissen erzeugten Niederschlag der Analyse zuzuführen.

Vorerst wurde unter Zuhilfenahme von Zinnchloridlösungen und Kaliumoxalatlösungen von bestimmtem Gehalte constatirt,

dass die Menge der letzteren nicht so gross genommen werden muss, um einen totalen Umsatz von Zinnchlorid und Kaliumoxalat zu erreichen, sondern dass schon die Hälfte der theoretischen Menge des Oxalat hinreicht, um das Auftreten einer kurze Zeit während Gelbfärbung der Flüssigkeit zu bewirken. Dies veranlasst zu der Annahme, dass nicht der Umsatz des Zinnchlorids zu einem Salz einer schwächeren Säure, sondern das Vorhandensein der Oxalsäure die Ursache dieses Phänomens sei, was sich auch, wie schon oben erwähnt, gezeigt hat.

Die verwendete Zinnchloridlösung hatte eine Concentration von $10 \cdot 8\%$ $\text{SnCl}_4 + 5\text{aq}$; die Oxalsäurelösung enthielt 5% krystallisirte Säure. Die Flüssigkeitsmenge betrug stets 30 cm^3 ; in diese wurde Schwefelwasserstoff in raschem Strome eingeleitet.

Bei einem Verhältniss von 2 cm^3 Zinnchloridlösung : 3 cm^3 Oxalsäurelösung : 25 cm^3 Wasser war die Färbung der Flüssigkeit eine intensiv gelbe. Die Farbe des daraus nach 1—2 Minuten ausfallenden Niederschlages dunkelbraun. Bei 1 cm^3 Oxalsäurelösung trat auch Gelbfärbung auf, der Niederschlag war jedoch viel heller. Eine Erhöhung der Oxalsäuremenge bewirkte die Verzögerung des Eintritts der Gelbfärbung und Fällung. Bei 5 cm^3 Zinnlösung und 30 cm^3 Oxalsäurelösung begann die Gelbfärbung nach fünf Minuten wahrnehmbar zu werden, nach zehn Minuten war sie in eine intensiv rothbraune übergegangen. Bei einem Verhältniss der Lösung von 1 : 30 trat selbst nach 16 Stunden keinerlei Färbung ein.

Das angegebene Verhältniss 2 : 3 : 25 entspricht dem von 1 Mol. Zinnchlorid und 2 Mol. Oxalsäure, letztere in $0 \cdot 5\%$ iger Lösung.

Zu den folgenden Versuchen diente eine Lösung von 115 g krystallirtem Zinnchlorid ($\text{SnCl}_4 + 5\text{aq}$) im Liter und eine Oxalsäurelösung von 10% .

Je 50 cm^3 dieser Lösungen wurden auf 1 l gebracht und Schwefelwasserstoff im raschen Strome durchgeleitet. Nach fünf Minuten war die Flüssigkeit intensiv dunkelgelb gefärbt, nach einer weiteren Minute trat schon Trübung ein. Zur rascheren Abscheidung des Niederschlages wurde die Flüssigkeit erwärmt und dann filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und

noch im feuchten Zustande mit Bromwasser und etwas Salzsäure bei gelinder Temperatur oxydirt. Nachdem dies geschehen, wurde der Überschuss des Broms durch Zusatz von Ammoniak zerstört, und endlich aus der wieder angesäuerten Lösung das Zinn als Sulfid gefällt. Im Filtrate von diesem wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden 0·5094 g SnO_2 und 1·6017 g BaSO_4 , woraus sich das Atomverhältniss

$$\text{Sn} : \text{S} = \frac{0\cdot5094}{150\cdot72} : \frac{1\cdot6017}{232\cdot68} = 1 : 2\cdot036$$

ergibt, erhalten. Somit hatte der Niederschlag 1·8% Schwefel mehr als das Sulfid.

Die Analyse des braunen Niederschlages von einer zweiten Darstellung, bei der jedoch die Fällung in der Kälte erfolgte und auch das Auswaschen mit kaltem Wasser vorgenommen wurde, lieferte folgende Zahlen: 0·5489 SnO_2 und 1·7348 BaSO_4 , somit das Atomverhältniss:

$$\text{Sn} : \text{S} = \frac{0\cdot5489}{150\cdot72} : \frac{1\cdot7348}{232\cdot68} = 1 : 2\cdot047.$$

Es hat somit im ersten Falle, als die Fällung durch Erhitzen und das Waschen mit heissem Wasser vorgenommen worden war, ein kleiner Verlust an im Niederschlage enthaltenem Schwefelwasserstoff stattgefunden. Die geringe Differenz gegenüber der normalen Zusammensetzung des Zinnsulfids liess es mir wünschenswerth erscheinen, den Vergleich dieser Niederschläge mit einem in gewöhnlicher Weise unter den gleichen Verhältnissen gefällten eigelben Zinnsulfid auszuführen, da es nicht ausgeschlossen war, dass ein solches in Folge des mitgerissenen Zinnchlorids, Zinnoxyds oder eventuell Oxychlorids, ein weit niedrigeres Atomverhältniss geben könnte als 1 : 2.

Barfoed bespricht in seiner Arbeit „Über die isomeren Zinnsäuren“¹ auch das Verhalten des Schwefelwasserstoffs diesen Körpern gegenüber. Das eigelbe Zinnsulfid, das aus sehr säurearmen Lösungen rothgelb oder orangengelb gefällt wird, wird

¹ J. pr. Ch. 101, 369.

nach dem Trocknen dunkler, fast schwarzbraun, und lässt sich zu einem hellbraunen Pulver zerreiben. Beim Trocknen riecht es fortwährend nach Schwefelwasserstoff und enthält auf 59 Theile Zinn 25·1—30·9 Theile Schwefel, also 1·57—1·93 Atome. Der Niederschlag enthält daher, ebenso wie das von Barfoed beschriebene Metasulfid Zinnsäure, war aber chlorfrei.

Ein unter den gleichen Verhältnissen, wie oben, aber ohne Anwendung von Oxalsäure, gefälltes, eigelbes Zinnsulfid ergab: 0·5524 SnO₂ und 1·6970 BaSO₄.

Es stehen somit Zinn und Schwefel in diesem Niederschlage im Atomverhältniss

$$\text{Sn} : \text{S} = \frac{0\cdot5524}{150\cdot72} : \frac{1\cdot6970}{232\cdot68} = 1 : 1\cdot990;$$

die Annäherung an das Verhältniss 1 : 2 ist hier eine bedeutend weiter gehende als in Barfoed's Versuchen.

Um auch noch die Frage zu entscheiden, ob ein besonderes Hydrat des Zinnsulfids vorliegt oder nicht, wurde das in obiger Weise gefällte Zinnsulfid völlig absitzen gelassen, und der in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelwasserstoff durch Auskochen (*a*), in einer andern Partie durch Einleiten von Kohlensäure, bei gewöhnlicher Temperatur entfernt (*b*), der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, und endlich auf Uhrgläser gestrichen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der sehr voluminöse Niederschlag trocknete zu einem dünnen, schwarzbraunen, rissigen Häutchen zusammen, das, wo es am Glas anlag, lebhaften Glanz besass. In dünnen Schichten war es rothbraun durchscheinend; das durch Zerreiben erhaltene Pulver hauchte Schwefelwasserstoff aus.

0·4444 *g* des nach *a* bereiteten Niederschlages gaben

$$0\cdot3500 \text{ g SnO}_2 \text{ oder } 62\cdot08\% \text{ Sn,}$$

0·8063 *g* des nach *b* erhaltenen

$$0\cdot6362 \text{ g SnO}_2 \text{ oder } 62\cdot19\% \text{ Sn.}$$

SnS₂ verlangt 65·00% Sn; SnS₂ + ½H₂O 61·96% Sn.

Mit Vernachlässigung des oben gefundenen Schwefelüberschusses würde demnach dem getrockneten Niederschlage sehr

nahe die Zusammensetzung zukommen, die durch die Formel $\text{SnS}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt wird.

Ausser den oben angeführten qualitativen Reactionen sprechen auch die zuletzt angeführten Analysen gegen das Vorhandensein von Metazinnsulfid. Drechsel,¹ der diesen Körper als einen gelbbraunen Niederschlag beschreibt, fand die Zusammensetzung des lufttrockenen Sulfids entsprechend der Formel $\text{SnS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und nach dem Trocknen bei 140° entsprechend $\text{SnS}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das Metazinnsulfid Drechsel's hatte daher selbst nach dem Trocknen bei erhöhter Temperatur noch einen höheren Wassergehalt als der von mir erhaltene Niederschlag nach mehrstündigem Verweilen im Vacuum.

Ferner musste Drechsel zur Erzielung eines chlor-, beziehungsweise oxydfreien Sulfids die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehrere Tage währen lassen, während bei der Herstellung der obigen Niederschläge Schwefelwasserstoff nie länger als $\frac{3}{4}$ Stunden eingeleitet worden war.

Aber auch Sulfozinnsäure, der nach Kühn die Zusammensetzung SnS_3H_2 zukommt, oder Zinnsesquisulfid Sn_2S_3 konnte die Verbindung nicht sein.

Es lag somit, wie die obigen Erörterungen wohl ohne Zweifel ergeben, ein Orthozinnsulfid vor, das noch einen geringen Rückhalt an Schwefelwasserstoff besass, den es auch noch nach dem Trocknen besass, wenngleich beim Zerreiben des getrockneten Niederschlags ein weiteres Aushauchen von Schwefelwasserstoff erfolgte. Da nun dieses Sulfid aus der intensiv gefärbten, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, oxalsäurehaltigen Zinnchloridlösung ausfiel, so hatte diese ein erhöhteres Interesse, da sie möglicherweise Orthosulfozinnsäure enthalten konnte, die unter Wasser, oder richtiger durch dieses eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfahren, und in ihr Anhydrid SnS_2 übergegangen, das dem Dissociationsgrade, der von der Flüssigkeitsmenge und Temperatur abhängig sein wird, entsprechend, einen Gehalt an Schwefelwasserstoff, respective unzersetzter Sulfozinnsäure enthält.

¹ J. pr. Ch. (2). 3, 472.

Ich suchte daher die Bedingungen zu ermitteln, die zur Herstellung einer beständigen Lösung dieser vermeintlichen Sulfozinnssäure führen.

Es war von vornherein abzusehen, dass dabei sowohl auf das gegenseitige Verhältniss der Ingredienzien, Zinnchlorid, Oxalsäure und Schwefelwasserstoff, als auch auf deren Verhältniss zum Lösungsmittel Rücksicht zu nehmen sein wird. Die Zinnchloridlösung war wieder eine immer frisch bereitete, möglichst säurefreie Lösung von krystallisirtem Zinnchlorid; Schwefelwasserstoff wurde, um die Menge desselben zu kennen, als nach jedem Entnehmen auf seinen Gehalt geprüfetes Schwefelwasserstoffwasser angewendet. Die erstere Lösung enthielt 20·5%, $\text{SnCl}_4 + 5\text{aq}$, die Oxalsäurelösung war 10%ig, das Schwefelwasserstoffwasser enthielt zwischen 1·75 und 1·92 *mg* Schwefelwasserstoff im Cubikcentimeter.

In den folgenden zwei Tabellen sind die Versuchsergebnisse niedergelegt; das Zeichen + in der letzten Columne bedeutet, dass beim Zusammenbringen der Agenzien entweder sofort oder innerhalb einiger Minuten eine Gelbfärbung auftrat, die sich nach höchstens 15 Minuten zu einer tief braungelben steigerte, nach weiteren 15 Minuten bis zwei Stunden war ein Niederschlag abgeschieden. Das Zeichen — zeigt an, dass selbst eine Gelbfärbung nicht eingetreten ist; ± bedeutet, dass wohl eine geringe Färbung ohne Steigerung der Nuance eintrat, die jedoch bald einer gelben Trübung, respective sehr geringen Fällung Platz machte.

In Tabelle I ist für die Berechnung des Schwefelwasserstoffs das Mittel aus der Bestimmung des Gehaltes seiner Lösung zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihe gewählt worden; bei den Versuchen II erfolgte die Gehaltsbestimmung nach jedem Versuche

Tabelle I.

Nr.	I. Zinn- chlorid <i>g</i>	II. Oxal- säure <i>g</i>	III. H_2S <i>g</i>	IV. Flüssig- keits- menge <i>cm</i> ³	III. theor. M.	I	II	III	
						IV	IV	IV	
						Percent			
1	2·03	1·0	0·410	270	1·04	0·75	0·37	0·15	±
2	2·03	1·5	0·410	275	1·04	0·74	0·55	0·15	±
3	2·03	2·5	0·410	285	1·04	0·71	0·88	0·15	±

Nr.	I. Zinn- chlorid <i>g</i>	II. Oxal- säure <i>g</i>	III. H ₂ S <i>g</i>	IV. Flüssig- keits- menge <i>cm³</i>	III. theor. M.	I	II	III	
						IV	IV	IV	
						Percent			
4	2.03	5.0	0.410	310	1.04	0.65	1.61	0.13	+
5	2.03	6.0	0.410	320	1.04	0.63	1.87	0.13	+
6	2.03	6.0	0.753	520	1.91	0.39	1.15	0.14	+
7	2.03	6.0	0.410	520	1.04	0.39	1.15	0.08	—
8	2.03	6.0	0.753	720	1.91	0.28	0.83	0.11	—
9	2.03	6.0	0.502	520	1.28	0.39	1.15	0.10	—
10	2.03	7.5	0.410	335	1.04	0.61	2.24	0.13	±
11	2.03	10.0	0.410	360	1.04	0.56	2.77	0.12	—

Tabelle II.

13	2.03	6.0	0.416	400	1.05	0.508	1.50	0.104	±
14	2.03	6.0	0.535	500	1.38	0.406	1.20	0.107	±
15	2.03	6.0	0.597	500	1.54	0.406	1.20	0.119	+
16	2.03	6.0	0.630	600	1.60	0.338	1.00	0.105	+
17	2.03	6.0	0.624	400	1.58	0.508	1.50	0.156	+
18	2.03	10.0	0.741	500	1.88	0.406	2.00	0.148	±

Aus Tabelle I und II ergibt sich Folgendes: Zur Herbeiführung der mehrfach erwähnten Erscheinung ist in erster Reihe ein bestimmtes Quantum an Oxalsäure nöthig, das aber auch nicht weit überschritten werden darf. Innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen, wie sie die Versuche 3—5, 10 und 11 aufweisen, muss die Oxalsäuremenge die 7—8fache der Zinnmenge sein, oder 7—8 Mol.¹ auf 1 Atom Zinn betragen. In zweiter Reihe ist zu ersehen, dass bei nahezu gleichbleibender Concentration der Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen (Versuche 6, 7 und 9; 14 und 15; 13 und 17) nur bei einem höheren Gehalt der Lösung an Schwefelwasserstoff die Reaction gelingt, und dass

¹ Diese Angabe steht mit einer früheren nicht im Widerspruche. Etwa 2—3 Mol. Oxalsäure waren nöthig, um einen braunen Niederschlag von tiefster Nuance entstehen zu lassen, 7—8 Mol. jedoch, um die Erscheinung der intensivsten Gelbfärbung von relativ grösster Haltbarkeit zu erzielen.

ferner bei einer grösseren Verdünnung unter gleichbleibendem Verhältnisse zwischen Zinn und Oxalsäure die Concentration der Schwefelwasserstofflösung eine grössere sein muss (Versuche 5, 6 und 7), und zwar scheint die nothwendige Schwefelwasserstoffmenge mit der Flüssigkeitsmenge nicht proportional zu steigen, das heisst der Percentgehalt an Schwefelwasserstoff kann bei einer grösseren Verdünnung ein etwas niedrigerer sein, so dass nur das Wachsen des Verhältnisses zwischen der vorhandenen und der theoretischen Menge des Schwefelwasserstoffs bei zunehmender Verdünnung Bedingung ist. (Versuche 14 und 16.)

Aus diesen Versuchen ist es ersichtlich, dass es auf dem eingeschlagenen Wege nicht möglich ist, soweit haltbare Zinnsulfidlösungen darzustellen, um sie der Untersuchung unterwerfen zu können, doch gaben sie mir einen Fingerzeig, in welcher Art diese Aufgabe zu lösen wäre.

Da eine grössere Menge Oxalsäure als auch eine nicht allzu-grosse Salzsäuremenge die Reaction vollständig zu verhindern vermag, so schien es möglich, durch möglichste Verminderung der einen oder der andern dauerhafte Lösungen zu erzielen. Ich schlug daher den Weg der Fällung des Zinnsulfid in neutraler Lösung ein. Auf die Fällung in saurer Lösung werde ich unten noch einmal zurückkommen.

Ausscheidung des Zinnsulfids in neutraler Lösung.

O. B. Kühn gibt in seiner Arbeit: „Über die Sulfozinnate“¹ an, dass Natriumsulfozinnat in richtiger Concentration mit Salzsäure oder Essigsäure versetzt, ohne bemerkenswerthe Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen Niederschlag gibt, den er als Sulfozinnensäure SnS_3H_2 erkannte.

Die mit Oxalsäure bei der Fällung des Zinns in saurer Lösung gemachten Erfahrungen machten es wahrscheinlich, dass diese Säure auch hier eine von der Salzsäure verschiedene Rolle spielen werde und ich so zu der erwähnten beständigen Lösung eines Zinnsulfids gelangen könnte.

Das Natriumsulfozinnat war abweichend von Kühn aus Natriumzinnat gewonnen, das in concentrirter, heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt wurde.

¹ Annal. d. Ch. 84, 110.

Aus dieser Lösung wurden zuerst durch eine kleinere Menge Alkohol die Verunreinigungen, vor Allem Eisen, in Form einer schwarzgrünlichen, krystallinischen Masse mit einem Theil des Sulfostannat gefällt und dann dieses selbst durch einen Überschuss von Alkohol; so wurde eine fast weisse Krystallmasse erhalten. Diese enthielt $30\cdot4\%$ Sn, $29\cdot1\%$ S, $0\cdot5\%$ SO_3 und $16\cdot7\%$ Na (nach Abzug der an Schwefelsäure gebundenen Menge).

Einige Vorversuche mit Oxalsäure und Salzsäure, bei welchen die angewendeten Säuremengen jene zur Neutralisation des als Sulfid vorhandenen Natriums nur wenig überstiegen, lehrten, dass thatsächlich auch hier die erstere anders wirke, als die letztere. Während der Zusatz der Salzsäure sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung die Abscheidung eines Niederschlages bewirkt, zeigte sich bei Oxalsäure eine merklich geringe Entwicklung dieses Gases und eine, allerdings nur etwa 20 Minuten beständige, klare Lösung von braugelber Farbe.

Für die folgenden Versuche wurden Sulfostannatlösungen benutzt, welche 10—12 g des oben erwähnten Sulfostannats im Liter enthielten, und für jede Lösung die zur Neutralisation nöthige Säuremenge durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Äthylorange als Indicator bestimmt, wobei die Endreaction durch Tüpfeln erkannt wurde.

I. Oxalsäure.

Es wurden wechselnde Säuremengen mit bestimmten Wassermengen zusammengebracht und in diese Mischung die Sulfostannatlösung in dünnem Strahle unter Umschwenken einfließen gelassen. Unter der Bezeichnung „trüb“ ist das Auftreten jener Erscheinung verstanden, welche sogenannte colloidale Lösungen auszeichnet: trüb im auffallenden, völlig klar im durchfallenden Lichte. Als „undurchsichtig“ wurde die Lösung angesehen, wenn eine etwa 10 cm hohe Schichte das Erkennen von unter das Gefäß gebrachter schwarzer Druckschrift auf weissem Grunde nicht mehr gestattete.

- a) Die Sulfostannatlösung enthielt $10\cdot2388$ g des Salzes im Liter. 50 cm^3 entsprachen $3\cdot725$ cm^3 Normalsäure, oder $2\cdot345$ cm^3 Oxalsäure von 10% .

	Oxal- säure	Sulfo- stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	Undurchsichtig nach
1	2·9 cm^3	50 cm^3	50	braungelb	1 Min.	5 Min. 4 Std. nach 7 Std. noch klar.
2	3·7	50	50	"	3 Std.	
3	4·2	50	50	"	3 Std.	
4	4·7	50	25	"	—	
5	4·7	50	50	"	10 Min.	
6	4·7	50	150	"	∞	
7	9·4	50	50	hellgelb	—	
8	9·4	50	150	"	—	

b) Die Sulfo-stannatlösung enthielt 10·7674 g des Salzes im Liter 50 cm^3 entsprechen 3·852 cm^3 Normalsäure oder 2·427 cm^3 Oxalsäure.

	Oxal- säure	Sulfo- stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	Undurchsichtig nach
9	1·2 cm^3	50 cm^3	50	gelb	1¼ Std.	3½ Std.
10	1·55	50	150	"	12 Std.	—
11	2·45	50	50	dunkelgelb	½ Min.	1 Min.
12	2·45	50	150	"	25 Min.	1 Std.
13	2·45	50	250	"	nach 26 Std. noch klar.	
14	3·1	50	50	braungelb	1 Min.	3 Min.
15	3·1	50	150	"	15 Min.	1⅓ Std.
16	4·9	50	50	"	1 Std.	4½ Std.
17	7·3	50	50	gelb	50 Min.	2⅓ Std.
18	9·7	50	50	"	35 Min.	2⅓ Std.

Mit Hinblick auf den weiter einzuschlagenden Weg zur Erforschung der Natur der Sulfidlösung war vor Augen zu halten, dass die Fähigkeit der Oxalsäure, die der Salzsäure abgeht, eine solche Erscheinung zu veranlassen, entweder 1. eine spezifische Eigenschaft der Oxalsäure ist, oder 2. der zweibasischen, organischen Säure, oder 3. der gegenüber Salzsäure weit schwächeren Säure zukommt.

Zur Entscheidung dieser Verhältnisse wählte ich zuerst die

II. Phosphorsäure.

10 cm^3 der verwendeten Säure enthielten 0.331 g H_3PO_4 .
Zur Verwendung gelangten dreierlei Sulfostannatlösungen:

- a) 50 cm^3 brauchten 4.047 cm^3 Normalsäure, oder 4.00 cm^3 Phosphorsäure, wenn bei der Wirkung auf das Sulfostannat Na_3PO_4 entsteht.
- b) Für 50 cm^3 dieser Lösung wurden 3.85 cm^3 Normalsäure, beziehungsweise 5.7 cm^3 obiger Phosphorsäure benöthigt, wenn Na_2HPO_4 entsteht.
- c) Zur Neutralisation von 50 cm^3 waren 3.725 cm^3 Normalsäure erforderlich, respective 10.9 cm^3 Phosphorsäurelösung, wenn das Salz NaH_2PO_4 gebildet wird.

Lösung	Säure	Sulfo- stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	
a	4.00	50	250	braungelb	∞	nach mehreren Tagen noch klar.
b	5.7	50	50	vorübergehend Färbung, worauf brauner Niederschlag.		
b	5.7	50	150	gelb	} nach 2 Tagen noch klar.	
b	5.7	50	250	"		
c	7.3	50	50	} sofortige gelbe Ausscheidung.		
c	11.1	50	50			

Verhalten verschiedener Säuren gegen Sulfostannat.

Nachdem durch die vorangehenden Versuche gezeigt worden war, dass auch Phosphorsäure dieselben Erscheinungen wie Oxalsäure hervorzurufen vermag, fiel die Möglichkeit, wonach hier spezifische Wirkungen dieser letzteren Säure, in der Bildung einer besonderen Art von Doppelsalzen auftretend, vorlägen, ausser Betracht.

Die Frage jedoch, ob nicht eine Polybasicität der Säure zur Herbeiführung der Erscheinung nöthig sei, hatte allerdings eine Beantwortung noch nicht erfahren. Ich richtete deshalb mein

Augenmerk auch auf einbasische Säuren, und liess mich von der Überlegung leiten, dass hier wohl die Stärke der Säure, respective ihre Affinität oder Avidität ins Gewicht falle.

Ich verwendete deshalb eine Reihe von Säuren zur Zersetzung des Sulfostannats, sowohl ein- als auch mehrbasischer, deren relative Affinität ermittelt war, und die auch leichter zugänglich waren. Zur Ausführung der folgenden Versuche diente eine Sulfostannatlösung, die 11·32 g Sulfostannat im Liter enthielt. 50 cm³ derselben brauchten zur Neutralisation 4·05 cm³ Normal-säure, oder von den angegebenen Säuren folgende Mengen:

Chlorwasserstoffsäure ($J_1 = 1\cdot07$)	3·78	cm ³ ,
($\frac{1}{2}$) Schwefelsäure ($J_1 = 1\cdot003$)	4·04	"
Dichloressigsäure	0·56	g
($\frac{1}{2}$) Oxalsäure (10 ⁰ / ₀)	2·55	cm ³ ,
($\frac{1}{3}$) Phosphorsäure	4·00	"
Monochloressigsäure	0·38	g
($\frac{1}{2}$) Weinsäure	0·303	"
($\frac{1}{3}$) Citronensäure	0·283	"
($\frac{1}{2}$) Bernsteinsäure	0·238	"
Essigsäure	0·243	"

Säure	Avidität	Säuremenge	Sulfostannat	Wasser	Färbung der Lösung	
Salzsäure	100	3·8 cm ³	50	250 cm ³	—	sofort scheidet sich ein gelber Niederschlag aus.
"	100	3·8 "	50	500	gelb trüb,	nach einiger Zeit schmutzige Fällung.
Schwefelsäure	60·5	4·05 "	50	250	—	} gelber Niederschlag
Dichloressigsäure	25·1	0·67 g	50	250	—	
Oxalsäure	18·6	2·6 cm ³	50	250	braungelb	} nach 48 Std. völlig klar
Phosphorsäure	6·7	4·0 "	50	250	"	
Monochloressigsäure	4·7	0·45 g	50	250	"	} nach 24 St. getrübt
"	4·7	0·45 "	50	500	"	
Weinsäure	2·3	0·31 "	50	250	"	} nach 24 St. getrübt
Citronensäure	1·7	0·29 "	50	250	"	
Bernsteinsäure	0·54	0·24 "	50	250	"	} nach 48 St. trüb
Essigsäure	0·7?	0·245 "	50	250	"	

Die Phosphorsäure, Oxalsäure und Citronensäure enthaltende Lösung war selbst nach mehreren Monaten, in ganz gefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt, völlig klar geblieben.

Die Werthe für die Avidität sind die Mittel der von Ostwald mit Hilfe der Methylacetatmethode, der Inversionsmethode und jener auf der Leitungsfähigkeit von Lösungen fussenden Methode erhaltenen Zahlen für die Affinitätsconstante. Die nach diesen Methoden sich ergebenden Zahlen stimmen bis auf die für Essigsäure sehr gut überein, zeigen jedoch eine ziemliche Abweichung jenen gegenüber, die Thomson auf thermochemischem Wege erhielt. Dies macht sich besonders bei der Phosphorsäure bemerkbar, während aus Ostwald's Versuchen der Werth 6·7 hervorgeht, also ein bedeutend kleinerer, als für Oxalsäure, liefern Thomsons Versuche Zahlen völliger Gleichheit für beide Säuren, allerdings unter der Voraussetzung der Monobasicität der Phosphorsäure.

Unzweifelhaft geht aus dem vorgeführten Ergebnisse in der letzten Tabelle hervor, dass die chemische Natur der Säuren eine untergeordnete Rolle spielt, dass das Auftreten von Zinnsulfidlösungen dagegen ganz und gar an einen bestimmten Affinitätswerth gebunden ist, der nicht überschritten werden darf. Dieser Maximalwerth würde für die bei den Versuchen eingehaltenen Verhältnisse zwischen den Werthen für Dichloressigsäure (25) und Oxalsäure (18·6) liegen.

Dieses Resultat liesse sich auch theoretisch deuten. Wie weiter unten angegeben wird, dürfte das Gelöstbleiben des Zinnsulfid auf die Existenz einer Verbindung des Sulfids mit Schwefelwasserstoff zurückzuführen sein. Wenn eine solche Verbindung bestehen bleiben kann, so wird eine klare braune Lösung entstehen, die sich trüben oder einer Abscheidung von Sulfid Platz machen wird, wenn diese Verbindung zerfällt. Man hätte es dann hier mit der katalytischen Wirkung des in Lösung befindlichen Neutralsalzes, respective einer kleinen Menge der entsprechenden Säure zu thun, die eine Beschleunigung des Zerfalls bewirken können. Erscheinungen dieser Art treten aber immer umso intensiver auf, je höher die Affinität der Säure ist, ¹ oder, wie aus den

¹ Vergl. Ostwald, J. pr. Ch. 27. 1; 28. 449; 29. 385. Z. f. ph. Ch. 2. 127. Landolt, Z. f. ph. Ch. 1. 194.

Versuchen von Spohr¹ geschlossen werden könnte, je höher affin die Säure des Neutralsalzes ist.

Eine andere Erklärung könnte man auch in einer grösseren Neutralisationswärme suchen, die jene Säuren zeigen müssen, die die wiederholt erwähnte Erscheinung nicht hervorbringen, durch deren Auftreten eine Dissociation der Verbindung in Schwefelwasserstoff und Zinnsulfid erfolgen könnte.

Die entsprechenden Neutralisationswärmen äquivalenter Säuremengen, (gegen Natron) fand Thomsen zu: Salzsäure 13.700, Schwefelsäure 15.500, Oxalsäure 14.100, Phosphorsäure 11.300, Monochloressigsäure 14.354, Weinsäure 12.700, Citronensäure 12.700, Bernsteinsäure 12.100 und Essigsäure 13.200. Wie man sieht, sind diese Zahlen nur sehr wenig von einander verschieden, die Werthe für Oxalsäure und Monochloressigsäure sogar höher als der der Salzsäure, so dass diese versuchte Erklärung den Verhältnissen nicht Rechnung trägt.

Nachdem nun der qualitative Theil der Aufgabe gelöst war, und bevor ich an die Erledigung des quantitativen Theils ging, versuchte ich nochmals die Erfahrungen, die ich bei der Fällung des Zinnsulfids in neutraler Lösung gewonnen, auf die Fällung desselben in saurer Lösung anzuwenden, und zu entscheiden, ob es bei günstiger Wahl der Verhältnisse doch nicht möglich ist, beständige Lösungen jenes Körpers zu erzielen.

Die Fällungen in neutraler Lösung waren bei relativ grösserer Verdünnung vorgenommen worden; während bei den gelungenen Versuchen mit Oxalsäure auf 1 *g* Zinn des Sulfo-stannat 1·52 *g* Oxalsäure und 1860 *g* Wasser kamen, waren bei den Fällungen in saurer Lösung (Tabelle I, Versuch 4) auf 1 *g* Zinn 7·23 *g* Oxalsäure und 362 *g* Wasser verwendet worden. Da nun die Verdünnung bis zu einem gewissen Grade sehr günstig auf die Beständigkeit der Lösung wirkte, so wurden Versuche bei einer grösseren Verdünnung ausgeführt. Diese hatten jedoch keinen anderen Erfolg, als die schon oben erwähnten zu bestätigen; es war in dieser Richtung kein neues Resultat zu erreichen.

Ich versuchte nun die Fällung des Zinns aus einer Lösung des Stannioxalats. Eine Lösung desselben wurde nach Haus-

¹ Spohr, J. pr. Ch. 32. 32; 33. 265.

mann und Löwenthal¹ durch Auflösen von Zinnhydroxyd, das aus Zinnchloridlösung durch Ammoniumnitrat gefällt worden war, in 10⁰/₁₀iger Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Um einen Überschuss von Oxalsäure zu entfernen, fällte ich die so erhaltene Lösung mit 3 Volumen Alkohol von 96⁰/₁₀, liess den schleimigen, sich langsam senkenden Niederschlag absetzen, löste ihn in Wasser und fällte nochmals mit Alkohol. Der so erhaltene Niederschlag löste sich in Wasser zu einer schwach getrübbten Flüssigkeit, in der auf 1 Mol. Oxalsäure 4 Mol. SnO₂ enthalten waren.

Eine solche Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt; es trat zwar nach mehreren Minuten Gelbfärbung der Lösung ein, die jedoch im Verlauf von weiteren wenigen Minuten der Ausscheidung eines gelben Niederschlags Platz machte.

Auch Versuche mit Zinnchloridlösungen, denen äquivalente Mengen von Kaliumoxalat oder Seignettesalz zugesetzt worden waren, sowie mit einer Zinnchloridlösung, die mit Seignettesalz und soviel Ammoniak versetzt war, dass sie gegen Äthylorange und Congoroth neutral reagirte, die also wohl Zinnhydroxyd enthalten haben mag, führten nicht zum Ziele, wohl wegen des hohen Salzgehaltes der Flüssigkeit, der sofort seine zersetzende Wirkung auf den in Lösung befindlichen Körper ausgeübt. Es waren nur mehr oder weniger braungelb gefärbte Niederschläge entstanden.

Natur des in der Zinnsulfidlösung enthaltenen Körpers.

Wird eine Sulfostannatlösung, sei sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Natriumstannat oder durch Kochen von Natriumsulfid mit Schwefel und Zinn erzeugt worden, mit einer Quantität Oxalsäure versetzt, welche die zur Neutralisation nöthige wenig übersteigt, oder besser, trägt man die Sulfostannatlösung unter Umschwenken in eine entsprechend verdünnte Oxalsäurelösung ein, so entsteht, wie erwähnt, sofort eine tiefgelbe Färbung der Lösung, die im Verlaufe von 1—2 Stunden in eine braunrothe übergeht. Die Lösung ist völlig klar, im durch-

¹ Ann. d. Ch. 89. 104.

fallenden als auch im auffallenden Lichte. Sie kann in einer Eprouvette oder einem Kölbchen, ohne getrübt zu werden, ziemlich stark eingeengt werden; beim Verdampfen in einer Schale bilden sich an der Grenze der Flüssigkeit braune Massen, die nicht mehr in Lösung gehen.

Zu den folgenden Reactionen wurde diese Lösung von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, indem durch sie während einer Stunde ein lebhafter Luftstrom durchgetrieben wurde, bis sie nicht mehr Schwefelwasserstoff abgab.

Salzsäure fällt diese Lösung sofort gelb, Essigsäure und Oxalsäure bewirken in kurzer Zeit keine Veränderung. Ammoniak und Kalilauge fällen nicht, entfärben aber langsam, noch langsamer Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid, Natriumacetat; Ammoniumoxalat, Magnesiumsulfat bewirken sofort eine gelbe Trübung. Zinksulfat und wenig Kobaltnitrat fällen gelbes Zinnsulfid. Ferrichlorid gibt einen gelben, sich bräunenden Niederschlag, Bleiacetat anfangs eine gelbe Fällung, beim Stehen oder gelinder Wärme, oder auch nach Zusatz von mehr Bleisalz einen rothen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt. Silbernitrat, Kupfersulfat, Mercuronitrat und Mercurichlorid geben braunschwarze Niederschläge, Zinnchlorür fällt einen gelben, sich bräunenden Niederschlag, Zinnchlorid gibt gelbes Zinnsulfid.

Nachdem die oben angeführten Versuche gelehrt haben, dass der in Lösung befindliche Körper bei Anwendung der verschiedensten Säuren entsteht, so blieben bezüglich seiner Natur nur die Annahmen bestehen, dass derselbe entweder lösliches Zinnsulfid, Sulfozinnsäure, oder eine dieser nahe stehende, aus Zinn und Schwefel, eventuell Wasserstoff zusammengesetzte Verbindung sei. Das Verhalten der Lösung gegen Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze liess noch nicht den Schluss zu, dass gebundener Schwefelwasserstoff vorhanden sei, da die Sulfidbildung auch durch Umsatz des Metallsalzes mit dem Zinnsulfid bewirkt sein konnte. An eine Ausscheidung des gelösten Körpers aus der Lösung in unveränderter Form war nicht zu denken; es bliebe, wollte man ihn gewinnen, nur übrig, die Salze aus der Lösung zu entfernen, und die Lösung zu verdunsten. Diese Trennung der krystallisirbaren Substanzen ist wohl durch Dialyse

ausführbar, man erhält so eine durch die längere Berührung der Lösung mit der Luft etwas getrübe Flüssigkeit, die jedoch eine Verdunstung ohne Zersetzung nicht zulässt.

Ich musste mich daher auf die Untersuchung der mit andern Salzen verunreinigten Lösung beschränken und bestimmte darin den Zinn- und Schwefelgehalt, beziehungsweise ihr gegenseitiges Verhältniss.

Nachdem wohl eine Reihe von Versuchen ausgeführt werden mussten, so suchte ich nach einer rascher ausführbaren Bestimmungsmethode, als es die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels ist, und führte daher, nachdem ich mit Lösungen von bestimmtem Zinngehalte arbeitete, in den orientirenden Versuchen nur die Schwefelbestimmungen, und diese nach einem im Folgenden beschriebenen massanalytischen, und zwar jodometrischen Verfahren durch.

Beim Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Zinnsulfidlösung tritt sofort die Ausscheidung von Zinnsulfid ein, das einmal abgetrennt, nur sehr schwer angegriffen wird. Ich versuchte daher anfangs die Operation in ähnlicher Weise auszuführen, wie bei Antimonoxydbestimmungen, doch überzeugte ich mich bald, dass die Einwirkung des Jods noch träger als bei dieser Reaction verläuft. Ich versetzte daher die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge einer concentrirten Kaliumbicarbonatlösung, gab Jodlösung im Überschusse zu und titrirte nach längerem Stehen in verschlossenen Gefässen den Überschuss des Jods mit Natriumthiosulfat zurück.

Die so erhaltenen Zahlen waren umso höher, je grösser der Jodüberschuss genommen worden war. Da ein Verlust von Jod durch Verdunstung, wie darauf abzielende Versuche ergaben, ausgeschlossen war, so war die Schuld nur an der Wechselwirkung zwischen Jod und dem Überschuss des Kaliumbicarbonat gelegen, was gleichfalls durch directe Versuche festgestellt wurde.¹

Ich blieb endlich bei folgendem Verfahren stehen: Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung wird mit einer beliebigen Anzahl Cubikcentimeter (gewöhnlich 10 *cm*³) Kalium-

¹ Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch G. Topf, Z. f. a. Ch. 26. 183.

bicarbonatlösung von bekanntem Gehalte, darauf mit überschüssiger Jodlösung versetzt, und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen in einer verschlossenen Flasche mit Natriumthiosulfat titirt. Die so erhaltene Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung ist entschieden zu hoch, und bildet nur eine erstere Annäherung. Berechnet man die Menge von Kaliumbicarbonat, die jener des aus der verbrauchten Jodmenge entstandenen Jodwasserstoffs äquivalent ist, und nur soviel ist ja nöthig, so erhält man eine Quantität, die um weniges überschritten, die nöthige Garantie für das Arbeiten in neutraler Lösung bei ihrer Verwendung bietet.

Es wird nun der Versuch mit der gleichen Menge der Zinn- und Jodlösung unter Zusatz der berechneten Menge Kaliumbicarbonatlösung wiederholt. Die derart erhaltenen Werthe stimmen gut überein. ¹

Die Zeit von $\frac{1}{2}$ Stunde reicht zur Oxydation des Zinnsulfids durch das Jod vollständig hin; so wurden nach

$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ 1 $1\frac{1}{2}$ stündigem Stehen die Jodzahlen
 $29\cdot6\text{ cm}^3$ $30\cdot3\text{ cm}^3$ $30\cdot1\text{ cm}^3$ $29\cdot9\text{ cm}^3$ erhalten.

Zuerst wurden wieder die mit Oxalsäure hergestellten Lösungen untersucht:

100 cm^3 einer Sulfostannatlösung, entsprechend $0\cdot3590\text{ g}$ SnO_2 , wurden in einem Literkolben, der bis auf circa 100 cm^3 mit Wasser, dem $5\cdot5\text{ cm}^3$ einer $10\frac{0}{0}$ igen Oxalsäurelösung zugesetzt wurden, gefüllt war, unter Umschwenken fließen gelassen, und die Lösung entweder sofort, oder nach dem Stehen, wobei Dunkelfärbung bis braunroth eintrat, durch einstündiges Durchsaugen von Luft, die erst durch einen ähnlichen Kolben, wie der Operationskolben, ging, der mit Wasser gefüllt war, so dass die Mitführung von Wasserdämpfen aus der Lösung durch den Luft-

¹ Eine vorläufige Titration von 100 cm^3 Zinnlösung bei Zusatz von 10 cm^3 Kaliumbicarbonat ($1\cdot72$ normal) brachte $30\cdot4\text{ cm}^3$ einer Jodlösung, entsprechend $2\cdot07\text{ cm}^3$ normal. Es sind somit $2\cdot07\text{ cm}^3$ Normalsäure zu neutralisiren. Da von dem Natrium des Sulfostannats $0\cdot82\text{ cm}^3$ neutralisirt werden, so sind nur $1\cdot25\text{ cm}^3$ zu neutralisiren, wozu weniger als 1 cm^3 obiger Kaliumbicarbonatlösung nöthig.

100 cm^3 Zinnlösung mit $1\text{ cm}^3\text{ KHCO}_3$ brauchten nun $29\cdot63\text{ cm}^3$ Jodlösung.
 „ 2 „ „ $29\cdot65$ „
 „ 3 „ „ $29\cdot50$ „

strom compensirt wurde, vom Schwefelwasserstoff völlig befreit, und dann der Analyse unterworfen, wozu je 100 cm^3 der so erhaltenen Lösung entnommen wurden.

Zinnlösung	Bicarbonat	Jodlösung	
100 cm^3	3 cm^3	21·82 cm^3 ¹	sofort nach dem Mischen abgeblasen.
100 "	3 "	21·90 "	¹
100 "	3 "	21·22 "	² nach 7 stündigem Stehen abgeblasen.

Dass das Durchblasen von Luft während einer Stunde völlig hinreichend ist, beweisen folgende Zahlen. 100 cm^3 der verdünnten Zinnlösung (unter Zusatz von 3 cm^3 Bicarbonat), die erst nach neuntägigem Stehen abgeblasen wurde, verbrauchten entsprechend der Blasezeit von

0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	$1\frac{1}{4}$ Std.
27·7 cm^3	22·3 cm^3	21·6 cm^3	21·45 cm^3	21·3 cm^3	21·3 cm^3

Jodlösung, von der 1 cm^3 0·0011064 g S entsprach.

Aus den Zahlen	21·90 cm^3 Jod	berechnet sich	0·02361 g S
	21·82	"	0·02352 "
	21·22	"	0·02348 "
	21·30	"	0·02357 "

im Mittel. .0·02355 g S

für 100 cm^3 Lösung.

Es sind daher in 100 cm^3 der unverdünnten Lösung 0·2355 g S enthalten, diese entsprechen der Menge von 0·3590 g SnO_2 .

Diese Mengen stehen im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0·3590}{150·72} : \frac{0·2355}{31·98} = 1 : 3·09.$$

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wurden 100 cm^3 Sulfostannatlösung mit Salzsäure gefällt. Das Zinnsulfid gab nach dem

Rösten im Mittel 0·3590 g SnO_2 .

¹ 1 cm^3 = 0·001078 g S.

² 1 cm^3 = 0·0011064.

100 cm^3 der Sulfostannatlösung gaben nach Zusatz von Oxalsäure, Abblasen, Oxydiren mit Bromwasser und Fällen mit Baryumchlorid 0·1610 g $BaSO_4$, und zwar nach Abzug des der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure entsprechenden Menge des Baryumsulfats.

Diese Mengen stehen im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0 \cdot 3590}{150 \cdot 62} : \frac{1 \cdot 6100}{31 \cdot 98} = 1 : 2 \cdot 91.$$

Es weist daher die massanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung darauf hin, dass in der durch Versetzen einer Sulfostannatlösung mit Oxalsäure entstehenden Flüssigkeit Zinn und Schwefel im Verhältniss von 1 : 3 Atomen, also wahrscheinlich als SnS_3H_2 vorhanden sind.

Wie man sieht, so ist, trotzdem die Lösung nach einiger Zeit von gelb bis braunroth nuancirt, die Verbindung SnS_3H_2 schon gleich nach dem Mischen gebildet, indem selbst ein siebenstündiges, respective neuntägiges Stehen keinen Einfluss auf die Zusammensetzung mehr hat, wenn die Lösung nur völlig klar bleibt.

Andere Säuren ausser Oxalsäure gaben folgende Werthe:

100 cm^3 der Sulfostannatlösung, respective 1000 cm^3 der untersuchten Lösung, von der 100 cm^3 zur Titration gelangten, wurden die angegebenen Säuremengen zugesetzt.

		Blasezeit	cm^3 Jodlösung
Oxalsäure	4·6 cm^3	1 $\frac{1}{4}$ Stunde	18·14
			18·28
			18·34
„	9·2	1 $\frac{1}{4}$ „	17·57
			17·67
			20·53
Phosphorsäure ¹ . 8·8	8·8	1 $\frac{1}{2}$ „	20·52
			20·39
			20·71
			20·5
			20·14
	13·2	1 $\frac{1}{2}$ „	
		2 „	
		3 „	
		2 „	

¹ 1 cm^3 = 0·0331 g Phosphorsäure.

	Blasezeit	cm^3 Jodlösung
Weinsäure ¹ . . . 17·8 cm^3	1 $\frac{1}{4}$ Stunde	18·05 18·14
Citronensäure ² . 17·0	1 $\frac{1}{4}$ „	19·0 18·9
	1 $\frac{3}{4}$ „	18·48

Man erhält demnach auch bei den anderen Säuren Zahlen, die mit bei Oxalsäure erhaltenen ziemlich übereinstimmen, nur die Phosphorsäure macht eine Ausnahme, und liefert noch etwas höhere Werthe.

Für die folgenden Versuche wurde eine Sulfostannatlösung benutzt, welche durch Auflösen einer bestimmten Menge von reinem Zinn in einer bestimmten Menge Natriumhydrosulfid unter Zusatz einer nicht ganz zureichenden Schwefelmenge und nachheriges Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden war.

I. Die Lösung entsprach der Lösung von Na_4SnS_4 . 100 cm^3 dieser Lösung wurden, wie oben angegeben, mit Oxalsäure versetzt, der Schwefelwasserstoff abgeblasen, darauf mit Bromwasser in der Kälte oxydirt, darauf bis zum Verschwinden des Broms erhitzt und endlich durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrate von Zinnsulfid wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden erhalten: 0·3865 g SnO_2 und 1·4585 g $BaSO_4$,
respective 0·3046 g Sn und 0·2005 g S,
was auf ein Verhältniss Sn : S = 1 : 2·46 deutet.

50 cm^3 derselben Zinnlösung mit 5 cm^3 10% iger Oxalsäure auf 1 l Wasser gebracht und nach dem Abblasen untersucht, gaben bei der Titration folgende Werthe.

Für 100 cm^3 der verdünnten Lösung wurden verbraucht 9·21, 9·09, 9·14 cm^3 Jodlösung, also im Mittel 9·15 cm^3 ; (1 cm^3 Jodlösung = 0·001217 g Schwefel) dies entspricht einem Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2·49.$$

¹ 1 cm^3 = 0·03037 g Weinsäure.

² 1 cm^3 = 0·0299 g Citronensäure.

Da jedoch diese Lösungen eine ganz schwache Trübung zeigten, die ich auf einen zu hohen Gehalt der Lösung an Natronsalzen zurückführte, so bereitete ich eine zweite Lösung,

II. worin Zinn als SnS_3Na_2 vorhanden war.

100 cm^3 dieser Lösung enthielten 0·59724 g Zinn. 50 cm^3 dieser Lösung wurden mit 5 cm^3 Oxalsäure und Wasser auf 1000 cm^3 gebracht; 100 cm^3 dieser Flüssigkeit brauchten nach dem Abblasen 16·94 cm^3 Jodlösung

16·94 " "

entsprechend 2·56 Atomen S auf 1 Atom Sn.

Die Temperatur betrug während den ganzen Operationen 20—22°.

Der folgende Versuch wurde in allen seinen Phasen bei 7—10° ausgeführt.

100 cm^3 der verdünnten Lösung benötigten 17·23 cm^3 Jodlös.

17·23 " "

entsprechend einem Verhältniss $\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2 \cdot 61$.

Mit 50 cm^3 Sulfostannatlösung wurden die gesammten Operationen bei 10° ausgeführt, und die ganze Analyse innerhalb zweier Stunden beendet.

100 cm^3 verdünnter Lösung brauchten 17·1 cm^3 Jodlösung

17·2 " "

17·5 " "

Bei den folgenden zwei Analysen währte die Einwirkung der Jodlösung 1 Stunde und ergab 17·27 cm^3 ,

respective 2 $\frac{1}{2}$ " " " 17·37 "

lauter Werthe, die dem Atomverhältniss

$\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2 \cdot 62$

entsprechen.

Es war somit trotz der Berücksichtigung der verschiedenen Factoren eine Steigerung dieses Verhältnisses nicht zu erzielen, die Verhältnisszahlen bei Verwendung dieser Sulfostannatlösungen fielen demnach niedriger aus als bei Verwendung des aus Natriumstannat erhaltenen Sulfostannats.

Die qualitative Untersuchung beider Sulfostannatlösungen liess keinerlei Verunreinigungen erkennen, die das Resultat in diesem Sinne beeinflussen konnten; andererseits ist mir auch eine Erklärung dieser Differenz durch die Annahme einer Verunreinigung schwer denkbar.

Ich muss deshalb annehmen, dass gewisse, mir unbekannte und nicht erkennbare Einflüsse mit ins Spiel treten, die eine Herabminderung der Zahl der verbundenen Schwefelatome bewirken. Eines geht aber aus diesen Versuchen sicher hervor, nämlich, dass in den intensiv gefärbten Lösungen, die Sulfo-stannate mit Säuren geben, eine Verbindung enthalten ist, die im Maximum auf 1 Atom Zinn 3 Schwefelatome enthält, also eine Sulfozinnsäure SnS_3H_2 , dass jedoch die Lösung des Zinnsulfids auch durch eine geringere Menge von Schwefelwasserstoff im gebundenen Zustande erreicht wird, so dass eine solche Lösung Zinn und Schwefel etwa in dem durch die Formel $\text{Sn}_2\text{S}_5\text{H}_2$ oder vielleicht sogar eine schwefelärmere, gegebenen Verhältnisse enthalten kann, ohne selbst nach Wochen, ja Monaten, auch nur die geringste Trübung zu zeigen.

Wenn nun die Übertragung dieser Verhältnisse auf die Fällung des Zinns aus Zinnchloridlösungen, die mit Oxalsäure versetzt sind, gestattet ist, so wird es auch diese Verbindung sein, welcher die dort beobachtete, nur kurze Zeit haltbare, dunkel gefärbte Lösung entspricht, die durch die Gegenwart einer stärkeren Säure unter Abscheidung eines braunen Zinnsulfids zerstört wird, dem immer noch kleine Mengen von nicht ganz zersetzter Sulfozinnsäure anhaften, so dass die Eingangs erwähnten Niederschläge von der Zusammensetzung $\text{SnS}_{2.04}$ entstehen können.

Die ausgeführten Analysen lassen auch der Annahme keinen Raum, dass in den braunen Lösungen ein colloidales Zinnsulfid enthalten ist, also ein Analogon zu dem dieser Gruppe angehörigen, von H. Schulze ¹ dargestellten colloidalen Arsen- und Antimontrisulfid.

Freie Sulfosäuren, wie eine oder vielleicht mehrere, den Anhydrosäuren ähnliche, hier beobachtet sein sollten, sind bisher nur in sehr geringer Zahl bekannt. Das ist die Sulfarsensäure, $\text{AsS}_4\text{H}_3(?)$, von L. F. Nilson, ² die Persulfomolybdänsäure von G. Krüss ³ und die Sulfozinnsäure von O. B. Kühn. ⁴

¹ J. pr. Ch. 25. 431; 27. 320.

² J. pr. Ch. 14. 149.

³ Annal. d. Chem. 225. 50.

⁴ Annal. d. Chem. 89. 114.

Die erste erhielt ihr Entdecker durch Zersetzung des Natriumsulfarsenats mit Salzsäure bei Winterkälte als einen fast schwefelgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 80° 36.77% As und 62.87% S enthalten hat. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff konnten aus dieser Substanz bedeutende Quantitäten von Schwefel (also unverbundenen) extrahirt werden; ferner enthielt sie trotz des Trocknens bei 80° noch Schwefelwasserstoff, denn eine Behandlung mit Kadmiumchlorid ergab eine Gewichtsvermehrung um 9.4% , welche Vermehrung, unter der Voraussetzung, dass Arsensulfid auf Kadmiumchloridlösungen ohne Wirkung ist, einem Gehalte von nur 2.3% Schwefelwasserstoff entsprechen würde.

Es berechtigt das zufällig gefundene Verhältniss $\text{As} : \text{S} = 1 : 4$ mit Rücksicht auf diese Angaben entschieden noch nicht zum Schlusse, dass hier entweder eine Sulfoarsensäure vorliegt,¹ oder, wie es Nilson thut, zur Hypothese, dass eine Sulfoarsensäure von der Formel AsS_4H_3 vorgelegen hat, die beim Liegen an der Luft keinen Schwefelwasserstoff abgegeben, sondern nur eine totale Oxydation ihres Wasserstoffs unter Abscheidung sämtlichen Schwefels erfahren hat, wodurch eben jene, Arsen und Schwefel im Verhältniss $1 : 4$ enthaltende Substanz entstanden wäre.

Die Persulfomolybdänsäure erhielt G. Krüss durch Zersetzung von Kaliumpersulfomolybdat als rothen Niederschlag. Die Zersetzung mit 1% iger Salzsäure gab Producte, deren Analyse auf die Formel MoS_5H_2 sehr nahe, jene mit Essigsäure vollständig stimmende Zahlen lieferte. Im ersten Falle konnte im Filtrate von der Sulfosäure eine Spur von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden; es war also eine geringe Zersetzung der Sulfosäure bewirkt worden.

Die Sulfozinnsäure von O. B. Kühn.

O. B. Kühn stellte die Sulfozinnsäure SnS_3H_2 durch Zersetzen einer Lösung von Natriumsulfostannat „bei gehöriger Concentration“ mit Salzsäure oder Essigsäure, wobei unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag

¹ AsS_4H_3 verlangt As 36.4% , S 62.1% ; AsS_4 : As 36.94 , S 63.05 .

entstand, der bald dunkler wurde, und auf dem Filter dunkel-olivbraune Farbe annahm. Nach dem Trocknen (in welcher Art ist nicht angegeben) war der Niederschlag bleigrau und metallglänzend, auf dem Bruche braun, muschlig und wachsglänzend. Kühn theilt zwei Analysen dieses Körpers mit; die erste liefert ihm $48 \cdot 38\%$ Sn und $38 \cdot 18\%$ S, die somit im Atomverhältniss $\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2 \cdot 9$ stehen, und eine zweite, mit völlig getrockneter Substanz ausgeführte $55 \cdot 7\%$ Sn und $45 \cdot 0\%$ S und im Verhältniss $1 : 2 \cdot 98$. Es deuten daher die von ihm erhaltenen Zahlen auf die Formel SnS_3H_2 .

Nun zeigten die von mir erhaltenen braunen Zinnsulfidniederschläge, seien diese entweder durch Zersetzung der anfänglich tiefgelben Lösung, die bei der Behandlung der mit Oxalsäure versetzten Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff entsteht, oder durch Zersetzung der bei der Neutralisation von Sulfostannatlösungen mit Säuren gewonnenen Lösungen gebildet worden, eine sehr weit gehende Ähnlichkeit mit der Kühn'schen Sulfozinnsäure. Da aber die Lösungen, aus denen diese entstehen, mir bei der Analyse Zahlen lieferten, die nur im günstigsten Falle das von der Formel SnS_3H_2 verlangte Verhältniss gaben, so musste ich schliessen, dass entweder die von mir untersuchten Lösungen eine colloidale Modification der Kühn'schen Sulfozinnsäure darstellen, oder dass die nach Kühn gefällte Sulfozinnsäure eigentlich keine Sulfozinnsäure ist, in welcher letzterer Ansicht ich durch meine gleich anfangs gemachten Angaben über die Zusammensetzung der bei der Fällung des Zinnsulfids aus oxalsäurehaltigen Lösungen entstehenden Niederschläge nothwendig bestärkt werden musste. Ich unterwarf daher die nach Kühn's Vorschrift gewonnene Sulfozinnsäure der Analyse, und suchte bei ihrer Darstellung, da Kühn über die gewählten Concentrationen der Ingredienzien keine Angabe macht, von vorneherein die möglichst besten Verhältnisse für das Zustandekommen, beziehungsweise zur Verhinderung der Zersetzung der einmal gebildeten Verbindung zu wählen.

100 cm^3 Sulfostannatlösung (enthaltend $0 \cdot 5972$, respective $0 \cdot 62143$ g Zinn) wurden mit 400 cm^3 völlig gesättigten Schwefelwasserstoffwasser verdünnt; als Fällungsflüssigkeit dienten 1 $\cdot 6$ cm^3 Salzsäure vom specifischen Gewicht $1 \cdot 17$, also beiläufig $0 \cdot 66$ g

Chlorwasserstoff, in 500—570 cm^3 gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser vertheilt.

Ich wählte so grosse Mengen von Flüssigkeit, um beim Waschen des Niederschlags mit geringeren Mengen von Waschflüssigkeit anzukommen, da, wie leicht einzusehen, die Zerlegung der Verbindung umso weiter fortschreiten muss, je mehr von dem durch die Zersetzung entstandenen Schwefelwasserstoffs weggeführt wird. Aus diesem Grunde vollführte ich auch die Fällung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffwasser, da bei Überschuss des einen Zersetzungsproductes, eine Zerlegung voraussichtlich weniger leicht vor sich gehen dürfte. Die Concentration der Zersetzungssäure betrug 0·066%; auch in Hinblick auf die Säureconcentration ist eine grosse Verdünnung praktisch, da, wie die Versuche von Krüss bei der Darstellung von Persulfomolybdänsäure ergaben, bei der Zersetzung mit höher percentiger Säure eine weniger reine, nämlich schon etwas zersetzte Verbindung entsteht, als bei Anwendung von verdünnter. Ferner konnte es nicht gleichgiltig sein, ob die Säure in die Sulfostannatlösung gegossen wird oder umgekehrt, wie die Darstellung des Wasserstoffpersulfids lehrt.

1. Die Zersetzungssäure wurde in die Sulfostannatlösung gegossen. Es trat sofort eine gelbe Trübung der ganzen Flüssigkeit ein, welche nach mehrstündigem Stehen in völlig gefüllten, verschlossenen Gefässen einen sehr voluminösen braunen Niederschlag gab. Dieser wurde durch Filtriren getrennt, mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser möglichst rasch auf mehreren Filtern ausgewaschen, auf poröse Thonteller gestrichen, und endlich über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet.

1·0742 g des so erhaltenen Körpers gaben 0·7285 g SnO_2 und 2·3093 g $BaSO_4$ oder 53·46% Sn und 29·56% S, daher das Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2 \cdot 05.$$

2. Die Sulfostannatlösung wurde in die Zersetzungssäure eingegossen. Es traten die gleichen Erscheinungen auf, und wurde hier in gleicher Weise wie zuvor verfahren. Bei der Herstellung dieses Präparates konnte ich das von Kühn (bei Sulfozinnssäure) beschriebene eigenthümliche Phänomen beobachten, dass der

aus dem Exsiccator genommene grafitgraue Körper unter einen Trichter auf Papier gebracht, nach kurzer Zeit eine Unzahl kleiner Stückchen aussendet, die den vom Trichter begrenzten Theil des Papiers chocoladefarben bedecken.

0·9743 g gaben 0·7015 g SnO_2 oder $56\cdot75\%$ Sn
 und 2·3740 „ BaSO_4 „ $33\cdot50\%$ S,

daher das Atomverhältniss

$$\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2\cdot19.$$

Da nun bei dem längeren Trocknen, welches der sehr voluminöse Niederschlag, der nach dem Trocknen kaum $\frac{1}{100}$ seines ursprünglichen Volumens einnimmt, nöthig hat, ein Abgeben von Schwefelwasserstoff leicht erfolgen konnte, so wurde ein

3. Versuch derart angestellt, dass der genau wie unter 2. gewonnene Niederschlag nur einmal mit Schwefelwasserstoffwasser nachgewaschen wurde, und dann ohne weiters der Analyse unterworfen wurde.

Es wurden 0·7852 g SnO_2 und 2·6451 g BaSO_4 erhalten, was einem Atomverhältniss

$$\text{Sn} : \text{S} = 1 : 2\cdot18$$

entspricht.

Bei der Herstellung der Sulfozinnsäure nach Kühn konnte daher keine Verbindung erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung der von diesem Chemiker angegebenen nahe käme; die erzielten Werthe deuten vielmehr darauf hin, dass man Niederschläge erhält, die in ihrer Zusammensetzung derselben Ordnung angehören, wie ich sie bei der Fällung von möglichst säurefreien Zinnchloridlösungen bei Gegenwart von Oxalsäure gewonnen habe.

Die wahre Sulfozinnsäure, mag sie nun der Formel SnS_3H_2 , oder einer complicirteren, condensirten Formel entsprechen, müsste danach in den von mir hergestellten Lösungen gesucht werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein ähnliches Verhalten wie die Sulfozinnate auch die Sulfoantimoniate, beziehungsweise Sulfoarsenate in ihrem Verhalten gegen minder affine Säuren zeigen.