

Ueber die Sulphostannate;

von Dr. O. B. Kühn.

Es gehört gewifs nicht zu den überflüssigen Arbeiten, die Erfahrungen über die Schwefelsalze zu prüfen und, was man leicht vermag, zu vermehren. So grofs der Schatz ist, den wir Berzelius verdanken, man wird dennoch nicht verkennen, dafs Manches daran zu verbessern und zu ergänzen ist. So sind die Erfahrungen über die schwefelzinnsauren Salze gar sehr spärlich: man hat ein paar nothdürftige Notizen über das Kaliumsalz, gleichsam eine der Handhaben des Gegenstandes, und daran schliessen sich die Analysen des einzigen in der Natur vorkommenden Sulphostannats, des Zinnkieses, an, die eine bestimmte Formel nicht construiren lassen. Dieser Zusammenstellung der bisherigen Erfahrungen habe ich in meinem System der anorganischen Chemie ein paar kleine Anmerkungen beigefügt, mehr um zu zeigen, dafs ich mich auch mit diesem Gegenstande beschäftigte, als um die Sache zu erledigen.

Da die Kaliumsalze Schwierigkeiten bei der Darstellung darboten, die ich bei der Aermlichkeit meiner Einrichtung nicht überwinden konnte, so veranlafste ich mehrere meiner Praktikanten, Versuche zur Darstellung der Natriumsalze zu machen, und diese haben auch glückliche Erfolge gehabt, namentlich hat Herr Höring lange und eifrig hiermit sich beschäftigt und einige Resultate seiner Arbeiten schon mitgetheilt (Zeitschrift f. Pharm. red. v. H. Hirzel, 1851, Nr. 8). Da der Genannte durch seine veränderte Stellung schwerlich die angefangene Arbeit fortzusetzen Gelegenheit finden möchte, so erlaube ich mir nun, meine eigenen Erfahrungen und Beobachtungen über diese Natriumsalze, sowie über andere Sulphostannate, vorzulegen.

Das Kaliumsalz, erhalten durch Digestion von Zinnbioxyd, oder von Zinn-Mono- oder Bi-Sulphid mit wässeriger Auflösung von Kalium-Monosulphid (dargestellt aus neutralem schwefelsaurem Kali durch Glühen mit Kohle) oder mit Pentasulphid (dargestellt durch Einschnmelzen eines Gemenges von 1 Thl. kohlenauren Kalis und $1\frac{1}{4}$ Thl. Schwefel nebst der nöthigen Quantität von Kohle), ward aus der dunkelbraunen, bisweilen sogar braunschwarzen Flüssigkeit durch 90procentigen Weingeist als ganz dunkelbraunschwarzer, schwerer, öltartiger Körper ausgeschieden. Wenn nach einiger Zeit ein geringer schwarzer Absatz (offenbar von Kohle) erfolgt war, verdünnte man die Flüssigkeit mit etwa dem gleichem Volum Wasser, schloß sie in ein passendes Glas ein, und zog sie nach einiger Zeit sorgfältig vom Bodensatz ab; nun ward wieder die Fällung mit Weingeist vorgenommen. Man versuchte durch langsames Abdampfen in einem verhältnißmäfsig hohen Becherglase, durch Abkühlung der öligen Flüssigkeit, durch vorsichtiges Aufgießen von noch stärkerem Weingeist Krystalle zu erhalten, aber überall vergebens.

3,518 dieser öltartigen Flüssigkeit ward einer Temperatur, welche 100° nicht erreichte, ausgesetzt; sie trocknete zu einer orangefarbenen Masse ein, welche beim Abkühlen grünlichgelbe Farbe annahm. Sie hatte 1,318 an Gewicht verloren, = 37,46 pC., und verlor selbst bei ganz schwachem Glühen nichts mehr am Gewicht. Sie löste sich mit Wasser übergossen langsam aber vollständig auf. Die Langsamkeit der Auflösung hing jeden Falles davon ab, daß die zuerst entstandene ölige Flüssigkeit die ungelöste Masse vom Auflösungsmittel trennte; beim Umrühren ging die Auflösung viel rascher vor sich. Diese, sowie die ursprüngliche Auflösung hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der so zu sagen verwandt ist mit dem, den metallisches Zinn warmen Händen ertheilt. Die Flüssigkeit erhielt sich in einem mit Papier

bedeckten Gefäße einige Tage anscheinend ohne Veränderung, liefs sich auch zur Trockniß bringen, ohne einen Rückstand zu liefern, welcher sich nicht vollständig wieder aufgelöst hätte, selbst bei Wiederholung des Abdampfens der Auflösungen und bei Anwendung von starker Hitze.

3,948 der durch Weingeist erhaltenen öligen Flüssigkeit lieferte nach ansehnlicher Verdünnung mit Chlorwasserstoff erhitzt einen gelben Niederschlag, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was jedoch kein Aufbrausen bewirkte. Nach gehörigem Erhitzen und Abdampfen hinterliefs die abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen 1,341 Rückstand, welcher mit Hinterlassung von 0,011 Zinnbioxyd sich wieder in Wasser auflöste und nun rein von Zinn war. Hieraus berechnen sich 0,98281 KaS = 24,89 pC. Das Schwefelzinn ward sorgfältigst getrocknet, und als in einer Glasröhre bei 140° ein Gewichtsverlust nicht mehr zu beobachten war, das Gewicht als das richtige notirt; das Filter war aber verbrannt worden, und man durfte wohl den hier bleibenden Rückstand für reines Zinnbioxyd betrachten; dieses, so wie das Zinnbioxyd vom Kaliumchlorid, zu Zinnbisulphid berechnet, gab mit dem gewogenen Bisulphid eine Gesamtmasse von 1,52135 = 38,51 pC. Demnach war die untersuchte ölige Flüssigkeit zusammengesetzt aus :

KaS	24,89	1	55,2	23,37	1	24,30
SnS ₂	38,51	1	91,0	38,53	1	40,05
HO	37,46	10	90,0	38,10	9	35,65
		100,86	236,2	100,00		100,00.

Dafs ein kleiner Ueberschufs von Kaliumsulphid sich hier wohl entschuldigen, und mit Bestimmtheit voraussetzen läfst, ist keine Frage; aber ein anderes Salz als das einfachsaure ist unmöglich anzunehmen. Was das Wasser betrifft, so möchte man dem Versuche nach wohl auch eher für 9 als für 10 Aeq. sich entscheiden, da leicht etwas von der weingeistigen Flüs-

sigkeit eingemengt seyn konnte; auf der andern Seite ist aber in solchen Verbindungen die Zahl 9 eine sehr ungewöhnliche, 10 Aeq. Hydratoïdwasser zeigen sich aber bekannter Mafsen oft genug, wenigstens bei den Sauerstoffsalzen.

Von einer andern Darstellung ward eine unbestimmte Quantität Flüssigkeit in obiger Weise zersetzt, aber dieselbe vorher nicht so stark verdünnt. Das Chlorkalium betrug 0,508, das Schwefelzinn, gut getrocknet, 0,699. Letzteres sah nach dem Trocknen dunkelbraun aus, zeigte zwar gelben Strich, aber von viel dunklerer Farbe als das von der ersten Analyse. Unterdessen war das Verhältniß zwischen den beiden Elementen des Salzes kein anderes als im ersten Versuche; denn das Chlorkalium ist äquivalent mit 0,3784 Kaliumsulphid und $378,4 : 699 = 55,2 : 102$.

102 weicht nun allerdings von 91, dem Aequivalent des Zinnbisulphids, beträchtlich ab, allein da das daraus entstehende Zinnbioxyd 0,514 betrug, so ist das Salz wirklich nur einfach-sauer; die Ursache der Abweichung wird sich später ergeben.

Mit Natrium stellen sich leicht zwei verschiedene Salze dar. Wird zu eingeschmolzenem Natrium-Pentasulphid Zinn in kleinen Portionen gebracht, so findet eine heftige Einwirkung Statt, der Tiegel fängt an lebhafter zu glühen, die Masse siedet auf und wird weit umher geschleudert. Läßt diese Einwirkung bei neuen Portionen von Zinn an Heftigkeit nach, und laugt man dann die ausgegossene schwarze Masse, welche eine Menge von Zinn-Kugeln und Kügelchen enthält, mit wenig heißem Wasser aus, so hinterbleibt auf dem Filter neben dem metallischen Zinne eine Quantität dunkel-grau-schwarzer Flittern von Zinnmonosulphid; aus der sehr dunkelgefärbten Flüssigkeit, die man bei gelinder Temperatur langsam abdampft, schießen Krystalle des regulären Systems an, meist Octaëder mit abgestumpften Kanten, oft auch mit abgestumpften Ecken; häufig sind die Krystallindividuen ziemlich groß, etwa wie

Erbsen und größer. Sie besitzen Glasglanz und erbsengelbe Farbe; beides ist nicht sehr beständig, schon nach wenigen Stunden sind unter den gewöhnlichen Umständen die Krystalle matt und die Farbe hellgelb, manchmal sogar weiß; haben sie nicht zu lange an der Luft gelegen, so lösen sie sich wieder vollständig in Wasser auf. Beim Erhitzen stoßen sie einen ganz gleichen üblen Geruch aus, wie das Kalisalz, und gerathen bei anfangender Glühhitze in Flufs. Die Masse sieht heifs schwarz, nach dem Abkühlen dunkelbraun aus, und löst sich in Wasser zunächst zu einer dunkelfarbigten etwas trüben Flüssigkeit auf; nach einiger Zeit setzt sich in verschiedener Menge ein schwarzes Pulver ab, und die Flüssigkeit zeigt dann hellbraune Farbe und ist völlig klar. Versetzt man die Flüssigkeit bei gehöriger Concentration mit Chlorwasserstoff oder mit Essigsäure, so entsteht unter verhältnißmäfsig geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein gelber Niederschlag, der aber bald dunkler wird, und auf dem Filter dunkle Olivenfarbe annimmt. Nach dem Trocknen ist der Niederschlag in Stücken fast bleigrau und metallglänzend, auf dem Bruche braun, muschlich, wachsglänzend. Einmal sprang der Niederschlag, der in bohnengrossen Stücken noch warm vom Filter auf einen Bogen grünen Glanzpapiers ausgeschüttet worden war, mit einem eigenthümlichen Geräusch in kleinere Stückchen, ja in Pulver, und wurde über den Rand des Bogens, wohl 2 Fufs weit fortgeschnell. Als ich, um das weitere Fortspringen zu verhindern, einen Trichter über das Uebriggebliebene stürzte, war bald das Papier dunkelbraun geworden, so weit der Trichter reichte. Ein anderes Mal war dieses Zerspringen im Filter eingetreten, und es mußte die Bestimmung des Schwefelzinns aufgegeben werden, da die Obertasse, die über das zu trocknende, auf weißem Filtrirpapier liegende Papierfilter gestürzt war, mit einem feinen braunen Staube

sich überzogen zeigte, ebenso wie die ganze Unterlage, so weit die Obertasse reichte.

Dergleichen Zinnsulphid entwickelt beim Erhitzen in einer Glasröhre ein kleines wenig Wasser und etwas Schwefel; der Rückstand ist matt goldgelb, in Berührung mit dem Glase braun und geschmolzen, aber nirgends grau und metallglänzend. Dieser geglühte Körper erhielt sich, mit Salpetersäure übergossen, beim Erhitzen anfangs von gleicher Farbe; ein Theil desselben schwimmt beim Kochen auf der Flüssigkeit, zieht sich an der Wandung des Gefäßes in die Höhe und sieht genau so aus, wie *Aurum mosaicum*. Später wird die Masse bronzefarbig; aber die Veränderung geht sehr langsam vor sich, trotz des von Zeit zu Zeit eintretenden Siedens der Salpetersäure. Zu einer Zeit sah der Körper aus wie basisch-schwefelsaures Eisensesquioxyd mit der Formel: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\frac{1}{4}\text{SO}_3 + \text{HO}$. Selbst als die Salpetersäure bei gelinder Temperatur nach und nach abgedampft war, erschien der Körper nicht stärker verändert. Jetzt ward der trockene Rückstand wieder mit stärkster Salpetersäure übergossen, und als keine Veränderung eintrat, ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt: in wenig Minuten war unter starker Entwicklung der gewöhnlichen Producte der ganze Körper weiß. Von 0,113 Sulphid blieben 0,092 Bioxyd, woraus sich ergibt, daß das Schwefelzinn nach dem Glühen wohl reines Bisulphid war: es hätte eigentlich 0,093 SnO_2 entstehen sollen. Wäre das geglühte Sulphid Sesquisulphid gewesen, so hätte 0,102 Zinnbioxyd zum Vorschein kommen müssen.

Eine Probe jenes dunkelbraunen Schwefelzinns, bei dessen Präcipitation nur sehr wenig Schwefelwasserstoff entwickelt worden war, 1,044, gab mit starker Salpetersäure lange Zeit gekocht, zuletzt wieder mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt, 0,659 Zinnbioxyd = 0,5051 Zinn = 48,38 pC., und aus der Flüssigkeit erschien auf Zusatz von Chlorbarium 2,905

geglühter Niederschlag, welcher mit Wasser übergossen nicht die mindeste alkalische Reaction zeigte. Hieraus berechnen sich 0,3986 Schwefel = 38,18 pC. Die noch übrige Portion des nämlichen Niederschlags, 2,774 betragend, verlor in einer lose verstopften Glasröhre in kochendem Wasser längere Zeit erhalten 0,233 am Gewichte = 8,40 pC. Es fehlen also 5,04 pC., was leicht noch Wasser und Wasserstoff seyn konnte, da absichtlich nicht über 100° erhitzt ward, um keinen Schwefel wegzujagen. An Alkali war von vorn herein nicht zu denken und eine besondere darauf gerichtete Untersuchung bewies dessen Abwesenheit; denn die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure erhitzt und von dem zweiten Barytsulphat abfiltrirt, hinterliefs beim Abdampfen nur etwa zwei Milligramme, welche auf das Ganze keinen Einfluss ausüben konnten. Nun verhalten sich

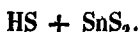
$$5051 \text{ Sn} : 3986 \text{ S} = 59 : 46,6,$$

oder es kommen auf 1 Aeq. Zinn fast 3 Aeq. Schwefel. In Berücksichtigung, dafs bei der ersten Fällung des Schwefelzinns doch Etwas Schwefelwasserstoff entwichen war, darf man wohl mit Sicherheit annehmen, dafs *volle* 3 Aeq. Schwefel neben 1 Aeq. Zinn im Niederschlag gewesen seyn könnten.

Zu einem zweiten Versuche ward ein Niederschlag benutzt, aus basischem Natriumsalze ($2 \text{ NaS} + \text{SnS}_2$) dargestellt. Aus 0,544 möglichst sorgfältig getrockneter Masse entstand nach derselben Weise analysirt 0,385 SnO_2 und 1,783 $\text{BaO} + \text{SO}_3$ (ohne Abzug der Filterasche!), woraus sich 0,303 Sn und 0,245 S berechnen. Also

$$303 : 245 = 59 : 48.$$

Ohne alle Widerrede ist das dritte Aequivalent Schwefel nicht unmittelbar mit Zinn, sondern mit Wasserstoff in Verbindung vorhanden, und der Niederschlag wäre demnach bei völliger Reinheit



Dafs Wasserstoff vorhanden war, zeigte folgender Versuch. In zwei gleich lange, etwa 3 Linien weite Glasröhren wurde fast gleichviel, etwas mehr als 0,5 Gramm, des bei 100° getrockneten Niederschlags nahe am einen Ende eingelegt, so dafs etwa ein ganzer Fufs lang leer blieb; diesen Theil umlegte man von Aussen mit Papier, und liefs auf dasselbe während des nachfolgenden Versuchs einen Strom kalten Wassers fliefsen. Man leitete nun durch das eine Rohr einen Strom durch Schwefelsäure getrocknetes Wasserstoffgas, erhitze das eingelegte Schwefelzinn mit einer einfachen Weingeistflamme und erhielt im leeren Theile des Rohres einen Absatz von Wasser. Durch das andere Rohr leitete man zur nämlichen Stunde einen Strom ebenfalls durch Schwefelsäure in einem zweiten Apparate getrockneter atmosphärischer Luft und erhielt bei gleicher Erhitzung einen wenigstens doppelt so starken Absatz von Wasser. Eine absolut scharfe Bestimmung des Wasserstoffs ist eines Theils äufserst schwer und andern Theils gar nicht nöthig. Auf das Bestimmteste beweist der Versuch, was zu beweisen war, nämlich das Vorhandenseyn von Wasserstoff in der Verbindung, und dieser Wasserstoff kann in weiter keiner andern nähern Verbindung angenommen werden, als mit Schwefel.

Hier haben wir den Schwefelwasserstoff in einer rein anorganischen Verbindung, und zwar nimmt er darin die Stelle der Basis ein. Es zeigt sich damit von Neuem die Richtigkeit meiner Ansicht vom chemischen Verhalten der Verbrennungsproducte des Wasserstoffs, welche ich in meinem System der anorganischen Chemie S. 476 klar ausgesprochen habe, nämlich die, dafs diese Verbrennungsproducte des Wasserstoffs nicht Säuren zu nennen seyen: sie verhalten sich gegen andere gleichnamige Verbrennungsproducte wie das Wasser gegen die Oxyde. Aehnliche Verbindungen des Schwefelwasserstoffs kennt man zur Zeit nur wenige. Hierher gehört zuerst das Oel, was aus einer Auflösung eines Sulphocarbonats durch

Chlorwasserstoff ausgeschieden wird : es ist nach Berzelius $= \text{HS} + \text{CS}_2$. Ferner muß man das Mercaptan, die s. g. Xanthogensäure und analoge Körper als ähnliche Verbindungen des Schwefelwasserstoffs betrachten. Von anorganischen Körpern möchte vielleicht nur noch das von Berzelius angenommene „Molybdänübersulphid“ hierher gehören.

Was aber das oben beschriebene, in Octaëdern krystallisirende Natriumsalz betrifft, so erhielt man von 1,111 Masse 0,139 Verlust beim Erhitzen, und nach Zersetzung mit Chlorwasserstoff 0,437 Chlornatrium, was zur Annahme folgender Zusammensetzung führt :

Na	1	23,3	15,71	15,57
Sn	1	59,0	39,78	
S	3	48,0	32,37	
HO	2	18,0	12,14	12,51
		<u>148,3</u>	<u>100,00.</u>	

Eine Portion, 1,810, eines gleichen Salzes von anderer Darstellung, aber nicht sorgfältig getrocknet und nicht umkrystallisirt, gab bis 100° erhitzt 0,294 = 14,07 pC. Wasser und 37 pC. Zinn; es waren 0,850 Zinnbioxyd erhalten worden, woraus mit Zugrundelegung der ersten Bestimmung des Wassers 38,9 pC. Zinn sich berechnen läßt. Dieses Salz muß demnach betrachtet werden zusammengesetzt nach der Formel



Als dem Schwefelnatrium, entstanden durch Einschmelzen von schwefelsaurem Natron mit Kohle, das beim ersten Versuche erhaltene Monosulphid mit Schwefel gemengt zugesetzt ward, erhielt man eine gleichmäßig schwarze, etwas krystallinische Masse, welche mit Wasser wieder eine dunkelgefärbte Flüssigkeit gab, aus der nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver sich absetzte; nach gehöriger Concentration und Abkühlung schossen fast farblose Krystalle an, welche mit denen des Gypses übereinkamen, also zum monoklinoëdrischen Systeme

gehörten. Dieselben zerflossen beim Erhitzen im Krystallwasser, und geben eine dunkel erbsfarbene Masse, welche erst in höheren Temperaturen zum Flufs kommt, sich jedoch dabei zersetzt, offenbar durch die gleichzeitige Wirkung der umgebenden atmosphärischen Luft und der Substanz des Schmelzgefäßes. Das Salz riecht ebenso, wie das erstere. Es fühlt sich viel fettiger an, als das Monostannat. Die wässrige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Mit rauchender Salpetersäure zersetzt, wobei jedoch ganz im Anfange etwas Schwefelwasserstoff entweicht, entsteht nach längerer Digestion ein Bodensatz von reinem Zinnbioxyd, 0,369 betragend von 1,499 Masse, also 19,70 pC. Zinn entsprechend. Darauf gab Chlorbarium 2,169 Präcipitat, welcher nach dem Auswaschen und Glühen nicht alkalisch reagirte, auch an Chlorwasserstoff nichts abgab; daraus berechnet sich 19,86 pC. Schwefel. Eine andere Portion, 1,556 betragend, gab mit Chlorwasserstoff zersetzt 0,551 Zinnsulphid; nach der Formel $\text{HS} + \text{SnS}_2$ müßte 0,30101 Zinn darin enthalten seyn, oder 19,34 pC. im Salze. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit hinterließ beim Abdampfen 0,601 Kochsalz = 0,23985 Natrium = 15,41 pC. Diefs giebt also :

Na	15,41	2	46,6	15,30
Sn	19,52	1	59,0	19,40
S	19,86	4	64,0	20,98
HO	45,21	15	135,0	44,32
	100,00		304,6	100,00.

Die Differenz von 1,12 pC. im Schwefelgehalt kann nicht hindern, die Formel $2 \text{NaS} + \text{SnS}_2 + 15 \text{HO}$ anzunehmen, da, wie oben angegeben, beim Zusatz der ersten Tropfen Salpetersäure etwas Schwefelwasserstoff entwichen war.

Der Wassergehalt dieser Parthie von Salz war gewifs zu grofs. Daher ward eine Parthie von anderer Darstellung, trotz der Gefahr der Zersetzung durch die atmosphärische Luft,

längere Zeit über Schwefelsäure aufgehoben, und von Zeit zu Zeit gewogen. Als nach 24 Stunden keine Gewichtsveränderung mehr zu bemerken war, löste sich der Körper ebenso vollständig in Wasser wieder auf, wie vor dem Trocknen; er konnte sich also nicht bedeutend zersetzt haben. Man erhielt folgendes Resultat bei der durch Salpetersäure ausgeführten Analyse: 2,611 lieferten 0,729 Zinnbioxyd, 0,083 nicht oxydirten Schwefel, 3,608 schwefelsauren Baryt und 1,090 Kochsalz. Hieraus berechnet sich:

Na	16,52	2	46,6	16,79
Sn	21,97	1	59,0	21,25
S	22,14	4	64,0	23,06
HO	39,37	12	108,0	38,90
	100,00		277,6	100,00.

Die wahre Zusammensetzung dieses Salzes wird also ohne Zweifel ausgedrückt durch die Formel:



Zinnoxid und frisch gefälltes Schwefelzinn lösen sich, wie bekannt, rasch in Schwefelwasserstoffammoniak auf. Setzt man zu einer concentrirten gesättigten Auflösung dieser Art Weingeist zu, so entsteht augenblicklich ein gelber pulveriger Niederschlag, zwischen welchem mit der Zeit sehr langsam sich vergrößernde weißse Krystalle sich bilden. Weingeist schlägt jedoch nicht das ganze Zinnsalz nieder: die rothbraune geistige Flüssigkeit enthält noch Zinnsulphid, was durch Verkochen und auf Zusatz einer Säure niedergeschlagen wird; aus derselben Flüssigkeit setzen sich langsam kleine gelbe Krystalle an den Wandungen der Flasche ab. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs auch hier zwei verschiedene Salze entstehen. Schüttelt man Monosulphid von Zinn mit starkem gelbgefärbtem Schwefelwasserstoff-Ammoniak, erhalten durch Destillation eines Gemenges von Schwefelbarium und Salmiakauflösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkler gelb und

Weingeist erzeugt darin einen fast weissen Niederschlag, der aber mit Chlorwasserstoff gelbes Schwefelzinn liefert. Setzt man dem noch ungelösten Zinnmonosulphid unter dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak gröblich pulverisirten Schwefel zu, so entwickelt sich beträchtliche Wärme, und man bemerkt, dass die Schwefelstückchen mit dem benachbarten Schwefelzinn schnell sich auflösen und dabei mit einer dunkel roth-braunen Flüssigkeit sich umgeben; dieselbe verschwindet beim Schütteln rasch in der übrigen Flüssigkeit; Weingeist bewirkt jetzt einen dunkelgelben pulverigen Niederschlag, fast wie Arsenbisulphid aussehend, und dazwischen bilden sich mit der Zeit weifsliche Krystalle.

Folgt man dem Beispiele Berzelius' und führt als Salze der übrigen Basen die Niederschläge auf, welche das eine oder das andere dargestellte Alkalisalz in den verschiedenen Metallaufösungen erzeugt, so hätte man überall zwei verschiedene Salze anzunehmen, je nachdem das Mono- oder das Semi-Sulphostannat ($\text{NaS} + \text{SnS}_2$ oder $2 \text{NaS} + \text{SnS}_2$) angewandt worden wäre. Die Reactionen dieser beiden Schwefelsalze sind folgende.

Salmiak mit Monostannat : augenblicklich gelblicher Niederschlag. Mit Semistannat : anfänglich ohne Wirkung, nach ein paar Stunden gelber Niederschlag.

Chlorbarium mit Monostannat : blafs fleischfarbiger Niederschlag, die Flüssigkeit darüber blafs röthlich gefärbt; mit Aetzammoniak starker bläulichweisser Niederschlag. Mit Semistannat : weisser Niederschlag, in der darüberstehenden farblosen Flüssigkeit giebt Aetzammoniak einen geringen weissen Niederschlag. Die Auflösungen beider Natriumsalze, mit Salzsäure zersetzt, bildeten Flüssigkeiten, welche mit Chlorbarium sich nicht veränderten, konnten also Schwefelsäure nicht enthalten.

Chlorstrontium mit Monostannat : dasselbe Verhalten wie Chlorbarium; mit Semistannat : weisser Niederschlag; aus

der farblosen Flüssigkeit durch Aetzammoniak gleich starker Niederschlag.

Chlorcalcium mit Monostannat : schwacher Niederschlag, der bei mehr Chlorcalciumlösung fast vollständig verschwindet; doch ist die Flüssigkeit etwas trüb, ohne nach mehreren Stunden etwas abzusetzen; mit Aetzammoniak entsteht ein starker schmutzigweißer Niederschlag. Mit Semistannat : schwache Trübung, auf Zusatz von Aetzammoniak starker weißer Niederschlag.

Schwefelsaure Magnesia mit Monostannat : keine Aenderung. Mit Semistannat : weißer Niederschlag in der Magnesiälösung leicht auflöslich, auf Zusatz von Ammoniak starker weißer Niederschlag, auf Zusatz von Salmiak zum größten Theil verschwindend.

Auflösungen von neutralen Salzen der übrigen *Erden*, soviel mir zu Gebote stehen, *Beryllia*, *Yttria*, *Lanthan*, *Zirkon* und *Alumina*, zog ich nicht in Anwendung, weil nach den sonstigen Erfahrungen nicht vor auszusetzen war, daß wahre Salze damit unter den gegebenen Verhältnissen entstehen möchten. Und in dieser Rücksicht waren gewiß auch die Versuche mit der Magnesia ganz überflüssig; indessen ist zu bemerken, daß hier augenblicklich und innerhalb mehrer Stunden Schwefelwasserstoff sich nicht entwickelte, was z. B. mit Alaunauflösung augenblicklich geschah.

Schwefelsaures Eisenmonoxyd mit Monostannat : dunkelbraunschwarzer Niederschlag. Mit Semistannat : schwarzer Niederschlag. Beide zersetzen sich an der Luft, auch unter der Flüssigkeit, und bedecken sich mit einem gelbbraunen Pulver.

Eisensesquichlorid mit Monostannat : gleich von Anfang schwarz, bei mehr Stannat grauschwarz. Mit Semistannat : bei langsamem Zusatz des Stannats erst weißliche Trübung, dann schwarzer Niederschlag; bei raschem Zusatz gleich von

Anfang schwarzer Niederschlag. Nach 24 Stunden war oberflächliche Oxydation erfolgt, bei dem letzten Niederschlage stärker, als bei dem mit neutralem Salze erzeugten.

Manganmonochlorid mit Monostannat und Semistannat : anfangs keine Veränderung, später geringer umbrabrauner Niederschlag, der sich in der ganzen Höhe der Flüssigkeit, die mehr als 4 Zoll betrug, auf der dem Lichte zugekehrten Seite an die Glaswandung abgesetzt hatte, und nur durch starkes Schütteln loszutrennen war.

Kobaltchlorid mit Monostannat : anfangs gelbbrauner, später dunkler, fast schwarz erscheinender Niederschlag, bei Ueberschuß von Kobaltchlorid heller braun. Mit Semistannat : anfangs brauner, später schwarzer Niederschlag.

Nickelchlorid mit Monostannat und Semistannat : braunschwarzer Niederschlag, erster etwas heller, als letzter; nach 24 Stunden war bei beiden Oxydation eingetreten : es hatte sich oberflächlich ein weißer Körper abgeschieden, beim letzteren Niederschlage mehr, als beim ersteren.

Salpetersaures Uransesquioxyd (krystallisirtes, in Wasser aufgelöst) mit Monostannat : hell gelbbrauner Niederschlag, nach 24 Stunden grünlich-grau, oberflächlich gelblich-weiß. Mit Semistannat : schmutziggelber Niederschlag, nach 24 Stunden weißlich-grau, die obere Lage graulich-weiß. Mit beiden Stannaten entwickelte sich gleich anfangs Schwefelwasserstoff in ziemlich bemerkbarer Menge.

Schwefelsaures Zinkoxyd mit Monostannat : blafsgelblicher, fast weißer, mit Semistannat : weißer dicker Niederschlag.

Schwefelsaures Kadmium mit Monostannat : dicker gelber Niederschlag, mit einem geringen Stich ins Bräunliche; mit Semistannat : gleicher Niederschlag, nur fehlt der Stich ins Bräunliche; beide Niederschläge bleiben bei Ueberschuß der Zinnsalze lange in der Flüssigkeit suspendirt.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Monostannat : unter äusserst schwacher Entwicklung von Schwefelwasserstoff dunkelbrauner Niederschlag, beim Stehen dunkler werdend, langsam sich absetzend. Mit vorwaltendem Semistannat : sehr starker kaffeebrauner Niederschlag, bei vorwaltendem Kupfersulphate schwarzer Niederschlag, beide langsam sich absetzend.

Salpetersaures Blei mit Monostannat : hell orangefarbener Niederschlag, bei mehr Stannat Eisenoxydhydrat - ähnlicher Niederschlag, der sich selbst innerhalb 24 Stunden von der Flüssigkeit nicht trennte; bei Ueberschufs der Bleilösung schnelle Abscheidung der Flüssigkeit vom Niederschlage, der sich aber bald ganz schwarz färbte. Mit Semistannat : beim ersten Tropfen Eisenoxydhydrat - ähnlicher Niederschlag; bei mehr Zinnsalz dunkler sich färbend.

Salpetersaures Silber mit Monostannat : dunkel röthlich-brauner, mit der Zeit etwas dunkler werdender Niederschlag, langsam aus der Flüssigkeit sich absetzend, letztere ist rothbraun gefärbt; bei überschüssigem Silbersalz erfolgt rasche Abscheidung des Niederschlags. Mit Semistannat : erst dunkelbrauner, später dunkel olivenfarbiger Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilbersemioxyd mit Monostannat : braunschwarzer Niederschlag, Flüssigkeit noch nach 24 Stunden schlammig, bei Ueberschufs des Quecksilbersalzes bald grau sich färbend. Mit Semistannat : rein schwarzer Niederschlag, der auch bei Ueberschufs der Quecksilberlösung schwarz bleibt.

Quecksilbermonochlorid mit Monostannat : erst weisser Niederschlag, bei mehr Zinnsalzlösung orange, bei noch mehr viel dunkler werdend; letzterer Niederschlag färbt sich beim Stehen etwas dunkler, so dafs er zuletzt bräunlich-schwarz aussieht; derselbe löst sich im Zinnsalze zu einer dunkel rothbraunen, völlig klaren Flüssigkeit auf. Mit Semistannat : gelbbrauner, beim Stehen dunkelbrauner, nicht lebhaft gefärbter Niederschlag, später braunschwarz; im Zinnsalz zu einer

dunkel braunschwarzen, etwas trüben Flüssigkeit sich lösend; mit Quecksilbermonochlorid rasch weiß sich färbend.

Salpetersaures Wismuth, Krystalle mit wenig Wasser gemengt, die trübe Flüssigkeit mit Monostannat kaffeebrauner Niederschlag, mit Semistannat etwas dunkler.

Zinnmonochlorid, Krystalle mit wenig Wasser gemengt, wie Wismuth sich verhaltend; beide Niederschläge sind nach 24 Stunden in der Farbe nicht zu unterscheiden.

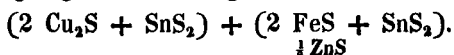
Von diesen Salzen sind beide Zinksalze, das mit Natrium-Monostannat dargestellte Bleisalz und die mit Semistannat dargestellten Salze von Kupfer und Silber analysirt worden. Nach den ersten vorläufigen Analysen stimmt die Zusammensetzung dieser verschiedenen Salze mit den theoretischen Formeln sehr wohl überein.

Von dem einzigen in der Natur vorkommenden schwefelzinn-sauren Salze, dem Zinnkiese, ist oben im Eingange behauptet worden, nach den Analysen dieses Minerals lasse sich eine bestimmte Formel dafür nicht aufstellen. Man urtheile selbst.

Mit Uebergang der Klaproth'schen Analysen ist eine um das Jahr 1836 von Kudernatsch vorgenommene anzuführen. Das Pogg. Annal. XXXIX, 146 mitgetheilte Resultat ist:

Cu	29,39	Fe	12,44	Zn	1,77	Sn	25,55	S	29,64	Bergart	1,02	Summe	99,81
Aeq.	18		8		1		9		36				
Proc.	29,39		11,43		1,68		27,09		29,39				98,98
	29,69		11,55		1,70		27,37		29,69				100,00.

Die beigefügte Berechnung führt zur Formel:



So einfach dieselbe ist, und so gut sie auch der Thatsache nach mit dem Experimente übereinstimmt, so läßt sich doch Einiges dagegen erinnern. Zuerst giebt die Berechnung $1\frac{1}{2}$ pC. Zinn zuviel und 1 pC. Eisen zu wenig an; und dann entwickelt das Mineral mit concentrirter Salzsäure selbst im Kochen keinen Schwefelwasserstoff, welcher sich doch bilden müßte, da der Körper fast 20 pC. Eisenmonosulphid enthalten

würde. Freilich darf man sagen, das Zinnbisulphid könne leicht eine solche Zersetzung verhindern. Indessen findet es Berzelius (Jahresb. XVII, 207) doch für möglich, daß Eisen und Zinn als Sesquisulphide vorkommen. Dann liefse sich die Rechnung führen :

Cu	28,74	Fe	12,57	Zn	1,65	Sn	26,49	S	29,53	=	98,98
	29,03		12,70		1,66		26,76		29,84	=	100,00
Aeq.	48		9		1		9		37.		

Das Schwefelzink würde hiernach als Gemengtheil anzusehen und also zu vernachlässigen seyn. Die zu construirende Formel wäre :

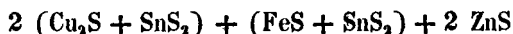


Die im Jahresb. a. a. O. angegebene Formel $(\text{Cu}_2\text{S} + \text{SnS}_2) + (\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{SnS}_2)$ ist als ein Druck- oder Rechenfehler anzusehen; denn die einfachen Elemente ständen im Verhältnisse $\text{Cu} : \text{Fe} : \text{Sn} : \text{S} = 1 : 1 : 1 : 4$, da es nicht wohl anders seyn kann als $= 2 : 1 : 1 : 4$.

Nach einer späteren Analyse von Johnston besteht der Zinnkies, ebenfalls aus Cornwall, aus :

Cu	23,55	Zn	10,11	Fe	4,79	Sn	31,62	S	29,93	=	100
Aeq.	4		2		1		3		11		
Proc.	22,26		11,48		4,87		30,78		30,61		

also $2 \text{ Cu}_2\text{S} + 2 \text{ ZnS} + \text{FeS} + 3 \text{ SnS}_2$, was sich auf folgende Weise combiniren läßt :



oder $(2 \text{ Cu}_2\text{S} + \text{SnS}_2) + (2 \text{ ZnS} + \text{SnS}_2) + (\text{FeS} + \text{SnS}_2)$.

Die neueste Analyse rührt von Rammelsberg her, welcher im Zinnkies von Zinnwalde im sächsischen Erzgebirge fand (spec. Gewicht 4,506) :

Pb	0,41	Cu	26,31	Zn	6,93	Fe	6,80	Sn	28,94	S	29,89	=	99,28
Aeq.			27		7		8		16		60		
Proc.			26,80		7,17		6,96		29,29		29,78	=	100

$= 14 \text{ Cu}_2\text{S} + 7 \text{ ZnS} + 7 \text{ FeS} + 16 \text{ SnS}_2$, woraus folgende schwefelzinnsaure Salze sich bilden lassen : $7 (2 \text{ Cu}_2\text{S} + \text{SnS}_2) + 5 (2 \text{ ZnS} + \text{SnS}_2) + 4 (\text{FeS} + \text{SnS}_2)$ oder $7 (\text{Cu}_2\text{S} + \text{SnS}_2)$
 Fe_2S_3
 FeS

+ (FeS + SnS₂) + 6 ZnS. Rammelsberg giebt die Formel $\frac{1}{2} \text{FeS}$
 $(2 \text{Cu}_2\text{S} + \text{SnS}_2) + \left(\frac{2}{2} \frac{\text{FeS}}{\text{ZnS}} + \text{SnS}_2 \right)$, woraus sich folgende
 Procente berechnen: 4 Cu 29,43, 1 Fe 6,44, 1 Zn 7,58,
 2 Sn 27,12, 8 S 29,43. Der Schwefelgehalt für die Sulphide von
 Kupfer, Eisen und Zink wird zu 14,03 berechnet, der Schwefel
 für das Zinn zu 15,84, beide Größen werden aber gleich ge-
 setzt! Durch die Formel ist aber auch ausgedrückt, der mit
 Zink und Eisen verbundene Schwefel sey dem des Kupfersemi-
 sulphids für gleich zu achten: $3,91 + 3,43 = 7,34 = 6,69$.
 „Ist die Analyse in jeder Hinsicht sicher, so ist die nach einer
 vorgefassten Meinung gemachte Berechnung falsch; wird aber
 die Berechnung für sicherer gehalten, so ist die Analyse falsch,
 und dann fehlt ja der Theorie (der Formel) der wahre Grund,
 nämlich die Thatsache“. Arch. d. Pharm. LXVI, S. 5.

Uebrigens schliessen die beiden Analysen von Johnston
 und Rammelsberg die Idee Berzelius' aus, als könnten
 Zinn und Eisen als Sesquisulphide vorhanden seyn.

Es scheint hiermit wirklich die Richtigkeit meiner Behaup-
 tung begründet zu seyn, dass die bisherigen Analysen des
 Zinnkieses eine einfache Formel nicht aufstellen lassen, und
 dass sie einige Zweifel über die eigentliche Zusammensetzung
 des Minerals nicht weggeräumt haben.

Harnstoff im Harne der Kröte (*bufo cinereus*); von Oswald Hautz.

Der Volksglaube hält den Saft, den die Kröte, wenn sie
 gereizt oder geängstigt wird, mit einer gewissen Gewalt aus-
 spritzt, für giftig, dem aber von den Zoologen längst wider-
 sprochen ist. Ein Fall, dass einer meiner Bekannten, der
 zufällig etwas von genanntem Saft ins Auge brachte, grosse
 Schmerzen bekam, veranlasste die Untersuchung desselben.