

Nogle Undersøgelser

over

de isomeriske Tinsyrer.

Af

**C. T. Barfoed,**

Professor.



Blandt de Forbindelser, som besidde forskjellige Egenskaber, endskjøndt de indeholde de samme Bestanddele i det samme Mængdeforhold, altsaa ere hvad man kalder isomeriske, var Tinsyren den første, ved hvilken Berzelius for omtrent halvtredsindstyve Aar siden viste, at Saadant overhovedet kunde finde Sted. Det er saaledes en gammel Erfaring, at Hydratet af dette Ilte kan efter Maaden, hvorpaa det er fremstillet, besidde en meget forskjellig Opløselighed, og at en saltsuur Opløsning af den mere let opløselige Art — den saakaldte <sup>a</sup>Tinsyre eller slet og ret Tinsyre — i flere Henseender forholder sig anderledes end en lignende Opløsning af den mere tungt opløselige Art — den saakaldte <sup>b</sup>Tinsyre eller Metatinsyre. Senere have flere andre Chemikere beskjæftiget sig med den nærmere Bestemmelse af disse Forbindelsers Egenskaber, og især have Fremy fra 1844 og H. Rose fra 1848 gjort dem til Gjenstand for temmelig omfattende Undersøgelser og derved ikke blot yderligere paaviist deres Forskjellighed, men ogsaa lært flere Maader at kjende, paa hvilke den ene af dem kan omdannes til den anden. Imidlertid have de dog ikke udtømt Æmnet i nogen af disse Retninger, og jeg har saaledes for et Par Aar siden havt Leilighed til at bemærke, at, medens man hidtil havde antaget, at begge Tinsyrerne forholdt sig eens mod Svovlbrinte, saa var der dog ogsaa i den Henseende nogen Forskjel imellem dem<sup>1)</sup>. Hvad dette nærmest beroede paa, om navnlig den forskjellige Beskaffenhed af de fremkomne Bundfald maatte staae i Forbindelse med en paaviselig Forskjel i Sammensætningen, maatte jeg dengang lade staae uafgjort hen, men efterat jeg senere har underkastet baade dette og nogle andre Spørgsmaal angaaende Tinsyrernes kemiske Forhold en nærmere Undersøgelse, skal jeg her meddele en Beretning om de Resultater, hvortil jeg er kommen.

## I.

Jeg skal først omtale <sup>b</sup>Tinsyrens Forhold mod Natron og en derpaa grundet Fremgangsmaade for at skille den fra <sup>a</sup>Tinsyre. Jeg omtaler dette først, fordi meget af det Senere støtter sig derpaa.

---

<sup>1)</sup> C. T. Barfoed, Lærebog i den analytiske Chemie, 1863, S. 357 og 358.

Om <sup>b</sup>Tinsyrens Forhold mod Natron haves ikke saa fuldstændige Oplysninger som om dens Forhold mod Kali, men efter hvad der i Almindelighed anføres, skulde man troe, at der ikke var nogen synderlig Forskjel derimellem; kun paa eet Sted, hos Fremy, findes en kort Bemærkning, som tyder hen paa, at der idetmindste i visse Tilfælde kan være nogen Forskjel. Saaledes yttre H. Rose, at begge Modificationer af Tintveiltehydratet ere opløselige i Kali- og Natronhydrat<sup>1)</sup>, og han stemmer deri overeens med Berzelius, som alt tidligere havde anført, at Tintveiltehydrat, som er fremstillet af Tin og Salpetersyre, opløses i kjendelig Mængde ved at digererens eller koges med Kalilud<sup>2)</sup> og forholder sig paa samme Maade mod Natron<sup>3)</sup>. Ei heller gjør Fremy i sin første Afhandling om dette Æmne nogen Forskjel derimellem. Han angiver, at Metatinsyrehydrat kan opløses i Kali og Natron, og metatinsuurt Kali og Natron i Vand<sup>4)</sup>; men i en senere Afhandling, hvori han kommer tilbage til den samme Gjenstand, anfører han, at, medens baade Kali- og Natronsaltet — hvilke han nu fremstiller uden Anvendelse af Varme, for at <sup>b</sup>Tinsyren ikke tildeels skal omdannes til <sup>a</sup>Tinsyre — ere uopløselige i stærke Opløsninger af vedkommende Alkali, saa er kun Kalisaltet opløseligt i Vand; Natronsaltet er, som han udtrykker sig, «neppe opløseligt» deri<sup>5)</sup>. Ingen af disse Forfattere angive imidlertid Noget om Maaden, hvorpaa en suur Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre forholder sig mod Natron. Hvor der hos dem er Tale om en saadan og et ildfast Alkali, nævnes bestandigt kun Kali. Naar man da seer efter, om ikke andre ansete Forfattere leilighedsviis maatte meddele nogen Oplysning derom, finder man jævnligt anført, at ved Tilsætning af et Alkali giver en Tinsyreopløsning et hvidt Bundfald, som efter Opløsningens Beskaffenhed er <sup>a</sup>Tinsyre- eller <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, men som i begge Tilfælde opløser sig let i Overskud af Bundfældningsmidlet. Nogle benytte blot Fællesnavnet «Alkali»; Andre nævne derimod udtrykkeligt Natron ved Siden af Kali, uden at ytre Noget om, at der er en Forskjel derimellem. Men der er dog ved <sup>b</sup>Tinsyreopløsningen en stor Forskjel, som i al Korthed kan udtrykkes saaledes, at Kalibundfaldet opløser sig let i Overskud af Bundfældningsmidlet, Natronbundfaldet derimod ikke.

Fremstiller man nemlig en saltsuur Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre ved Behandling af sædvanligt <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (af Tin og Salpetersyre o. s. v.) med stærk Saltsyre, Filtration, gjentagen Udvaskning med Saltsyre af Vf. 1,1 (af Grunde, som senere skulle blive fremsatte), og derpaa følgende Tilsætning af Vand, saa giver Kali med en saadan Opløsning et hvidt Bundfald, men, tilsat i passende Overskud, opløser det atter samme. Ved yderligere Tilsætning til den klare Blanding kan det vel paany frembringe Bundfald, men ved Opløsninger

1) Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1848, Bd. 75, S. 13.

2) Annales de chimie, 1813, t. 87, pag. 68.

3) Lehrbuch der Chemie, 1834, Bd. 3, S. 341.

4) Annales de chimie et de physique, 1844, t. 12, pag. 473, 474.

5) Annales de chimie et de physique, 1848, t. 23, pag. 395, 396, 399.

af sædvanlig Styrke dog kun, naar det tilsættes i meget betydelig Mængde<sup>1</sup>). — Natron derimod giver et hvidt Bundfald, og Bundfældningen er ved en passende Mængde af Alkaliet saa fuldstændig, at Vædsken efter Filtration, Mætning med Saltsyre og Tilsætning af Svovlbrinte først efter lang Tids Forløb afsætter nogle ganske svage Fnug. Kun naar Tinopløsningen er meget svag, og Natronet tilsættes draabevis og under Omrystning, kan Bundfaldet forsvinde, men det dannes paany ved Tilsætning af lidt mere Natron. Et aldeles lignende Bundfald opstaaer, naar en klar Blanding af <sup>b</sup>Tinsyreopløsningen og et Overskud af Kali blandes med selv ganske lidt Natron. I reent Vand ere alle disse Bundfald opløselige, men de dannes atter, naar Opløsningerne blandes med Natron. Derimod opløse de sig ikke i svag Viinaand, og de kunne derfor ogsaa udvaskes dermed.

Endskjøndt der efter de her anførte Opløselighedsforhold neppe kunde være Tvivl om, at <sup>b</sup>Tinsyrens Natronbundfald bestod af <sup>b</sup>tinsuurt Natron, har jeg dog af Hensyn til Ytringer som de ovennævnte, at det skulde bestaae af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, ikke anset det for overflødigt at foretage en Analyse deraf. Materialet dertil fremstilledes ad den angivne Vei, nemlig ved Bundfældning af en klar saltsuur <sup>b</sup>Tinsyreopløsning med Natron i Overskud, Udvaskning med svag Viinaand og Tørring ved 100°, og beholdtes derved som ufarvede eller hvide, halvklare, haarde, gummiagtige Korn, der efter Pulverisering og Behandling med Saltsyre opløste sig let ved Tilsætning af Vand. En saadan Opløsning blev ved Analysen bundfældet med Svovlbrinte, og medens <sup>b</sup>Tinsyren bestemtes ved Røstning o. s. v. af det beholdte Bundfald, bestemtes Natronet i Filtratet herfra som svovlsuurt Natron. 1,44 Gram Stof, tørret ved 100°, gav saaledes 1,245 Gr. Tinsyre og 0,136 Gr. svovlsuurt Natron = 0,0594 Gr. Natron, eller, naar det Manglende sættes som Vand:

<sup>b</sup> Tinsyre . . . .	86,49
Natron . . . .	4,12
Vand . . . .	9,39
	100,00

hvilket paa det Nærmeste svarer til  $NaO, 9^b SnO^2 + 8HO$ . Denne Formel kræver nemlig 86,76 pCt. Tinsyre, 3,99 pCt. Natron og 9,25 pCt. Vand. — Om Bundfaldet altid har denne Sammensætning, skal jeg lade være uafgjort, men det er vel ikke usandsynligt, at Mængden og Styrken af det til Bundfældningen anvendte Natron kunne have nogen Indflydelse derpaa. Naar det forresten kunde synes paafaldende, at det her undersøgte Bundfald indeholdt et saa stort Overskud af <sup>b</sup>Tinsyre, endskjøndt det var dannet i en alkalisk Vædske, da skal jeg erindre om, at Weber fandt, at et Kalibundfald, som var beholdt ved Tilsætning af Viinaand til en Blanding af saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre og et Overskud af Kali, var sammensat af  $KO, 7^b SnO^2 + 3HO^2$ ), og

<sup>1</sup>) Hermed stemme H. Roses Angivelser, Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1848, Bd. 75 S. 14, og hans Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie, 1851, Bd. 1, S. 250.

<sup>2</sup>) Meddeelt i H. Roses Aftandling i Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1848, Bd. 75.

at Fremy fandt, at Metatinsyrens Kali- og Natronsalte, som vare erholdte ved Behandling af Hydratet med stærk Kali- eller Natronlud, vare sammensatte af  $KO$ ,  $5^b SnO^2 + 4HO$  og  $NaO$ ,  $5^b SnO^2 + 4(?)HO^1$ ), saa at der ogsaa i disse Tilfælde kun var dannet meget tinsyrerige Forbindelser.

Anderledes forholder en saltsuur Opløsning af <sup>a</sup>Tinsyre sig mod Natron. Det hvide Bundfald, som dannes ved den første Tilsætning, opløser sig her med Lethed i et Overskud af Alkaliet.

Paa Grund heraf lader Natron sig med Fordeel anvende til at kjende <sup>a</sup>Tinsyre og <sup>b</sup>Tinsyre i en saltsuur Opløsning fra hinanden, ja endog til at skille dem kvantitativt fra hinanden, og jeg troer, at, naar det f. Ex. gjælder om at forfølge de Omdannelser fra den ene Modification til den anden, som Tinsyrerne under visse Omstændigheder kunne lide, da fortjener den her anviste Vei for deres Adskillelse meget at anbefales. Ved en kvalitativ Undersøgelse bestaaer Fremgangsmaaden blot deri, at der tilsættes Natron i passende Overskud, og ligesom <sup>b</sup>Tinsyren er paaviist ved at der dannes et varigt Bundfald — hvilket iøvrigt, hvis nødvendigt, kan udvaskes med svag Viinaand eller Natron og undersøges videre —, saaledes paavises <sup>a</sup>Tinsyren ved at filtrere Vædsken, mætte med Saltsyre, tilsætte Svovlbrinte o. s. v. Ved en kvantitativ Bestemmelse kunde den samme Fremgangsmaade vel ogsaa benyttes, men da Natronbundfaldets Udvaskning gaaer temmelig langsomt, er det nemmere at bestemme 1) den hele Tinmængde i et vist Antal Cubikcentimeter af Opløsningen og 2) <sup>a</sup>Tinsyren paa den Maade, at man bundfælder  $n$  Cubikcentimeter af samme Opløsning med  $m$  Cubikcentimeter Natron, filtrerer paa et tørt Filter og anvender  $p$  Cubikcentimeter af Filtratet til Bundfældning med Saltsyre og Svovlbrinte o. s. v., og beregner saavel den hele Mængde <sup>a</sup>Tinsyre som <sup>b</sup>Tinsyre. — Til Oplysning om Methodens Brugbarhed skal jeg anføre følgende Forsøg: 1,161 Gram reent Tin opløstes i omtrent 8 Cubikcentimeter Kongevand og blandedes efter passende Fortynding i en  $\frac{1}{4}$  Litre-Flaske med en saltsuur Opløsning af omtrent ligesaa meget <sup>b</sup>Tinsyre, som der var dannet <sup>a</sup>Tinsyre af det anvendte Tin. Derefter tilføiedes Natron af Vf. 1,1 indtil Mærket paa Flasken. Der medgik 135 Cubikcentimeter, og da Blandingen begyndte at blive alkalisk efter Tilsætningen af de første 60 Cubikcentimeter, udgjorde Natronoverskuddet altsaa omtrent 75 Cubikcentimeter. Flaskens Indhold tømtes derefter over i et Bægerglas, omrørtes godt og hensattes tildækket til næste Dag, omrørtes atter og filtreredes paa et tørt Filter. Af Filtratet aftoges nu 60 Cubikcentimeter til Bestemmelse af <sup>a</sup>Tinsyren, nemlig ved Tilsætning af Saltsyre, Bundfældning med Svovlbrinte, Udvaskning af Bundfaldet, indtil Vaskevandet aldeles ingen Rest efterlod ved Af-dampning og ikke forandrede salpetersuurt Sølville, Tørring, Røstning<sup>2)</sup> og Glødning med

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, 1848, t. 23, pag. 398, 401.

<sup>2)</sup> For at undgaae det Tab, som Svovltinnets Knistring o. s. v. let kan give Anledning til ved den første Ophedning, er det bedst at lade Svovltinnet være indesluttet i det sammenfoldede Filter.

kulsuurt Ammon. Paa denne Maade erholdtes 0,351 Gram Tinsyre = 0,27613 Gram Tin, hvilket giver 1,1505 Gram Tin for 250 Cubikcentimeter, eller: af den oprindeligt anvendte Mængde Tin, der i Blandingen befandt sig som <sup>a</sup>Tinsyre, ere de 99,1 pCt. ved Hjælp af Natronet skilte fra <sup>b</sup>Tinsyren. Jeg maa imidlertid tilføie, at ved nogle andre Forsøg af samme Art er Resultatet faldet lidt lavere ud end her anført, men dog ikke lavere, end at Methoden kan siges med Sikkerhed at give 95 pCt. af den opløste <sup>a</sup>Tinsyre, om der end er en meget betydelig Mængde <sup>b</sup>Tinsyre tilstede. Et saadant Resultat maa for Øieblikket ansees for ret tilfredsstillende; thi det maa erindres, at der hidtil kun har foreligget Anviisninger for disse Stoffers qualitative Adskillelse, og at selv denne har frembudt ikke ringe Vanskelighed, navnlig for <sup>a</sup>Tinsyrens Vedkommende, naar den i fortyndede Opløsninger er blandet med forholdsvis meget <sup>b</sup>Tinsyre. Jeg skal ikke opholde mig ved disse andenstedsfra bekjendte Forhold<sup>1)</sup>, men kun bemærke, at den ellers fremhævede Methode, som støtter sig paa <sup>b</sup>Tinsyrens Bundfældning ved stærk Saltsyre, staaer langt tilbage for den her meddeelte; thi hvor Saltsyre ikke bundfælder mere, frembringer Natron endnu et meget rigeligt Bundfald; (see iøvrigt Slutningen af denne Afhandling angaaende den Forandring, som <sup>b</sup>Tinsyren kan lide ved stærk Saltsyre).

## II.

Jeg gaar derefter over til Undersøgelsen af Tinsyrernes Forhold mod Svovlbrinte.

Den Første, som har beskrevet Tinsyrens Svovlbrintebundfald, er Proust, om end Pelletier noget tidligere, ved sine Forsøg for ad vaad Vei at frembringe Musivguld, havde erholdt et noget lignende Bundfald ved Tilsætning af (gult) Svovlammonium eller Svovlkalium til en Opløsning af Tin i Saltsyre<sup>2)</sup>. Proust anfører<sup>3)</sup>, at, naar der ledes Svovlbrinte igjennem en hvilkenksomhelst Opløsning af det høieste Tinilte, saa dannes der et gult Bundfald, og at det er godt, for at erholde mere deraf, at mætte Overskuddet af Syren;

---

Som en anden Aarsag til at Resultatet kan falde for lavt ud, skal jeg gjøre opmærksom paa Filtreerpapirets Evne til at optage og tilbageholde Metalilte, som ere opløste i alkaliske Vædsker. Man har tidligere iagttaget dette Forhold ved visse alkaliske Blyopløsninger, og jeg har gjenfundet det her ved de alkaliske Tinopløsninger. For et Filter af omtrent  $\frac{1}{2}$  Grams Vægt, hvorigjennem jeg filtrerede en aldeles klar Opløsning af <sup>a</sup>tinsuurt Natron, og som jeg derefter udvaskede meget længe, fandt jeg ved Forbrænding o. s. v., at den optagne Tinsyre udgjorde  $\frac{1}{2}$  Centigram. Vil man ganske undgaae et saadant Tab, kan man lade den alkaliske Blanding klare sig ved Henstand og med en Pipette aftage en vis Deel af den klare Vædske til Bestemmelsen.

<sup>1)</sup> See bl. a. Webers Afhandling i Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1864, Bd. 122, S. 370.

<sup>2)</sup> Annales de chimie, 1792, t. 13, pag. 300.

<sup>3)</sup> Journal de physique, an XIII, t. 61, pag. 343.

thi naar denne fremhersker formeget, er det vanskeligt at fradrage den Iltet. Bundfaldet besidder følgende Egenskaber: Ved Opvarmning med Saltsyre opløser det sig under Bruusning og Udvikling af Svovlbrinte og omdannes til en simpel Opløsning af det høieste Ilte; efter Tørring er det mørkeguult, glasagtigt i Bruddet, let opløseligt i Kali, og det bundfældes atter af denne Opløsning ved Syrer; ved langsom Ophedning afgiver det Vand, Svovl og Svovlsyrling og efterlader en Rest af smukt Musivguld. Paa Slutningen nær, er denne Beskrivelse gjentaget temmelig uforandret af alle senere Forfattere, og det er egentligt kun Farven, som angives noget forskjelligt. Nogle kalde den nemlig lyseguul, Andre mat guul, og atter Andre smudsig guul eller bruunguul. At disse Udtryk passe for hvad Enhver har iagttaget, kan ikke betvivles, og man kunde derfor let troe, at der her blot forelaae et Exempel paa den ikke sjeldne Erfaring, at et Bundfalds Farvetone ikke altid er den samme. Men saaledes forholder det sig dog ikke. Thi <sup>a</sup>Tinsyre- og <sup>b</sup>Tinsyreopløsninger give ikke, som man hidtil har antaget, det samme Bundfald med Svovlbrinte; men idet man har forudsat, ja endog har havt en bestemt Udtalelse for, at de forholdt sig eens mod dette Prøvemiddel<sup>1)</sup>, have Nogle sikkert anvendt en friskere, Andre en ældre Opløsning af Tinchlorid og derved faaet det lysegule eller det bruunliggule Bundfald. Det Følgende vil imidlertid vise, at Forskjellen i Farven kan være meget større endnu, og at de to Tinsyrers Svovlbrintebundfald ogsaa i flere andre Henseender ere meget forskjellige fra hinanden. — Jeg skal først omtale

#### <sup>b</sup>Tinsyrens Forhold mod Svovlbrinte,

og da Undersøgelsen derover har været mere indviklet, end man skulde formode, anseer jeg det for hensigtsmæssigt at lade Beretningen derom nogenlunde slutte sig til Gangen i selve Arbeidet.

I den, som det maatte synes, vel berettigede Forudsætning, at der ved Behandling af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat med Saltsyre og derpaa følgende Tilsætning af Vand erholdtes en ublandet <sup>b</sup>Tinsyreopløsning, har jeg fremstillet alle de Opløsninger, der ere anvendte til de nærmest følgende Forsøg, ad en saadan Vei. Jeg har altsaa iltet Tin med Salpetersyre, udvasket Hydratet omhyggeligt, tørret det ved svag Varme, derpaa behandlet det med en passende Mængde stærk Saltsyre og efter tilstrækkelig Indvirkning af denne tilsat Vand.

Ledes nu Svovlbrinte til en saadan Opløsning i fortyndet Tilstand, saa dannes der efter nogen Tids Forløb et Bundfald, som i Begyndelsen kan være ganske hvidt, men snart bliver guulagtigt, senere guulbruunt og efter 24—48 Timers Henstand under den svovlbrinteholdige Vædske i en lukket Flaske mørkebruunt. Dog falder Farven ikke altid

<sup>1)</sup> H. Rose, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie, 1851, Bd. 1, S. 252.



ganske eens ud; den er snart lidt lysere, snart lidt mørkere, som oftest mørk olivenbrun. Hensat til Tørring, antager Bundfaldet, saavel ved almindelig Temperatur som i Varmen, en endnu mørkere Farve, og naar det er ganske tørt, er det saa mørkt, at det kun kan kaldes sort. I tynde Fliser ere Stykkerne noget gjennemsigtige med en brunnød Farve. De ere skjøre, glindsende i Bruddet og give et bruunt Pulver.

Er Opløsningen stærkere og mere suur, har Bundfaldet en lysere Farve, ja det kan endog, naar der har været anvendt Varme ved Fremstillingen af Tinopløsningen, umiddelbart efter Bundfældningen være næsten ligesaa smukt guult som <sup>a</sup>Tinsyrens Svovlbrintebundfald. Men ved Henstand under Vædsken antager det ogsaa her en mørkere Farve, der efter de nærmere Omstændigheder kan gaae fra det Bruungule til det Lysebrune. — Det har utvivlsomt været et saadant, friskt fremstillet Bundfald, som H. Rose har havt for sig, da han angav, at en <sup>b</sup>Tinsyreopløsning forholdt sig mod Svovlbrinte paa samme Maade som en <sup>a</sup>Tinsyreopløsning (s. det ovfr. anf. Sted).

Hvad der iøvrigt er Aarsag til, at alle saadanne Bundfald kunne fremtræde med saa forskellige Farver, skal senere blive Gjenstand for Omtale.

Med Natron give disse Svovlbrintebundfald ikke klare Opløsninger, hvad enten de behandles dermed i ganske friskt bundfældet Tilstand eller efter længere Henstand under den svovlbrinteholdige Vædske, men de efterlade en efter svag Opvarmning fuldkommen hvid Forbindelse i rigelig Mængde. At der ifølge den sædvanlige Vexelvirkning imellem Alkalier og Sulfider maa dannes Svovltin-Svovlnatrium og tinsuurt Natron, er klart, men det er ligesaa klart, at denne Tinsyre ikke kan være <sup>a</sup>Tinsyre — idetmindste ikke <sup>a</sup>Tinsyre alene, eftersom den da ganske vilde have opløst sig i Natronet, men maa være <sup>b</sup>Tinsyre, hvis Natronsalt, som ovenfor anført, er meget tungt opløseligt i frit Natron. Kun naar der fra Begyndelsen tilsættes en betydelig Mængde Vand til ganske lidt af Svovlbrintebundfaldet, og Natronet tildryppes med Forsigtighed for ikke at tilsættes i Overskud, kan det lykkes at faae en fuldstændig, ved almindelig Temperatur bruunguul, i Varmen vandklar Opløsning, men ved lidt mere Natron giver en saadan ligeledes et hvidt Bundfald. Det Samme indtræder, naar Svovlbrintebundfaldet opløses i Kali, hvad der lader sig gjøre uden Vanskelighed, og den saaledes erholdte Opløsning blandes med lidt Natron eller Chlornatrium. Det hvide Bundfald dannes altsaa i det Hele under lignende Omstændigheder som det i første Afsnit omtalte Bundfald af <sup>b</sup>tinsuurt Natron, og det stemmer ogsaa deri overeens med samme, at det ved Filtration og Udvaskning med Vand snart opløser sig og atter udskiller sig, naar Udvaskningsvandet blander sig med det første Filtrat. — Hvad det opløste Svovltin-Svovlnatrium angaaer, da er derom intet Særligt at bemærke; Opløsningen er ufarvet og giver med Saltsyre et lyseguult Bundfald, der ligesom <sup>a</sup>Tinsyrens Svovlbrintebundfald opløser sig let og fuldstændigt i Natron.

Af Ammon opløses det nævnte Svovlbrintebundfald nogenlunde let ved svag Op-

varmning; Opløsningen er gulbruun og giver ved Tilsætning af Saltsyre et Bundfald, som efter Udvaskning ikke opløser sig klart i Natron og i det Hele stemmer overeens med det oprindelige Bundfald. — Kali forholder sig omtrent som Ammon; dog har Opløsningen en noget svagere Farve, og den bliver let uklar ved Tilsætning af formeget Alkali.

Ligesaa lidt som af Natron, opløses Svovlbrintebundfaldet af Saltsyre. Det angribes vel let deraf i Varmen, men om det end er friskt bundfældet og hurtigt udvasket, saa efterlader det dog en hvid Rest i rigelig Mængde. Efter Filtration og Svovlbrintens Bortdampning forholder Vædsken sig som en Opløsning af <sup>a</sup>Tinsyre, der indeholder noget <sup>b</sup>Tinsyre, d. e., den giver et varigt, men i Forhold til den tilstedeværende Mængde Tin dog ikke stærkt Bundfald med Natron, dens Bundfald med salpetersuurt Sølvilte opløser sig ikke ganske klart i Ammon, den giver noget Bundfald med Viinsyre og Ammon, og den farves noget gul af Tinforchlor, naar endeel af den frie Syre mættes. — Den hvide Rest, som Saltsyren efterlader, forholder sig, naar Syren var stærk, ganske som <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, der har været behandlet med stærk Saltsyre, og opløser sig altsaa fuldstændigt ved Tilsætning af en passende Mængde Vand.

Ved Opvarmning med ufarvet Svovlammonium (*AmS*) eller, og end bedre, med ufarvet Svovlbrinte-Svovlammonium (*AmS*, *HS*) opløser Svovlbrintebundfaldet sig vel uden Vanskelighed, men det udviser dog ogsaa derved et særeget Forhold, som fortjener at bemærkes, fordi det ganske stemmer med hvad jeg nedenfor skal anføre om Bundfaldets Bestanddele. Efterhaanden som det opløses, antager det nemlig en lysere og lysere Farve, og paa et vist Punkt er det Uopløste ganske hvidt. Afbrydes Opvarmningen, naar dette er skeet, og Blandingen hensættes i Ro, samler der sig ogsaa et hvidt Bundfald i ret rigelig Mængde. Hvad der opløser sig i Begyndelsen er altsaa ikke det Samme som mod Slutningen, og den Formodning ligger nær, at det Første maa være Svovltin, og det Sidste <sup>b</sup>Tinsyre. Opløsningen af det hele Bundfald er ufarvet, og ved Tilsætning af Saltsyre giver den et Bundfald, der ikke blot i Farven stemmer overeens med det oprindelige, men ogsaa deri, at det efter Udvaskning ikke opløser sig klart i Natron.

Af Bundfaldets øvrige Egenskaber og Forhold skal jeg endnu kun fremhæve, at det under en afbrudt Udvaskning og ligeledes under Tørringen bestandigt lugter af Svovlbrinte. Naar man saaledes har fortsat Udvaskningen, indtil Vaskevandet er svovlbrintefrit, og derefter hensætter Bundfaldet, saa varer det ikke længe, førend man atter sporer Lugten og ved en ny Udvaskning atter finder Vandet svovlbrinteholdigt. Som jeg nedenfor skal vise, kan Bundfaldets Svovlmængde derved formindskes meget kjendeligt.

Ved Bestemmelsen af Bundfaldets Sammensætning er jeg gaaet frem paa følgende Maade: Afveiet <sup>b</sup>Tinsyrehydrat blev opløst ved Hjælp af stærk Saltsyre og derpaa følgende Tilsætning af Vand; derefter bundfældedes Opløsningen med Svovlbrinte, og efter længere Henstand i en lukket Flaske under flittig Omrystning blev Bundfaldet samlet paa et Filter,

udvasket uden Afbrydelse og strax derefter anvendt til Bestemmelsen af Svovlet. <sup>b</sup>Tinsyrehydratets Sammensætning bestemtes hver Gang ved Glødning af en særskilt Deel, eftersom dets Vandmængde ikke med Sikkerhed kan fastsættes een Gang for alle, om det end tørres ved den samme Varme. Derpaa har allerede Fremy gjort opmærksom<sup>1)</sup>, og jeg kan af egen Erfaring bekræfte hans Angivelse<sup>2)</sup>. For Bestemmelsen af Svovlet benyttedes følgende Fremgangsmaade: Bundfaldet sønderdeelttes ved Opvarmning med Saltsyre i en lille Kolbe, som var forsynet med et Tilgydningsrør, et Afledningsrør og et Knæ, der ved et Caoutschukrør med Klemme stod i Forbindelse med et Kulsyreapparat. Den udviklede Svovlbrinte førtes igjennem Afledningsrøret over til to trehalsede Flasker med en ammoniakalsk Opløsning af reent, og navnlig aldeles svovlsyrefrit Kobbervæchlor, og blev mod Slutningen uddreven fuldstændigt af Kolben ved en jævn Kulsyrestrøm. Efter Filtration af Flaskernes Indhold — den anden indeholdt i Regelen dog kun et svagt Spor af Svovlkobber — bundfældedes Vædsken, som altid indeholdt lidt Svovlsyre, særskilt med Saltsyre og Chlorbaryum, og Svovlkobberet iltedes med Kongevand o. s. v. Tinmængden til det saaledes fundne Svovl bestemtes paa følgende Maade: Efterat det vaade Svovlbrintebundfald nogenlunde fuldstændigt var bragt over i Kolben (gjennem en Tragt og ved Hjælp af en Glasstang, som førtes op og ned igjennem Tragtens Tud), blev Filtret med den vedhængende Deel af Bundfaldet udvasket videre, indtil ethvert Spor af Chlorbrinte var fjernet, derefter tørret, forbrændt og tilsidst glødet med kulsuurt Ammon, indtil dets Vægt ikke mere forandrede sig. Det ikke anvendte Svovltin beholdtes altsaa derved som Tinsyre, og det dertil svarende Tin subtraheredes fra den hele Mængde Tin i det anvendte Hydrat. — At Bundfaldet maatte anvendes i den blot udvaskede Tilstand, laae i den ovennævnte Omstændighed, at det ved Henstand og Tørring vilde tabe Svovl som Svovlbrinte.

Jeg skal nu først meddele Udfaldet af nogle Forsøg, ved hvilke jeg anvendte ulige stærke Opløsninger, eller lod Bundfaldene henstaae ulige længe med den svovlbrinteholdige Vædske. Da jeg nemlig strax ved den første Analyse fandt, at Bundfaldets Sammensætning ikke svarede til  $SnS^2$ , men at Svovlet udgjorde mindre end hvad denne Formel forlanger, og saae dette gjentage sig ved enhver senere Analyse, antog jeg, at der vel her maatte finde noget Lignende Sted som ved saltsure Blyopløsninger, hvis Svovlbrintebundfald bestaae af Svovlbly + Chlorbly, naar der ikke har været tilsat en tilstrækkelig Mængde Vand, og at det derfor ogsaa maatte lykkes her at erholde det til <sup>b</sup>Tinsyren svarende Sulfid, naar

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, 1844, t. 12, pag. 471.

<sup>2)</sup> Jeg skal tilføie, at <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, som har været tørret ved 100° og derefter har henstaaet flere Maanedes ved almindelig Temperatur, endnu kan vedblive med en paafaldende Regelmæssighed at tilegne sig mere og mere Vand af Atmosfæren. Jeg har seet dette fortsætte sig aldeles stadigt i mere end eet Aar, saa at Tinmængden deri ganske langsomt, men jævnt, er gaaet omtrent 1 pCt. ned.

Bundfældningen kun skete under passende Omstændigheder. Iøvrigt tilberedtes Opløsningerne ikke med nogen nøiagtigt bestemt Mængde Syre (omtr. 8—10 Gram), eller ved nogen bestemt Temperatur (som oftest i Varmen), eller ved Henstand i nogen bestemt Tid. Der var efter Alt, hvad der var bekjendt, ingen Grund til at tage Hensyn dertil.

- I. En Opløsning af 3,287 <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 2,387 Gram Tin) fortyndedes indtil 1 Litre og henstod 27 Dage efter Mætningen med Svovlbrinteluft. Henstanden fandt her, som ved alle Forsøgene, Sted i en lukket Flaske.
- II. En Opløsning af 3,879 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 2,803 Gr. Tin) fortyndedes indtil 1 Litre og henstod 12 Dage efter Mætningen med Svovlbrinteluft.
- III. En Opløsning af 1,909 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,382 Gr. Tin) fortyndedes indtil 1,5 Litre og blandedes med 3 Litre Svovlbrintevand; Henstand i 7 Dage.
- IV. En Opløsning, hvis Styrke svarede til 1,811 Gram Tin i henved 1 Litre, henstod 5 Dage efter Mætningen med Svovlbrinteluft.
- V. En Opløsning af 1,6105 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,169 Gr. Tin) blandedes med Svovlbrintevand, indtil det Hele udgjorde 1 Litre og henstod derefter i 4 Dage.
- VI. En Opløsning af 1,8125 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,31 Gr. Tin) fortyndedes indtil 1,5 Litre og henstod efter Mætningen med Svovlbrinteluft i 2 Dage.
- VII. En Opløsning af 3,341 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 2,408 Gr. Tin) fortyndedes indtil 4,5 Litre og henstod efter Mætningen med Svovlbrinteluft i 14 Dage.

I de saaledes erholdte Bundfald stode Tinet og Svovlet i følgende Forhold til hinanden:

I.	59	Tin	+	10,46	Svovl,	eller	omtrent	$Sn^3 S^2$ .
II.	59	—	+	14,13	—	,	—	$Sn^3 S^8$ .
III.	59	—	+	21,12	—	,	—	$Sn^3 S^4$ .
IV.	59	—	+	21,53	—	,	—	$Sn^3 S^4$ .
V.	59	—	+	23,66	—	,	—	$Sn^2 S^3$ .
VI.	59	—	+	25,81	—	,	—	$Sn^5 S^8$ .
VII.	59	—	+	29,26	—	,	—	$Sn^5 S^9$ .

Bundfældene fra de forskjellige Opløsninger besidde altsaa i det Hele meget forskjellige Sammensætninger, men de stemme alle overeens deri, at de indeholde mindre end 2 Æqv. Svovl mod 1 Æqv. Tin. Dermed omtrent er ogsaa Alt sagt, hvad der lader sig udlede af disse Forsøg. Det er nemlig aabenbart, at Bundfældenes Svovlmængde ikke bestemmes af Tiden, hvori Blandingen henstaaer efter Mætningen med Svovlbrinte; thi I, som henstod længst (27 Dage), indeholder mindst Svovl, og blandt de øvrige er Forskjellen størst imellem II og VII, som begge henstode meget længe og omtrent lige længe (12 og 14 Dage); og medens VII med 14 Dages Henstand er svovlrigere end III, IV, V og VI med

henholdsvis 7, 5, 4 og 2 Dages Henstand, saa er omvendt VI, som henstod kortest, svovlrigere end V, IV og III. Mere synes Svovlmængden at rette sig efter Opløsningernes Fortynding. Beregnes samtlige Opløsninger nemlig for samme Tinmængde, f. Ex. for den i II, saa have II, IV, V, VI og VII udgjort 1, 1,5, 2,4, 3,2 og 5,2 Litre for 2,803 Gram Tin, og i den samme Orden ere Bundfaldene, som de have givet, rigere paa Svovl; men III, som var meest fortyndet, nemlig til over 9 Litre, ligesom ogsaa I, der var noget mere fortyndet end II, vise, at der maa være andre Omstændigheder end Fortyndingen, som have Indflydelse paa Bundfaldenes Sammensætning. Førend jeg imidlertid gaaer ind paa Undersøgelsen deraf, maa jeg omtale nogle Forsøg, som angaae Bestemmelsen af Bundfaldenes nærmere Bestanddele.

Da der nemlig aldeles ingen Grund er til at antage, at disse Bundfald ere lavere Tinsvovler eller Forbindelser af saadanne med Tintvesvovl, saa er Spørgsmaalet: om det Overskud af Tin, som de indeholde mod Svovlet, er tilstede som Ilte eller som Chlorid, om f. Ex. Bundfaldet I er  $SnS^2 + 2SnO^2$  eller  $SnS^2 + 2SnCl^2$  o. s. v. — At afgjøre dette ved blot at undersøge selve Bundfaldet, har jeg ikke anset for sikkert; thi det lod sig tænke, at Bundfaldet oprindeligt kunde indeholde Svovltin + Chlortin, men under Udvaskningen blive sønderdeelt for det sidste, temmelig ubestandige Leds Vedkommende og derved blive omdannet til Svovltin + Tinsyre. Jeg har derfor, da jeg fandt, at de fuldstændigt udvaskede Bundfald vare chlorfrie, anset det for nødvendigt, ogsaa at undersøge de ikke-udvaskede Bundfald i denne Henseende. Jeg har udført dette paa den Maade, at jeg bestemte Chlorbrintemængden først i den anvendte Saltsyre og dernæst i Vædsken fra Svovlbrintebundfaldet, og skal til Oplysning herom meddele Enkelthederne ved et af Forsøgene.

I en lille Flaske med en omhyggeligt indsleben Prop, som til yderligere Sikkerhed omsmeltedes med Vox, behandledes 3,879 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat med 7,833 Gram Saltsyre af en saadan Styrke, at den her anvendte Mængde kunde mætte 129,4 Cub. Cent. <sup>1/2</sup> Normalnatron. Efter 24 Timers Henstand tilføiedes Vand med megen Forsigtighed, Opløsningen bragtes over i en Litreflaske, og efter Tilsætning af en passende Mængde Vand mættedes den med Svovlbrinteluft. Tilledningsrøret afskylledes dernæst med Vand, og efterat Flasken var fyldt op til Mærket, hensattes den tillukket i tre Dage under jævnlig Omrystning. Da Vædsken tilsidst havde klaret sig, aftoges 100 Cub. Cent., der hensattes i et aabent Glas ved almindelig Temperatur, indtil Svovlbrinten var gaaet bort, og derefter titreredes med <sup>1/2</sup> Normalnatron. Der medgik deraf til nøiagtig Mætning 13 Cub. Cent., og der vilde altsaa medgaae 130 Cub. Cent. til Mætningen af den hele Litre, eller rettere lidt derunder, eftersom Bundfaldet dog udfylder lidt af Rummet. Heraf følger altsaa, at al den anvendte Saltsyre befandt sig i Vædsken, eller at Svovlbrintebundfaldet var chlorfrit. At Vædsken var fri for Svovlsyre, har jeg ikke undladt at forvise mig om.

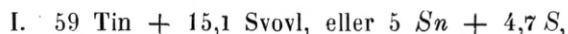
Et stort Antal Forsøg, som ere anstillede paa denne Maade med lignende Tinopløsninger, der vare tilberedte under meget forskjellige Omstændigheder (s. ndfr.), have viist, at Bundfaldene bestandigt ere ganske chlorfrie, naar de have henstaaet en 48 Timer under den svovlbrinteholdige Vædske. Men at de i den friskt bundfældede Tilstand kunne være noget, om end kun lidet chlorholdige, fremgaaer af følgende Forsøg:

Paa samme Maade som ovenfor behandlede 3,618 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 2,628 Gr. Tin) i 48 Timer ved almindelig Temperatur med 7,871 Gram Saltsyre af en saadan Styrke, at denne Mængde kunde mætte 123,6 Cub. Cent.  $\frac{1}{2}$  Normalnatron, og efter Til sætning af Vand bundfældedes Opløsningen med Svovlbrinte og fortyndedes derefter yderligere til 1 Litre. Strax efterat Bundfaldet havde samlet sig, aftoges 100 Cub. Cent. af den klare Vædske; 24 Timer senere aftoges atter 100 Cub. Cent., og atter 24 Timer senere 100 Cub. Cent. Efterat disse Prøver ved Henstand havde tabt Svovlbrinten, titreredes de med  $\frac{1}{2}$  Normalnatron. De første 100 Cub. Cent. krævede 11,9 Cub. Cent., den hele Litre altsaa 119 Cub. Cent., eller 4,6 Cub. Cent. mindre end den skulde, hvis al Saltsyren havde været fri. De næste 100 Cub. Cent. forbrugte 12,3 Cub. Cent., og da dette for 900 Cub. Cent. giver 110,7 Cub. Cent., som atter ved Addition af de for de første 100 fundne 11,9 Cub. Cent. giver 122,6, saa følger heraf, at efter 24 Timers Henstand af den bundfældede Blanding er den oprindeligt anvendte Mængde Saltsyre paa meget lidt nær i fri Tilstand i Vædsken. De sidste 100 Cub. Cent. gave endelig, at al Syren indtil det sidste Spor var fri. — At Chloret i det ganske friske Bundfald kun udgjør en meget underordnet Bestanddeel af samme, sees deraf, at 4,6 Cub. Cent.  $\frac{1}{2}$  Normalnatron ikkun indeholde 0,0713 Gram Natron eller svare til 0,0817 Gram Chlor, og da Bundfaldet indeholdt 2,628 Gram Tin, saa forholder Chloret sig til Tinnets som 1 Æqv. : 20 Æqv.

I Henhold til det her Udviklede bestaaer Bundfaldet, som en saltsur Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat giver med Svovlbrinte, efter tilbørlig Indvirkning af denne, altsaa ikke af Svovltin + Chlortin, men af Svovltin + Tinsyre, og de ovenfor anførte Formler maae derfor nærmest omskrives til: I =  $SnS^2 + 2SnO^2$ , II =  $4SnS^2 + 5SnO^2$  o. s. v. Dermed skal dog ikke være sagt, at disse og andre lignende Bundfald ere ligesaa mange virkelige Forbindelser; de kunne, som jeg senere skal vise, kun ansees for Blandinger.

Foruden Svovltin og Tinsyre, som ifølge Uopløseligheden i Natron og Saltsyre idetmindste for en stor Deel maa være <sup>b</sup>Tinsyre, indeholde disse Bundfald ogsaa Vand som væsentlig Bestanddeel; thi naar de efter Tørring ved 100°, indtil de ikke mere tabe i Vægt, ophedes i et Prøveglass, afsætte de rigelig Fugtighed. Jeg har foretaget en Bestemmelse af, hvormeget det saaledes chemisk bundne Vand udgjorde ved et Bundfald, som tillige skulde tjene til at oplyse et andet Punkt, nemlig om den Svovlbrinteudvikling, som mærkes under Bundfaldets Henstand til Tørring, er stor nok til at medføre en kjendelig Formindskelse af dets Svovlmængde. — En saltsur Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat blev nemlig bundfældet med

Svovlbrinte, og efter fuldstændig Udvaskning deelttes Bundfaldet. Den ene Deel undersøgtes, ligesom ovenfor, strax i den vaade Tilstand (I), hvorimod den anden Deel først hensattes til Tørring, i Begyndelsen ved en svagere Varme, mod Slutningen ved 100° (II). Analysen gav for



saa at over 14,8 pCt. af Svovlet er gaaet bort under Tørringen. Man vil altsaa ikke, uden at begaae en stor Feil, kunne slutte fra det tørrede Bundfalds Sammensætning til det friskt bundfældedes. — Hvad Vandmængden i Bundfaldet II angaaer, da lader den sig beregne af den til Analysen anvendte Stofmængde = 1,551 Gram, det deri fundne Tin = 1,0325 Gram og Svovl = 0,225 Gram. Thi da Bundfaldets Sammensætning maa være udtrykt ved  $2 \text{ SnS}^2 + 3 \text{ SnO}^2 + x \text{ HO}$ , saa maa Forskjellen imellem den anvendte Stofmængde og Summen af Tinnet og Svovlet være liig Summen af Ilten og Vandet, eller  $1,551 \div 1,2575 = 0,2935$  Ilt og Vand; heraf udgjør Ilten 0,1675 (svarende nemlig til 0,6175 Tin, eftersom 0,225 Svovl kun lægger Beslag paa 0,415 Tin), Vandet følgelig  $0,2935 \div 0,1675 = 0,126$ . Bundfaldet indeholder altsaa 1,0325 Tin mod 0,126 Vand, men disse to Tal forholde sig =  $59 : 7,2 = 1$  Æqv. Tin : 0,8 Æqv. Vand, eller = 5 : 4, saa at Sammensætningen er  $2 \text{ SnS}^2 + 3 \text{ SnO}^2 + 4 \text{ HO}$ .

Resultatet af de foregaaende Forsøg er altsaa, at Bundfaldet, som en ligefrem tilberedt Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat i Saltsyre giver med Svovlbrinte, indeholder Svovltin, <sup>b</sup>Tinsyre og Vand, og at de to første Bestanddele, og dermed sikkert ogsaa den tredie, kunne være tilstede i et meget foranderligt Mængdeforhold. — Jeg skal nu gaae over til at undersøge, hvad der bestemmer denne Foranderlighed i Sammensætningen.

Da der var al Grund til at antage, at Bundfaldets forskjellige Sammensætning maatte afhænge af den anvendte Opløsnings nærmere Beskaffenhed fremfor af et større eller mindre Overskud af Svovlbrinten, naar Blandingen kun efter Mætningen dermed henstod flere Dage under jævnlig Omrystning og lugtede stærkt deraf før Filtrationen, har jeg ved en Række af sammenlignende Forsøg søgt at udfinde, hvad der ved Opløsningens Tilberedning kunde have Indflydelse paa dens Beskaffenhed. Jeg henregnede dertil 1) Tiden, hvori, og 2) Varmegraden, hvorved <sup>b</sup>Tinsyrehydratet og Saltsyren henstode med hinanden før Fortyndingen og Bundfældningen, samt 3) Mængden af den anvendte Saltsyre. Opløsningens Fortyndingsgrad før Bundfældningen fandt jeg under Arbeidets Gang Anledning til at forbigaae paa dette Sted, men for paa en sikker Maade at erfare Betydningen af enhver af de andre Omstændigheder, har jeg anstillet alle Forsøgene eens, undtagen i den ene Henseende, hvori der hver Gang skulde finde en Sammenligning Sted.

Saaledes stammede <sup>b</sup>Tinsyrehydratet, som anvendtes til alle de herhen hørende Forsøg, fra samme Tilberedning. Det var tørret ved 100°, men afveiedes hver Gang i

lufttør Tilstand, idet der samtidigt gjordes en særskilt Bestemmelse af dets Vandmængde, altsaa af dets Tinmængde. — Ligeledes bestemtes den anvendte Saltsyres Styrke hver Gang nøiagtigt ved Titration med Natron.

Hydratet og Syren henstode i omtrent 60 Cub. Cent. store Flasker med omhyggeligt indsløbne Propper, som til større Sikkerhed omsmeltedes med Vox eller overbandtes med Caoutschuk.

Efter Henstand i den bestemte Tid opløstes Flaskernes Indhold i Vand, Opløsningerne fortyndedes i en indeelt Litreflaske, indtil de udgjorde 900 Cub. Cent., og mættedes umiddelbart derefter med Svovlbrinteluft. Derpaa tilføiedes endnu saameget Vand, at Blandingen hver Gang udgjorde 1 Litre, og under jævnlig Omrystning henstod den lukkede Flaske to Dage før Filtrationen og den umiddelbart derefter følgende Sønderdeling af Bundfaldet paa den forhen omtalte Maade.

I en Deel af den klare Vædske bestemtes efter Svovlbrintens Bortgang den frie Saltsyre ved Titration med Natron, og jeg skal, for at undgaae Gjentakelser, strax bemærke, at ved alle Forsøgene fandtes al den anvendte Syre i Vædsken, saa at alle Bundfaldene vare chlorfrie.

Første Spørgsmaal. Har Tiden, hvori <sup>b</sup>Tinsyrehydratet og Saltsyren staae i Vexelvirkning med hinanden ved almindelig Temperatur, nogen Indflydelse paa det senere Svovlbrintebundfalds Sammensætning?

<sup>b</sup>Tinsyrehydratet indeholdt 68,12 pCt. Tin, og Saltsyren, hvoraf der ved hvert Forsøg anvendtes 10 Cub. Cent., havde en saadan Styrke, at denne Mængde kunde mætte 186 Cub. Cent.  $\frac{1}{2}$  Normalnatron.

- I. 2,7995 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,907 Gr. Tin) henstod 2 Dage med Saltsyren, førend Arbejdet fortsattes paa den ovennævnte Maade.
- II. 2,806 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,911 Gr. Tin) henstod 14 Dage med Saltsyren, o. s. v.
- III. 2,801 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,908 Gr. Tin) henstod paa samme Maade 28 Dage med Saltsyren.

Analysen af de saaledes erholdte Bundfald gav, at

I	indeholdt	59	Tin	mod	12,74	Svovl,
II	—	59	—	—	15,28	— ,
III	—	59	—	—	13,57	— .

Da begge de sidste Bundfald indeholde noget mere Svovl end det første, men Forskjellen dog ikke er stor, maa man antage, at efter to Dages Forløb har Tiden for Stoffernes Vexelvirkning ved almindelig Temperatur vel nogen, men dog kun en meget ringe Indflydelse paa Opløsningens Beskaffenhed. At Svovlmængden tager af fra II til III, efterat den er taget til fra I til II, er saameget mere paafaldende, som det Samme, om end i en mindre Grad, gjenfindes ved den næste Forsøgsrække, og kunde vel vække Formodning om, at der efter en



vis Tids Forløb fandt en Tilbagegang Sted i den opløste Tinsyres Evne til at optage Svovlbrinten. I Henhold til hvad jeg senere skal meddele om saadanne Opløsningers Beskaffenhed, skal jeg ei heller bestride Muligheden deraf; men jeg er dog mere tilbøielig til at antage, at der ifølge den eiendommelige Maade, hvorpaa disse Bundfald dannes (s. ndfr.), ikke bør lægges Vægt paa en lille Forskjel i Bestanddelenes Mængdeforhold.

Andet Spørgsmaal. Har Tiden, hvori <sup>b</sup>Tinsyrehydratet og Saltsyren indvirke paa hinanden ved en høiere Temperatur, nogen Indflydelse paa Svovlbrintebundfaldets Sammensætning?

<sup>b</sup>Tinsyrehydratet indeholdt 68,06 pCt. Tin. — Saltsyren, hvoraf der ved hvert Forsøg anvendtes 10 Cub. Cent., havde en saadan Styrke, at denne Mængde mættede 188,5 Cub. Cent.  $\frac{1}{2}$  Normalnatron. — Flaskerne henstode paa et Sandbad paa Dampapparatet, hvorved deres Indhold ifølge et særskilt Forsøg fik en Temperatur af 55° C.

IV. 2,822 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,921 Gr. Tin) henstod 2 Dage med Saltsyren, førend der tilsattes Vand o. s. v.

V. 2,809 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,912 Gr. Tin) henstod paa samme Maade 14 Dage med Saltsyren.

VI. 2,8305 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,927 Gr. Tin) henstod paa samme Maade 28 Dage med Saltsyren.

Analysen af de erholdte Svovlbrintebundfald gav, at Bundfaldet fra

IV	indeholdt	59	Tin	mod	22,48	Svovl,
V	—	59	—	—	26,16	— ,
VI	—	59	—	—	25,82	— .

Da de to sidste Bundfald indeholde noget mere Svovl end det første, maa Tiden, hvori <sup>b</sup>Tinsyrehydratet og Saltsyren efter to Dages Forløb fremdeles staae i Vexelvirkning med hinanden ved en høiere Temperatur, antages at have nogen, om end ikke nogen stor Indflydelse paa Opløsningens Beskaffenhed.

Tredie Spørgsmaal. Har Varmen, ved hvilken <sup>b</sup>Tinsyrehydratet og Saltsyren indvirke paa hinanden, nogen Indflydelse paa Svovlbrintebundfaldets Sammensætning?

Dette Spørgsmaal er vel tildeels besvaret ved de to foregaaende Forsøgsrækker, hvoraf den sidste, ved hvilken der anvendtes en høiere Varme, gav svovlrigere Bundfald end den første, men jeg har her oplyst det fuldstændigere, ved i et nyt Forsøg at udstrække Temperaturen til 100°. Næmlig

VII. 2,814 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (med 67,9 pCt. Tin, altsaa = 1,911 Gr. Tin) og 10 Cub. Cent. Saltsyre (svarende til 186 Cub. Cent.  $\frac{1}{2}$  Normalnatron) henstode to Dage ved 100°, førend der tilsattes Vand o. s. v.

Analysen gav, at Bundfaldet indeholdt 59 Tin mod 28,68 Svovl, og saaledes haves da, at Bundfaldet fra

I (alm. Temp.)	indeholdt	59 Tin	mod	12,74 Svovl,
IV (55°)	—	59 — —	—	22,48 — ,
VII (100°)	—	59 — —	—	28,68 — .

En Forhøielse af den Temperatur, ved hvilken <sup>b</sup>Tinsyrehydratet staaer i Vexelvirkning med Saltsyren, maa altsaa antages at have en stor Indflydelse paa Opløsningens Beskaffenhed.

Fjerde Spørgsmaal. Har Mængden af Saltsyren, hvormed <sup>b</sup>Tinsyrehydratet behandles, nogen Indflydelse paa Svovlbrintebundfaldets Sammensætning?

Forsøgene, som tjente til Besvarelse heraf, bestode af et af de foregaaende, nemlig IV, og to nye, der anstilledes ganske som hiint, undtagen i Henseende til Syrens Mængde.

<sup>b</sup>Tinsyrehydratet indeholdt 67,9 pCt. Tin.

VIII. 2,827 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,9195 Gr. Tin) og 5 Cub. Cent. af den under IV anvendte Saltsyre henstode to Dage ved 55°, førend der tilsattes Vand o. s. v.

IX. 2,828 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (= 1,9202 Gr. Tin) og 20 Cub. Cent. af den samme Saltsyre henstode ligeledes to Dage ved 55°, o. s. v.

Analysen gav, at Bundfaldet fra VIII indeholdt 59 Tin mod 18,17 Svovl, og fra IX 59 Tin mod 23,66 Svovl. Da altsaa Bundfaldet fra

VIII (5 Cub. Cent. Saltsyre)	indeholdt	59 Tin	mod	18,17 Svovl,
IV (10 — — — )	—	59 — —	—	22,48 — ,
IX (20 — — — )	—	59 — —	—	23,66 — ,

saa maa en Forøgelse af Saltsyren antages at have en kjendelig Indflydelse paa Opløsningens Beskaffenhed.

Alle disse Forsøg vise, at den forskjellige Maade, hvorpaa <sup>b</sup>Tinsyrehydratet behandles med Saltsyren, giver Anledning til en forskjellig Sammensætning af Svovlbrintebundfaldene, og at vedkommende Opløsninger derfor ogsaa maae antages at have en forskjellig Beskaffenhed. Herved møder da det nye Spørgsmaal: hvori bestaaer denne Forskjel? Jeg skal nedenfor omtale, hvorledes jeg har søgt at besvare det, men, for ikke at forlade det foreliggende Æmne, her indskrænke mig til at anføre Resultatet af Undersøgelserne derover: at der nemlig ved Behandling af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat med Saltsyre ikke dannes en Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre alene, men tillige af <sup>a</sup>Tinsyre, og at Omfanget, hvori denne Omdannelse foregaaer, beroer paa de nærmere Omstændigheder, hvorunder de to Stoffer staae i Vexelvirkning med hinanden.

Heraf følger, at de Bundfald, som ligefrem tilberedte Opløsninger af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat i Saltsyre give med Svovlbrinte, ere Blandinger af dem, som <sup>a</sup>Tinsyren og <sup>b</sup>Tinsyren hver for sig vilde give, og at <sup>b</sup>Tinsyrens Bundfald kun erholdes ublandet, naar den dannede <sup>a</sup>Tinsyre i Forveien er bortskaffet. Dette kan skee ved at udvaske det umiddelbart erholdte

saltsure Produkt med en Blanding af lige Dele stærk Saltsyre og Vand. Hvad derved bliver tilbage, bestaaer alene af saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre, som derpaa kan opløses i Vand.

At en Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre, som er fremstillet ad denne Vei, ikke kan forholde sig mod Svovlbrinte paa en fra de ovenfor anvendte Opløsninger grundforskjellig Maade, indsees let; thi hine Opløsninger indeholde altid en betydelig Mængde <sup>b</sup>Tinsyre. Men nogen Forskjel udviser den dog. Den bundfældes saaledes for det Første ved samme Concentration meget langsommere, saa at den ikke blot under hele Tilledningen af Svovlbrinten, men ogsaa længe efter Mætningen, kan holde sig ganske klar. Og dernæst har Bundfaldet efter 24—48 Timers Henstand under den svovlbrinteholdige Vædske en afgjort mørkere og renere brun Farve. Forud for denne Farve gaae imidlertid, ligesom ved de blandede Opløsninger, mange andre, som i det Hele begynde med at være desto lysere, jo svagere Opløsningerne ere, eller, hvad der falder sammen hermed, jo langsommere Bundfaldene danne sig. I en meget svag Opløsning er Bundfaldet saaledes strax, naar det kommer frem, ganske hvidt, men i Løbet af 1 til 2 Timer begynder det at antage et brunligguult Skær og gennemløber derefter langsomt alle de mellemliggende Farvetoner indtil det Mørkebrune. Indeholder Opløsningen en betydelig Mængde fri Saltsyre, har Bundfaldet en lidt mindre mørk, noget graalig brun Farve.

Mod Opløsningsmidlerne forholder et saadant Bundfald sig i kvalitativ Henseende ligesom de tidligere Bundfald. Ved Behandling med Natron efterlader det saaledes en hvid Rest i rigelig Mængde (<sup>b</sup>tinsuurt Natron), medens der dannes en Opløsning af Svovltin-Svovlnatrium, som giver et lyseguult Bundfald med Saltsyre; ved Opvarmning med stærk Saltsyre udvikler det Svovlbrinte og efterlader en hvid Rest, som først opløser sig, naar der efter Svovlbrintens fuldstændige Uddrivning tilsættes Vand (saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre); af svag Saltsyre sønderdeles det vel ogsaa, men den hvide Rest forsvinder i dette Tilfælde ikke ved Tilsætning af Vand; endelig opløses en Deel af det med Lethed af vandklart Svovlbrinte-Svovlammonium, men det varer længe, førend den hvide Rest, som ogsaa træder frem her, giver ganske efter og opløser sig. Det vil bemærkes, at alle disse Opløselighedsforhold ganske passe for et af Svovltin og <sup>b</sup>Tinsyre sammensat Legeme.

Ved Bestemmelsen af Bundfaldets Sammensætning har jeg for Svovlets Vedkommende kunnet anvende den tidligere Fremgangsmaade, men da Tinnet her ikke lod sig beregne af det anvendte Hydrat, har jeg bestemt det ved at bundfælde en særskilt Deel af Opløsningen med Svovlbrinte og paa sædvanlig Maade omdanne det erhholdte Bundfald til Tinsyre. — Opløsningen fremstilledes paa den nys nævnte Maade og anvendtes med en forskjellig Styrke, for at erfare, om dens Fortyndingsgrad havde nogen kjendelig Indflydelse paa Bundfaldets Sammensætning. Af en saadan Opløsning, hvis Styrke ifølge en særskilt Bestemmelse svarede til 0,964 Gram Tin i 40 Cub. Cent., toges samtidigt:

- I. 40 Cub. Cent., som bundfældedes ligefrem med Svovlbrinte;
- II. 40 Cub. Cent., som først blandedes med  $\frac{1}{4}$  Litre Vand og derpaa bundfældedes med Svovlbrinte;
- III. 40 Cub. Cent., som først blandedes med 2 Litre Vand o. s. v.

Alle tre Bundfældninger udførtes samtidigt, og efter Mætningen hensattes Flaskerne, hvori Blandingerne befandt sig, i to Dage under flittig Omrystning. Den derpaa følgende Filtration, Udvaskning og Sønderdeling af Bundfaldene for Svovlbestemmelsen udførtes ligeledes samtidigt. Analysen gav, at Bundfaldet fra

I	indeholdt	59	Tin	mod	8,61	Svovl,
II	—	59	—	—	15,67	—
III	—	59	—	—	13,76	—

Man træffer altsaa ogsaa her den samme Forskjellighed i Bundfaldenes Sammensætning, som før, og der er ligesaa lidt nu som dengang Sandsynlighed for, at Bundfaldene ere virkelige Forbindelser. Dertil staae Tin- og Svovlmængderne ikke i et tilstrækkeligt simpelt Forhold, — ved II vel nogenlunde, da det her nærmer sig til lige Æquivalenter, men hverken ved I, hvor Forholdet er som 13 Æqv. Tin mod 7 Æqv. Svovl, eller ved III, hvor det er som 7 mod 6. — Ved Siden heraf lærer denne Forsøgsrække, hvad flere af de tidligere Forsøg forresten lode formode, at <sup>b</sup>Tinsyrens Svovlbrintebundfald ikke ere meget svovlholdige, og at Opløsningernes Fortynding vel maa antages at have nogen, men med Hensyn til Omfanget dog kun en meget usikker Indflydelse paa Bundfaldenes Sammensætning.

Hvad endelig disse Bundfalds Dannelsesmaade angaaer, da er det ikke let at gjøre sig fuldkommen Rede derfor, men nogle Forsøg, som jeg har anstillet med de hvide Bundfald, som ifølge det ovenfor Anførte kunne fremkomme i nogenlunde svage Opløsninger, ville dog vise, at under saadanne Omstændigheder foregaaer Svovltinnets Dannelse alene ved en Vexelvirkning imellem Svovlbrinten og <sup>b</sup>Tinsyren, efterat denne har skilt sig fra Saltsyren, og gjøre det sandsynligt, at Bundfaldene overhovedet paa intet Tidspunkt kunne betragtes som bestemte kemiske Forbindelser.

En nærmere Undersøgelse af de nævnte hvide Bundfald viser nemlig, at de ikke kunne ansees for Andet end <sup>b</sup>Tinsyrehydrat.

At fremstille dem til Analysen i en aldeles uforandret Tilstand, lykkes vistnok ikke, fordi de, eengang dannede, snart begynde at paavirkes af Svovlbrinten; men naar man anvender en temmelig svag Opløsning (svarende f. Ex. til 1 Litre for 1 Gram Tin) og ikke for meget Svovlbrinte, og dernæst udvasker Bundfaldet, som under disse Omstændigheder først danner sig i Løbet af 1 til  $1\frac{1}{2}$  Time, ret hurtigt ved Afhælding, kan man dog beskytte det nogenlunde mod Svovlbrintens videre Indvirkning og faae det fuldstændigt udvasket, uden at det antager mere end et svagt gullagtigt Skær. Et saadant Bundfald har

jeg undersøgt paa den oftnævnte Maade og derved fundet, at den hele Svovlmængde beløb sig til 0,015 Gram, medens Tinmængden, der bestemtes ved at bundfælde Kolbens Indhold med Svovlbrinte o. s. v., udgjorde 1,167 Gram. Dette giver, at Bundfaldet indeholdt 0,76 Svovl mod 59 Tin, eller mindre end 1 Æqv. Svovl (0,95) mod 20 Æqv. Tin, altsaa en saa ringe Mængde, at der ikke lettelig kan være Tvivl om, at det stammer fra Bundfaldets Forandring under Udvaskningen. — Støttende mig paa den tidligere Erfaring fra de blandede Opløsningers Bundfældning ved Svovlbrinte, at al Saltsyren nemlig sættes i Frihed, naar Bundfaldet henstaaer et Par Dage med den svovlbrinteholdige Vædske, har jeg fremdeles kunnet godtgjøre, at de nævnte hvide Bundfald ei heller indeholde Chlor som væsentlig Bestanddeel. Saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre blev nemlig efter Udvaskningen med den fortyndede Saltsyre aftrykket godt imellem Trækpapir, derefter opløst i Vand, blandet med en passende Mængde Svovlbrintevand og saameget Vand, at Opløsningen udgjorde 1 Litre. Da det hvide Bundfald havde dannet og samlet sig i Løbet af to Timer, aftoges med en Pipette 100 Cub. Cent. af Vædsken, bestemte til at titreres med Natron, naar Svovlbrinten havde tabt sig. Efter Omrystning og Klaring aftoges 24 Timer senere atter 100 Cub. Cent. Resten af Blandingen henstod endnu et Par Dage, og der aftoges atter 100 Cub. Cent., førend det nu ganske mørkebrune Bundfald samledes paa et Filter til Bestemmelse af Tinnet. Det viste sig da, at de første 100 Cub. Cent. krævede 15,6 Cub. Cent.  $\frac{1}{10}$  Normalnatron til Mætning, de næste 16,5 Cub. Cent., og de sidste knap 16,6 Cub. Cent., eller: fra det Tidspunkt, da det hvide Bundfald havde samlet sig, og indtil det efter flere Dages Forløb havde antaget den mørkebrune Farve, var der i det Hele sat saameget Saltsyre i Frihed, som svarede til 8,9 Cub. Cent.  $\frac{1}{10}$  Normalnatron eller 0,89 Cub. Cent. Normalnatron. Til 0,89 Cub. Cent. Normalnatron = 0,0273 Gram Natron svarer 0,0313 Gram Chlor, som altsaa er den hele Chlormængde i det hvide Bundfald. Tinmængden heri, som bestemtes ved Røstning, Glødning o. s. v. af det brune Bundfald, udgjorde 2,1823 Gram, og da  $0,0313 : 2,1823 = 35,5 : 2475$ , saa følger heraf, at Bundfaldet kun indeholdt 1 Æqv. Chlor mod 42 Æqv. Tin.

Det er altsaa klart, at de hvide Bundfald ikke ere egentlige Svovlbrintebundfald eller at stille i Classe med de bekjendte hvide svovlbasiske Qvægsølvforbindelser, som kunne opstaae under lignende Omstændigheder. Deres Dannelse er indtil en vis Grad uafhængig af Svovlbrinten og beroer væsentligst paa den Tilbøielighed, som en saltsuur Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre altid har til at skille sig i sine to Bestanddele (s. ndfr.). De fremkomme derfor her paa samme Maade som de vilde fremkomme ved Henstand af den saltsure Opløsning alene, og der er kun den Forskjel, at de dannes noget hurtigere i den svovlbrinteholdige Vædske end i den svovlbrintefrie. Derom overtyder man sig let, ved samtidigt at blande lige mange Cubikcentimeter af samme <sup>b</sup>Tinsyreopløsning i een Flaske med Vand og Svovlbrintevand, og i en anden med Vand alene, indtil Blandingerne udgjøre ligemeget, f. Ex. 1 Litre. Man vil da see, at det hvide Bundfald kommer tidligere frem i den første Blanding

end i den sidste<sup>1)</sup>. — At <sup>b</sup>Tinsyren saaledes ganske eller tildeels kan skille sig fra Saltsyren, førend den omdannes af Svovlbrinten, er nu den første Aarsag til, at de brune Bundfald faae en saa ubestemt Sammensætning, at de kun kunne ansees for Blandinger; men en anden og ikke mindre vigtig Aarsag dertil er den store Modstand, som <sup>b</sup>Tinsyrehydratet fremdeles under Henstanden udviser mod Svovlbrinten, og hvorved dets Omdannelse til en bestemt Svovlforbindelse vanskeliggjøres i en for Metaliltehydraterne ualmindelig Grad. At dette er Tilfældet sees deraf, at naar f. Ex. det blot udvaskede, altsaa endnu meget findeelte Hydrat, som er fremstillet af Tin og Salpetersyre, behandles med stærkt Svovlbrintevand i en lukket Flaske, saa kan det holde sig næsten hvidt i temmelig lang Tid og behøve mange Dages Henstand under stadig Omrystning for at undergaae de samme Farveforandringer som de ovennævnte hvide Bundfald; og naar det endelig ligesom disse er blevet mørkebrunt, er dets Omdannelse dog saa ufuldstændig, at det baade ved Behandling med Natron og med Saltsyre efterlader en betydelig Mængde <sup>b</sup>Tinsyre uopløst. Ligesom man nu her maa antage, at de enkelte Smaadele bestaae af en Kjerne af uforandret <sup>b</sup>Tinsyre og en Skal eller Skorpe af Svovltin (Tinosisulfid?), som forhindrer Svovlbrintens videre Indvirkning, saaledes maa dette ogsaa antages om Smaadelene af det mørkebrune Bundfald, som erholdes ved at gaae ud fra en <sup>b</sup>Tinsyreopløsning. Derved synes det da ogsaa ret naturligt, at Opløsningens Styrke kan have Indflydelse paa Bundfaldets Sammensætning; thi i en svagere Opløsning kan Bundfaldet vel antages fra Begyndelsen at være mere fordeelt end i en stærkere og, ved saaledes at frembyde flere Angrebepunkter for Svovlbrinten, at kunne frembringe et mere svovlrigt Produkt. Og er hele denne Forklaring rigtig, da synes endelig ogsaa forskjellige tilfældige Omstændigheder under Bundfældningen og Henstanden at kunne give Anledning til, at Bundfaldenes Sammensætning bliver noget vaklende, om end Opløsningernes Styrke er den samme, og at man derfor, som jeg tidligere har antydnet, ikke kan lægge Vægt paa smaa Uoverensstemmelser i Bestanddelenes Mængdeforhold.

Hermed skal jeg forlade <sup>b</sup>Tinsyrens Svovlbrintebundfald og gaae over til at omtale

<sup>1)</sup> Jeg skal ikke opholde mig ved Gisninger om, hvorledes Svovlbrinten kan have en saadan Indflydelse paa Opløsningen, men kun bemærke, at noget Lignende gjenfindes ved flere Salte, saasom Chlorkalium, salpetersuurt Kali, Chlorammonium o. a., hvoraf der kun behøves en ganske lille Tilsætning for at fremskynde Sønderdelingen af den saltsure <sup>b</sup>Tinsyreopløsning. Under hvor besynderlige Omstændigheder <sup>b</sup>Tinsyrens Bundfældning overhovedet kan finde Sted, derpaa afgiver en lagttagelse af H. Rose maaskee det meest paafaldende Exempel. Han anfører nemlig (Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie, 1851, Bd. 1, S. 251), at en klar Blanding af saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre og Kali, som altsaa indeholder meget Chlorkalium, bliver uklar ved Tilsætning af Chlorkalium, og jeg kan derom tilføie, at Uklarheden indtræder selv ved ganske lidt Chlorkalium og skyldes ikke, hvad man i Henhold til det Foregaaende let kunde formode, en tilfældig Indblanding af Chlornatrium.

**<sup>a</sup>Tinsyrens Forhold mod Svovlbrinte.**

Behandles en friskt tilberedt, ikke altfor svag Opløsning af det flygtige Tinchlorid i Vand med rigeligt Svovlbrinte, saa dannes der efter kort Tids Forløb et Bundfald, som strax er noget blegt guult, men snart bliver smukt lyseguult. Det har vel ikke saa livlig en Farve som Svovlarsen, men det er dog heller ikke saa forskjelligt derfra, at det ikke nok kan forvexles dermed, naar det sees alene. Ved meget lang Henstand under Vand bliver det lidt mattere og mindre reent i Farven, men selv efter Aars Henstand kan det ikke kaldes andet end lyseguult. Med den samme livligt gule Farve bundfældes en svag Opløsning af Tinchloridet, naar den er blandet med en passende Mængde fri Saltsyre. Men indeholder den ikke fri Syre, giver den ikke et efter Henstand lyseguult, men et rødguult eller appelsinrødt Bundfald, der i en paafaldende Grad kan ligne det, som en Antimonopløsning frembringer med Svovlbrinte. — Ved ældre Tinchloridopløsninger, som altsaa indeholde endeel <sup>b</sup>Tinsyre, have Bundfældene ikke saadanne rene Farver, men i Henhold til det Foregaaende mere eller mindre smudsigule eller bruungule.

Ved Tilsætning af en forholdsvis lille Mængde Svovlbrinte forholder Tinchloridopløsningen sig imidlertid noget anderledes. Er den nogenlunde stærk, giver den nemlig intet Bundfald, og endskjøndt Blandingen meget snart taber Svovlbrintelugten, saa antager den dog kun en gul Farve. Først efter 12—24 Timers Forløb afsætter den et svagt, guulagtigt Bundfald, men vedbliver forresten at være gul og nogenlunde klar. Ved Tilsætning af Saltsyre giver denne Vædske et rigeligt guult Bundfald og ligner altsaa deri en vandig Opløsning af Arsensyring. — Er endelig Tinchloridopløsningen meget svag og fri for Overskud af Syre, kan den ved Tilsætning af lidet Svovlbrinte give et i Begyndelsen ganske hvidt Bundfald, altsaa forholde sig ligesom en Opløsning af saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre; men Bundfaldet bliver her meget hurtigere paavirket af Svovlbrinten og lader sig ikke udvaske uden at blive ganske guult.

I udvasket og endnu fugtig Tilstand opløses <sup>a</sup>Tinsyrens Svovlbrintebundfald med Lethed og uden mindste Uklarhed af Alkalierne, deri indbefattet Natron. Derved dannes selvfølgelig Svovltin-Svovlnatrium og tinsuurt Natron, og det er klart, at den her fremkomne Tinsyre maa være <sup>a</sup>Tinsyre; thi <sup>b</sup>Tinsyre vilde ifølge det Foregaaende have givet et Bundfald af <sup>b</sup>tinsuurt Natron, hvilket yderligere bekræftes derved, at Opløsningen strax bliver uklar, naar den blandes med et Spor af <sup>b</sup>Tinsyre, som er opløst i Kali, medens den forbliver klar ved at blandes med lige saameget Kali alene. — Ligeledes opløses Bundfaldet fuldstændigt og klart af svag Saltsyre i Varmen, og naar Svovlbrinten er fjernet, forholder Opløsningen sig som en <sup>a</sup>Tinsyreopløsning: den giver med Natron et i Overskud af samme opløseligt Bundfald, den giver intet varigt Bundfald med salpetersuurt Sølville og Ammon, den bundfældes ikke af Ammon efter Tilsætning af Viinsyre, og den farves ikke gul af

Tinforchlor. — Ved Opvarmning med vandklart Svovlammonium eller Svovlbrinte-Svovlammonium opløses det meget lettere end <sup>b</sup>Tinsyre's Bundfald.

Det er altsaa ikke blot i Farven, men ogsaa i Forholdet mod de forskjellige Opløsningsmidler, at <sup>a</sup>Tinsyre's Svovlbrintebundfald er forskjelligt fra <sup>b</sup>Tinsyre's.

Naar Bundfaldet efter fuldstændig Udvaskning hensættes til Tørring ved almindelig Temperatur, vedbliver det at være lyst, saalænge det er nogenlunde fugtigt, men naar det begynder at blive tørt, antager det en kjendeligt mørkere, bruenlig Farve, og naar det er ganske tørt, danner det i Almindelighed mørkebrune indtil sortebrune, skjøre, i Bruddet glindsende Stykker, som i tynde Fliser ere gjennemsigtige med en ret smuk, bruenlig rød Farve. Finder Tørringen Sted i Varmen, falder Farven end mørkere ud; Stykkerne ere næsten sorte, og Pulveret, som de give, lysebrunt. Dog maa jeg tilføie, at jeg en enkelt Gang har erholdt det med en mat okkergul Farve efter Tørringen, men uden at det er lykkedes mig, paany at fremstille det i en saadan Tilstand. — Under Tørringen bemærkes stedse en svag Svovlbrintelugt. — I den nærmeste Tid efter Tørringen besidder Stoffet omtrent den samme Opløselighed som før. Det opløses saaledes let og klart af svag Saltsyre i Varmen, og Opløsningen forholder sig som en Opløsning af <sup>a</sup>Tinsyre. Det opløses ligeledes let af Natron og efterlader derved kun nogle ganske faa hvide Fnug. Hvorfra disse stamme, er ikke vanskeligt at gjøre sig Rede for; thi Bundfaldet er, som de nedenfor meddeelte Analyser ville vise, <sup>a</sup>tinsyreholdigt, og <sup>a</sup>Tinsyrehydrat gaaer, som Fremy allerede har angivet<sup>1)</sup>, ved Tørring ved almindelig Temperatur tildeels over til <sup>b</sup>Tinsyrehydrat. Ved lang Opbevaring i tør Tilstand formindskes Bundfaldets Opløselighed af samme Grund meget.

I Sammensætningen udviser ogsaa dette Bundfald det for Metallernes Svovlbrintebundfald ualmindelige Forhold, at det ikke bestaaer af det til Iltet svarende Sulfid alene, men tillige af <sup>a</sup>Tinsyre. Man har, som bekjendt, altid anseet det for det rene Sulfid i vandholdig Tilstand, og der har vistnok ogsaa været al Grund dertil, endskjøndt det, saavidt jeg veed, aldrig har været analyseret. Men det Samme har man antaget om <sup>b</sup>Tinsyre's Svovlbrintebundfald, og efterat jeg havde paaviist det Urigtige deri, blev det nødvendigt ogsaa at undersøge <sup>a</sup>Tinsyre's Bundfald. Forsøgene udførtes paa den forhen omtalte Maade.

- I. Af en friskt tilberedt Opløsning af flygtigt Tinchlorid bundfældedes 30 Cub. Cent., som efter en særskilt Bestemmelse indeholdt 0,8905 Gram Tin, med Svovlbrintelugt, og Blandingen henstod derefter 3 Dage i den lukkede Flaske. Bundfaldet, som havde en smuk lysegul Farve, indeholdt 59 Tin mod 25,11 Svovl.

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, 1844, t. 12, pag. 482. — See ogsaa H. Rose, Poggendorffs Annalen, 1848, Bd. 75, S. 21. — At Angivelsen er rigtig, har jeg selv overtydet mig om, og jeg kan tilføie, at Omdannelsen endog kan foregaae blot ved Henstand under Vand.



- II. Af den samme Opløsning, som anvendtes under I, blandedes 30 Cub. Cent. med 370 Cub. Cent. Vand før Bundfældningen med Svovlbrinte. Blandingen henstod derefter 7 Dage. Bundfaldet, som paa Grund af Fortyndingen (s. ovfr.) havde en rødguul Farve, indeholdt 59 Tin mod 27,21 Svovl.
- III. Af den samme Opløsning blandedes 30 Cub. Cent. med 370 Cub. Cent. Vand og 20 Cub. Cent. stærk Saltsyre og bundfældedes derpaa med Svovlbrinte. Blandingen henstod 6 Dage, førend Bundfaldet, som paa Grund af den frie Syre atter var lyseguult, analyseredes; det indeholdt 59 Tin mod 28,28 Svovl.
- IV. Af en anden friskt tilberedt Opløsning af flygtigt Tinchlorid blandedes 100 Cub. Cent., som efter en særskilt Bestemmelse indeholdt 1,329 Gram Tin, med lidt over 560 Cub. Cent. Vand og bundfældedes derpaa med Svovlbrinte. Efter 2 Dages Henstand af Blandingen analyseredes det rødgule Bundfald og fandtes at indeholde 59 Tin mod 28,72 Svovl.
- V. En friskt tilberedt Opløsning af 1,8905 Gram reent Tin i Kongevand fortyndedes indtil 1 Litre og bundfældedes med Svovlbrinte. Blandingen henstod 2 Dage. Bundfaldet, som ogsaa her var rødguult, fordi Vædsken ikke var meget suur i Forhold til Fortyndingen, indeholdt 59 Tin mod 30,96 Svovl.

Alle disse Bundfald indeholde altsaa mindre end 2 Æqv. Svovl mod 1 Æqv. Tin, men besidde iøvrigt en temmelig forskjellig Sammensætning, som tildeels synes at være afhængig af Opløsningernes Styrke. Beregnes denne nemlig for samme Tinmængde, f. Ex. for 1 Gram, saa have de fem Opløsninger henholdsvis udgjort omtrent 33,7, 449, 472, 500 og 529 Cub. Cent., og i den samme Orden stiger Bundfaldenes Svovlmængde fra 25,11 til 30,96 mod 59 Tin; men da Forskjellen imellem de to første paa den ene Side (25,11 og 27,21) og imellem de to sidste paa den anden (28,72 og 30,96) omtrent er ligestor, endskjøndt der ved hine er en stor, og ved disse kun en meget lille Forskjel i de anvendte Opløsningers Styrke, saa kan der neppe være Tvivl om, at Sammensætningen ikke afhænger af Fortyndingen alene, men ogsaa af andre, mere tilfældige Omstændigheder, paa samme Maade som Saadant maatte antages ved <sup>b</sup>Tinsyrens Bundfald.

Da der ikke lader sig paavise Chlor i disse Bundfald, maa det Overskud af Tin, som de indeholde mod Svovlet, være i Forbindelse med Ilt og i Henhold til de ovenfor anførte Opløselighedsforhold være tilstede som <sup>a</sup>Tinsyre. Dette gjælder ikke blot om det stærkt farvede Bundfald, men ogsaa om det hvide, som kan opstaae i en svag Opløsning ved den første Indvirkning af Svovlbrinten; thi ved at anvende en saadan Opløsning af flygtigt Tinchlorid og bestemme Tinmængden i Bundfaldet og Saltsyren i Vædsken, fandtes disse at forholde sig netop som 1 Æqv. til 2 Æqv. Som bestemte chemiske Forbindelser

af Svovltin og <sup>a</sup>Tinsyre kunne Bundfaldene imidlertid ikke ansees; dertil er Forholdet imellem deres Bestanddele ikke simpelt nok, og deres Sammensætning i det Hele altfor vaklende.

### III.

#### <sup>b</sup>Tinsyrens Forhold mod Saltsyre.

Førend jeg omtaler mine egne Undersøgelser over disse to Stoffers Virkning paa hinanden, skal jeg kaste et Blik paa de tidligere Arbejder derover.

Den mærkelige Egenskab, som <sup>b</sup>Tinsyrehydrat besidder, at kunne i Vexelvirkning med stærk Saltsyre optage Chlorbrinten og dermed danne en Forbindelse, som er tungt opløselig i Saltsyre, men let opløselig i Vand, er først iagttaget af Berzelius. I sin første Afhandling om Tinilterne<sup>1)</sup> meddeler han, at Tintveiltehydrat, som er fremstillet af Tin og Salpetersyre, antager en gul Farve og udvikler lidt Chlor, naar det behandles med stærk Saltsyre, og at Produkterne af denne Vexelvirkning bestaae paa den ene Side af en Vædske og paa den anden af en uopløst Rest. Afhældes Vædsken, og udvaskes det Uopløste med Vand, opløser det sig allerede ved den anden Fornylse af Vandet og giver da en Opløsning, som har en sammensnerpende Smag, men som ved Opvarmning stivner ligesom en Opløsning af Æggehvite og da antager en suur Smag. Iltet og Syren, som dannede en «neutral» Forbindelse, have altsaa i Varmen skilt sig fra hinanden. Til disse Iagttagelser føier han fire Aar senere<sup>2)</sup>, at ved Destillation med stærk Saltsyre omdannes det samme Tiniltehydrat tildeels til flygtigt Tinchlorid (Spiritus Libavii). — Omtrent 30 Aar derefter meddeler H. Rose<sup>3)</sup>, at det er nødvendigt, for at faae en klar Opløsning, at opvarme Tiniltehydratet med Saltsyren, førend Vandet tilsættes, og at en Opløsning af flygtigt Tinchlorid, som har henstaaet i flere Aar og derved er gaaet over til en Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre, indeholder denne opløst i den mindst mulige Mængde Saltsyre<sup>4)</sup>. 10 Aar senere offentliggjør han nogle Forsøg, ifølge hvilke <sup>b</sup>Tinsyrehydratets Opløsning i Saltsyre ikke kan ansees for en Opløsning af Tinchlorid, men kun af «saltsuurt Tinoxid»; thi medens en Opløsning af det flygtige Chlorid, eller af Tin i Kongevand, ved Destillation giver et tinholdigt Destillat, saa giver en Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyren nærmest kun Saltsyre og først mod Slutningen en ganske ringe Mængde Tinchlorid<sup>5)</sup>. Den samme Opfattelse af Opløsningen, som indeholdende en løs Forbindelse af <sup>b</sup>Tinsyre og Saltsyre, er ligeledes i Forbigaaende

<sup>1)</sup> Annales de chimie, 1813, t. 87, pag. 50.

<sup>2)</sup> Annales de chimie et de physique, 1817, t. 5, pag. 149.

<sup>3)</sup> Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1848, Bd. 75, S. 6.

<sup>4)</sup> Samme, 1848, Bd. 75, S. 19.

<sup>5)</sup> Samme, 1858, Bd. 105, S. 566—569.

fremSAT af Fremy, og dens Rigtighed bestyrkes ved R. Webers Forsøg<sup>1)</sup>, ifølge hvilke en saltsuur Opløsning efterlod ved Afdampning over Kalk og Svovlsyre en fast Substans, der tilnærmelsesviis bestod af  $SnCl^2$ ,  $3SnO^2 + 5HO$ , og frembragte ved Tilsætning af stærk Saltsyre et Bundfald, som, tørret paa Teglsteen o. s. v., indeholdt omtrent  $SnCl^2$  mod  $4SnO^2$ .

Til nogle af disse Angivelser maa jeg gjøre et Par Bemærkninger.

Naar der angives af Berzelius, og efter ham af alle andre Forfattere, at Tinsyrehydrat, som er fremstillet af Tin og Salpetersyre, antager en gul Farve ved Behandling med stærk Saltsyre, da forholder dette sig vistnok rigtigt, men maa dog forstaaes saaledes, at det kun er Væsken, som bliver gul; den uopløste saltsure <sup>b</sup>Tinsyre er ganske hvid. Hvorfra den gule Farve stammer, er ikke vanskeligt at gjøre sig Rede for, naar det anvendte Hydrat er fremstillet af sædvanligt Tin; thi det indeholder da en ringe Mængde af andre Ilter, navnlig Jernilte og Kobberilte, som trods den frie Salpetersyre og Udvaskningen tilbageholdes af <sup>b</sup>Tinsyren<sup>2)</sup>, men idetmindste tildeels opløses af Saltsyren og farve den gul. At der opløses Jernilte, kan efter Filtration og Fortynding ligefrem paavises ved Rhodankalium; og at der opløses Kobberilte, kan godtgjøres ved Tilsætning af et Par Draaber svagt Svovlbrintevand til en anden Deel af den samme Vædske. Blandingen antager da en mørk Farve og afsætter efter længere Henstand nogle sorte Fnug, som samlede og udvaskede paa et Filter, derefter tørrede og forbrændte tilligemed dette og dernæst opløste i ganske lidt Saltsyre, give en tydelig Kobberreaction med guult Cyanjernkalium. Men den gule Farve skyldes dog ikke disse Ilter alene; thi den træder ogsaa frem, om end meget svagt, ved det af fuldkommen reent Tin<sup>3)</sup> fremstillede Hydrat og kan her alene tilskrives den Omstændighed, at Hydratet er salpetersyreholdigt, om det end er udvasket nok saa længe, og derfor i Vexelvirkning med Saltsyren frembringer bl. a. frit Chlor i ikke uanseelig Mængde. At Farven slet ikke skyldes den opløste Tinsyreforbindelse, fremgaaer deraf, at, naar det Uopløste skylles et Par Gange med stærk Saltsyre, saa antager ny tilsat Syre aldeles ingen Farve ved videre Henstand dermed. At den gule Farve øieblikkeligt forsvinder ved Tilsætning af en Draabe Tinforchlor, taler ligeledes for, at den er uvæsentlig.

Derimod er Roses Angivelse, at en længe opbevaret Opløsning af flygtigt Tinchlorid indeholder <sup>b</sup>Tinsyren opløst i en mindre Mængde Saltsyre, end man ellers vilde

<sup>1)</sup> Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, 1864, Bd. 122, S. 367.

<sup>2)</sup> Dette er ved en anden Leilighed godtgjort af H. Rose; Poggendorffs Annalen, 1861, Bd. 112, S. 163.

<sup>3)</sup> For at erholde et saadant, har jeg, i Stedet for den sædvanlige Fremstillingsmaade, der ikke giver et reent og navnlig jernfrit Tin, anvendt følgende Fremgangsmaade: Tinspaaner iltedes med Salpetersyre, det udvaskede og tørrede Hydrat behandlede med stærk Saltsyre, den saltsure <sup>b</sup>Tinsyre opløstes i rigeligt Vand og bundfældedes med fortyndet Svovlsyre, den svovlsure <sup>b</sup>Tinsyre udvaskedes omhyggeligt, tørredes, glødedes og reduceredes endelig ved Glødning i en Porcellaindigel med reent Sukkerkul under Tilsætning af kulsuurt Ammon.

kunne erholde den, ikke rigtig. Da  $SnCl^2$  svarer til  $SnO^2$  og  $2HCl$ , skulde 1 Æqv. <sup>b</sup>Tinsyre nemlig ikke kunne lade sig opløse ved mindre end 2 Æqv. Chlorbrinte; men den behøver langtfra saameget. Blandt flere Forsøg, som vise dette, skal jeg kun anføre to. Ved det ene blev en Blanding af 1 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, som indeholdt 0,866 Tinsyre, og 1,16 Gram Saltsyre, som indeholdt 0,34 Gram Chlorbrinte, hensat et Par Uger ved almindelig Temperatur, og ved derpaa følgende Tilsætning af omtrent 20 Cub. Cent. Vand erholdtes en fuldkommen klar Opløsning. Men  $\frac{0,866}{75} : \frac{0,34}{36,5} = 0,01155 : 0,00932 = 1,239 : 1$  eller paa det Nærmeste = 5 : 4, saa at der mod 5 Æqv. Tinsyre kun haves 4 Æqv. Chlorbrinte. — Ved det andet Forsøg blev saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre, som var udvasket med fortyndet Saltsyre og aftrykket mellem Filtreerpapir, opløst i Vand og bundfældet med Svovlbrinte. Bundfaldet gav ved at behandles paa sædvanlig Maade 2,774 Gram Tinsyre, og efter Svovlbrintens Bortgang krævede Filtratet til nøiagtig Mætning 16,46 Cub. Cent. Normalnatron = 0,51 Gram Natron. Hertil svarer 0,6 Gram Chlorbrinte, og da nu  $2,774 : 0,6 = 168,7 : 36,5$ , saa indeholdt Opløsningen mere end 2 Æqv. <sup>b</sup>Tinsyre mod 1 Æqv. Chlorbrinte.

Det første af de her anførte Forsøg viser tillige, at det ikke er nødvendigt, som Rose angiver, at opvarme <sup>b</sup>Tinsyrehydratet med Saltsyren for at faae en klar Opløsning deraf i Vand. Jeg vil nedenfor faae Leilighed til at meddele flere lignende Forsøg.

Hvad der imidlertid fortjener meget større Opmærksomhed end disse Berigtigelser af ældre Angivelser, er den indre Forandring, som <sup>b</sup>Tinsyren lider i Vexelvirkning med Saltsyren, og som hidtil har unddraget sig lagttagelsen. Som ovenfor nævnt, har Berzelius vel bemærket, og H. Rose senere bekræftet, at der kan erholdes lidt flygtigt Tinchlorid ved Destillation af saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre, men man har dog ikke i Betragtning deraf villet eller kunnet gjøre gjældende, at <sup>b</sup>Tinsyrehydratets Opløsning i Saltsyre skulde indeholde <sup>a</sup>Tinsyre, eller overhovedet være Andet, end hvad H. Rose saa bestemt har betegnet som «saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre». Men Opløsningen maa, efter hvad jeg har oplyst om dens Forhold mod Svovlbrinte, være noget Andet, og det er umiskjendeligt, at Bundfaldets Svovlmængde indtil en vis Grad afhænger af den Varme, Syremængde og Tid, som anvendes ved Hydratets Behandling med Syren. Og naar Spørgsmaalet da er: hvori bestaaer den forskjellige Beskaffenhed af saadanne paa forskjellig Maade tilberedte Opløsninger? da ligger den Formodning nær, at Opløsningerne indeholde ikke blot <sup>b</sup>Tinsyre, men ogsaa <sup>a</sup>Tinsyre, som er fremkommen af hiin, snart i mindre, snart i større Mængde, og som ved sin Tilbøielighed til at danne svovlrigere Bundfald medfører en Forskjel i de umiddelbart erholdte Bundfalds Sammensætning.

Jeg har nu i Begyndelsen af denne Afhandling viist, at de saltsure Opløsninger af <sup>a</sup>Tinsyre og <sup>b</sup>Tinsyre forholde sig paa en meget forskjellig Maade, naar de blandes med et passende Overskud af Natron, at nemlig den første kun i Forbigaaende giver

Bundfald, medens den sidste giver et varigt Bundfald, og jeg har netop ved Hjælp af denne Methode kunnet underkaste det her reiste Spørgsmaal en Undersøgelse, som ikke lader Tvivl tilbage om, at Opløsningen virkelig indeholder <sup>a</sup>Tinsyre ved Siden af <sup>b</sup>Tinsyre. Efterat have behandlet <sup>b</sup>Tinsyrehydrat med Saltsyre og tilsat Vand, indtil Opløsningen var klar, har jeg nemlig bundfældet med Natron og derefter nærmere undersøgt det erholdte, klare Filtrat. Jeg fandt da, at denne Vædske kun i Forbigaaende gav Bundfald, naar den gjordes suur med Salpetersyre eller Viinsyre, — at Bundfaldet, som den frembragte ved Tilsætning af en passende Mængde Saltsyre, efter Udvaskning opløste sig saavel i Salpetersyre som i Viinsyre, — at samme Bundfald, opløst i lidt Saltsyre, ikke antog en gul Farve ved Tilsætning af Tinforchlor, — at samme Opløsning i Saltsyre frembragte et smukt og varigt lyseguult Bundfald med Svovlbrinte, — og at dette Bundfald var let og fuldstændigt opløseligt i Natron og Saltsyre; — at Vædsken altsaa i Eet og Alt forholdt sig som en Opløsning af <sup>a</sup>tinsuurt Natron.

Ad denne Vei lader det sig nu ogsaa godtgjøre, at under forskjellige Omstændigheder foregaaer <sup>b</sup>Tinsyrens Omdannelse til <sup>a</sup>Tinsyre i et forskjelligt Omfang. For saaledes først at undersøge Temperaturens Indflydelse, lod jeg tre Flasker, hver med 2 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (med 67,9 pCt. Tin, altsaa = 1,358 Gram Tin) og 10 Cub. Cent. Saltsyre (svarende til 189 Cub. Cent.  $\frac{1}{2}$  Normalnatron), henstaae i to Dage:

- I. den ene ved almindelig Temperatur;
- II. den anden ved 55°;
- III. den tredie ved 100°.

Efter Henstanden opløstes enhver af Flaskernes Indhold ved Tilsætning af 100 Cub. Cent. Vand, og umiddelbart derefter tilføiedes 50 Cub. Cent. Natron af en saadan Styrke, at omtrent de 40 Cub. Cent. medgik til Saltsyrens Mætning. Efter flittig Omrystning og Henstand i en halv Time filtreredes alle tre Blandinger samtidigt, og af Filtraterne aftoges 100 Cub. Cent., som hver i sin Flaske blandedes med 100 Cub. Cent. Vand og 10 Cub. Cent. Saltsyre og bundfældedes med Svovlbrinte. De derved erholdte, lysegule Bundfald samledes efter et Par Dages Henstand, udvaskedes, tørredes og omdannedes ved Røstning o. s. v. til Tinsyre. Da den oprindelige Opløsnings Rumfang udgjorde 160 Cub. Cent. (nemlig 10 + 100 + 50), multipliceredes tilsidst det til den fundne Tinsyre svarende Tin med 1,6. — Paa denne Maade fandtes, at hele den natronholdige Opløsning fra I indeholdt 0,1045 Gram Tin, fra II 0,4821 Gram, og fra III 1,0432 Gram, eller: af den i det anvendte <sup>b</sup>Tinsyrehydrat tilstedeværende Mængde Tin, nemlig 1,358 Gram, er i

I.	d. e.	ved alm. Temp.	7,7 pCt.,
II.	—	—	55° 34,8 — ,
III.	—	—	100° 76,8 — ,

blevet i Stand til at holdes opløst i et Overskud af Natron, altsaa omdannet fra <sup>b</sup>Tinsyre til <sup>a</sup>Tinsyre.

Dernæst har en Forøgelse af Syren, hvormed <sup>b</sup>Tinsyrehydratet behandles, en ikke ringe Indflydelse paa <sup>b</sup>Tinsyrens Omdannelse til <sup>a</sup>Tinsyre. To Flasker, hver med 2,042 Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat (med 67,3 pCt. Tin, altsaa = 1,3743 Gram Tin), men

IV. den ene med 5 Cub. Cent. Saltsyre af Vf. 1,17, og

V. den anden — 10 — — — — ,

hensattes i 24 Timer ved 55°, og derefter behandlede deres Indhold paa den nys anførte Maade med Vand og et lige stort Overskud af Natron o. s. v. Derved fandtes, at den hele natronholdige Vædske fra IV indeholdt 0,2075 Gram Tin og fra V 0,3463 Gram, eller: af den hele tilstedeværende Mængde Tin, 1,3743 Gram, var i

IV. ved 5 Cub. Cent. Saltsyre 15,1 pCt., og i

V. — 10 — — — 25,2 —

omdannet fra <sup>b</sup>Tinsyre til <sup>a</sup>Tinsyre.

Sammenholdes det under V anførte Forsøg med II af den første Forsøgsrække, sees endvidere, at ogsaa Tiden for Hydratets og Syrens Vexelvirkning har Betydning for den Mængde <sup>a</sup>Tinsyre, som der dannes. Der er nemlig ved disse Forsøg anvendt lige meget Syre paa omtrent lige meget Hydrat og samme Temperatur, men ved det ene kun halv saa lang Tid som ved det andet, og af Hydratets Tinmængde er

efter 1 Døgns Vexelvirkning 25,2 pCt. og

— 2 — — — 34,8 —

omdannet fra <sup>b</sup>Tinsyre til <sup>a</sup>Tinsyre.

Endelig har den nærmere Beskaffenhed af <sup>b</sup>Tinsyrehydratet, og navnlig den Temperatur, som det har været udsat for under Tørringen, en kjendelig Indflydelse paa det Omfang, hvori <sup>a</sup>Tinsyrens Dannelse foregaaer. <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, som efter Fremstillingen var tørret ved almindelig Temperatur, og som ifølge en særskilt Bestemmelse indeholdt 64,2 pCt. Tin, behandlede paa følgende Maade:

VI. I een Flaske afveiedes 2,011 Gram af det lufttørre Hydrat (= 1,2911 Gram Tin), for at anvendes ligefrem, og

VII. i en anden Flaske afveiedes ligeledes 2,011 Gram af det samme Hydrat, men Flasken hensattes derefter aaben i 24 Timer ved 100°.

Efter Tilsætning af lige meget Saltsyre til hver af Flaskerne og Henstand i lige lang Tid paa Sandbadet o. s. v. udførtes Bestemmelsen af den dannede <sup>a</sup>Tinsyre paa den oftnævnte Maade. Derved fandtes, at hele den natronholdige Vædske fra VI indeholdt 0,613 Gram Tin og fra VII 0,485 Gram, eller: af den i Hydratet tilstedeværende Mængde Tin, 1,2911 Gram, var i

VI. ved det lufttørrede Hydrat 47,5 pCt., og i

VII. — — ved 100° tørrede 37,6 —

omdannet fra <sup>b</sup>Tinsyre til <sup>a</sup>Tinsyre.

Udfaldet af alle disse Forsøg kunde ikke Andet end vække Formodning om, at det vilde være muligt, ved Anvendelse af tilstrækkelig Syre, Varme og Tid at omdanne <sup>b</sup>Tinsyren fuldstændigt til <sup>a</sup>Tinsyre. Forsøget derfor lykkedes ganske; thi efter at 1. Gram <sup>b</sup>Tinsyrehydrat havde henstaaet med 35 Gram stærk Saltsyre i 5—6 Dage ved 100°, var det ganske opløst, og Opløsningen gav med Natron et i Overskud af samme fuldstændigt opløseligt Bundfald o. s. v.

Det vil nu ogsaa heraf være klart, hvorfor jeg i den første Deel af denne Afhandling har anført, at det saltsure Produkt af <sup>b</sup>Tinsyrehydratet skal udvaskes med svag Saltsyre, førend det, opløst i Vand, kan tjene til Fastsættelsen af <sup>b</sup>Tinsyrens Reactioner; thi derved fjernes <sup>a</sup>Tinsyren. — Dog følger ogsaa heraf, at en ved almindelig Temperatur tilberedt Opløsning kan ansees for en mere ublandet <sup>b</sup>Tinsyreopløsning end en, som er tilberedt i Varmen.

Iøvrigt er en Opløsning af den ublandede saltsure <sup>b</sup>Tinsyre meget tilbøielig til at sønderdeles, ikke blot ved Opvarmning, som Berzelius har viist, men ogsaa ved almindelig Temperatur, og især, naar den ikke indeholder synderligt Overskud af fri Syre, eller naar den er meget fortyndet. Aftrykker man f. Ex. den saltsure Forbindelse efter Udvaskningen med Saltsyren ret fuldstændigt imellem Træpapir og behandler den strax derefter med koldt Vand, opløser den sig meget let; men lader man den saaledes erholdte Opløsning henstaae, afsætter den allerede i Løbet af 24 Timer en saa betydelig Mængde Bundfald, at det Hele danner en gelee- eller klisteragtig Masse. Ved Tilstedeværelsen af noget mere fri Syre, f. Ex. naar det med Saltsyre udvaskede Produkt opløses uden Aftrykning, indtræder Sønderdelingen senere, men dog i Løbet af nogle Dage. Meget svage Opløsninger sønderdeles i Løbet af et Par Timer. Ogsaa uden at være opløst, lider den saltsure Forbindelse denne Forandring, og den opløser sig derfor ikke fuldstændigt, naar den efter Udvaskningen med Saltsyren har henstaaet et Par Dage paa Filtret. — Disse saaledes dannede Bundfald opløses hverken af Vand eller af svag Saltsyre, men rystes de blot et Øieblik med stærk Saltsyre, give de ved derpaa følgende Tilsætning af Vand aldeles klare Opløsninger.

Af <sup>b</sup>Tinsyrens her paaviste Omdannelse til <sup>a</sup>Tinsyre og deraf, at dens saltsure Forbindelse er tungt opløselig i stærk Saltsyre, medens <sup>a</sup>Tinsyrens er let opløselig, følger endvidere, at den sure Vædske, som efter <sup>b</sup>Tinsyrehydratets Henstand med Overskud af stærk Saltsyre samler sig over den uopløste Deel, fortrinsviis indeholder <sup>a</sup>Tinsyre. Bundfaldet, som denne Vædske giver med Natron, opløser sig derfor ogsaa for Størstedelen i et Overskud af samme; fremdeles har Bundfaldet, som den giver med Svovlbriente, en meget

lysere gulagtig Farve end det, som det hele saltsure Produkt, opløst i Vand, frembringer; og endelig giver samme sure Vædske, ved at destilleres, et Destillat, som frembringer et stærkt og varigt lyseguult Bundfald med Svovlbrinte og altsaa indeholder meget Tinchlorid, og der bliver tilbage i Retorten en Rest, som svarer til den i Saltsyren opløste <sup>b</sup>Tinsyre. Det ved Berzelius's og Rose's tidligere Forsøg overdestillerede Tinchlorid (s. ovfr.) var altsaa ikke, som man antog, et Produkt af Destillationen.

### Tilbageblik.

1. Ved Behandling af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat med stærk Saltsyre omdannes en Deel af <sup>b</sup>Tinsyren til <sup>a</sup>Tinsyre, og ved derpaa følgende Tilsætning af Vand erholdes en Opløsning af dem begge. — Den gule Farve, som Saltsyren antager ved Anvendelsen af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, som er fremstillet af Tin og Salpetersyre, er uvæsentlig.

Denne Omdannelse foregaaer under forskellige Omstændigheder i forskjelligt Omfang. Den befordres især ved en høiere Temperatur, men ogsaa ved en større Mængde Syre og ved en længere Vexelvirkning af Stofferne, og den foregaaer lettest ved <sup>b</sup>Tinsyrehydrat, som ikke har været tørret i Varmen. Under gunstige Omstændigheder er Omdannelsen fuldstændig.

2. Saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre er tungt opløselig i Saltsyre af Vf. 1,1 og erholdes derfor ublandet ved Udvaskning af det ligefrem erholdte Produkt med Saltsyre af en saadan Styrke. Dens Opløsning i Vand sønderdeles let ved Henstand, desto lettere, jo mindre fri Syre den indeholder, og jo svagere den er. Ogsaa den faste Forbindelse taber for en Deel Opløseligheden ved Henstand.
3. Med Natron giver en ublandet Opløsning af saltsuur <sup>b</sup>Tinsyre et hvidt Bundfald af <sup>b</sup>tinsuurt Natron, som er opløseligt i Vand, men næsten uopløseligt i Natron. Derfor kan <sup>b</sup>Tinsyre ved Hjælp heraf skilles fra <sup>a</sup>Tinsyre, hvis Natronbundfald er let opløseligt i Overskud af Natron.
4. Hverken <sup>a</sup>Tinsyrens eller <sup>b</sup>Tinsyrens Svovlbrintebundfald er det til Illet svarende Sulfid ( $SnS^2$ ), men Blandinger af dette og <sup>a</sup>Tinsyre- eller <sup>b</sup>Tinsyrehydrat i et iøvrigt meget forskjelligt Forhold. — <sup>a</sup>Tinsyrens Bundfald indeholder mere Svovltin end <sup>b</sup>Tinsyrens.
5. Bundfaldet, som en saltsuur Opløsning af <sup>a</sup>Tinsyre (Tinchlorid) giver med Svovlbrinte, har i stærkere eller mere sure Vædsker en smuk og varig lyseguul Farve, i svagere eller mindre sure derimod en efter Henstand rødguul eller appelsinrød Farve; i Begyndelsen kan det være hvidt eller blegguult. Det opløses let og fuld-



stændigt baade af Natron og Saltsyre; ligeledes af Svovlammonium. Efter Tørring er det i Regelen mørkebruunt, næsten sort, sjelden bruungult.

6. Bundfaldet, som en saltsuur Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre giver med Svovlbrinte, har i Begyndelsen, eftersom Opløsningen er mere eller mindre fortyndet, en hvid eller brunligguul Farve, men efter 24—48 Timers Henstand en mørkebruun. Det hvide Bundfald bestaaer væsentligst af <sup>b</sup>Tinsyrehydrat. Det mørkebrune Bundfald opløses ikke fuldstændigt af Natron eller Saltsyre, men efterlader hvide <sup>b</sup>Tinsyreforbindelser. Svovlammonium kan vel opløse det, men ei saa let som det foregaaende. Efter Tørring er det næsten sort.
  7. Bundfaldet, som en ligefrem tilberedt Opløsning af <sup>b</sup>Tinsyre i Saltsyre og Vand giver med Svovlbrinte, er i Henhold til 1, 5 og 6 en Blanding af <sup>a</sup>Tinsyrens og <sup>b</sup>Tinsyrens Bundfald, og dets Sammensætning kan derfor være meget forskjellig. Dets Farve er i Begyndelsen mere eller mindre lys, men bliver senere bruun, efter Blandingsforholdet af en snart lysere, snart mørkere Tone.
-