

Om saltsure Metatinsyreopløsningers Forhold overfor Svovlbrinte.

Af

Gunner Jørgensen.

Det er en kendt Sag, at Svovlbrinte udfælder alt Tin baade af Tinsyre- og Metatinsyreopløsninger, men medens de Bundfald, som Svovlbrinte frembringer i de almindelige Metalsaltopløsninger i Reglen er Sulfider i vandholdig Tilstand, bestaar de Fældninger, som Stanniopløsninger giver, i Almindelighed ikke udelukkende af Stannisulfid, men de indeholder, selv om der anvendes Overskud af Svovlbrinte, tillige vekslende Mængder Tinsyre.

Barfoed¹⁾ er den første, der har analyseret disse Svovlbrintebundfald baade for Tinsyrens og for Metatinsyrens Vedkommende, og han har herved paavist det ovennævnte Forhold, at Bundfaldene ikke er rene Svovlforbindelser, og han har endvidere konstateret, at de Bundfald, som Tinsyreopløsninger giver med Svovlbrinte, er langt mere svovlholdige end Metatinsyrefældningerne.

Imidlertid er det ikke lykkedes Barfoed at oplyse, hvad det er for Faktorer, der betinger, at Bundfaldenes Svovlindhold

¹⁾ Nogle Undersøgelser over de isomeriske Tinsyrer. Videnskab. Selsk. Skr. Række V, Bind 7.

svinger paa en tilsyneladende regelløs Maade, og det forekom mig derfor, at der kunde være Grund til at tage dette Spørgsmaal op, saa meget mere som jeg ikke i den senere fremkomne Litteratur har fundet noget, der tyder paa, at man er kommen til Klarhed over dette Punkt.

Af Barfoeds Afhandling, der blandt andet omhandler Tinsyrernes Forhold mod Svovlbrinte, skal følgende anføres:

Med Metatinsyreopløsninger har Barfoed anstillet tre Forsøg, der som Resultat gav, at Bundfaldene efter to Døgn Henstand med Svovlbrinte indeholdt fra 8,61—15,67 Dele Svovl for 59 Dele Tin. Fem Forsøg med Tinsyreopløsninger gav derimod Bundfald med fra 25,11—30,96 Dele Svovl for 59 Dele Tin. En enkelt Undersøgelse af det næsten hvide Bundfald, der langsomt fremkommer ved Tilsætning af lidt Svovlbrinte til en Metatinsyreopløsning, viste, at dette, naar det filtreredes fra Opløsningen, saa snart det var opstaaet, saa godt som udelukkende bestod af Metatinsyre (der fandtes nemlig kun 0,76 Dele Svovl mod 59 Dele Tin). Ud over dette ene Tilfælde har Barfoed ikke undersøgt Tidens Indflydelse paa Metatinsyre-fældningernes Svovlindhold, vel sagtens fordi han ved sine Undersøgelser over Sammensætningen af de Bundfald, som fremkommer i Opløsninger, der indeholder en Blanding af almindelig Tinsyre og Metatinsyre, var kommen til det Resultat, at Tiden ingen paaviselig Indflydelse har, og hans Undersøgelser over Tinsyreopløsningers Svovlbrintebundfald viser heller ikke nogen saadan Afhængighed. Barfoed tillægger ej heller Svovlbrintekonzentrationen nogen væsentlig Indflydelse, thi han anfører, at naar Blandingen efter Mætningen med Svovlbrinte henstod flere Dage under jævnlig Omrystning og lugtede stærkt af Svovlbrinte før Filtrationen, var der ikke megen Grund til at antage, at Bundfaldenes forskellige Sammensætning skulde være afhængig af et større eller mindre Overskud af Svovlbrinten, men at disse Variationer snarere hidrørte fra de anvendte Opløsningers nærmere Beskaffenhed. Endvidere har Barfoed

vist, at de Svovlbrintebundfald, der fremkommer i tinsyreholdige Metatinsyreopløsninger, i den første Tid efter Bundfældningen indeholder en ringe Mængde Klorbrinte, men efter 48 Timers Henstand under Vædsken afgives al Klorbrinten til Opløsningen. Da han ved Undersøgelsen af rene Tinsyreopløsningers Forhold mod Svovlbrinte angiver, at disse Bundfald er fri for Klorbrinte, maa denne Virkning altsaa tilskrives Metatinsyren.

Senere har Th. Scheerer¹⁾ angivet at have paavist, at man kan fremstille Tintvesvovl i vandholdig Tilstand af saltsure Metatinsyreopløsninger ved Gennemledning af Svovlbrinte i flere Dage, og de Procenttal, han anfører for de paa forskellig Maade tørrede Bundfald, passer ogsaa ret godt med Formlerne SnS_2 , $2H_2O$ og SnS_2 , H_2O . Hertil er imidlertid at bemærke, at Scheerers Angivelse, at neutralt Tinklorid ved Opløsning i meget Vand gaar over til Metatinklorid, ikke passer, hvad der lader sig eftervise ved den Adskillellesmetode, som Barfoed i ovennævnte Afhandling har angivet for de to Tinsyremodifikationer. Sætter man nemlig til en stærkt fortyndet, frisk Tintvekloridopløsning et Overskud af Natronhydrat, holder Opløsningen sig klar selv ved Henstand. Lader man derimod den fortyndede saltsure Opløsning henstaa Natten over, giver den med Natron i Overskud en rigelig Fældning af Metatinsyre. I et enkelt Forsøg fandt jeg, at 75 pCt. af Tinsyren var omdannet til Metatinsyre i Løbet af 18 Timer, uden at den sure Opløsning havde udskilt Metatinsyre, men forresten vides det jo, at baade Surhedsgraden og Temperaturen spiller en Rolle i saa Henseende. Scheerer, der har fortyndet en stærk Tintvekloridopløsning med Svovlbrintevand, kan saaledes ikke have arbejdet med Metatinsyre, hvis da ikke den koncentrerede Tinsyreopløsning har henstaaet i længere Tid, hvad intet tyder paa at den har.

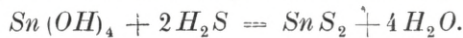
¹⁾ J. f. prakt. Chemie (2) 3, 472.

Den Opgave, som jeg havde sat mig, var altsaa den at søge at faa opklaret, hvad det er for Forhold, der gør sig gældende ved Fældningen af Tinsyreopløsninger med Svovlbrinte, og hvorledes Reaktionen i det hele taget maa opfattes. Jeg valgte at arbejde med Metatinsyreopløsninger, da disse giver de mindst svovlholdige Bundfald, og der af den Grund var stor Sandsynlighed for, at man ved Undersøgelsen af dem tydeligst kunde faa Variationerne frem og saaledes bedst kunde faa et Indblik i de forskellige Faktorerers Indflydelse paa Reaktionsforløbet.

Da det maaske ikke kan anses for bevist, at der kun eksisterer to Tinsyremodifikationer, vil jeg ikke undlade at anføre, at det, der i denne Afhandling forstaas ved Metatinsyre, er en Tinsyre med følgende analytiske Kendetegn: Den er opløselig i Kalihydrat og svag Saltsyre, tungtopløselig i Saltsyre af Vægtfylden 1,1 og yderst tungtopløselig i Natronhydrat. Den opstaar samtidig med en anden Tinsyreform ved Indvirkning af koncentreret Saltsyre paa Iltningsproduktet af Tin med Salpetersyre.

Det forekom mig sandsynligt, at selve Processen efter Barfoeds Undersøgelser maatte opfattes paa følgende Maade:

En Opløsning af Metatinsyre i en svag Klorbrinteopløsning giver ved Henstand et Bundfald af Metatinsyre. Tilsættes Svovlbrinte, fremskyndes denne Bundfældning, og Svovlbrinten vil dernæst indvirke paa den fældede Metatinsyre og langsomt omsætte sig med den efter følgende Reaktionsligning:



Da det imidlertid fremgaar af Barfoeds Undersøgelser, at Omdannelsen af Metatinsyre til Tintvesulfid er meget ufuldstændig, maa Processen enten være reciprok eller ogsaa maa den forløbe ganske langsomt, men hvad enten det ene eller andet er Tilfældet, maa man sikkert have med en Massevirkning af den opløste Svovlbrinte at gøre.

Jeg har behandlet Spørgsmaalet ud fra dette Synspunkt og anstillet Forsøg med Variationer af følgende Faktorer:

- 1) Svovlbrintekonzentrationen.
- 2) Tinkonzentrationen.
- 3) Tiden.
- 4) Temperaturen.
- 5) Klorbrintekonzentrationen.

Forinden Resultaterne af disse Undersøgelser meddeles, skal imidlertid først beskrives den benyttede Undersøgelsesmetode.

Den Fremgangsmaade, jeg har fulgt til Fremstilling af de saltsure Metatinsyreopløsninger, er overensstemmende med den af Barfoed angivne, idet raspet Tin, der indeholdt et Spor af Jern, men ellers var rent, blev iltet med Salpetersyre, hvorpaa den dannede Metatinsyre blev udvasket og tørret. Af denne Metatinsyre, hvorefter forskellige Præparater indeholdt 61—66 pCt. Tin, hensattes en afvejet Mængde én eller flere Timer med omtrent tre Gange saa meget stærk Saltsyre ved almindelig Temperatur, hvorefter den uopløste Rest udvaskedes 4—6 Gange med Saltsyre af Vægtfylden 1,1. Ved denne Behandling med Saltsyre fjernes Jernet, og der gaar henved 40 pCt. af Metatinsyren tabt, idet en Del af den omdannes til Tinsyre, og en Del ligefrem opløses af den 20 pCt.-holdige Saltsyre. Den tilbageblevne Metatinsyre, hvori højst kunde spores almindelig Tinsyre, opløstes i Vand, Opløsningen fyldtes op til et bestemt Rumfang, og derpaa fordeltes nøjagtigt afmaalte Mængder i Maalekolber, der rummede 100 Kcm. Der blev eventuelt tilsat bestemte Rumfang af andre Vædske (Saltsyre af kendt Styrke eller Vand) og dernæst Svovlbrintevand til Mærket. Kolberne lukkedes straks med tætsluttende Korkpropper, der blev overtrukne med Paraffin. Svovlbrintevandet tilberedtes i en større Flaske, der forsynedes med en Prop, hvorigennem gik to Rør, et lille knæbøjet, der kun naaede lige igennem Proppen, og et hævertbøjet, der gik til Flaskens Bund. Dette sidste Rør var forsynet med Kautschukslange med Klemhane og Udløbsspid, som de almindelige Byretter. Ved Blæsning i det korte Rør fyldtes

Hæverten, og Kolberne blev nu fyldte hurtigt efter hinanden. Der blev før og efter Kolbernes Fyldning udtaget Prøver af Svovlbrinte vandet, der hensattes i tætillukkede Smaaflasker, for at benyttes til Bestemmelse af Svovlbrinte vandets Styrke. Kolberne hensattes i et større Vandbad med ret konstant Temperatur og rystedes af og til, eller i et Par af Forsøgsrækkerne anbragtes de i et Rysteapparat, hvorved Bundfaldet stadig holdtes opslemmet i Vædsken.

Tinmængden bestemtes i en særskilt Portion af den saltsure Metatinsyreopløsning ved Udfældning med Svovlbrinte, Frafiltrering af Bundfaldet og Glødning af samme med Ammoniumkarbonat til konstant Vægt.

Svovlbrintemængden i Svovlbrinte vandet eller i den over Tinbundfaldet i Maalekolberne staaende klare Opløsning blev bestemt paa følgende Maade. I en 200 Kcm. Flaske med Glasprop fyldtes omtrent 100 Kcm. koldt Vand og lidt Stivelseopløsning. Proppen blev taget af Maalekolben, og der afpipetteredes straks et passende Rumfang Opløsning, der bragtes over i Glaspropsflasken. Opsugningen maa ske med Forsigtighed, for at der ikke skal komme noget af Bundfaldet med i Pipetten. Den afmaalte Vædske titreredes med en Opløsning af Jod i Jodkalium, indtil den fremkomne Blaa farvning holdt sig efter Omrystning. Den benyttede Jodopløsning var omtrent $\frac{1}{17}$ normal. Denne Metode forekommer mig udmærket til Bestemmelse af Svovlbrinte, da jeg aldrig har været i Tvivl om Overgangspunktet ved Titreringen. F. Mohr¹⁾ erklærer ganske vist Metoden for ubrugelig paa Grund af, at Overgangen ikke er skarp, men jeg kan aldeles ikke tiltræde hans Mening om dette Punkt. Det hænder ganske vist undertiden, at der fremkommer en smudsig, rødlig Farve, forinden den blaa Farve viser sig, men den forsvinder atter ved Rystning og kan ikke forveksles med den blaa. Den største og vel den eneste væsentlige

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie, B. 12, S. 292.

Fejlkilde, som denne Bestemmelse lider af, er Svovlbrintens store Flygtighed af vandige Opløsninger, men den vil man ogsaa have at kæmpe med, hvis man anvender andre Metoder, og den kan sikkert reduceres, saa at den bliver uden synderlig Betydning, naar man ikke benytter for stærkt Svovlbrintevand, arbejder hurtigt ved Afmaalingen og Titrationen, sørger for, at Temperaturen ikke er for høj og endelig holder Flasker og Kolber tæt tillukkede. En anden mindre Fejl, hvortil der intet Hensyn er taget, er det Rumfang, som det opstaaede Svovlbrintebundfald indtager i Maalekolberne, men dette er ogsaa betydningsløst, da det ved de foretagne Undersøgelser højest har udgjort 0,3 Kcm.

Hvor stor en Nøjagtighed man kan paaregne ved Titration af Svovlbrintevand af forskellig Styrke, kan ses af følgende Forsøgsrække:

I seks Maalekolber paa 100 Kcm. afmaales forskellige Mængder destilleret Vand, og derpaa fyldtes Kolberne med Svovlbrintevand til Mærket.

| Millimol: H_2S i 1 Liter. | | | |
|-----------------------------|---------|------------------------------|------------|
| Svovlbrintevand. | Fundet. | Beregnet af Middeltallet. | Differens. |
| 70 Kcm. | 30,08 | 29,91 | + 0,17 |
| 50 — | 21,30 | 21,36 | ÷ 0,06 |
| 25 — | 10,21 | 10,68 | ÷ 0,47 |
| 15 — | 6,60 | 6,41 | + 0,19 |
| 10 — | 4,39 | 4,27 | + 0,12 |
| 5 — | 2,20 | 2,14 | + 0,06 |

Ved at arbejde paa den ovenfor beskrevne Maade faar man bestemt den Mængde Svovlbrinte, der er tilsat, og den, der er tilbage i Opløsningen, og Differensen mellem disse to Tal giver altsaa den Mængde Svovlbrinte, der er absorberet af Metatinsyren. Jeg har imidlertid i et enkelt Forsøg bestemt Svovlmængden

i selve Bundfaldet for med Sikkerhed at faa afgjort, hvorledes dette er sammensat efter lang Tids Indvirkning af et stort Overskud af Svovlbrinte, da den indirekte Metode ikke er brugbar under saadanne Forhold. Svovlbrintebundfaldet blev dette Forsøg udvasket ved Dekantering, indtil den aftrukne klare Vædske ikke affarvede en Draabe Jodopløsning, og derpaa blev tilsat et Overskud af en indstillet Jodopløsning. Frit Jod virker paa Tinsulfidet efter Ligningen:



Efter 5—6 Timers Henstand blev Overskudet af frit Jod titreret tilbage med Natriumthiosulfat, idet der mod Slutningen af Titrationen tilsattes Stivelse. Der anvendtes Dekantering, fordi Barfoed har vist, at Svovlbrintebundfaldet ved Indtørring mister Svovlbrinte. P. v. Berg¹⁾ har foreslaaet at bestemme Mængden af Zink- og Kadmiumsulfid ved Titration med Jod i saltsur Opløsning. Den til Bestemmelse af disse Svovlmetaller nødvendige Tilsætning af Saltsyre er overflødig ved Tintvesvovl, Bundfaldet er efter Titrationen fuldstændig hvidt.

Endelig er i nogle Tilfælde den Mængde fri Klorbrinte, som findes i Opløsningen, bestemt ved Titration af et afmaalt Rumfang af det klare Filtrat med $\frac{1}{10}$ normal Natron. Denne Titration blev udført umiddelbart efter, at det Rumfang Opløsning, der skulde tjene til Svovlbrintebestemmelsen, var afpipetteret. Der benyttedes Methylorange, da denne Indikator er ufølsom overfor Svovlbrinte ligesom overfor andre Syrer, der i vandig Opløsning kun er dissocierede i meget ringe Grad. Dette kan man paavise ved til Svovlbrintevand at sætte en Draabe Methylorangeopløsning (1—1000) og derpaa en Draabe $\frac{1}{10}$ normal Natron; herved fremtræder den rene gule Farve straks. Man behøver altsaa ikke at uddrive Svovlbrinten før

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie B. 26, S. 23.

Titrationen, hvad man er nødsaget til, hvis man anvender Fenoltalein, thi overfor denne Indikator virker Svovlbrinten som en enbasisk Syre. At dette er Tilfældet, har jeg overbevist mig om ved sammenlignende Titrationer af Svovlbrintevand med Jod og Natron, hvorved det viste sig, at først naar Forbindelsen $NaSH$ var dannet, fremkom den røde Farve. Dette stemmer ogsaa overens med, at Svovlbrinten efter sin Neutralisationsvarme overfor opløste Baser maa opfattes som en enbasisk Syre, et Forhold, som er vist af J. Thomsen¹⁾.

Idet jeg gaar over til at give en skematisk Sammenstilling af de Resultater, hvortil jeg er kommen ved den ovenfor beskrevne Arbejdsmetode, skal jeg kun forudskikke den Bemærkning, at der som Enhed for Tiden er valgt Timer og for Koncentrationen Milligrammolekyler (betegnede ved Mgm.) i 1 Liter.

1. Svovlbrintekonzentrationen.

I. Temperatur 18° C. Henstand 53 Timer.

Mgm. Metatinsyre 8,6.

— Klorbrinte 118.

| Mgm. H_2S tilsat. | Mgm. H_2S fundet i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. |
|------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| 5,3 | 3,0 | 2,3 | 1,15 | 7,45 |
| 10,7 | 6,6 | 4,1 | 2,05 | 6,55 |
| 16,0 | 10,5 | 5,5 | 2,75 | 5,85 |
| 26,7 | 17,2 | 9,5 | 4,75 | 3,85 |
| 37,4 | 25,3 | 12,1 | 6,05 | 2,55 |
| 48,1 | 34,5 | 13,6 | 6,80 | 1,80 |

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Gesellsch. III, 187.

II. Temperatur 18° C. Henstand 53 Timer.
 Mgm. Metatinsyre 8,4.
 — Klorbrinte 147.

| Mgm. H_2S tilsat. | Mgm. H_2S fundet i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. |
|------------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| 5,0 | 3,3 | 1,7 | 0,85 | 7,55 |
| 10,0 | 6,9 | 3,1 | 1,55 | 6,85 |
| 15,0 | 10,4 | 4,6 | 2,30 | 6,10 |
| 25,0 | 17,7 | 7,3 | 3,65 | 4,75 |
| 35,0 | 25,6 | 9,4 | 4,70 | 3,70 |
| 45,0 | 33,5 | 11,5 | 5,75 | 2,65 |

2. Tinkoncentrationen.

III. Temperatur 15° C. Henstand 50 Timer.
 Mgm. Svovlbrinte 56,7.
 — Klorbrinte 106.

| Mgm. $Sn(OH)_4$ tilsat. | Mgm. H_2S i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage |
|-------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------|----------------------------|
| 25,2 | 28,4 | 28,3 | 14,15 | 11,05 |
| 12,6 | 39,2 | 17,5 | 8,75 | 3,85 |
| 8,4 | 45,3 | 11,4 | 5,70 | 2,70 |
| 7,6 | 46,2 | 10,5 | 5,25 | 2,35 |
| 3,8 | 51,6 | 5,1 | 2,55 | 1,25 |

IV. Temperatur 14° C. Henstand 50 Timer.
 Mgm. Svovlbrinte 45,2.
 — Klorbrinte 108.

| Mgm. $Sn(OH)_4$ tilsat. | Mgm. H_2S i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. |
|-------------------------------|-----------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| 25,4 | 22,6 | 22,6 | 11,30 | 14,10 |
| 12,7 | 30,7 | 14,5 | 7,25 | 5,45 |
| 8,5 | 34,5 | 10,7 | 5,35 | 3,15 |
| 7,6 | 35,1 | 10,1 | 5,05 | 2,55 |
| 3,8 | 40,6 | 4,6 | 2,30 | 1,50 |
| 2,5 | 42,0 | 3,2 | 1,60 | 0,90 |

3. Tiden.

V. Temperatur 10° C.

Mgm. Metatinsyre 8,4.

— Svovlbrinte 48,1.

| Tiden, Timer. | Mgm. H_2S i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. | Mgm. HCl i Opløsning. |
|---------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|
| 0,8 | 47,1 | 1,0 | 0,50 | 7,90 | 24,0 |
| 4,5 | 46,5 | 1,6 | 0,80 | 7,60 | 24,6 |
| 24 | 43,7 | 4,4 | 2,20 | 6,20 | 24,8 |
| 48 | 41,6 | 6,5 | 3,25 | 5,15 | 25,0 |
| 72 | 39,6 | 8,5 | 4,25 | 4,15 | 25,0 |
| 96 | 38,7 | 9,4 | 4,70 | 3,70 | 25,0 |

VI. Temperatur 23° C. I Rysteapparat.

Mgm. Metatinsyre 28,5.

— Svovlbrinte 21,5.

— Klorbrinte 51,2.

| Tiden, Timer. | Mgm. H_2S i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. | Mgm. HCl i Opløsning. |
|---------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1,33 | 16,7 | 4,8 | 2,40 | 26,10 | 49,8 |
| 2,30 | 16,0 | 5,5 | 2,75 | 25,75 | 50,0 |
| 4,15 | 14,4 | 7,1 | 3,55 | 24,95 | 50,3 |
| 8,05 | 12,6 | 8,9 | 4,45 | 24,05 | 50,4 |

VII. Forholdene som VI, kun Mgm. Klorbrinte 285,2.

| Tiden, Timer. | Mgm. H_2S i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. |
|---------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------------------|
| 1,4 | 18,6 | 2,9 | 1,45 | 27,05 |
| 2,3 | 18,0 | 3,5 | 1,75 | 26,75 |
| 4,2 | 16,4 | 5,1 | 2,55 | 25,95 |
| 8,1 | 14,6 | 6,9 | 3,45 | 25,05 |

4. Temperaturen.

VIII. Henstand 23 Timer

Mgm. Metatinsyre 13,7.

— Svovlbrinte 11,6.

— Klorbrinte 37,5.

| Temperatur. | Mgm. H_2S i Opløsning. | Mgm. H_2S absorberet af Tinnet. | Mgm. SnS_2 dannet. | Mgm. $Sn(OH)_4$ tilbage. |
|-------------|-----------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| 13° | 8,3 | 3,3 | 1,65 | 12,05 |
| 20° | 8,0 | 3,6 | 1,80 | 11,90 |
| 35° | 5,8 | 5,8 | 2,90 | 10,80 |

IX. Forholdene som VIII, kun Henstand 47,5 Timer.

| | | | | |
|-----|-----|-----|------|-------|
| 13° | 7,9 | 3,7 | 1,85 | 11,85 |
| 20° | 6,6 | 5,0 | 2,50 | 11,20 |
| 35° | 4,4 | 7,2 | 3,60 | 10,10 |

X. Forholdene som VIII, kun Henstand 95 Timer.

| | | | | |
|-----|-----|-----|------|-------|
| 13° | 6,3 | 5,3 | 2,65 | 11,05 |
| 20° | 5,2 | 6,4 | 3,20 | 10,50 |
| 35° | 3,1 | 8,5 | 4,25 | 9,45 |

Ser man paa disse Tabeller, viser det sig, at en Forøgelse af Svovlbrintekonzentrationen og af Tinkonzentrationen samt en Forlængelse af Tiden for Indvirkningen og en Forhøjelse af Temperaturen bevirker, at der finder en rigeligere Absorption af Svovlbrinten Sted. Der er dog ikke noget Tilfælde, hvor Metatinsyren er bleven fuldstændig omdannet til Tintvesulfid, selv hvor der har været et rigeligt Overskud af Svovlbrinte, som i Forsøgsrække V og de sidste Forsøg i de tidligere Rækker. Der har heller ikke i noget Tilfælde fundet en fuldstændig Absorption af Svovlbrinten Sted i de Forsøg, hvor

Metatinsyren har været til Stede i ret betydeligt Overskud, som i Rækkerne VI—X. Det fremgaar endvidere, at der ikke i nogen af Forsøgsrækkerne er indtraadt en Ligevægtstilstand, men at Omdannelsen af Metatinsyre til Tintvesulfid overalt skrider ganske langsomt frem.

Klorbrintekonzentrationens Indflydelse kan ses ved Sammenligning af Rækkerne I og II, men fremgaar dog tydeligst af VI og VII, hvor alle de andre Faktorer har været fuldstændig ens, medens Forskellen mellem Klorbrintekonzentrationerne har været meget betydelig (Mængdeforholdet er som 2:11). Det viser sig, at den Hastighed, hvormed Metatinsyren optager Svovlbrinte, aftager betydeligt med tiltagende Klorbrintekonzentration.

Det tidligere omtalte Forhold, som Barfoed har paavist, at den udfældede Metatinsyre i den første Tid efter Bundfældningen indeholder Klorbrinte, men at denne atter i Løbet af to Døgn afgives til Opløsningen, bekræftes af Forsøgsrækkerne V og VI.

Selv om disse Resultater rent kvalitativt støtter den tidligere fremsatte Formodning om, at man maa opfatte den Proces, der forløber mellem Metatinsyren og Svovlbrinten, som en Massevirkning af den sidste, det eneste virksomme Stof, der efter forholdsvis kort Tid findes i Opløsningen, beviser de dog ikke, hvorledes hele Processen foregaar. For at faa dette oplyst, var det nødvendigt at foretage en Undersøgelse af, hvorvidt man har med en Ligevægtstilstand mellem Svovlbrinten og Vandet at gøre, eller om Omdannelsen af Metatinsyre til Tintvesulfid forløber helt ud ved Indvirkning af Svovlbrinte i vandig Opløsning. Først naar dette vides, kan man ad matematisk Vej undersøge, om Reaktionsforløbet kun er afhængigt af Svovlbrintekonzentrationen, eller om andre Forhold gør sig gældende.

Hvorledes et saadant Forsøg bedst skulde gribes an, var det efter de fremkomne Oplysninger let at se: Man maatte i

længere Tid lade et stort Overskud af Svovlbrinte virke ved højere Temperatur paa en ikke for saltsur Metatinsyreopløsning. Kunde man paa denne Maade faa dannet Tintvesulfid, kunde Processen ikke være reciprok. Efter den tidligere beskrevne Fremgangsmaade undersøgte en Metatinsyreopløsning, og der blev tillige anstillet et lignende Forsøg med en Opløsning af almindelig Tinsyre, dels for at prøve Metoden og dels for at faa afgjort, om det Bundfald, som Svovlbrinte frembringer i Tinsyreopløsninger, er Tintvesulfid eller Sulfotinsyre ($H_2 Sn S_3$). Metatinsyreopløsningen henstod mættet med Svovlbrinte ved 35° i to Maaneder, medens Tinsyreopløsningen henstod ved 20° i en Maaned. Efter Udvadskningen brugte Bundfaldene, hvoraf Metatinsyrens svarede til 0,1090 og Tinsyrens til 0,1161 Gram $Sn O_2$, henholdsvis 29,0 og 30,85 Kcm. $\frac{1}{10}$ normal Jodopløsning. Dette giver, at der for hvert Milligramatom Tin er fundet 64,19 og 64,11 Milligram Svovl, medens Tintvesulfidet skal indeholde 64,12. Der kan saaledes ikke være Tvivl om, at baade Metatinsyren og Tinsyren danner en virkelig bestandig Forbindelse $Sn S_2$ ad vaad Vej; thi ellers maatte der ved Udvadskningen, der varede en Uges Tid, da Vædsken højst kunde aftrækkes klart en Gang daglig, være bortgaaet Svovlbrinte af selve Bundfaldene. Disse saa temmelig ens ud, idet de var tætte og brungule. Det undrede mig, at Tinsyrens Svovlbrintebundfald havde dette Udseende, da Barfoed anfører, at det enten er lysegult eller rødgult, og jeg ellers paa alle Punkter har været i fuldstændig Overensstemmelse med de Angivelser, der findes i Barfoeds Afhandling, men ved gentagne Fældninger har jeg altid faaet Bundfald, der blev mat brunliggule ved Henstand.

Den kemiske Omsætning mellem Metatinsyre og Svovlbrinte forløber altsaa fuldt ud, og Grunden til, at Bundfaldene under almindelige Omstændigheder er langt mindre svovlholdige end Forbindelsen $Sn S_2$, maa derfor søges i, at den Hastighed, hvormed Reaktionen finder Sted, er overordentlig ringe.

Jeg har for Forsøgsrækkerne VI og VII, hvor der benyttedes Rysteapparat, undersøgt, om Reaktionsforløbet var i Overensstemmelse med den almindelige Massevirkningsformel, der kan benyttes, naar et opløst Stof stadig aftager i Koncentration:

$$\frac{1}{t} \cdot l \frac{1}{1-a} = k.$$

Det viste sig imidlertid, at dette ikke var Tilfældet, idet man for k finder Tal, der aftager i meget betydelig Grad med voksende Tider.

Udregner man af Svovlbrintens Dissociationskonstant $K = 0,0000057^1)$ de dissocierede Mængder Svovlbrinte, viser det sig, at de aftager i mindre Grad end den totale, medens Forholdet skulde være omvendt for at faa Overensstemmelse med Massevirkningsteorien.

Jeg formener, at denne Mangel paa Overensstemmelse hovedsagelig maa tilskrives den Omstændighed, at Metatinsyren ret hurtigt gaar over i uopløselig Form, og at Omdannelsen af de enkelte Smaapartikler af den udfældede Metatinsyre til Tintvesulfid saaledes hæmmes i stigende Grad. Af de udførte Forsøg kan man imidlertid næppe beregne denne tiltagende Træghed hos Metatinsyren, saa meget mere som Processen ikke forløber glat mellem Metatinsyren og Svovlbrinten, eftersom Bundfaldene i den første Tid er klorbrinteholdige, og ogsaa fordi Rystningen ikke kunde udføres hele Tiden, da Vædskerne maatte henstaa i Ro i den sidste Tid, for at Opløsningerne kunde klare sig.

Disse Undersøgelser har vist, at man ved Fældning af saltsure Opløsninger af Metatinsyre med Svovlbrinte faar Bundfald, der er Blandinger af Metatinsyre med lidt Tin-

¹⁾ F. Walker og W. Cormack, Proceed. Chem. Soc. 15,202.

tvesulfid; dog indeholder de i den første Tid en ringe Mængde Klorbrinte. Ved Henstand bliver Bundfaldene mere og mere svovlholdige, saa at de tilsidst kan omdannes fuldstændig til Tintvesulfid. Den Hastighed, hvormed den sidste Reaktion foregaar, er imidlertid yderst ringe, og aftager langt stærkere, end den skulde efter Massevirkningsteorien, hvorfor man under almindelige Omstændigheder faar Bundfald, hvis Sammensætning varierer meget betydeligt, og hvis Svovlindhold er afhængigt af Svovlbrintekonzentrationen, Tiden og Temperaturen samt ogsaa, men i modsat Retning, af Saltsyrekonzentrationen.
