

Über die Oxydation der Stanno- zu Stanni-Salzen.

Von

S. Komaretzkyj.

(Vorläufige Mitteilung.)

Bekanntlich geht die Oxydation der Sn^{++} - zu Sn^{+++} -Ionen in Anwesenheit irgendwelcher Oxydationsmittel glatt und sehr leicht vor sich. Nur in besonderen Fällen, wenn die Oxydationsmittel zu schwach sind, ist dabei noch das Kochen notwendig, um die Oxydation zu beschleunigen und zu Ende zu bringen.

Auffällig ist bei den Stannosalzen der Einfluss solcher Stoffe, wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, K_2S_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, die als ausgezeichnete Reduktionsmittel bekannt sind. Es ist mir gelungen, nachzuweisen, dass auch die Anwesenheit dieser Stoffe in der Lösung die Oxydation Sn^{++} zu Sn^{+++} leicht bewirkt. Die Oxydation findet beim Kochen und in verhältnismäßig kurzer Zeit statt, wie es aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

	Bestandteile der Lösung	in t_1 Sek.	in t_2 Sek.
1	0,0485 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 0,0280 g SnCl_2 + 5 ccm HCl (D 1,18) . . .	170	45
2	0,0485 g K_2S_2 + 0,0280 g SnCl_2 + 5 ccm HCl (D 1,18) . . .	225	120
3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ + 0,0280 g SnCl_2 + 5 ccm HCl (D 1,18) . . .	225	120

t_1 bedeutet hier die gesamte Versuchsdauer mit Einschluss der Zeit, die notwendig war, um die Lösung von 14°C zum Kochen zu bringen. t_2 ist die Kochdauer, also die Zeit, während der eigentlich die Oxydation stattfindet.

Um sicher zu sein, dass nur der Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, K_2S_2 oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ die Oxydation hervorruft, wurde folgender Kontrollversuch gemacht. Mit Salzsäure wurde SnCl_2 -Lösung mehrere Stunden (genau 8 Stunden) ohne Luftabschluss gekocht; bei nachfolgendem Analysieren wurde kein Sn^{+++} nachgewiesen.

Das Gemeinsame dieser drei Stoffe: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, K_2S_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, ist, dass sie in sauren Lösungen Schwefel in kolloidem Zustand abscheiden.

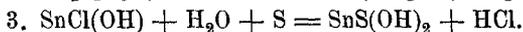
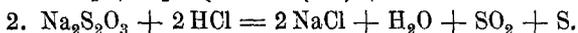
Der letztere ist, wie bekannt, reduktionsfähig. Um so mehr scheint die Oxydationsfähigkeit dieser Stoffe gegenüber Stannosalzen, auf die wir oben hinwiesen, unverständlich.

Trotzdem behaupte ich, dass der kolloidale Schwefel in statu nascendi je nach den Umständen reduktions- oder oxydationsfähig sein kann. Er ist nämlich oxydationsfähig nur gegen die Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, Thiosäuren und Thiosalze zu bilden. Nach meinen Versuchen, die noch nicht beendigt sind, werden in Gegenwart des kolloidalen Schwefels auch As^{III} und Sb^{III} zu As^{V} , bezw. Sb^{V} oxydiert.

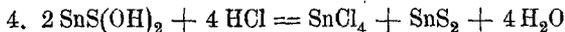
Der Verlauf der Vorgänge, die hier stattfinden, ist etwas verschieden, je nachdem, welches von diesen drei Oxydationsmitteln zur Lösung zugefügt wird.

I. Die Oxydation von Sn^{II} mit Hilfe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Die Oxydation von Sn^{II} mit Hilfe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verläuft auch ohne Zufügung von Salzsäure zur Lösung, weil die Lösung infolge der Hydrolyse sauer genug wird, um das Zerfallen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hervorzurufen. Den Vorgang kann man durch folgende Gleichungen ausdrücken:

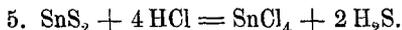


Die hier gebildete Hydrothio- β -Zinnsäure ist der schon bekannten SnO(OH)_2 analog. Bei nachfolgendem Ansäuern mit HCl zerfällt während des Kochens SnS(OH)_2 nach der Gleichung:



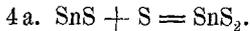
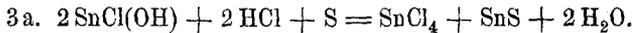
und der gelbe Niederschlag wird von SnS_2 ausgefällt.

In konz. HCl löst sich der Niederschlag von SnS_2 unter H_2S -Entwicklung nach der allgemein bekannten Gleichung:



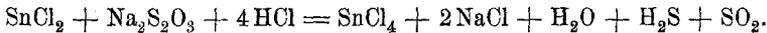
Der Verlauf der dritten und vierten Reaktion kann auch auf anderem Wege geschehen, nämlich, wenn man zur heissen Lösung von SnCl_2 [genauer SnCl(OH) , weil die Hydrolyse stattfindet] kristallisiertes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugibt. In diesem Falle geht die Reaktion sehr stürmisch vor sich, und nach ihrem Verlauf bleibt an den Wänden des Glases über der Lösung ein brauner Niederschlag haften, der sich beim Analysieren als SnS erweist. In der Lösung aber geht die Reaktion weiter und SnS wird durch den kolloidalen Schwefel zu SnS_2 oxydiert.

Es könnten hier folgende Reaktionen stattfinden:



Der gelbe Niederschlag von SnS_2 löst sich, wie oben, in konz. HCl unter H_2S -Entwicklung.

Im ganzen kann man den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

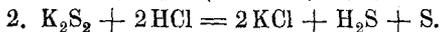
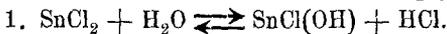


Wenn die SnCl_2 -Lösung zuerst stark mit HCl angesäuert und dann mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gekocht wird, verschwinden die Erscheinungen der Zwischenreaktionen und schliesslich kann man in der Lösung Sn^{+++} -, aber keine Sn^{++} -Ionen nachweisen.

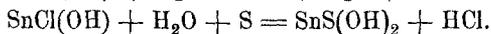
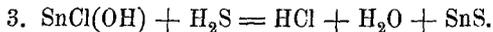
II. Die Oxydation von Sn^{++} mit Hilfe von K_2S_2 .

In diesem Falle konnte der Verlauf der Reaktion auch verschieden sein, je nachdem, ob man die Salzsäure nach oder vor dem Kochen mit K_2S_2 zur Lösung zufügt.

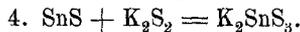
A. HCl wird nach dem Kochen mit K_2S_2 zugefügt.



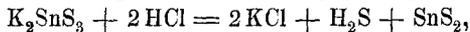
H_2S und S setzen sich weiter mit $\text{SnCl}(\text{OH})$ um.



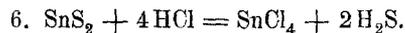
Es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der sich teilweise im Überschuss von K_2S_2 löst und deshalb heller wird.



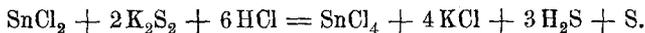
Nach dem Zugeben von HCl bildet sich zuerst wieder ein heller Niederschlag.



der sich im Überschuss von HCl löst.



B. Beim starken Ansäuern von SnCl_2 -Lösung mit HCl und nachherigem Kochen unter Zufügen von K_2S_2 kann man den Vorgang so ausdrücken:



Nach längerem Kochen der Lösung konnte SnCl_4 in β -Zinnsäure übergehen.

III. Die Oxydation von Sn-Salzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ geschieht auf gleiche Weise wie mit K_2S_2 , nur mit dem Unterschiede, dass sich statt Kaliumsalzen Ammoniumsalze bilden.

Zu bemerken ist auch, dass die Farbe des Niederschlages von SnS, der in erster Phase der beiden Oxydationsfälle entsteht, bei der Oxydation mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etwas heller ist. Die Erklärung dieser Erscheinung findet sich in den obengegebenen Gleichungen der beiden Vorgänge. Im ersten Falle ($\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) entsteht SnS infolge der Einwirkung des kolloidalen Schwefels, in dem zweiten aber verursacht die Umsetzung von SnCl_2 mit gebildetem H_2S die Bildung von SnS. Da aber der kolloidale Schwefel bedeutend weniger energisch wirkt, als H_2S , ist der Niederschlag im ersten Falle nicht so gross und deshalb heller, als in dem zweiten Falle.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Podebrady bei Prag, Analytisches Laboratorium der Ukrainischen Landwirtschaftlichen Akademie, 19. VII. 1926.

Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehalts von Pflanzenschutzmitteln.

II. Mitteilung.¹⁾

Die titrimetrische Bestimmung des Kupfers in Pflanzenschutzmitteln auch bei Gegenwart von Eisen, Arsen und Quecksilber.

Von

J. Bodnár und Alexander Terényi.

Aus dem kgl. ung. Pflanzenbiochemischen Institut in Budapest
Direktor: Prof. Dr. J. Bodnár.

Die wichtige und unentbehrliche Rolle des Kupfers im Pflanzenschutz ist allgemein bekannt; verschiedene Kupferverbindungen bilden, allein oder zusammen, mit Arsen- und Quecksilberverbindungen die Wirkungssubstanz der kupferhaltigen Pflanzenschutzmittel. In vielen Kupfer enthaltenden Pflanzenschutzmitteln findet sich als unwesentlicher Bestandteil auch Eisen, das mit den zur Herstellung gebrauchten Substanzen in die Mittel gelangt. Deshalb ist es von besonderer Wichtigkeit, dass uns zur Bestimmung des Kupfergehalts der Pflanzenschutzmittel solche ausprobierte Methoden zur Verfügung stehen, welche den in unserer ersten Mitteilung erwähnten Anforderungen Genüge

¹⁾ I. Mitteilung: Diese Ztschrift. **69**, 29 (1926).