

die Destillationsmethode gibt. Somit ergibt sich die Berechtigung der von uns Eingangs dieses citirten Vorschläge in Lunge's Buch, für die Bestimmung des Gesamttammoniaks im Gaswassers, nur die Destillationsmethode anzuwenden.

Chemisch-technolog. Laboratorium der techn. Hochschule in Brünn.

Zur Darstellung des Mussivgoldes.

Von

J. Lagutt.

Die die Darstellung von Mussivgold betreffende Litteratur ist sehr spärlich und beschränkt sich auf die Angabe von 10 bis 12 alten Recepten, welche sich durch alle Bücher fast ohne jede Kritik durchziehen.

Die vorliegende Arbeit hat zum Zwecke:

1. einen Standpunkt zu gewinnen, von welchem aus die kritische Betrachtung der vorhandenen Vorschriften möglich wäre,
2. Ausprobieren der Recepte,
3. den Process der Mussivgoldgewinnung derart zu gestalten, dass er für das Laboratorium leicht ausführbar ist.

Das Mussivgold ist ein auf trockenem Wege und in krystallisirter Form erhaltenes Zinnsulfid. Man findet für seine Darstellung folgende typische Recepte (wenn man die quantitativen Unterschiede nicht in Betracht zieht):

1. Sublimation von amorphem Zinnsulfid.
2. Erhitzen von Zinnchlorür mit Schwefelblumen.
3. Erhitzen von Zinnspänen mit Schwefel und Salmiak.
4. Erhitzen von Zinnoxid oder Zinnoxidul mit Schwefelblumen,
5. Erhitzen von Zinnsulfid und Schwefel mit Salmiak.

Wenn man zunächst die Typen 1 und 5 Seite lässt, so findet man bei den meisten die Vorschrift eines Zusatzes von Ammoniumchlorid, welcher ziemlich räthselhaft erscheint. In Graham-Otto's, Anorganische Chemie, 5. Aufl. Bd. II S. 1283 findet man eine Erklärung dafür, die in Kurzem wie folgt lautet: „Bei der Vereinigung von Zinn mit Schwefel steigt die Temperatur so hoch, dass das gebildete Sn S_2 (Mussivgold) sie nicht ertragen kann und man erhält nur das beständige Monosulfid, Sn S . Wird aber beim Zusammentreffen von Zinn, Zinnsulfür oder Zinnsulfid die freie Wärme durch einen verdampfbaren Körper, welcher diese bindet, weggenommen, so ent-

steht Zinnsulfid in goldglänzenden Blättchen.“

Man ersieht aber leicht, dass die Rolle des Salmiaks nicht darin bestehen kann, dass er die Reactionswärme von Zinn mit Schwefel bindet, denn dazu würde das Ammonchlorid gerade sehr ungeeignet sein. Die Bildung des Mussivgoldes kommt erst bei 450° bis 500° zu Stande; bis diese Temperatur erreicht ist, muss eine so leicht flüchtige Substanz, wie Ammonchlorid, die ja bei 350° vollständig dissociirt, schon lange fortgegangen sein und kann natürlich nicht als Wärmebindemittel bei einer Reaction, die sich bei viel höherer Temperatur abspielt, dienen. In diesem Sinne würde ein Überschuss von Schwefel viel bessere Dienste durch seine Verdampfungswärme leisten können, da ja Schwefel bei 448° siedet und in kritischem Momente noch zur Stelle ist. Es ist aber bekannt, dass Zinn mit Schwefel für sich kein Mussivgold geben. Schon aus dieser Betrachtung ersieht man, dass dem Salmiak eine andere Rolle als diejenige eines Wärmebindemittels zukommen muss. Um einen experimentellen Nachweis dafür zu liefern, wurden folgende Proben angestellt.

- | | | | |
|------|---------|---|------------------------------|
| 1. { | 40 g | { | + 15g Schwefel + 20g Salmiak |
| 2. { | Zinn- | { | + 15g - + 16g Ammonsulfat |
| 3. { | amalgam | { | + 15g - + 16g Ammonrhodanat. |
| 4. { | (1:1) | { | + 20g - |

Das Zinn wurde als Amalgam angewendet, weil es als solches reactionsfähiger ist; dabei kann das Quecksilber in Folge seiner Flüchtigkeit die Bildung des Mussivgoldes nach der bisherigen Anschauung nur begünstigen. Die Zusätze von Ammoniumsulfat und Ammoniumrhodanat sind in der Erwartung gemacht worden, dass sie das Ammonchlorid in seiner Function als Wärmebindemittel ersetzen könnten. Besonders würde sich Ammoniumsulfat dazu eignen, da es über 140° erhitzt schmilzt und sich zu NH_3 , N , H_2O und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ zersetzt.

Alle vier Proben wurden in gleichgrosse Glaskölbchen gebracht und im gemeinsamen Sandbade auf dem Kohlenofen erhitzt. Nach drei Stunden wurde abgestellt und der Inhalt jedes Kölbchens revidirt. Das Resultat war folgendes:

1. Deutliche Mussivgoldbildung.
2. Masse gelb, nicht krystallinisch.
3. Masse schwarz, schlackenähnlich.
4. Masse schwarz, schlackenähnlich.

Die Probe 2 sollte im Falle, dass es nur auf Wärmebindung ankäme, ein ebenso gutes Resultat als 1 ergeben; es ist das aber nicht der Fall. Die vier Proben zeigen aber noch etwas weiteres, nämlich, dass es

nicht das Vorhandensein von Ammoniak ist, worauf es ankommt, weil ja die Bedingungen in dieser Beziehung identisch sind. Es ist folglich die Anwesenheit des Chlors, welche hier entscheidend ist.

Es wurde nun folgender Versuch ausgeführt:

5. 40 g Zinnamalgalam (1:1),
25 g Schwefelblumen,
22 g Zinnsalz (Sn Cl_2 , 2 aq).

Der Versuch wurde im Übrigen wie die vorhergehenden ausgeführt und ergab ziemlich schönes Mussivgold. Hieraus erhellt, dass zur Bildung von Mussivgold die Anwesenheit von Chlor nöthig ist.

Im nächstfolgenden Versuche wurde das Chlor durch Brom ersetzt: 10 g Zinnamalgalam (1:1) wurden vorsichtig mit 4 g Brom gemischt, dann 10 g Schwefelblumen zugemischt und das Ganze in einem lose zugestopften Probirrohr, das im unteren Theile mit Asbestpapier umgeben war, 2 Stunden lang auf einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt. Es zeigte sich eine deutliche, wenn auch nicht schöne Mussivgoldbildung. Wenn man die Mengenverhältnisse und die Art des Erhitzens entsprechend variiren würde, so würden die nach dieser Art gestalteten Recepte jedenfalls auch ein gutes Resultat ergeben.

Es drängt sich deshalb der Gedanke auf, dass zur Mussivgoldbildung das Vorhandensein von Zinn in flüchtiger Form, oder die Möglichkeit, in dieser Form aufzutreten, unbedingt nothwendig sind.

Die am Anfang angeführten Typen der Vorschriften für Mussivgold entsprechen dem aufgestellten Satze bis auf Typus 1 (Sublimation von amorphem Zinndisulfid) und 5 (Erhitzen von Zinnoxid und Schwefel). Diese beiden widersprechen dem oben Gesagten und wurden deshalb geprüft. Das amorphe Sn S_2 wurde zubereitet, indem man in Zinntetrachlorid, mit Wasser entsprechend verdünnt, Schwefelwasserstoff in der Wärme eingeleitet hat. Das ausgefällte Zinndisulfid wurde nun in zwei Theile getheilt. Der eine wurde mit heissem Wasser ausgekocht, mit Ammoniakwasser gewaschen, dann wieder mit Wasser gekocht, abfiltrirt und getrocknet. Der zweite Theil wurde nur wenig gewaschen, abfiltrirt und getrocknet.

Der erste Theil ist also möglichst von Salzsäure frei, der zweite noch stark salzsäurehaltig. Es wurde von beiden 20 g abgewogen und beide Portionen der Sublimation unter gewöhnlichen Umständen unterworfen. Auch in diesem Falle ist die Salzsäure ein Factor, der die Verflüchtigung von Zinn bedingt¹⁾.

¹⁾ Hier soll noch bemerkt werden, dass man amorphes Zinnsulfid fast immer salzsäurehaltig

Sn S_2 von H Cl befreit
Keine Bildung von
Mussivgold.

Sn S_2 nicht gewaschen
Sehr gut ausgebildetes
Mussivgold.

Es bleibt noch ein Recept zu besprechen, nämlich das Erhitzen von Zinndioxyd oder auch Monoxyd mit Schwefel. Es wurde Sn O_2 durch Übergießen von Zinn mit Salpetersäure dargestellt, gewaschen, getrocknet und geglüht, um die Salpetersäure zu entfernen.

10 g Zinndioxyd und 7 g Schwefelblumen wurden gemischt und wie gewöhnlich erwärmt. Es zeigte sich, dass in diesem Falle eine Mussivgoldbildung zwar gering, aber doch merkbar eintrat. Die Masse war gelb, an manchen Stellen krystallinisch. Dieses Experiment steht vereinzelt da, hat aber doch grosse Wichtigkeit. Weder Sn O_2 noch Sn O sind bekanntlich flüchtig. Das fertige Sn S_2 ist auch kaum als flüchtig anzusehen, weil die negativ ausgefallenen Versuche mit Zinn und Schwefel, sowie Zinn, Schwefel und Ammonsulfat dagegensprechen. Wäre Zinndisulfid, wenn auch spurenweise, flüchtig, so müsste in beiden Fällen eine, wenn auch geringe, Mussivgoldbildung eintreten. Es ist denkbar, dass man durch Erhöhung der Temperatur, wobei man aber unter Druck arbeiten müsste, um die Dissociation von Sn S_2 zu verhüten, doch die Sublimation des amorphen, salzsäurefreien Sn S_2 herbeiführen konnte. Experimentelle Daten bestehen dafür nicht. Die einzige flüchtige Zinnverbindung, die beim Erhitzen eines Gemisches von Zinndioxyd und Schwefel bis zur Rothglut entstehen kann, ist Monosulfür, welches bei Rothglut sublimirbar werden soll (Dammer, Anorg. Chem., I. Aufl. Bd. II S. 681).

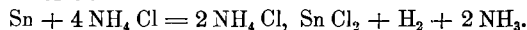
Man müsste also noch einen Versuch anstellen, nämlich Sn S mit Schwefel der gewöhnlichen Bedingung des Mussivgoldprocesses unterwerfen und probiren, ob sich dann auch ein Mussivgold ergibt.

Hier sei noch die Erklärung der Mussivgoldbildung von L. Gmelin angeführt, die jedoch nur diejenigen Vorschriften erklärt, welche Ammonchlorid zur Hilfe ziehen. (L. Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 6. Aufl., Bd. III, S. 116.)

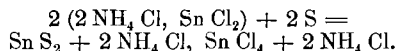
Der Process der Entstehung des Mussivgoldes aus Sn , $\text{NH}_4 \text{Cl}$ und S scheint nach ihm folgender zu sein. Zuerst bildet sich

bekommt. So z. B. beruht das Verfahren von Kletziński, welches sehr gutes Mussivgold ergibt, auf der Sublimation von amorphem Sn S_2 , welches durch Einleiten von Schwefeldioxyd in kochende Zinnsalzlösung erhalten wird. Das ausfallende Sn S_2 wird abfiltrirt, getrocknet und der Sublimation unterworfen, und ergibt dabei schönes Mussivgold, was aber durch Anwesenheit von H Cl erklärlich ist.

eine Verbindung von Zinnchlorür und Ammonchlorid:

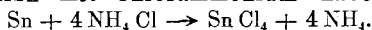


Bei steigender Hitze entzieht der Schwefel die Hälfte des Zinns, während sich eine Verbindung von Zinntetrachlorid mit Salmiak bildet:

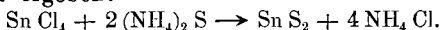


Wenn man auch nicht genöthigt ist zu glauben, dass die Reaction unbedingt nach den hier angeführten Formeln vor sich geht, so hat doch Gmelin's Erklärung den grossen Vorzug, dem Ammonchlorid eine chemisch active Rolle zuzuschreiben.

Es muss aber noch betont werden, dass das Ammonchlorid durch seine beiden Bestandtheile activ sein kann — durch das Ammonium und durch das Chlor. Wenn man die Erscheinungen bei der Bildung von Mussivgold studirt, so bemerkt man eine recht starke Bildung von Schwefelammonium, welches nicht nur durch seinen Geruch wahrnehmbar ist, sondern auch mit Wasser eine gelbe bis gelbbraune Flüssigkeit ergibt. Die Bildung von Ammonsulfid tritt besonders stark auf, wenn das Erhitzen des Gemisches zu schnell vor sich geht und bedeutet immer einen Verlust an Zinn in Form von Ammoniumchlorzinnverbindungen. Denn beim Erhitzen von Zinn mit Chlorammonium haben wir:

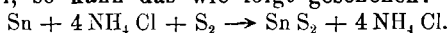


Das Ammonium wirkt in statu nascendi auf den Schwefel und ergibt Ammoniumsulfid, und zwar in einer dem verflüchtigten Zinn äquivalenten Menge. Geht das Erhitzen langsam vor sich, so haben die beiden dampfförmigen Bestandtheile, Zinnchlorid und Ammoniumsulfid, Zeit, in Reaction zu treten und ergeben:

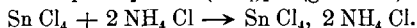
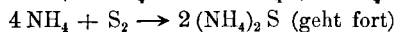
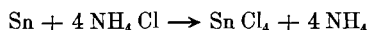


Zinnsulfid wird langsam krystallinisch aufgebaut, das Ammoniumchlorid wird regenerirt und verflüchtigt neue Mengen von Zinn und Schwefel. Geht aber durch zu schnelles Erhitzen ein Theil des sehr flüchtigen Schwefelammoniums aus dem Gefäss heraus, so muss ebenso viel Zinn als Zinntetrachlorid oder das Ammonsalz desselben fortgehen, weil diese Verbindungen recht leicht flüchtig sind, und das Chlor nur in dieser Form aus dem Gefäss sich entfernen kann.

Wenn man eine summarische Gleichung für die Bildung von Mussivgold aufstellen will, so kann das wie folgt geschehen:



Daneben wird man, sobald die Bildung von Ammonsulfid auftritt, erwarten müssen, dass sich noch folgende Reactionen abspielen:



Letzteres ist das Pinksalz, ein nie fehlendes Nebenproduct, welches sich im oberen Theil des Gefässes als glänzende Krystalle abscheidet.

Durch sehr schnelles Erhitzen kann man die letztere Reaction begünstigen; langsames Erhitzen vergrössert die Ausbeute an Mussivgold.

Aus dem Vorhergesagten geht Folgendes hervor: Um ein gut ausgebildetes Mussivgold zu gewinnen, muss das Zinn in einer flüchtigen Form in das Gemisch hineingebracht werden, oder es müssen solche Zusätze gemacht werden, welche es in diese Form bringen können ($\text{NH}_4 \text{Cl}$, Hg Cl_2 , Br , HCl). Das verflüchtigte Zinn tritt mit dem verflüchtigten Schwefel zusammen und ergibt Zinndisulfid in Krystallform, das ist Mussivgold.

Es muss hinzugefügt werden, dass auch Zinndioxyd für sich mit Schwefel erhitzt ein Mussivgold, wenn auch schlechtes ergibt, was unter obigem Gesichtspunkte nicht als vollständig klar erscheint (vielleicht aber doch, wenn man eine gewisse Flüchtigkeit von Zinnsulfür, das dabei leicht entstehen kann, in Betracht zieht).

Praktische Ausführung.

Um ein gut ausgebildetes Mussivgold zu erhalten, muss man nicht nur bestimmte Mischungsverhältnisse einhalten, sondern auch die Art des Erhitzens dem Recepte genau anpassen; man kann sogar sagen, dass das Erhitzen wichtiger als die genaue Einhaltung der Mischungsverhältnisse ist, denn wenn man nur darauf achtet, dass das Zinn in flüchtiger Form in dem Gemische auftreten kann, und ferner Sorge trägt, dass ein gewisser Überschuss an Schwefel vorhanden ist, so wird man sicher beim vorsichtigen Erwärmen ein gutes Mussivgold erhalten können. Die beste Vorschrift wird aber nichts nutzen, wenn das Erhitzen unpassend geschieht. Die quantitativen Verhältnisse einer Vorschrift haben allerdings grossen Einfluss auf die Ausbeute. Auf Grund einer langen Reihe von Versuchen können hier folgende zwei Recepte empfohlen werden:

Mussivgold.

I. Hellgelb	II. Röthlich
50 g Zinnsalz	50 g Zinnamalgam (1:1)
25 g Schwefelblumen	25 g Zinnsalz
	35 g Schwefelblumen
	35 g Ammonchlorid.

In beiden Fällen wird das Zinnsalz unentwässert, aber fein zerrieben zugegeben;

man lässt die Temperatur im Laufe 3 bis $3\frac{1}{2}$ langsam steigen und verfährt dabei, wie weiter unten angegeben wird.

Nach der Vorschrift I bekommt man messinggelbes, stark glänzendes, sehr gleichmässiges und schönes Mussivgold; nach II ist das Product ebenso schön, aber mit deutlich röthlichem Stiche, was wahrscheinlich auf einen geringen Quecksilbersulfidgehalt zurückzuführen ist. Die Ausbeute beträgt in beiden Fällen etwa 57 Proc. der theoretischen, auf das gesammte angewendete Zinn berechnet. Die Ingredienzien müssen möglichst fein zerrieben sein, bevor man sie in die Mischung einbringt. Zinnamalgam bereitet man durch gelindes Erhitzen von Quecksilber im Porzellantiegel und allmähliche Zugabe von Zinn. Es wurde stets 50 proc. (1 : 1) Zinnamalgam angewendet. Um das Amalgam feinpulverig zu bekommen, genügt es, mit einem Glasstabe im Momente des Erstarrens zu zerreiben. Man bekommt in dieser Weise das Zinnamalgam in Körnchen, ungefähr wie groben Sand. In genau derselben Weise lassen sich Zinn und Zink leicht pulvern.

Das Erhitzen geschieht nach den sonstigen Angaben in einem Glaskolben, auf einem Sandbade mit Hilfe eines Kohlenofens. Diese Art des Erhitzens lässt sehr viel zu wünschen übrig und zwar aus folgendem Grunde: eine Regulirung der Hitze ist beinahe unmöglich; auch hat man keinen Anhaltspunkt dafür, wenn der Process fertig ist. Man kann aber sehr bequem und für das Laboratorium sehr geeignet in folgender Weise verfahren. Eine Glasretorte (bei oben angegebenen Mengen soll die Retorte 300 bis 450 cc fassen) wird mit der Mischung gefüllt und mit einem Streifen Asbestpapier an dem zu erwärmenden Ende dreifach umgeben; das Papier wird leicht mit Eisendraht befestigt. Wenn man noch nie Mussivgold gemacht hat, ist es besser, eine Kappe aus Asbestpapier zu bereiten, welche auf die Retorte leicht aufgesetzt werden kann, so jedoch, dass sie überall gut anliegt (Fig. 165). Man kann

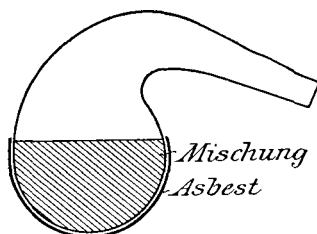


Fig. 165.

dann von Zeit zu Zeit den Asbesthut abnehmen, um die Farbe des Productes im Innern zu beobachten; ist diese nur dunkelbraun, so ist alles in Ordnung und die Re-

torte kann weiter in derselben Weise erhitzt werden; ist die Farbe schwarz, so deutet das auf die Wirkung von Zinnsulfür infolge zu grosser Hitze; man wird daher die Flamme kleiner machen müssen. Erhitzt wird die Retorte mit einem grossen Gebläsebrenner (Deckelbrenner). Dabei befestigt man die Retorte, indem man sie am Halse in eine Klammer einspannt, nicht aber auf einen Eisendreifuss stellt, weil dieser die Flamme des Brenners zu sehr abkühlt. Die Retorte wird von Zeit zu Zeit gedreht oder die Stellung der Flamme geändert, so dass die ganze Füllung vollständig durchgewärmt wird. Zu grosse Mengen auf einmal zu verarbeiten, geht in dieser Weise nicht, weil das Mussivgold ein schlechter Wärmeleiter ist; die äusseren Partien werden schon verbrannt, während die inneren noch nicht ausgebildet sind.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnicums.

Zur Kenntniss der Siccative und Firnisse.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik
Dr. F. Wilhelmi mitgetheilt.

Von

Dr. Max Weger.

[Schluss von S. 550.]

Ich betrachte meine Versuche über diese Verhältnisse noch nicht als abgeschlossen und würde mich auch freuen, wenn ich von anderer sachkundigen Seite Unterstützung fände, ich glaube aber, von Thatsachen bis jetzt mit Sicherheit die feststellen zu können, dass Blei-Manganfirnisse im Trocknen mit der Zeit etwas nachlassen, und zwar thun dies Firnisse, welche mit Glätte und Braunstein nach dem alten Verfahren bereitet sind, mindestens ebenso wie solche, die kalt oder warm mit harzsaurem oder leinölsaurem Bleimangan dargestellt sind, ein Beweis dafür, dass nicht das „Verfahren unter Anwendung löslicher Siccative im Allgemeinen“ Schuld daran ist, ein Beweis, dass nicht das „Harz“ Schuld daran ist, sondern dass, da Mangan allein der Übelthäter anscheinend nicht ist, dem Blei allein oder der Combination von Blei und Mangan diese Wirkung zuzuschreiben ist. Die verhältnissmässig wenigen Versuche, die ich mit Bleiverbindungen allein anstellte, lassen es mir zur Zeit gewagt erscheinen, ein definitives Urtheil über letzten Punkt abzugeben. Das Nachlassen der Trockenkraft scheint besonders in den ersten Wochen stattzufinden. Die vielfach gehegte Ansicht, dass ein Firniss um