verändert. *) Mit Sublimatpapier liess sich noch $\frac{1}{500}$ mg Arsen erkennen. Die Probe ist also dem Marsh'schen Verfahren überlegen, wenn sie auch nicht die Schärfe des Nachweises mittelst Silbernitrats erreicht. Antimonwasserstoff färbt Sublimatpapier graubraun**), Spuren Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff geben gefärbte Flecke. Die störenden Verbindungen würden also bei Anwendung von Sublimatpapier ebenso auszuschliessen sein wie bei Anwendung von Silbernitrat-Papier.

Die Anwendung des Arsennachweises für die verschiedenen praktischen Zwecke ergibt sich hiernach von selbst. Von Wichtigkeit ist nur noch, was Flückiger besonders betont, dass das zu dieser überaus scharfen Arsen-Probe zu verwendende Zink wirklich rein — auch frei von Schwefel — sei. Die Reinheit des Zinks soll man daran erkennen, dass 10 g desselben mit verdünnter Salzsäure ein Gas entwickeln, welches nach zweistündiger Einwirkung (bei Lichtabschluss) weder Silbernitratpapier noch Sublimatpapier verändert.

Vergleichende Untersuchungen der wichtigeren zum Nachweis von Arsen in Tapeten und Gepinnsten empfohlenen Methoden hat Nicolai Jorban***) ausgeführt. Ich begnüge mich damit auf diese Arbeit, sowie auf die Mittheilungen von E. Ludwig und J. Mauthner†) über den gleichen Gegenstand hier aufmerksam zu machen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Zinns ist von J. Bongartz und Alex. Classen††) neu bestimmt worden. Die bis jetzt ausgeführten Versuche zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung des Zinns beschränken sich meistens auf die Ueberführung von mehr oder weniger reinem Zinn in die einzig feuerbeständige Verbindung desselben, das Zinnoxyd.

*) Durch tagelange Einwirkung grellsten Sonnenscheines kann der Fleck übrigens doch zum Verschwinden gebracht werden.

**) Jedoch nur bei grossen Mengen; 1 cc einer einprocentigen Brechweinsteinlösung, mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, entwickelte schon ein Gas, welches Sublimatpapier nicht mehr färbte, durch Hinzufügung von 1 cc Fünftausendstel-Normallösung der arsenigen Säure wurde alsbald der gelbliche Fleck erhalten.

***) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1889.

†) Wiener klin. Wochenschrift 1890, No. 36; im Sonderabdruck eingesandt.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 21, 2900.

Die erste Atomgewichtsbestimmung beschrieb Gay-Lussac im Jahre 1811. Er erhielt durch Oxydation von Zinn mit Salpetersäure den Werth 117,35 ($O = 15,96$). Angaben über die Reinheit des Zinns und über die Art der Ausführung machte er nicht.

Berzelius*) hat sich ebenfalls mit der Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes beschäftigt. Er oxydirte reine Zinnfolie mit reiner Salpetersäure in einem Kolben, verdunstete die Flüssigkeit und glühte das Oxyd in dem Kolben. Er fand hierbei dieselbe Zahl wie Gay-Lussac.

G. J. Mulder**) oxydirte bei Versuchen über die Reinigung des Bancazinns in 20 Versuchen im Ganzen 201,877 g mit Salpetersäure. Unter Hinzurechnung des in Lösung gebliebenen Zinns, welches er aus dem Gesamtfiltrate ermittelte, und unter Abzug der gefundenen Verunreinigungen, die im Ganzen 0,04 % betrug, fand er den Werth 116,72, doch hält er die Versuche selbst nicht für geeignet, um aus ihnen das Atomgewicht abzuleiten. Weiter stellte Mulder durch Reduction mit Russ und Flussmittel metallisches Zinn dar, oxydirte dasselbe wieder mit Salpetersäure und fand die Zahl 115,83. Auf seine Veranlassung benutzte später Vlanderen***) das von Mulder dargestellte Material zu weiteren Bestimmungen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass reines, im Platintiegel geglühtes Zinnoxid in Porzellanschiffchen durch Wasserstoff reducirt wurde. Als Resultat ergab sich die Zahl 118,16 ($O = 15,96$). Versuche, das Zinn in Glas- oder Porzellangefässen zu oxydiren und zu glühen, gaben zu niedrige Resultate, indem das Oxyd stets noch Salpetersäure zurückhielt. Bei Anwendung von Platingefässen wurden letztere stark angegriffen.

In demselben Jahre unterwarf Dumas†) das Atomgewicht des Zinns einer Revision. Er wiederholte die Versuche von Berzelius, wandte starke, äusserst feuerbeständige Kolben an und fand hierbei die Atomzahl 117,29. Er führte auch Versuche in Platingefässen aus, erhielt aber hierbei eine viel höhere Zahl, 117,78 ($O = 15,96$). Dies erklärt sich dadurch, dass das Zinnoxid noch Wasser abgab, welches bei Anwendung eines Glaskolbens trotz längere Zeit andauerndem Erhitzen nicht auszutreiben war.

Dumas führte dann noch zwei Controlversuche aus, indem er Zinn-

---

*) Gilb. Ann. **40**, 235.

) Scheikund. Onderzoek. **5, 253. Ann. Chem. Pharm. **72**, 212. Journ. für prakt. Chem. **48**, 31.

***) Jahresbericht 1858, S. 183, aus Scheik. Onderzoek.

†) Ann. chim. phys. **55**, 154.

tetrachlorid in Wasser löste, eine nach dem Berzelius'schen Atomgewicht berechnete Menge Silbernitrat zufügte, nach dem Aufkochen filtrirte und den Ueberschuss des Silbers im Filtrate durch Titriren bestimmte. Er gelangte bei diesen Versuchen zu der Mittelzahl 117,81. Dieser Methode ist jedoch kein allzugrosser Werth beizulegen, da beim Kochen der mit einer ungenügenden Silbermenge versetzten Flüssigkeit freie Salzsäure entweichen und von dem niederfallenden Zinnoxid Silbernitrat mit niedergerissen werden kann.

Eine weitere neuere Atomgewichtsbestimmung ist von van der Plaats ausgeführt und in dieser Zeitschrift **24**, 650 von mir besprochen worden. Dieselbe lieferte (bezogen auf $O = 15,96$) den Mittelwerth 117,78 und ist von den Verfassern in ihrer Abhandlung nicht erwähnt.

Die fast allen früheren Bestimmungen zu Grunde liegende Methode der Oxydation mit Salpetersäure kann aus folgenden Gründen leicht etwas zu niedrige Werthe liefern.

Die Verunreinigungen, welche das metallische Zinn in sich schliesst, gehen bei der Oxydation mit Salpetersäure zum Theil in den Niederschlag und lassen sich trotz langem Auswaschen nicht aus demselben entfernen. Ferner ist neben Kupfer und Blei als Verunreinigung namentlich Eisen vorhanden, und da dessen Oxyd einen höheren Sauerstoffgehalt als das Zinnoxid besitzt, so muss das gefundene Atomgewicht des Zinns mit steigendem Eisengehalte fallen. Ebenso muss das Atomgewicht des Zinns zu niedrig erscheinen, wenn das Zinnoxid nicht genügend lange in einem kräftigen Gasgebläse oder in einer Muffel geglüht wird, so dass es noch Wasser oder Salpetersäure enthält.

Diese Fehlerquellen veranlassten die Verfasser das Atomgewicht neu zu bestimmen.

I.

Oxydation von Zinn zu Oxyd.

Verhältniss von $Sn:O_2$.

Zu ihren Versuchen benutzten die Verfasser das reinste Bancazinn. Da dasselbe jedoch Verunreinigungen bis zu 0,5% enthält, so unterwarfen sie es folgendem Reinigungsverfahren. Sie führten das Zinn durch trockenes Chlorgas in Tetrachlorid über, fractionirten dieses mehrmals und fingen zuletzt die bei 120^0 C. constant übergehende Fraction besonders auf. Das Chlorid wurde dann mit der vierfachen Menge destillirten Wassers vermischt und mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium so lange versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag

von Schwefelzinn wieder gelöst hatte; sodann wurde noch etwa halb so viel Natronlauge, als Schwefelnatrium gebraucht worden war, hinzugefügt. Nach mehrtägigem Absitzen wurde die fast völlig klare Flüssigkeit in Platinschalen der Elektrolyse unterworfen. Als Stromquelle bedienten sich die Verfasser einer Batterie von Meidinger'schen Elementen, welche pro Minute 2 bis 3 cc Knallgas lieferte. Das Zinn schied sich hierbei als silberweisser, fest haftender Ueberzug aus, und zwar aus 100 cc Lösung 2—3 g in 24 Stunden. Die Ausfällung war jedoch eine keineswegs vollständige. Diese Methode der Abscheidung des Zinns hat den Vorzug, dass ausser Antimon überhaupt kein Metall mit niedergeschlagen werden kann. Auf diesen letzten Körper prüften die Verfasser verschiedene Antheile des abgeschiedenen Metalls, jedoch stets mit negativem Resultat, so dass das Zinn als ganz rein angesehen werden konnte. Die Platingefässe mit dem ausgeschiedenen Zinn wurden aus dem Strom entfernt, mit destillirtem Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet, über Phosphorsäureanhydrid erkalten gelassen und gewogen. Das Zinn wurde sodann bei bedecktem Gefässe mit reiner, zuvor aus einer Platinretorte destillirter Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht oxydirt, der Ueberschuss der Säure bei bedecktem Gefäss im Wasserbade entfernt und das Oxyd zuerst über einer ganz schwachen Flamme 1—2 Stunden, nachher über einem stärkeren Bunsen-Brenner und schliesslich in einer Gasmuffel mehrere Stunden geglüht.

II.

Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorammonium ($\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$).

Verhältniss: $\text{Sn}:\text{Cl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Das auf die oben beschriebene Weise dargestellte reine Zinntetrachlorid wurde mit der zweifachen Menge Wasser versetzt und zu dieser Lösung wurde sodann unter Umrühren eine heisse Lösung der berechneten Menge von reinem Chlorammonium hinzugefügt. Zur Elektrolyse wurde sowohl das durch gestörte Krystallisation erhaltene Krystallmehl, als auch die durch Verdunsten der heiss gesättigten Lösung entstandenen wohl ausgebildeten Krystalle benutzt.

Die über Phosphorsäureanhydrid getrocknete abgewogene Substanz wurde in einer in der Kälte gesättigten Lösung von saurem oxalsaurem Ammon ohne Erwärmen gelöst. *) Die so erhaltene Lösung wurde einem

---

*) Saures oxalsaures Ammon wurde deshalb angewandt, weil sich das Zinn bei Anwesenheit von diesem ohne jede Schwierigkeit als Metall abschied, während, wenn neutrales oxalsaures Ammon zur Anwendung kam, leicht Zinnsäure sich bildete.

Strome, der 2,5—3 oder 6 cc Knallgas in der Minute lieferte, zuletzt einem solchen, der bis zur Bildung von 10 cc pro Minute verstärkt war, unterworfen, wobei sich das Zinn aus der Lösung vollständig quantitativ als fest haftendes, silberglänzendes Metall abschied. Die Gefässe, deren sich die Verfasser bedienten, waren wie bei No. I aus Platin.

III.

Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorkalium

Das Chlorkaliumdoppelsalz des Zinnchlorids wurde analog dem Chlorammoniumdoppelsalz aus reinem Zinntetrachlorid und aus durch öftere Umkrystallisation gereinigtem Chlorkalium dargestellt. Es kamen hierbei jedesmal Krystalle der ersten, zweiten und dritten Krystallisation, sowie Krystallmehl zur Anwendung. Die Elektrolyse wurde wie bei No. II ausgeführt, jedoch wurde dieselbe in einem 30—40° warmen Raum vorgenommen, um das Auskrystallisiren des sich durch Umsetzung von Ammoniumhydrooxalat mit Chlorkalium bildenden Kaliumhydrooxalates zu vermeiden. Die Stromstärke war ebenfalls dieselbe wie bei No. II.

IV.

Elektrolyse von Zinntetrabromid (Sn Br_4).

Bei diesen Versuchen wurde reines Bancazinn am Rückflusskühler mit einer Lösung von reinem Brom in Chloroform behandelt. Nach beendeter Einwirkung wurde sodann das Chloroform abdestillirt, das zurückbleibende Zinnbromid wiederholt fractionirt und das bei 201° C. Uebergehende aufgefangen. Das Bromid wurde in ein trockenes Destillirkölbchen gebracht, dieses oben zugeschmolzen und dann wurden für die einzelnen Versuche geeignete Mengen in gewogene, vorher im Sandbade auf circa 150° erhitzte, mit gut eingeschliffenen Stopfen versehene Wägeschälchen destillirt. Die zuerst übergehenden Antheile wurden verworfen. Die einzelnen Gläschen wurden mit den Stopfen gut verschlossen, gewogen und über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt. Um die abgewogene Substanz möglichst ohne Verlust für den Versuch vorzubereiten, wurde das Gläschen unter einer Lösung von oxalsaurem Ammon vorsichtig geöffnet und durch längeres Liegenlassen die Auflösung des Salzes bewirkt. Nach Hinzufügen einer entsprechenden Menge von Oxalsäure wurde elektrolysirt. Die Stromstärke entsprach der Bildung von 8, von 10 oder von 15 cc Knallgas pro Minute und wurde je nach der an-

gewandten Menge der Substanz zum Schlusse bis auf 15 cc, beziehungsweise 20 cc, gesteigert.

V.

Weitere Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes.

Andere Verbindungen der Halogene mit Zinn, wie das Zinntetrachlorid-Chlornatrium, das Doppelsalz mit Chlorstrontium und Chlorbaryum und die übrigen Doppelsalze erwiesen sich für die Atomgewichtsbestimmung als ungeeignet, eben so auch die Verbindungen des Zinntetrachlorids mit Aethern, mit zusammengesetzten Aetherarten und die alkylirten und phenylirten Zinnverbindungen.

Die Verfasser versuchten dann noch das Atomgewicht des Zinns durch Bestimmung des Verhältnisses von Zinn und Schwefel im Zinnsulfid zu bestimmen. Sie verfahren dabei in der Weise, dass sie das aus alkalischer Schwefelnatriumlösung durch Elektrolyse gewonnene Zinn vorsichtig in Salzsäure lösten und sodann zur Ueberführung in Zinnchlorid mit einer berechneten Menge Eisenchloridlösung versetzten. In diese so bereitete Lösung wurde Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und der Ueberschuss an letzterem durch Kohlensäure verjagt. Das Zinnsulfid wurde dann filtrirt und so lange ausgewaschen, bis das zuletzt Ablaufende mit Nitroprussidnatrium nicht mehr reagirte. In dem Niederschlag wurde nun der Schwefelgehalt mittelst ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxyds nach der Methode von Classen und Bauer*) bestimmt. Die hierbei gefundene Mittelzahl 118,696 differirt jedoch etwas von den nach den ersten vier Methoden erhaltenen Zahlen. Die Verfasser glauben den Grund hierfür darin suchen zu sollen, dass bei der Zersetzung des Zinnsulfids die Innenwand des Kühlers sich mit einem Anflug von Schwefel beschlägt, der wahrscheinlich durch Einwirkung des durch die salzsauren Dämpfe mitgerissenen Zinnchlorids auf Schwefelwasserstoff entsteht.

Ferner wurden noch mit den bei der Versuchsreihe I. erhaltenen Mengen von Zinnoxid Reductionsversuche mit Wasserstoff angestellt, welche aber ebenfalls etwas zu niedrige Resultate lieferten. Das Mittel aus diesen Versuchen ergab nämlich 118,503. Die Verfasser glauben, dass sich dabei stets etwas Zinn, entweder in Dampfform oder als Wasserstoffverbindung verflüchtigt hat.

Die Verfasser haben die Ergebnisse der beiden letzten Versuchsreihen bei der Zusammenstellung der Resultate und der Berechnung des Atomgewichtes, weil sie etwas zu niedrig sind, nicht mit aufgeführt.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 212.

Die bei den Versuchsreihen I—IV gewonnenen Werthe der einzelnen Bestimmungen sind folgende *).

I.

Angewandte Menge Sn <i>g</i>	Gefundene Menge Sn O ₂ <i>g</i>	Gefundene Menge O <i>g</i>	Atomgewicht
2,5673	3,2570	0,6897	118,817
3,8414	4,8729	1,0315	118,872
7,3321	9,2994	1,9673	118,965
5,4367	6,8962	1,4595	118,90
7,3321	9,2994	1,9673	118,965
9,8306	12,4785	2,6479	118,506
11,2424	14,2665	3,0241	118,665
5,5719	7,0685	1,4966	118,839
9,8252	12,4713	2,6461	118,525
4,3959	5,5795	1,1836	118,551
6,340	8,0440	1,7040	118,762
Maximum	. . . . .	118,965	
Minimum	. . . . .	118,506	
Differenz	. . . . .	0,459	

II.

Angewandte Menge Sn Cl ₄ + 2 N H ₄ Cl <i>g</i>	Gefundene Menge Sn <i>g</i>	Atomgewicht
1,6448	0,5328	118,875
1,8984	0,6141	118,696
2,0445	0,6620	118,865
2,0654	0,6690	118,924
2,0058	0,6496	118,908
2,4389	0,7895	118,812
4,0970	1,3254	118,70
3,4202	1,1078	118,924
3,6588	1,1836	118,704
1,5784	0,5108	118,772
7,3248	2,3710	118,813
13,1460	4,2528	118,7104
11,9483	3,8650	118,795
18,4747	5,9788	118,773
18,6635	6,0415	118,819
17,8894	5,7923	118,861
Maximum	. . . . .	118,924
Minimum	. . . . .	118,696
Differenz	. . . . .	0,228

*) Den Berechnungen sind dabei die Werthe O = 15,96, Cl = 35,37, N = 14,01, K = 39,03, Br = 79,76 zu Grunde gelegt.

III.

Angewandte Menge Sn Cl ₄ + 2 KCl g	Gefundene Menge Sn g	Atom- gewicht	Angewandte Menge Sn Cl ₄ + 2 KCl g	Gefundene Menge Sn g	Atom- gewicht
2,5718	0,7472	118,873	15,0870	4,3812	118,806
2,2464	0,6524	118,806	10,4465	3,033	118,758
9,3353	2,710	118,735	18,9377	5,5029	118,898
12,1525	3,5285	118,767	18,4743	5,363	118,735
12,4223	3,607	118,775	17,6432	5,1244	118,822
Maximum		.	.	.	118,898
Minimum		.	.	.	118,735
Differenz		.	.	.	0,163

IV.

Angewandte Menge Sn Br ₄ g	Gefundene Menge Sn g	Atom- gewicht	Angewandte Menge Sn Br ₄ g	Gefundene Menge Sn g	Atom- gewicht
8,5781	2,327	118,762	16,6752	4,5236	118,762
9,585	2,60	118,75	11,1086	3,0125	118,709
9,9889	2,7115	118,816	10,6356	2,884	118,696
10,4914	2,8445	118,672	11,0871	3,006	118,672
16,862	4,5735	118,738	19,5167	5,2935	118,732
Maximum		.	.	.	118,816
Minimum		.	.	.	118,672
Differenz		.	.	.	0,144

Zusammenstellung.

Anzahl der Versuche	Art des Versuches	Atom- gewicht	Differenz zwischen Maximum und Minimum
11	Oxydation von Sn zu SnO ₂	118,7606	0,459
16	Elektrolyse von Sn Cl ₄ + 2 NH ₄ Cl	118,8093	0,228
10	« « Sn Cl ₄ + 2 KCl	118,7975	0,163
10	« « Sn Br ₄	118,7309	0,144
47	Mittel	118,7745	0,2485

Hieraus ergibt sich, dass die 26 Versuche der Elektrolyse des Chlorammonium- und Chlorkaliumdoppelsalzes des Zinnchlorids höhere Resultate lieferten als das Mittel aus allen Zahlen. Die Ursache hiervon glauben die Verfasser darin zu finden, dass einerseits bei der Oxydation des Zinns zu Oxyd die Platingefäße stets etwas angegriffen werden und andererseits beim Auflösen des Zinntetrabromids die Möglichkeit eines geringen Verlustes durch Verflüchtigung nicht ausgeschlossen ist.

Nimmt man deshalb das Mittel aus den obigen 26 Versuchen, welche die geringste Differenz zwischen dem Maximum und Minimum aufweisen, als das Zuverlässigste an, so ergibt sich das Atomgewicht des Zinns zu 118,8034, abgerundet = 118,8 (wenn O = 15,96) oder = 119,1 (wenn O = 16).