II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz, unter Mitwirkung von H. Weber.

Ueber die Flüchtigkeit des Zinnchlorids. Thomas M. Drown und George F. Eldridge ¹⁾ haben sich damit beschäftigt, den Verlust an Zinn festzustellen, welcher bei dem Verdampfen von Zinnchloridlösungen unter verschiedenen Verhältnissen stattfindet.

Da die Menge des sich verflüchtigenden Zinnchlorids nur schwer direct zu bestimmen ist, wurden Zinnchloridlösungen von bekanntem Gehalt verdampft und das zurückbleibende Zinn nach der folgenden einfachen Methode ermittelt:

Etwa 5 cc einer Zinnchloridlösung werden mit 0,2—0,3 g gepulvertem Zink ²⁾ versetzt, durch welches das Zinn sofort in metallischem Zustande abgeschieden wird. Hierauf werden 40 cc Salzsäure von 1,2 specifischem Gewicht zugefügt und das fein vertheilte Zinn rasch wieder in Lösung gebracht. Man versetzt nun mit einer Lösung von Eisenchlorid in geringem Ueberschuss und bestimmt das gebildete Eisenchlorür in bekannter Weise durch Titration mit Kaliumbichromat unter Anwendung von Ferridcyankalium als Indicator. Die Zinnchlorürlösung kann sowohl in der Wärme, als auch in der Kälte mit Eisenchloridlösung versetzt werden; ebenso kann die Zinnchlorürlösung vor dem Zufügen der Eisenchloridlösung und der Titration einige Zeit ohne merkliche Veränderung stehen. Die Bestimmungen, welche die Verfasser mit gewogenen Mengen von reinem Zinn ausführten, ergaben sehr günstige Resultate.

Bei den Verflüchtigungsversuchen wurden mehrere Proben von je 10 cc Zinnchloridlösung, welche 1,47 g metallisches Zinn enthielten, in etwa 200 cc fassende Rundkölbchen gebracht und mit je 10 cc Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht versetzt. Die Kölbchen wurden bis zu

1) Technology Quarterly 5, 136; von den Verfassern eingesandt.

2) Das gepulverte Zink bereiten die Verfasser durch Schütteln des geschmolzenen Metalls in einem geschlossenen Gefäß bis zum Erstarren. Das Metallpulver wird alsdann durch ein Sieb getrieben, welches 24 Maschen auf den linearen Centimeter hat.

dem Halse in ein Bad von hoch siedendem Mineralöl eingetaucht und in demselben auf verschiedene Temperaturen und verschieden lang erhitzt. Die Menge des verflüchtigten Zinns wurde ermittelt, indem von der zurückbleibenden Zinnlösung Proben zur Bestimmung herausgenommen wurden.

Der so gefundene Verlust ist etwas geringer, als er sich beim Erhitzen in offener Schale ergeben würde, da sich an dem Halse des Kölbchens etwas Zinnchlorid condensirt und zurückfließt. Die Versuche zeigen, dass bereits ein sehr merklicher Verlust stattfindet, wenn eine salzsaure concentrirte Zinnchloridlösung auf 100°C . erhitzt wird. Derselbe betrug in 15 Minuten $0,0206\text{ g}$ und stieg in 30 Minuten auf $0,0354\text{ g}$ Zinn. Wesentlich höher war der Verlust bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen; bei 150°C . verflüchtigten sich in 15 Minuten $0,4835\text{ g}$.

Weitere Versuche lehrten, dass die Zinnchloridlösung eine gewisse Concentration erreicht haben muss, bis sich Zinn verflüchtigt. Verdünntere Zinnchloridlösungen liessen sich daher einige Zeit sogar auf Temperaturen über 100°C . erhitzen, ohne dass eine Verflüchtigung stattfand. Dieselben Versuche, wie oben, mit einer verdünnteren Zinnchloridlösung ($0,6\text{ g}$ Zinn) wiederholt, ergaben bei dem Erhitzen auf 100°C . in 30 Minuten keinen bestimmbaren Verlust; ein solcher liess sich auch in der 15 Minuten auf 110°C . erhitzten Lösung nicht nachweisen. Dagegen fand eine Verflüchtigung bei 110°C . in 30 Minuten und bei höheren Temperaturen statt. Eine noch weiter verdünnte Zinnchloridlösung ($0,3\text{ g}$ Zinn) konnte ohne Verlust 30 Minuten auf 120°C . und 15 Minuten auf 130°C . erhitzt werden.

Wurde die Zinnchloridlösung ($0,6\text{ g}$ Zinn), anstatt mit 10 cc Salzsäure, mit 10 cc Wasser versetzt, so liess sich dieselbe ohne Verlust 15 Minuten auf 150°C . erhitzen. Hieraus geht hervor, dass die Verflüchtigung des Zinns durch die Gegenwart freier Salzsäure begünstigt wird.

In Uebereinstimmung hiermit stehen Versuche, welche unter Anwendung von stärkerer Salzsäure, solcher von 1,2 specifischem Gewicht, eine weitergehende Verflüchtigung ergaben. Verdünntere Zinnchloridlösungen ($0,18\text{ g}$ Zinn in 10 cc Salzsäure enthaltend und mit 10 cc Salzsäure von 1,2 specifischem Gewicht versetzt) konnten jedoch 30 Minuten auf 160°C . erhitzt werden, ohne dass sich ein Verlust nachweisen liess; die Verflüchtigung begann erst bei 170°C . Die letzten Versuche bestätigen

wieder, dass Zinnchloridlösungen eine gewisse Concentration besitzen müssen, bevor sich Zinn verflüchtigt.

Bei allen Versuchen beobachteten die Verfasser, dass eine Zersetzung der Zinnchloridlösung stattfindet, und sich ein nicht flüchtiges Hydrat des Zinns bildet, wenn die Lösung eine bestimmte Concentration erreicht hat.

Es wurden weiter gleich concentrirte Zinnchloridlösungen, welche gleiche Mengen freier Salzsäure enthielten, auf verschiedene Temperaturen erhitzt und bei beginnender Zersetzung des Zinnchlorids die erforderliche Zeitdauer und das Volumen der Flüssigkeit festgestellt. Letzteres war bei allen Temperaturen annähernd gleich; ebenso war die sich verflüchtigende Zinnmenge in allen Fällen nahezu dieselbe. Die Zeitdauer des Erhitzens war jedoch eine sehr verschiedene; bei 100 ° C. waren 270 Minuten und bei 200 ° C. 15 Minuten erforderlich.

Hieraus darf man schliessen, dass, bei gleicher Concentration und gleichem Säuregehalt, Zinnchloridlösungen, welche auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden, sich dann zersetzen, wenn eine bestimmte Concentration erreicht ist, ferner dass diese Concentration für die geprüften Temperaturen zwischen 100 und 200 ° C. dieselbe ist.

Die gemachten Erfahrungen berechtigen zu der Annahme, dass sich das Zinn durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure vollständig verflüchtigen lässt. Dies fand sich in der That bestätigt, indem sich 0,64 g Zinn durch öfter wiederholtes Abdampfen mit je 40 cc Salzsäure von 1,2 specifischem Gewicht bei 150 ° C. oder 200 ° C. vollständig verflüchtigten.¹⁾ Auch bei der Temperatur des Dampfbades konnten 0,64 g Zinn durch fünfmaliges Abdampfen mit je 40 cc starker Salzsäure in einer Schale vollständig verflüchtigt werden. Obgleich sich bei dem ersten Abdampfen über die Hälfte des vorhandenen Zinns verflüchtigte, war zur vollständigen Entfernung desselben doch ein elfstündiges Erhitzen im Dampfbade nöthig. Die Zeitdauer des Erhitzens lässt sich indessen wesentlich abkürzen (auf 4½ Stunden), wenn man bei dem jedesmaligen Abdampfen nur 10 cc starker Salzsäure zufügt.

Durch die Gegenwart von Salpetersäure wird die Verflüchtigung des Zinns etwas beeinträchtigt; die Zinnlösung konnte in einem solchen Falle ohne Verlust 30 Minuten auf 140 ° C. erhitzt werden.

¹⁾ Erforderlich bei 150 ° C. 4½ Stunden zu dem Verdampfen von im Ganzen 200 cc Salzsäure, bei 200 ° C. 2½ Stunden bei einem Gesamtverbrauch von 280 cc Salzsäure.

Die Verfasser suchten schliesslich die Flüchtigkeit des Zinnchlorids noch zu benutzen, um eine Trennung des Zinns von anderen Metallen zu bewirken. In dieser Hinsicht stellten die Verfasser Versuche mit Zinn und Blei an. Es gelang eine Lösung von Zinnchlorid und Bleichlorid, durch wiederholtes Abdampfen mit starker Salzsäure zur Trockne, vollständig vom Zinn zu befreien.

Ueber den Arsen- und Antimongehalt oberharzer Erze. Bei der Analyse dieser Erze, wie Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende und Fahlerz, welche nur einen geringen Antimon- und einen sehr geringen Arsengehalt besitzen, verfuhr W. Hampe ¹⁾ in folgender Weise:

Von den fein geriebenen Erzproben wurden — mit Ausnahme der Fahlerze — für die Antimonbestimmung 10 g, für die Arsenbestimmung aber 100 g eingewogen, mit Salpetersäure oxydirt und mit Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand wurde sodann mit Wasser verdünnt, filtrirt, und in das Filtrat wiederholt unter Stehenlassen, Abdunsten etc. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit Schwefelkalium ausgezogen, ebenso der Rückstand vom Lösen des Erzes. Beide Schwefelkaliumauszüge vereinigte man und säuerte mit Schwefelsäure an. Der ausgeschiedene Niederschlag von Schwefelantimon und Schwefelarsen wurde in Schwefelammonium gelöst und aus dieser Lösung durch Ansäuern abermals gefällt, um ihn völlig frei von Kalisalzen zu erhalten. Nach dem Filtriren und Auswaschen löste man den Niederschlag in Schwefelammonium und dampfte diese Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure oxydirt, letztere abgedampft und der Tiegelinhalt bei den Antimonbestimmungen durch Glühen in SbO_2 übergeführt und gewogen.

Bei den Untersuchungen der Bleiglanze auf Arsen wurde der oxydirte und eingetrocknete Tiegelinhalt mit Natriumnitrat und Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser und Alkohol ausgelaugt und von dem zurückbleibenden Natriumpyroantimoniat abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols versetzte man das Filtrat mit Salmiak, Ammoniak und Magnesiamixtur, erhielt jedoch keine Fällung von Ammonium-Magnesiumarseniat. Man dampfte mit Schwefelsäure ein, bis diese in dicken, weissen Dämpfen entwich, und brachte die erkaltete und verdünnte Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat. Die im ausgezogenen Theile der Röhre entstehenden, mehr oder weniger starken Arsenspiegel

¹⁾ Chemiker-Zeitung 17, 66; vom Verfasser eingesandt.