elektrochemisch - analytischen Einrichtung des Greifswalder chemischen Universitätslaboratoriums veröffentlicht.

Während an dem ersten Institut eine Gölcher'sche Thermosäule mit Accumulatoren als Stromquelle benutzt wird, dienen im Greifswalder Laboratorium Cupronelemente von Umbreit und Matthes in Leipzig zur Erzeugung des elektrischen Stromes.

Da die sinnreichen Anordnungen der einzelnen Apparate, welche in beiden Abhandlungen angegeben sind, nur in voller Ausführlichkeit beschrieben werden können, muss ich mich damit begnügen auf die Originalabhandlungen hinzuweisen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Zinns, Antimons und Arsens. Zum Nachweis des Zinns in Mineralien reducirt A. Johnstone¹⁾ die gepulverte Probe auf Kohle vor dem Löthrohr; es empfiehlt sich hierbei ein Zusatz von kohlensaurem Natronkali, oder auch in manchen Fällen die Verwendung von etwas Borax oder Cyankalium, oder eines Gemisches beider. Die erhaltene Schmelze wird mit der umgebenden Kohle ausgebohrt und in einem Porzellanmörser zerrieben; dann werden die leichten Theile abgeschlämmt. Zur Prüfung der zurückbleibenden Metallschüppchen bringt man 2 bis 3 Tropfen kochende concentrirte Salzsäure in den Mörser, fügt einen Tropfen einer ziemlich starken wässrigen Lösung von Goldchlorid hinzu und schwenkt um. Die Gegenwart des Zinns gibt sich jetzt durch eine deutliche Purpurfärbung, die Bildung von Cassius-Purpur, zu erkennen. Lässt man alsdann auf die meist gefärbten Stellen des Mörsers einen Strom von Schwefelwasserstoff kurze Zeit einwirken, so ergibt sich eine Bestätigung der ersten Reaction durch Auftreten einer Haut von braunem Zinnsulfür.

Zum Nachweis von Zinn, Antimon und Arsen im Gange der qualitativen Analyse empfiehlt E. Pieszczyk²⁾ das bisher meist übliche Verfahren in folgender Weise abzuändern. Die erhaltenen Sulfide des

¹⁾ Chem. News **60**, 271.

²⁾ Archiv der Pharm. **29**. 667.

Zinns, Antimons und Arsens werden zunächst mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt, wodurch das Schwefelarsen gelöst wird, welches hierauf in bekannter Weise nachgewiesen werden kann. Schwefelzinn und Schwefelantimon, welche ungelöst bleiben, werden in kochender concentrirter Salzsäure, ohne Zusatz von Kaliumchlorat, gelöst, und es wird nun von der erhaltenen Lösung ein grösserer Tropfen sammt einem Zinnkorn auf einen Platintiegeldeckel gebracht. Das Antimon scheidet sich, wie bei Anwendung von Zink, auf dem Platin als braun- bis tief-schwarzer Fleck aus; Kupferspuren können bei dieser Arbeitsweise niemals Anlass zu einer Verwechslung geben, da dieses Metall durch Zinn in salzsaurer Lösung als fleischrother, glänzender Metallüberzug auf dem Platin niedergeschlagen wird. Schwefelkupfer wird übrigens durch Salzsäure allein auch nur kaum merklich gelöst. Ferner erscheint es vortheilhaft, dass bei Anwesenheit von Zinn neben Antimon ersteres Metall durch das Zinnkorn natürlich nicht ausgefällt wird, und somit der Antimonfleck in seiner ganzen Deutlichkeit hervortreten kann.

Für den Nachweis des Zinns digerirt man am besten einen anderen Theil der salzsauren Lösung etwa 10 Minuten mit blankem Eisendraht und filtrirt das in Form von schwarzen Flocken sich abscheidende Antimon ab. Das nun als Chlorür vorhandene Zinn gibt sich im Filtrate durch Prüfung mit Quecksilberchloridlösung zu erkennen, während das Antimon in Königswasser gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann.

Bei der Analyse von Legirungen schlägt Pieszczyk vor, den bei der Behandlung mit Salpetersäure ungelöst bleibenden Rückstand, welcher Metazinnsäure, Antimonoxyd, beziehungsweise Antimonsäure, und Arsensäure enthalten kann, nach dem Auswaschen durch Erwärmen mit gelbem Schwefelkalium zu lösen und die Lösung der Sulfosalze mit Salzsäure wieder zu zersetzen. Die genannten Metalle können dann unter Anwendung des obigen Verfahrens nachgewiesen werden.

F. W. Schmidt¹⁾ hat beobachtet, dass auf nassem Wege erhaltenes Zinnsulfid beim Kochen mit Ammoniumcarbonatlösung (1 : 10) in ziemlich beträchtlichem Maasse gelöst wird und sich aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure als äusserst voluminöser Niederschlag von

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 2739; vom Verfasser eingesandt.

weisser Farbe wieder abscheidet¹⁾. Diese Thatsache spricht sehr zu Ungunsten der vielfach benutzten und auch von Pieszczyk in Anwendung gebrachten Trennung des Zinns von Arsen durch Behandlung der Sulfide mit Ammoniumcarbonat.

Das weisse Zinnsulfid lässt sich leicht in grösserer Menge erhalten, wenn man gelbes Schwefelzinn mit Ammoniakflüssigkeit behandelt; aus der farblosen ammoniakalischen Lösung fällt beim Ansäuern kein gelber, sondern ein beinahe weisser Niederschlag, welcher bei nunmehriger Behandlung mit Ammoniumcarbonat so gut wie vollständig in Lösung geht und nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure als schön weisses Zinnsulfid wieder gefällt wird. Die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht der Formel $\text{Sn}_2\text{S}_3\text{O}, x\text{H}_2\text{O}$.

Nach einem Vorschlage von G. Denigès²⁾ wird das Zinn in einem Salzgemische nachgewiesen, indem man die Lösung in einem Platingefässe mit einem Tropfen Schwefelsäure ansäuert und eine Zinkplatte zugleich Flüssigkeit und Platin berühren lässt. Man wäscht das Zink mit Wasser ab, löst das abgeschiedene Metall in Salzsäure, dampft zur Trockne, zieht mit einigen Tropfen Wasser aus und gibt diese Lösung zu einer Lösung von 10 Theilen Ammoniummolybdat, 100 Theilen Wasser und 180 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Eine sofortige Blaufärbung lässt auf die Gegenwart von Zinn schliessen. Um Spuren von Zinn in Legirungen nachzuweisen, dampft man mit mehreren Tropfen Salzsäure ein, nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf und gibt diese Lösung zu einigen Cubikcentimetern einer warmen Kakotelinlösung. Amethystfärbung, die durch Alkalien in blau, oder in Folge von Oxydation durch die Luft in grün übergeht, deutet auf Zinn.

Zur Bereitung der obigen Kakotelinlösung behandelt man 0,5 g Brucin mit 5 cc Salpetersäure in der Kälte, verdünnt die erhaltene Lösung mit 250 cc Wasser und kocht 10 bis 15 Minuten lang; nach dem Erkalten ergänzt man auf 250 cc mit Wasser.

Metazinnsäure wird mit 1 cc Wasser und $\frac{1}{2}$ cc Salzsäure behandelt, und das Zinn durch Eintauchen einer Zinkplatte auf der Oberfläche der letzteren abgeschieden, worauf man wie oben verfährt.

1) Nach völligem Auswaschen (durch Decantation) löste sich die weisse Fällung sogar ganz allmählich in Wasser.

2) Journ. Pharm. Chim. (5) 30, 207. — Zeitschr. f. anorgan. Chemie 7, 364.

Das Aufschliessen von Zinnerzen lässt sich nach J. S. C. Wells¹⁾ bewirken, indem man die fein gepulverte Probe mit Salzsäure unter Zusatz von Zink und Platinblech erhitzt. Nach beendeter Einwirkung wird filtrirt, und der ungelöste Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. In den vereinigten Filtraten kann das Zinn hierauf nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Mit einer Prüfung der verschiedenen Methoden, welche bei dem trockenen Probiren von Zinnerzen in Anwendung kommen, hat sich H. O. Hofman²⁾ beschäftigt. Derselbe gelangte hierbei zu dem Ergebniss, dass sich ganz befriedigende Resultate nur nach dem »deutschen« Verfahren und nach der Cyankalium-Methode erreichen lassen.

Bei dem »deutschen« Probirverfahren werden nach den Angaben von Kerl und von Balling 5 g Erz mit 0,75 bis 1 g Holzkohlenstaub innig gemischt, in einem Thontiegel mit einer Mischung von 12,5 bis 15 g schwarzem Fluss und 1 bis 1,25 g Boraxglas bedeckt, dann mit Kochsalz überschichtet und ein Stück Holzkohle aufgelegt. Der bedeckte Tiegel wird in einer Muffel oder einem Tiegelofen bei mässiger, allmählich steigender Temperatur erhitzt, bis das Aufkochen aufgehört hat, und dann $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde auf Weissgluth gebracht. Man nimmt den Tiegel vom Feuer, zerschlägt ihn nach dem Erkalten und wägt den König.

Der Verfasser erhielt hierbei 67,58 % und 67,46 % Zinn gegenüber einem wirklichen Gehalte von 67,84 %. Das Zinn sammelte sich nicht gänzlich im König, die Schlacke wurde daher gemahlen, gesiebt und die sich ergebenden Schüppchen wurden gewogen. Die Verluste wachsen, wenn man die Tiegel zu lange in starkem Feuer lässt, die Könige bleiben jedoch frei von Eisen. Die Anwendung ausgefütterter Tiegel erwies sich als unnöthig.

Bei der Cyankalium-Methode wurden nach folgender Vorschrift die besten Resultate erreicht. Auf den Boden eines hessischen Tiegels wurden 5 g Cyankalium festgestampft, dann die Mischung von 10 g Erz mit 30 g gepulvertem Cyankalium hinzugegeben, und das Ganze nochmals mit einer Lage von 5 g Cyankalium überschichtet. Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, dass man beim Schmelzen mit Heissfeuer beginnt

1) School of Mines Quarterly **12**, 295. — Journal of the Society of Chem. Industry **10**, 1038.

2) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **49**, 342, 350 und 357.

und dasselbe auf dem höchsten Punkt hält, bei dem das Cyankalium, ohne zu sieden und schwere Dämpfe auszustossen, erhitzt werden kann. Die Schmelzen sind durchschnittlich in 10 bis 15 Minuten beendet.

Drei Proben stimmten hierbei nahezu vollständig überein und wichen im Mittel nur um 0,35 % von dem Resultate der chemischen Analyse ab; es ergab sich aber in den Schlacken und dem Tiegel noch ein gewisser Antheil von Zinn, der etwa 0,5 % betrug.

Zu den Versuchen wurde das gewöhnliche, chemisch reine Cyankalium von 98 % Reingehalt benutzt. Bei der Verwendung verschiedener Handelsmarken von gewöhnlichem Cyankalium, welche wechselnde Mengen von Aetzkali und kohlensaurem Kali enthielten, ergaben sich unbefriedigende und zu niedrige Resultate, da die genannten Verunreinigungen eine Bildung von Stannaten zur Folge haben, und dadurch Zinn in die Schlacke geht. Von ungünstigem Einfluss hat sich auch die Gegenwart von Kaliumsulfat erwiesen.

Was die Vorbereitung der Proben betrifft, so ist zu bemerken, dass das Zerkleinern zweckmässig nicht zu weit fortgesetzt wird, damit bei dem nachherigen Waschen und Abschlämmen keine zu grossen Verluste entstehen. Das Erz wird dann behufs Zerstörung der Sulfide und Arsenide geröstet und noch heiss in Wasser geschüttet, um die Silicate zersetzbar zu machen. Darauf wird das Erz mit Königswasser behandelt, bis kein Eisen mehr in Lösung geht, sodann wäscht man mit Wasser und entfernt die Verunreinigungen durch Abschlämmen. Das so erhaltene Schwarzzinn wird getrocknet und durch wiederholtes Sieben innig gemischt. Zur Untersuchung vorliegender Schlich kann, wenn nöthig, ausserdem noch in einer Platinschale mit Flusssäure behandelt werden.

Die Mineralien, welche nach dieser Behandlung dem Schwarzzinn noch beigemengt sein können, sind Quarz, Feldspath, Glimmer, Turmalin, Granat und Columbit. Hofman suchte festzustellen, in welcher Weise diese Mineralien die Zinnbestimmungen bei der deutschen Methode und der Cyankalium-Methode beeinflussen. Aus seinen Versuchen ist zu sehen, dass die Cyanidmethode den Vorzug verdient, wiewohl, wenn die Menge der beigegebenen Mineralien nur klein ist, auch das deutsche Verfahren befriedigende Resultate gibt.

Durch Schmelzen mit Flusspath oder Kryolith liessen sich keine brauchbaren Resultate erzielen. Ebenso ergaben die Bronzeprobe und das Eisenprobrverfahren, bei welchen durch Zusätze von Kupferoxyd, beziehungsweise Eisenoxyd, Legierungen von Zinn und Kupfer oder Eisen

erhalten werden, zum Theil sehr abweichende und durchschnittlich zu niedrige Resultate.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Zinns in Zinnerzen (Kassiterit) sind weiter von E. H. Miller¹⁾ auf ihre Zuverlässigkeit geprüft worden.

Das Zinnerz wurde in einem kleinen Porzellantiegel durch andauerndes Glühen im Wasserstoffstrome reducirt, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure behandelt, das Zinn aus der erhaltenen Lösung nach dem Abstumpfen der freien Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Zinnoxid bestimmt.

Diese Methode erwies sich als durchaus ungenügend und lieferte auch dann wesentlich zu niedrige Resultate, wenn der in Salzsäure unlösliche Rückstand noch ein zweites und drittes Mal der gleichen Behandlung unterworfen wurde.

Brauchbare Resultate ergaben sich dagegen bei Anwendung der von H. Rose vorgeschlagenen Methode. Hierbei wurde 1 g Erz mit 3 g Schwefel und 3 g Natriumcarbonat in einem Porzellantiegel 1½ Stunden lang zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze mit Wasser behandelt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das sich abscheidende Zinnsulfid als Oxyd bestimmt. Der unlösliche Rückstand der Schmelze wurde zur Entfernung des Schwefeleisens mit Salzsäure behandelt, hierauf eingäschert und noch ein zweites Mal mit Schwefel und Soda geschmolzen. Diese zweite Schmelze ist unbedingt erforderlich, da bei einmaligem Schmelzen nie eine vollständige Zersetzung erreicht wird. Gleich günstige Resultate ergaben sich auch beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Schwefel, doch ist dieses Verfahren insofern zeitraubender, als zum vollständigen Aufschliessen eine mehrmalige Wiederholung der Schmelze erforderlich ist.

Hofman, welcher die letztere Methode gleichfalls zur Anwendung brachte, erreichte in folgender Weise bei einmaligem Schmelzen eine vollständige Zersetzung des Zinnerzes. 0,5 g Erz wurden mit 3 g einer Mischung von gleichen Theilen Pottasche und Schwefel in einen Porzellantiegel gebracht; der letztere wurde in einen grösseren Porzellantiegel und dieser nochmals in einen Graphittiegel eingesetzt, dessen Boden mit feuerfester Masse gefüllt war, so dass der Porzellantiegel fast eben so hoch reichte wie der Graphittiegel. Jeder der drei Tiegel wurde

1) The Journal of Analytical and Applied Chemistry 6, 441.

mit einem Deckel bedeckt, und das Erhitzen in einem mit Anthracitkohle beschickten Tiegelofen während einer Stunde bei Rothgluth vorgenommen.

Unbefriedigende Resultate erhielt Miller bei dem Aufschliessen des Zinnerzes durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium.

In Betreff der Bestimmungsmethoden auf trockenem Wege bestätigt Miller im Wesentlichen die Erfahrungen von Hofman, indem er auf Grund seiner Versuche glaubt, die deutsche Methode bei hochprocentigen Erzen als eine der besten empfehlen zu können. Unbedingt geboten ist jedoch ein langes Erhitzen (1 Stunde) bei starkem Feuer zwischen heller Rothgluth und Weissgluth, ohne aber dabei bis zur vollen Weissglühhitze zu gehen.

Bei Anwendung der Cyankalium-Methode empfiehlt Miller diejenige Vorschrift, welche sich auch bei den Versuchen von Hofman am Besten bewährt hat. Miller bedeckt dabei die Mischung zuletzt noch mit einer Kochsalzschicht und erhitzt den Tiegel 20 bis 25 Minuten bei Rothglühhitze (nicht helle Rothgluth).

Die gleichen Mischungsverhältnisse kommen zweckmässig auch bei den Methoden zur Anwendung, welche unter Zusatz von Kupferoxyd ausgeführt werden. Man gibt dabei weiter 10 g Kupferoxyd hinzu und erhitzt $\frac{3}{4}$ Stunden lang bei starkem Feuer. Ein mit der gleichen Beschickung, jedoch ohne Erz, ausgeführter Versuch ergibt den Kupferregulus, dessen Gewicht von demjenigen des Zinnkupferregulus in Abzug zu bringen ist.

Die Bestimmung des Zinns auf nassem Wege als Zinnoxid durch Behandlung des sich ergebenden Zinnkupferregulus mit Salpetersäure erscheint bei ärmeren Zinnerzen vortheilhaft; es ist hierbei rathsam nur solche Mengen von Zinnerz und Kupferoxyd zu verwenden, dass sich ein Regulus von etwa 3 g ergibt, der über 2 g Kupfer enthält.

Zu bemerken ist schliesslich, dass die Bestimmungen auf trockenem Wege stets doppelt auszuführen sind, und nur das sich ergebende Durchschnittsresultat als richtig anzunehmen ist.

Nach H. W. Rennie und W. H. Derrick¹⁾ lässt sich der Gehalt eines Zinnerzes dadurch annähernd ermitteln, dass man die beigemengten leichteren Mineralien durch Schlämmen mittelst des Setzbretts entfernt und das zurückbleibende reine Zinnerz (Kassiterit) bestimmt.

¹⁾ The Journal of the Society of Chemical Industry 11, 662.

Da diese Operation jedoch eine geschickte und geübte Hand erfordert, und der Kassiterit stets mehr oder weniger durch Eisenoxyd und Kieselsäure verunreinigt ist, lässt sich bei strengeren Anforderungen die chemische Analyse nicht umgehen.

Bei den Versuchen der Verfasser hat sich hierbei die folgende Methode am besten bewährt. 16,2 g des fein gepulverten Erzes werden mit 93,3 g Salzsäure und 15,5 g Salpetersäure $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und hierdurch Eisenoxyd und sonstige fremde metallische Beimengungen in Lösung gebracht. Die Lösung wird abgossen und der Rückstand durch Decantation ausgewaschen; etwa vorhandene Wolframsäure löst sich bei der Behandlung mit Ammoniak. Zur Entfernung der Kieselsäure bringt man das ausgewaschene Erz auf ein angefeuchtetes Setzbrett und setzt dasselbe mit einer sehr kleinen Menge Wasser in eine rasche kreisförmige Bewegung, bis sich das Erz in der Mitte angesammelt hat und die vorhandene Kieselsäure als weisses Pulver darauf liegt. Aendert man hierauf die Bewegung in der Weise, dass das Wasser nach einer Seite abfließt, so wird zugleich die leichtere Kieselsäure mitgenommen, ohne dass der geringste Verlust an Zinnoxid stattfindet. Der so gereinigte Kassiterit wird alsdann getrocknet und gewogen.

Bei der nun folgenden Schmelze des gereinigten Erzes mit Cyankalium verwendet man einen feinkörnigen, glattwandigen hessischen Tiegel von 7,5 cm Höhe und 6 cm Weite und presst zunächst eine Lage von reinem, gepulvertem und getrocknetem Cyankalium fest auf den Boden des Tiegels. Alsdann bringt man ein Gemisch von 3,24 g des gereinigten Erzes mit 19,44 g reinem trockenem Cyankalium in den Tiegel und überschichtet das Ganze nochmals mit trockenem Cyankalium. Der bedeckte Tiegel wird nun in einer rothglühenden Muffel etwa 10 Minuten lang bei Kirschrothgluth erhalten, dann ein wenig geschüttelt, um an den Wandungen des Tiegels haftende Zinnkörnchen herunterzubringen, und die Hitze weitere 5 Minuten bis zu heller Rothgluth verstärkt. Nach dem Erkalten des Tiegels wird die Schlacke durch Behandlung mit heissem Wasser gelöst und der Zinnregulus gewogen. Der Regulus enthält das gesammte Zinn ohne fremde Beimengungen. Wie sich aus den mitgetheilten Analysenresultaten ergibt, liefert diese Methode äusserst befriedigende Resultate.

Es ist zu beachten, dass das Cyankalium rein ist und in fein gepulvertem, sowie vollkommen trockenem Zustande zur Verwendung kommt, und die ganze Mischung vollständig trocken in den Tiegel gelangt. Der

beschickte Tiegel ist in die bereits rothglühende Muffel zu bringen, da die Mischung rasch zusammen schmelzen muss.

Weiter ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Temperatur beim Schmelzen nicht zu niedrig gehalten wird, damit keine Zinnkörnchen in der Schlacke verbleiben, und dass andererseits die Temperatur auch nicht zu sehr gesteigert wird, da dies zu Verlusten führen kann.

Die Behandlung des Kassiterits mit Königswasser zur Entfernung der beigemengten fremden Bestandtheile wird auch von Thomas Moore¹⁾ empfohlen. Derselbe hat sich bei mehreren Versuchen davon überzeugt, dass hierbei nicht die geringste Spur von Zinnoxid in Lösung geht.

Der Kassiterit lässt sich nach Moore durch Schmelzen mit trockenem Natriumthiosulfat vollständig aufschliessen, sofern das Gemisch mindestens eine Stunde lang im Schmelzen erhalten wird. Der aus der Wasserlösung der Schmelze nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhaltene Sulfidniederschlag, welcher viel beigemengten Schwefel enthält, wird zweckmässig mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Ammon ausgewaschen, damit sich ein vollständig klares Filtrat ergibt.

Das Aufschliessen des Minerals durch Behandlung mit Salzsäure unter Zusatz von Zinkstaub nach dem Vorschlage von Wells geht nach Moore zwar sehr gut von statten, doch hält der sich abscheidende Zinnschwamm stets unzersetzte Theilchen des Erzes zurück. Eben so wenig liess sich unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes eine vollständige Zersetzung des Kassiterits erreichen. Moore versuchte daher die Reduction mit Zink auf trockenem Wege und gelangte nach mehrfachen Versuchen in folgender Weise zu brauchbaren Resultaten.

Man bringt in einen Porzellantiegel von 10 bis 15 cc Inhalt zunächst eine Lage Zinkpulver und darauf ein Gemisch von 0,5 g Zinnerz mit 5 bis 6 g Zinkpulver. Das Ganze bedeckt man noch mit einer dünnen Lage Zinkpulver und legt schliesslich ein Stück gut ausgeglühte Holzkohle auf, damit eine reducirende Atmosphäre erhalten und ein Ankleben des Deckels an die Tiegelwandung verhütet wird. Hierauf wird der beschickte Tiegel in eine rothglühende Muffel gebracht und so lange erhitzt, bis die verbrennenden Zinkdämpfe fast verschwunden sind; alsdann wird der Tiegel aus der Muffel herausgenommen und erkalten lassen, ohne dass man dabei den Deckel entfernt.

¹⁾ Chem. News 67, 267.

Das Zinkoxyd, welches durch die sich oxydirenden Zinkdämpfe gebildet wird, erwies sich als vollkommen zinnfrei.

Nach Entfernung der Kohle wird der Tiegel sammt Inhalt mit Salzsäure behandelt, und der Zinnschwamm vollständig in Lösung gebracht, indem man zuletzt einige Minuten zum Kochen erhitzt. Der ungelöst bleibende Rückstand ist frei von Zinn. Das zu verwendende Zinkpulver, welches kein Blei enthalten darf, stellt man her, indem man geschmolzenes Zink in einem heissen eisernen Mörser zerreibt und durch Sieben die gröberen Theile entfernt.

Die Bestimmung des Zinns kann unter Anwendung verschiedener Methoden vorgenommen werden. Nach den Versuchen des Verfassers hat sich hierbei das folgende Verfahren als besonders vortheilhaft erwiesen. Der sich bei der Schmelze ergebende Zinnschwamm wird in einem Kolben in Salzsäure unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure gelöst, die heisse Lösung mit einer abgemessenen Menge einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte in geringem Ueberschusse versetzt und nach dem Erkalten unter Absaugen rasch filtrirt. Das überschüssige Eisenchlorid wird sodann mit Kupferchlorürlösung nach dem Verfahren von Winkler unter Zuhülfenahme von Rhodankalium als Indicator zurückbestimmt. Gegenüber den anderen titrimetrischen Methoden besitzt dieses Verfahren den Vorzug, dass der grosse Ueberschuss von Zinkchlorid und die Gegenwart von Eisen die Bestimmungen nicht beeinflussen. Der Kolben, in welchem die Auflösung des Zinnschwamms vorgenommen wird, ist mit einem doppelt durchbohrten, mit zwei Glasröhren versehenen Stopfen verschlossen; die eine engere Röhre, welche unterhalb des Stopfens endet, dient zum Einleiten der Kohlensäure, während die zweite weitere Glasröhre bis zum Ende des Kolbenhalses herabführt und zu einer Spitze ausgezogen ist. Einige Centimeter oberhalb, in dem weiteren Theil der zweiten Röhre, ist eine kleine Oeffnung angebracht, durch welche die Kohlensäure austreten kann, wenn bei dem Einbringen der Eisenchloridlösung durch die weitere Glasröhre dieselbe an der Spitze abtropft. Es wird hierdurch ein Zurücktreten der Eisenchloridlösung vermieden und zugleich im Innern eine nicht oxydirende Atmosphäre erhalten.

Das vorstehende Titrationsverfahren lässt sich auch allgemein bei Zinnlösungen zur Anwendung bringen, sofern vorhandenes Zinnchlorid vorher zu Chlorür reducirt wird. Diese Reduction gelingt nach dem Verfasser am besten mit granulirtem Blei. Die auf ein kleines Volumen

gebrachte Lösung, welche etwa ein viertel Raumtheil starke Salzsäure enthält, wird hierbei mit 5 bis 6 g granulirtem Blei entweder einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt oder auch 15 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt. Ist zuviel Salzsäure vorhanden, so gibt dies zu einer Abscheidung von Bleichlorid Veranlassung, wodurch jedoch die Reduction nicht beeinträchtigt wird. Nach beendeter Reduction giesst man die Lösung in die überschüssige Eisenchloridlösung, wäscht das rückständige Blei, sowie etwaiges Bleichlorid durch Decantiren vollständig aus und bestimmt schliesslich das nicht reducirte Eisenchlorid mit Kupferchlorürlösung zurück.

Zum Aufschliessen von Zinnschlacken, welche neben Zinnoxid Antimonoxyd enthalten, versetzt H. N. Warren¹⁾ die fein gepulverte Substanz in einer Platinschale mit gleichen Theilen Flusssäure und Salzsäure und erwärmt kurze Zeit gelinde auf dem Sandbade. Die erhaltene Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht und aus der einen Hälfte derselben werden durch Fällung mit Schwefelwasserstoff Zinn und Antimon als Sulfide niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher wenn nöthig vorerst zu reinigen ist, wird durch Glühen in Oxyde übergeführt und diese werden gewogen. Hierauf versetzt man die zweite Hälfte der Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, gibt einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure hinzu und behandelt wie zuvor mit Schwefelwasserstoff. Das sich nun allein abscheidende Antimonsulfid wird gleichfalls als Oxyd bestimmt und dessen Gewicht von der Summe der beiden Oxyde in Abzug gebracht, so dass sich das vorhandene Zinnoxid aus der Differenz ergibt.

Mengin²⁾ empfiehlt zur Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon in Legirungen das nachstehende Verfahren. Man behandelt die Legirung mit Salpetersäure, sammelt die sich abscheidenden Oxyde des Zinns und Antimons auf einem Filter, wäscht aus, glüht und wägt. Die geglühten Oxyde bringt man alsdann mit reinem gekörntem oder ausgewalztem Zinn in einen Kolben, fügt Wasser und Salzsäure hinzu und erwärmt unter zeitweiligem Umschwenken auf dem Sandbade. Das Antimontetroxyd wird hierbei zu Metall reducirt, während das Zinnoxid in Zinnchlorür übergeht. Die Reduction erfordert bei einer Menge von 1,5 bis 2 g der Oxyde in stark salzsaurer Lösung etwa 3 Stunden und

¹⁾ Chem. News 67, 16.

²⁾ Comptes rendus 119, 224.

ist dann als beendet zu betrachten, wenn von den Oxyden nichts mehr bemerkbar ist. Man decantirt die nun völlig klare Lösung, wäscht den tief schwarzen Niederschlag, welcher sich rasch auf dem Boden des Gefässes absetzt, mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser aus und sammelt das Metall auf einem gewogenen Filter, das mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen des Niederschlags im Trockenschrank bringt man zur Wägung und erhält so das genaue Gewicht des gesammten vorhandenen Antimons.

Der Verfasser hat sich davon überzeugt, dass beim Auswaschen des pulverigen Antimonniederschlags keine bemerkbare Oxydation desselben stattfindet; bei strengeren Anforderungen kann das Trocknen auch im luftleeren Raume vorgenommen und das Metall bis zum Schmelzen erhitzt werden.

Nachdem man in dieser Weise das Gewicht der beiden geglühten Oxyde und dasjenige des metallischen Antimons festgestellt hat, lässt sich das Zinn einfach berechnen, indem man das Antimon als Tetroxyd von der Summe der Oxyde in Abzug bringt und die sich ergebende Differenz mit dem entsprechenden Factor multiplicirt.

Die Analyse von Phosphorzinn lässt sich nach C. A. Lobry de Bruyn¹⁾ unter Anwendung von Brom bewirken, indem man etwa 1 g Substanz in einem 60 bis 80 cc fassenden Kolben mit 40 bis 50 cc Wasser übergiesst und nach und nach 5 cc Brom hinzufügt; der Kolben ist hierbei in kaltes Wasser zu stellen, da eine erheblichere Erhöhung der Temperatur eine Abscheidung von Zinnoxyd veranlasst. Sollten noch kleine Mengen der angewendeten Substanz ungelöst bleiben, so gibt man noch etwas Brom hinzu und lässt einige Zeit auf einem mässig erwärmten Wasserbade stehen. Die sich ergebende rothbraune Lösung, welche man mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wird durch vorsichtiges Erwärmen in einer anfänglich bedeckten Porzellanschale vom freien Brom befreit, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass das Eindampfen nicht zu weit fortgesetzt wird, damit kein Verlust an Zinn zu befürchten ist. Letzteres kann nun direct aus der Lösung durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder auf elektrolytischem Wege nach Classen abgeschieden werden, während die Phosphorsäure in der verbleibenden Lösung in üblicher Weise zu bestimmen ist. Handelt es sich nur um die Bestimmung der Phosphorsäure, so kann man aus der

1) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 12, 262. — Chemiker-Zeitung 18; R., 28.

Lösung, welche das Zinn als Tetrabromid enthält, das Zinn zum grössten Theil durch Eindampfen zur Trockne entfernen; durch Zufügen von Schwefelwasserstoffwasser scheidet man aus der Lösung des Verdampfungsrückstandes den Rest des Zinns aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure.

Der Verfasser empfiehlt dieses Verfahren auch zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl und weiter allgemein in solchen Fällen, bei welchen die Anwendung von Säuren ein Entweichen von Gasen verursacht und dadurch zu Verlusten führt.

Bei der Analyse von Zinn- und Weissblech löst Carnahan¹⁾ 5 g des Metalls oder der Legirung in 100 cc Salzsäure von 1,1 specifischem Gewicht in einem 500 cc fassenden Messkolben unter Luftabschluss und füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf.

Von der erhaltenen Lösung werden 50 cc abgemessen und unter Zufügen von Stärkekleister mit einer Jodlösung titirt, welche im Liter 5,38 g Jod, in Jodkalium gelöst, enthält. Zur Bestimmung des Eisens versetzt man 50 cc der Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid und titirt mit Kaliumbichromatlösung. Die Bestimmung des Mangans lässt sich in der Weise bewerkstelligen, dass man 4 g der fein vertheilten Legirung mit heisser verdünnter Schwefelsäure behandelt; nach 15 Minuten entfernt man die abgeschiedenen Lagen von Zinn und Blei, fügt etwas Zink hinzu, lässt einige Minuten stehen, filtrirt und verdünnt das Filtrat auf 20 cc. Die Hälfte dieser Lösung verwendet man hierauf zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans, indem man mit Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht versetzt und mit Bleihyperoxyd behandelt. Blei bestimmt man am besten als Sulfat nach der Abscheidung des Zinns durch Salpetersäure; für gewöhnlich genügt es, das Blei aus der Differenz zu bestimmen, indem man für Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, Silicium und so weiter 0,25 Procent berechnet.

Beträgt der Zinngehalt über 10 Procent, so wendet man besser die folgende genauere Methode an: Man löst 5 g der Zinnlegirung in starker Salzsäure, bringt auf 500 cc und lässt diese Lösung aus einer 50 cc-Bürette in 10 cc einer erhitzten Normaleisenchloridlösung (10 g Eisen in 1 l) vorsichtig bis zum Verschwinden der gelben Färbung einfließen, worauf man den Ueberschuss von Zinnchlorür in bekannter Weise mit Jodlösung zurückbestimmt.

1) Berg- und Hüttenmänn. Zeitung 52, 109.

Zur Trennung des Zinns vom Antimon und zur Bestimmung derselben in kieselsäurehaltigen Schlacken und Legierungen empfiehlt H. N. Warren¹⁾ die folgende Methode.

Man digerirt 2 g der fein gepulverten Schlacke in einer Platinschale mit einer Mischung gleicher Theile Flusssäure und Salzsäure, filtrirt nach einigen Minuten und behandelt das Filtrat unter gelindem Erwärmen mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Natronlauge gekocht; nach dem Abfiltriren der ungelöst bleibenden Schwefelmetalle werden sodann aus dem Filtrate durch Ansäuern mit Salzsäure Zinn und Antimon als Sulfide wieder abgeschieden. Die letzteren löst man in Königswasser, verdampft die Lösung auf ein kleines Volumen, um die überschüssige Salpetersäure möglichst zu verjagen, und fügt wieder mässig verdünnte Salzsäure hinzu. Man versetzt mit überschüssigem Ferrocyankalium und erhitzt die Lösung, welche nun eine blaue Farbe zeigen muss, zum Kochen. Das Zinn wird hierbei vollständig niedergeschlagen, während das Antimon in Lösung bleibt und im Filtrate durch Fällung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Der Niederschlag von Ferrocyanzinn wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen getrocknet, geglüht und zur Zerstörung der organischen Substanz mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt. Alsdann wird der Rückstand durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das erhaltene Schwefelzinn kann hierauf in bekannter Weise als Oxyd bestimmt werden.

Bei Anwendung der Methode zur Trennung von Zinn und Antimon in Legierungen werden diese in Königswasser gelöst und die erhaltenen Lösungen wie oben weiter behandelt.

Zur Trennung von Zinn und Antimon mischt man nach einem anderen Vorschlage von H. N. Warren²⁾ eine genügende Menge des fein gepulverten Erzes oder der Schlacke mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Borax³⁾ in einem Nickeltiegel und erhitzt einige Minuten mittelst der Gebläseflamme bis zur vollen Rothgluth. Hierauf giesst man die Schmelze zweckmässig auf eine Eisenplatte aus, löst dieselbe nebst dem rückständigen Tiegelinhalt in wenig verdünnter erwärmter

1) Chem. News **57**, 124

2) Chem. News **62**, 216.

3) Im Original heisst es: „mixed with about ten times its weight of a mixture of sodium carbonate and one of borax.“

Salzsäure, bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen und fällt eine abgemessene Menge derselben mit Schwefelwasserstoff. Die erhaltenen Sulfide werden auf einem Wattepfropf gesammelt, welcher sich in dem Hals eines Trichters befindet, etwas ausgewaschen, dann sammt Wattepfropf in einen Kolben gebracht und einige Minuten lang mit starker Natronlauge gekocht. Man filtrirt wieder durch einen Wattepfropf und theilt das Filtrat, welches das gesammte Zinn und Antimon als Sulfozinnat und Sulfoantimoniat enthält, in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte versetzt man mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Oxalsäure und erhitzt zum Kochen, bis das ungelöst bleibende Schwefelantimon rein orangeroth gefärbt erscheint; dasselbe wird alsdann abfiltrirt, durch gelindes Glühen in einem Porzellantiegel zersetzt und als Antimontetroxyd gewogen. Zur zweiten Hälfte gibt man überschüssige verdünnte Salzsäure, erwärmt, führt die sich abscheidenden Sulfide des Zinns und Antimons nach dem Abfiltriren gleichfalls in Oxyde über und wägt. Die Berechnung des Zinns ergibt sich nun in einfacher Weise aus der Differenz.

Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen dieses rasch ausführbaren und hinreichend genauen Verfahrens liegt in der richtigen Verwendung des Boraxes bei der anfänglichen Schmelze.

F. Emich¹⁾ verwendete bei Versuchen über das Zinn und sein Oxyd ein sehr reines Banca-Zinn, welches ausser Spuren von Kupfer und Eisen keine nachweisbaren Beimengungen enthielt.

Der Nachweis des Kupfers gelang in dem Rückstande, welcher beim Erhitzen von etwa 30 g Zinn im Chlorstrom hinterblieb, und die Gegenwart des Eisens gab sich zu erkennen, wenn man etwa 2 g Zinn in Salzsäure löste, mit Schwefelwasserstoff fällte und nach dem Einengen des Filtrates mit Ferrocyankalium prüfte. Auf diesem Wege lässt sich auch durch colorimetrische Bestimmung die Menge des Eisens annähernd feststellen.

Der Verfasser hat bei seinen Versuchen die Beobachtung gemacht, dass im Zinn sehr kleine Eisenmengen sich in höchst einfacher Weise nachweisen lassen, wenn man die Farbe der beim Schmelzen an der Luft zuerst auftretenden Oxydschicht beobachtet. Es oxydirt sich nämlich beim Schmelzen von eisenhaltigem Zinn das Eisen mit den ersten Zinnpartien, so dass es durch längeres Schmelzen des Zinns bei Luftzutritt gelingt, den Eisengehalt auf ein Minimum herabzudrücken. Bei

¹⁾ Monatshefte f. Chemie **14**, 345.

käuflichem Banca-Zinn, dessen Eisengehalt $0,001\%$ betrug, zeigte das Oxydationsproduct in den oberen Schichten einen zwar schwachen, aber doch eben erkennbaren Stich in's Gelblichbraune, welcher nie zu beobachten war, wenn das Metall schon einige Male zu Oxydationsversuchen gebraucht worden war. Ein aus Banca-Zinn und dem käuflichen »reinen« Zinn hergestelltes Gemisch, welches etwa $0,003\%$ Eisen enthielt, gab ein Oxyd, dessen obere Schicht schon sehr deutlich in's Gelbbraune spielte.

Bei Ausführung einer solchen Prüfung ist das Zinn ($0,5-1\text{ g}$) 2 bis 3 Stunden lang zu erhitzen.

A. Classen und R. Ludwig¹⁾ haben mitgetheilt, unter welchen Verhältnissen die Trennung und Bestimmung von Zinn und Antimon auf elektrolytischem Wege aus der Lösung der Sulfosalze gelingt.

Nach einem späteren Vorschlage von A. Classen und R. Schelle²⁾ lässt sich die Bestimmung des Zinns in der vom Antimon befreiten Flüssigkeit weit einfacher und leichter ausführen, wenn man das in Schwefelnatrium gelöste Zinnsulfid in saures oxalsaures Zinn überführt und letztere Lösung elektrolysiert. Dieses Verfahren bietet zugleich den Vortheil, dass man das Zinn in schöner Form und sehr fest an der Platinschale anhaftend erhält. Zur Ueberführung in die oxalsaure Doppelverbindung zersetzt man entweder die Sulfosalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure, entfernt so den grössten Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff und oxydirt das ausgeschiedene Zinnsulfid mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, bis die gebildete Zinnsäure rein weiss erscheint, oder man fügt zu der erhitzten alkalischen Lösung der Sulfosalze direct Wasserstoffsuperoxyd, bis dieselbe farblos geworden ist. Man säuert mit Schwefelsäure bis zur Abscheidung der Zinnsäure an, neutralisirt mit Ammoniak und fügt noch etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu. In beiden Fällen zersetzt man den Ueberschuss an letzterem durch Erhitzen, lässt die Zinnsäure sich absetzen, filtrirt und spritzt den Niederschlag mit Hülfe einer Oxalsäurelösung in ein Becherglas. Das Filter wird mit einer heissen Lösung von Oxalsäure ausgewaschen und die Zinnsäure sodann unter Erwärmen gelöst. Bisweilen bleibt hierbei etwas Schwefel ungelöst, welcher durch Filtration zu entfernen ist. Man sammelt die Lösung in einer gewogenen, zur Elektrolyse bestimmten Platinschale, wäscht den Schwefel mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem

¹⁾ Diese Zeitschrift **25**, 103 (1886) und **26**, 82 (1887).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2897.

Ammoniumoxalat aus und trägt Sorge, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit mindestens 50 cc dieser Salzlösung enthält.

Die Verfasser elektrolysirten unter Anwendung einer Stromstärke von 8 bis 10 cc Knallgas in der Minute.

Ueber die Oxydationsproducte, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn gebildet werden, hat C. H. H. Walker¹⁾ Angaben gemacht, aus welchen hervorgeht, dass die Zusammensetzung derselben je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen eine wechselnde und ziemlich unbestimmte ist.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **A. Czapski**.

Eine Neuberechnung der Atomgewichte, beziehungsweise eine kritische Besprechung der vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen hat F. W. Clarke²⁾ als zweite Auflage seines 1882 erschienenen Buches veröffentlicht. Er hat dabei die verschiedenen seit jener Zeit neu veröffentlichten einzelnen Atomgewichtsbestimmungen, sowie die zusammenfassenden Arbeiten über die Atomgewichte eingehend berücksichtigt. Von letzteren seien hier die in dieser Zeitschrift noch nicht besprochenen Neuberechnungen von Sebelien³⁾ und Ostwald⁴⁾ erwähnt. Das gegen die ganze durch Stas begründete Richtung der Atomgewichtsbestimmung sich wendende Buch von Hinrichs⁵⁾ erwähnt der Verfasser nur kurz.

¹⁾ Journal of the chemical Society **63**, 845.

²⁾ The Constants of Nature Part V. A Recalculation of the atomic weights by Frank Wigglesworth Clarke. New edition, revised and enlarged. City of Washington published by the Smithsonian Institution 1897.

³⁾ Sebelien. Beiträge zur Geschichte der Atomgewichte. Braunschweig 1884.

⁴⁾ Ostwald, W. Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., I, 18–128. Leipzig 1891.

⁵⁾ The true atomic weight of the chemical elements and the unity of matter. St. Louis 1894; in seinem Hauptinhalt auch in einer Reihe von Artikeln in den Comptes rendus 1893 und 1894, Zeitschrift für anorganische Chemie **5**, 393, veröffentlicht. Der von Hinrichs vertretene Standpunkt ist im Wesentlichen der, dass man die Atomgewichtswerthe nicht direct aus den Analysen ableiten könne, da die gefundenen Werthe Functionen der angewandten Menge seien. Man müsse daher Bestimmungen mit verschiedenen Mengen vornehmen und aus diesen ableiten, welchem Grenzwerthe die fortschreitenden Zahlen sich nähern. Dieser Grenzwert sei das wahre Atomgewicht.