

Ich habe mich durch die im vorstehenden beschriebenen Versuche bemüht, das Verfahren der Alkalienbestimmung möglichst einfach zu gestalten. Namentlich bin ich dabei auch darauf bedacht gewesen, mit recht geringen Mengen von Reagenzien auszukommen, nach Möglichkeit mit solchen, die sich leicht alkalienfrei herstellen und in fester Form in Bereitschaft halten lassen. Ich hoffe, dass ich mit meinen Ausführungen der Bestimmung der Alkalien als Sulfate einige Freunde gewinnen werde.

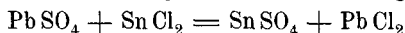
Die Löslichkeit von Bleisulfat in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür.

Von

A. van Raalte.

In dieser Zeitschrift¹⁾ hat Herr M. de Jong berichtet über verschiedene Eigenschaften des Zinnchlorürs. Die Löslichkeit des Bleisulfats in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür erregte meine besondere Aufmerksamkeit.

Weil eine bloße Umsetzung nach der Gleichung



mir sehr unwahrscheinlich vorkam — wie wäre das ionen-theoretisch möglich? — kam es mir interessant vor, zu wissen, welche Reaktion hier stattfindet. Herr de Jong erlaubte mir gütigst, diese Frage auszuarbeiten.

Zuerst ermittelte ich die molekularen Mengen, welche zur Umsetzung nötig sind.

3,25 g Bleiacetat wurden mittels Schwefelsäure in Bleisulfat umgewandelt und gut ausgewaschen. Hierzu fügte ich 1,9 g Zinnchlorür, in 19 cc konzentrierter Salzsäure gelöst, und kochte einige Zeit. Das Bleisulfat löste sich nun teilweise. Als ich noch einmal 1,9 g SnCl_2 , in 19 cc Salzsäure gelöst, und 40 cc Wasser zufügte, ergab sich nach einigem Kochen dieser Mischung eine völlig klare Lösung.

Zur Lösung von einem Molekül Bleisulfat waren also zwei Moleküle Zinnchlorür erforderlich.

(Nachher zeigte es sich, dass unter Wasser oder Salzsäure fein geriebenes Bleisulfat sich auch sehr gut in salzsaurem Zinnchlorür löst.)

¹⁾ 41, 596.

Sobald die Lösung abgekühlt ist, scheidet sich Bleichlorid aus, wovon ich abfiltrierte.

Es fragt sich nun, welche Substanz in der salzsauren Lösung hinterbleibt.

Bei Eindunstung der Lösung auf einem Wasserbade wird dieselbe bald gelb; der trockene Rückstand sieht unansehnlich aus.

Daher habe ich die Lösung im Vakuum eingedampft. Wenn noch sehr wenig Flüssigkeit vorhanden ist, bleibt alles gelöst. Ich war daher genötigt, zu destillieren, bis die Masse trocken war.

Die trockene, weisse Masse gab mit Wasser eine milchähnliche trübe Flüssigkeit, löste sich in Alkohol, war aber nicht aus Alkohol umzukristallisieren. Darum spülte ich bei weiteren Versuchen die Masse mit Äther aus dem Fraktionierkolben aus, wobei ich ein wenig Zinnchlorür, das im Überschuss vorhanden sein konnte, zu beseitigen dachte.

Da ergab es sich, dass ein grosser Teil der festen Masse in Äther löslich war; ein anderer Teil blieb zurück.

Der in Äther gelöste Teil wurde im Vacuum-Exsiccator vom Äther befreit und kristallisierte dann in denselben schönen Kristallen aus, welche Herr de Jong erhalten hatte, als er Zinnchlorür aus Äther auskristallisieren liess. Dieselben lösen sich in Äther, in Salzsäure, geben mit Wasser eine trübe Flüssigkeit und reduzieren Sublimatlösung.

Ich hatte da also Zinnchlorür erhalten! Wie war dies in Einklang zu bringen mit der oben konstatierten Tatsache, dass es nötig ist, zwei Moleküle Zinnchlorür der Lösung zuzuführen? Vielleicht war es nicht die doppelte Menge Zinnchlorür, sondern die Salzsäure gewesen, welche die Lösung des Bleisulfats verursacht hatte?

Und richtig! 3,03 g PbSO_4 lösten sich beim Kochen in 38 cc HCl , die mit eben so viel Wasser verdünnt waren.

Somit war es klar, dass das Zinnchlorür die Lösung des Bleisulfats nicht bewirkt hatte.

Dass Bleisulfat sich in kochender Salzsäure löst, ist schliesslich bekannt, obwohl man es vergessen zu haben scheint. Mit dieser Erklärung der Reaktion steht auch in Einklang, dass der nicht in Äther lösliche Teil der erwähnten Masse hauptsächlich Zinnsulfat ist. Jedoch scheint ein wenig Zinnoxchlorid dabei zu sein.

Die Analyse ergab:

$$\begin{aligned} 0,6712 \text{ g geben } 0,4865 \text{ SnO}_2 \\ = 0,3820 \text{ Sn} = 56,9 \% \\ \text{SnSO}_4 \text{ enthält Sn} = 54,9 \% \\ \text{Sn(OH)Cl} \quad \ll \quad \text{Sn} = 69 \quad \ll \end{aligned}$$

Als ich eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure im Vakuum abdestillierte, war auch der feste Rest zum grössten Teil löslich in Äther, der kleine Rest war evident Sn(OH)Cl .

Bleisulfat löst sich also in Salzsäure; die dabei frei werdende Schwefelsäure hat ein Molekül SnCl_2 in SnSO_4 umgesetzt, indem die Salzsäure abdestilliert wurde. Der Rest des Zinnchlorürs war unverändert; blofs hatte sich ein Teil davon zu Sn(OH)Cl oxydirt.

Dordrecht, Laboratorium der Hoogere Burgerschool.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auftheoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die molekulare Siedepunktserhöhung des Nitrobenzols haben P. Bachmann und K. Dziewoński¹⁾ neu bestimmt, um die Molekulargrösse eines neuen, hochmolekularen Kohlenwasserstoffs ermitteln zu können. Der in fast allen Lösungsmitteln von bekannter molekularer Siedepunktserhöhung unlösliche, neue Körper löste sich nämlich gut in Nitrobenzol. Als Konstante wurde $50,1^0$ gefunden, abweichend von der von H. Biltz²⁾ ermittelten (46^0), dessen diesbezügliche Arbeit den Verfassern erst nach Beendigung ihrer Versuche zur Kenntnis gelangte. Da das Nitrobenzol als Lösungsmittel oft angewendet wird, so ist die Kenntnis des genauen Wertes der Konstante von Interesse. Bei Aus-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 971.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **19**, 425.