

Neunundzwanzigstes Capitel.

Z i n n.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlös. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
81) Zinn	Sn	64,3	0,643 Grm.	0,00643 Grm.

Das Zinn kann als Oxydul oder Chlorür in Lösung direct mit Chromlösung bestimmt werden. Man bedarf dazu keiner Titrestellung, da die einzige gebrauchte Flüssigkeit, die Chromlösung, unveränderlich ist. —

Wenn Zinn bereits in Lösung ist, so wird dieselbe mit Salzsäure angesäuert, mit Stärkelösung und Jodkalium versetzt, und unter beständigem Umschwenken die Chromlösung aus der Bürette hinzugelassen, bis die blaue Farbe eintritt. Die gebrauchten Cub.-Centimeter Chromlösung werden auf Zinn berechnet.

Wenn sich in einer Lösung Zinn als Chlorür und Chlorid befindet, so bestimmt man aus einem Theile der Lösung das Chlorür direct, ohne sich um das Chlorid zu bekümmern; aus einem andern Theile der Lösung fällt man den ganzen Zinngehalt mit metallischem Zink, wäscht ihn ab, löst ihn in starker Salzsäure zu Chlorür, und bestimmt nun die ganze Menge des Zinns.

Die Lösung des Zinns in Salzsäure wird durch Gegenwart von Platina ungemein befördert. Hat man ganze Zinnstücke zu lösen, wie Stanniol, so schiebt man einen Platinspatel oder Abschnitzel, oder zusammengerollten Draht in die Probirröhre, worin man die Lösung macht. Hat man niedergeschlagenes Zinn zu lösen, so erfordert es den von Streng angegebenen Handgriff. Man bringt die Zinnkrystalle in die Probirröhre, giesst starke, rauchende, aber reine Salzsäure darauf, und erhitzt bis nahe zum Kochen. Alsdann taucht man einen spitzen Glasstab in eine dünne Chlorplatinauflösung, und betupft mit diesem Stabe die Flüssigkeit in der Probirröhre. Es löst sich eine kleine Menge Chlorplatin ab, reducirt sich auf der ganzen Oberfläche des Zinns und bringt eine fast stürmische Wasserstoffentwicklung hervor, die mit einer entsprechenden Lösung des Zinns verbunden ist. Die anfänglich gelbliche Färbung der Flüssigkeit verschwindet bald vollständig, und das im Anfange etwa gebildete Zinnchlorid wird im Verlaufe der Auflösung des Zinns wieder reducirt. Die Lösung ist in wenigen Minuten vollendet.

Man schwenkt nun die Zinnlösung aus der Probirröhre mit ausgekochtem, selbst noch warmem Wasser in ein Becherglas oder eine weithalsige Kochflasche, fügt Stärkelösung und Jodkalium hinzu und lässt Chromlösung bis zur blauen Farbe einlaufen.

Sowohl die Unsicherheit des Atomgewichts des Zinns als auch die wahrscheinlich nicht völlige Zersetzung des chromsauren Kalis durch Zinnchlorür macht, dass man durch einfache Anwendung der Atomgewichte nicht zum Ziele kommt. Es haben deshalb auch Penny und Streng die Menge des chromsauren Kalis empirisch bestimmt, welche von 100 Theilen reinem in Salzsäure gelöstem Zinn zerstört wird. Sie fanden dafür 83,2 Theile doppelt chromsaures Kali. Berechnet man daraus das Atomgewicht des Zinns, das doppelt chromsaure Kali = 148,67, so ergibt sich 59,52, während Berzelius 58,82 angenommen hatte.

Meine Versuche mit einem aus Zinnchlorür durch einen galvanischen Strom reducirten Zinn gaben mir ein höheres Atomgewicht, wenigstens für den Kreis von Operationen, denen das Zinn bei der Chromanalyse unterworfen ist.

0,2 Grm. galvanisch gefälltes Zinn in Salzsäure gelöst, erforderten 31,2 CC. Chromlösung. Diese Zahl muss mit $\frac{1}{10000}$ Atom Zinn multiplicirt werden. Nehmen wir Berzelius' Atomgewicht 58,82, so erhalten wir 0,1835 Grm. Zinn; nehmen wir die Zahl von Penny und Streng, so erhalten wir 0,1857 Grm. Zinn statt 0,200 Grm. und wir müssten die Cub.-Centimeter-Chromlösung mit 0,00641 multipliciren, um 0,2 Grm. zu erhalten, vorausgesetzt, dass das Zinn chemisch rein gewesen wäre.

0,3 Grm. desselben Zinns, nach Streng mit Platinchlorid gelöst, erforderte 46,5 CC. Chromlösung. Dies giebt nach Berzelius' Atomgewicht 0,27527 Grm. Zinn, nach Penny-Streng 0,27676 Grm., und man müsste mit 0,00645 multipliciren, um die richtige Zahl zu erhalten.

Nehmen wir von den beiden nahe übereinstimmenden Zahlen 0,00641 und 0,00645 das Mittel, so erhalten wir die an der Spitze dieses Capitels stehende Zahl 0,00643.

Um diese Zahl zu prüfen, werden 0,234 Grm. reines Zinn abgewogen und austitirt. Es werden 36,4 CC. Chromlösung gebraucht. Nehmen wir unsere empirische Zahl, so giebt dieselbe 0,234052 Grm. Zinn, also fast gleich dem genommenen.

0,242 Grm. Zinn erhielten 37,8 CC. Chromlösung. Das giebt 0,243054 Grm. Zinn.

0,3 Grm. Stanniol, mit Chlorplatin gelöst, erhielt 47 CC. Chromlösung = 0,302 Grm. Zinn.

Von praktischem Nutzen für die Technik ist die Zinnanalyse bei der Werthbestimmung des käuflichen Zinnsalzes. Dieses Salz hat nach den übereinstimmenden Versuchen aller Beobachter die Formel $\text{SnCl} + 2 \text{ aq.}$ Schalten wir hier unsere empirische Zahl des Zinns

ein, so ist das Atom 117,76, und 1 CC. Chromlösung repräsentirt 0,011776 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür.

0,3 Grm. eines schönen, trockenen Zinnsalzes erforderten 25 CC. Chromlösung.

Dies giebt 0,2944 Grm. oder 98,13 Proc. reines Zinnchlorür.

Wägt man 1,177 Grm. Zinnsalz ab, so geben die CC. Chromlösung ohne weitere Berechnung die Procente des reinen Salzes.

Wenn man 2 Thle. Zinnsalz und 1 Thl. Salmiak in der Wärme in wenig Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure löst, dann in eine Porzellanschale filtrirt und hinstellt, so schiessen beim Erkalten milchweisse, über zolllange feste Krystalle an, welche schiefe rhombische Säulen bilden. Sie lassen sich leicht durch Löschpapier von der anhängenden Mutterlauge befreien und stellen dann ein an der Luft ganz haltbares Zinnsalz dar. Ihre Formel ist $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl} + \text{HO} = 156,74$, und da hierin 1 At. Zinn = 58,82 enthalten ist, so beträgt dies 37,527 Proc. vom Gewicht des Salzes.

Um dieses Salz auf seinen Zinngehalt zu analysiren, wurden viele Proben gemacht.

1) 0,5 Grm. des Salzes = 29 CC. Chromlösung. Wenden wir hier die empirische Zahl des Zinns (0,00643 Grm.) an, so erhalten wir 37,294 Proc. Zinn.

2) 1 Grm. des Salzes erforderte 58,3 CC. Chromlösung. Dies giebt 37,487 Proc. Zinn.

3) 1 Grm. des Salzes = 118 CC. einer Jodlösung, von der 20,2 CC. = 10 CC. $\frac{N}{10}$ arsenigsaurem Natron waren. Die 118 CC. sind also = 58,41 CC. $\frac{N}{10}$ Lösung. Dies giebt 37,557 Proc. Zinn.

4) 1 Grm. des Salzes = 57,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 37,0368 Proc. Zinn.

5) 0,3 Grm. Salz = 35,5 CC. Jodlösung aus Nr. 3). Dies macht auf 1 Grm. Salz 118,33 CC. und diese auf $\frac{N}{10}$ reducirt geben 58,579 CC. = 37,666 Proc. Zinn.

Es erhellt aus diesen Analysen, dass das in Rede stehende Salz wirklich die angenommene Zusammensetzung hat und dass die empirische Zahl des Zinns auch auf seine Verbindungen angewendet werden muss. Das Chlorammonium ersetzt 1 Atom Wasser (Halhydratwasser). Um sich dieses Salzes wegen des veränderlichen Titres der Zinnchlorürlösung mit jedesmaliger Abwägung zu bedienen, hat man 1 Grm. desselben = 58,35 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung zu setzen, oder für 100 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung 1,714 Grm. des Salzes abzuwägen, damit die Re-

duction vorzunehmen und den Rest des Zinnchlorürs mit Chromlösung zu messen.

Mehrere Monate später wurde dasselbe Salz wiederholt mit frisch bereiteter Chromlösung gemessen.

0,5 Grm. des Zinnchlorür-Salmiaks erforderten da in verschiedenen Versuchen:

- 1) 27,9 CC. Chromlösung
- 2) 28,2 „ „
- 3) 28 „ „
- 4) 27,8 „ „

und 1 Grm. erfordert

- 1) 55,4 CC. Chromlösung
- 2) 56,3 „ „
- 3) 56,6 „ „

Man sieht hier wieder die kleinen Schwankungen, welche der Chromanalyse eigen sind und deren Nachtheile ich bereits im vorigen Capitel gerügt habe.

Dreissigstes Capitel.

Chromsäure.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Chrom- Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Chrom- lösung ist gleich
82) $\frac{1}{3}$ At. doppelt chroms. Kali	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{KO}}{3}$	49,55	0,96 Grm.	0,004955 Gr.
83) $\frac{2}{3}$ At. Chrom- säure	$\frac{2 \text{ Cr O}_3}{3}$	33,85	0,338	0,003385
84) $\frac{2}{3}$ At. einfach chroms. Kali	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{KO})}{3}$	65,26	0,653	0,006526
85) $\frac{2}{3}$ At. chrom- saur. Bleioxyd	$\frac{2 (\text{Cr O}_3 + \text{Pb O})}{3}$	108,23	1,082	0,010823

Die Bestimmung des Chroms geschieht nur in der Gestalt von Chromsäure. Ist das Chrom in einer anderen Verbindung, so muss es durch Schmelzen mit Salpeter und Kali im Silbertiegel in Chromsäure verwandelt werden.