

Man schmilzt dies mit 3 bis 4 mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kapelle in einem Probierofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kapelle eingesogen worden sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, wodurch sich durch den Verlust die Menge des Kupfers ergibt. Das Gold wird vom Silber auf die oben, S. 201., beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt, gewogen, und der Silbergehalt der untersuchten Verbindung nach Abzug des hinzugesetzten Silbers durch den Verlust berechnet.

Da diese Methoden keine sehr genaue Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie nicht bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen muß, ergibt sich aus dem Vorhergehenden.

XXXII. Zinn.

Bestimmung des Zinns und der Oxyde desselben. — Das Zinn wird gewöhnlich in den metallischen Verbindungen desselben mit andern Metallen auf die Weise quantitativ bestimmt, daß man es durch Kochen mit Salpetersäure in Zinnoxid verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Hat man hingegen Zinn in einer Auflösung als Zinnoxidul, so setzt man zu derselben Salpetersäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Einkochen; das Oxydul wird dadurch in Oxyd verwandelt, das unauflöslich in Salpetersäure und auch in Schwefelsäure ist. Wenn die Auflösung indessen eine große Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so wird hierdurch etwas Zinnoxid aufgelöst; in diesem Falle setzt man zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu, und concentrirt sie durch Abdampfen so lan-

lange, bis die Chlorwasserstoffsäure theils zerstört, theils verjagt worden ist. Das erhaltene unlösliche Zinnoxid wird darauf filtrirt und nach dem Glühen gewogen.

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn in einer Auflösung Zinnoxid enthalten ist. Man kocht sie dann ebenfalls mit Salpetersäure, dampft sie bis zu einem geringen Volum ein, und filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxid. Auch wenn in der Flüssigkeit diejenige Art des Zinnoxids enthalten ist, die aus dem Zinnchlorid erhalten wird und in kalter Salpetersäure zum Theil auflöslich ist, so erhält man doch durch's Kochen mit Salpetersäure die andere Modification des Zinnoxids, die in Salpetersäure unauflöslich ist.

Enthält eine Auflösung aufser Zinnoxidul oder Zinnoxid keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so thut man gut, dieselbe, nach Behandlung mit einem Ueberschuss von Salpetersäure, bis zur Trockniss abzudampfen und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel zu glühen. Es bleibt dann nach dem Glühen reines Zinnoxid zurück, weil von demselben durch's Glühen die Säuren verjagt werden können, wenn dieselben im freien Zustande flüchtig sind.

Auch Schwefelsäure wird vollständig durch's Glühen vom Zinnoxid verjagt; doch ist es anzurathen, auf das im Platintiegel gegläubte Zinnoxid nach dem Wägen ein kleines Stückchen von trockenem kohlen sauren Ammoniak zu legen, dann den Tiegel noch einmal stark zu glühen, und wiederum zu wägen. Durch dieses Mittel werden die letzten Spuren von Schwefelsäure oder von einer andern flüchtigen Säure vom Zinnoxide vollständig verjagt.

Das Zinn kann, es mag als Oxydul oder Oxyd in einer Auflösung enthalten sein, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn man die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt hat, und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Aus

Oxydauflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas ein braunes, aus Oxydaufösungen ein gelbes Schwefelzinn gefällt. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Zinnoxide entsprechend ist, setzt sich weit langsamer ab, als das, welches dem Zinnoxidule entspricht. Wenn Zinnoxid aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und diese dann vollkommen damit gesättigt worden ist, so wird durch das freie Schwefelwasserstoffgas etwas gelbes Schwefelzinn aufgelöst erhalten, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Auflösung so lange bei sehr mäßiger Wärme digerirt wird, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War in der Auflösung nur Zinnoxidul enthalten, so wird aus derselben, nach Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, das Schwefelzinn schneller gefällt; es muß filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Das erhaltene Schwefelzinn könnte zwar auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und nach dem Trocknen könnte aus dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxids oder des Zinnoxiduls, je nachdem es in der Auflösung enthalten war, berechnet werden; wenn man indessen nicht weiß, auf welcher Stufe der Oxydation das Zinn in der Auflösung gewesen ist, oder wenn man Mischungen von beiden Oxyden gehabt hat, so kann dies nicht geschehen.

Die beste Methode, um zu bestimmen, wie viel Zinn das Schwefelzinn enthalte, ist wohl folgende: Das ausgeföfste Schwefelzinn wird nach dem Trocknen, oder auch noch feucht mit dem Filtrum in ein geräumiges Becherglas, oder noch besser, in eine Flasche mit weiter Mündung, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, gebracht. Nach und nach gießt man mit gehöriger Vorsicht rauchende Salpetersäure darauf, wobei man darauf sehen muß, daß durch die heftige Einwirkung derselben nichts durch Sprützen verloren geht. Das Zinn wird auf diese Weise in unlösliches Zinnoxid, der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man könnte nun das Zinnoxid abfiltriren,

glühen und wägen; weit besser ist es indessen, in einem Platingefäß erst die überschüssige Salpetersäure, und dann, bei einer strengeren Hitze, auch die gebildete Schwefelsäure abzurauchen. Das zurückbleibende Zinnoxid wird darauf in einem Platintiegel geglüht, worauf reines Zinnoxid zurückbleibt, aus dessen Menge man die des Zinnes berechnet. Es ist nothwendig, nach dem ersten Glühen und Wägen des Zinnoxids dasselbe mit kohlsaurem Ammoniak auf die Weise zu behandeln, wie es oben angeführt wurde. Obgleich diese Methode umständlich ist, so ist sie doch der vorzuziehen, nach welcher man das erhaltene Schwefelzinn stark beim Zutritt der Luft glüht, um es auf diese Weise in Zinnoxid zu verwandeln. Die vollständige Verwandlung geschieht schwer und langsam, wenn die Menge des angewandten Schwefelzinnes nur einigermassen bedeutend ist. Ist diese indessen nur gering, so kann man mit sehr vielem Vortheile diese Methode anwenden.

Das Zinnoxid kommt in der Natur, mit geringen fremden Beimengungen verbunden, in einem solchen Zustande der Dichtigkeit vor, dafs es in Säuren unlöslich ist. Dasselbe ist der Fall, wenn künstlich bereitetes Zinnoxid geglüht worden ist. Will man die geringe Menge der fremden Beimengungen in natürlich vorkommendem Zinnoxide quantitativ bestimmen, so mufs man dasselbe im fein geschlämmten Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlsaurem Kali oder Natron zusammenmengen und damit glühen. Es wird dabei Kohlensäure aus dem kohlsauren Alkali entwickelt, weshalb die Erhitzung allmählig geschehen mufs. Es sind hierbei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder kieselsaurer Verbindungen mit kohlsauren Alkalien, welche weiter unten umständlich werden beschrieben werden, weshalb sie hier nicht angeführt werden sollen. — Nach dem Zusammenschmelzen mit dem Alkali ist das Zinnoxid durch Säu-

ren löslich. In dieser Auflösung bestimmt man, aufser dem Zinnoxide, die mit demselben verbunden gewesenen fremden Beimengungen.

Trennung des Zinnes von andern Metallen. — Die Trennung des Zinnes von andern Metallen ist mit nicht vielen Schwierigkeiten verbunden. Ist regulinisches Zinn mit andern Metallen verbunden, so wird die Metalllegirung mit Salpetersäure gekocht. Alle Metalle, von denen bisher geredet worden ist, einige sogenannte edle Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., ausgenommen, werden durch die Salpetersäure oxydirt, und ihre Oxyde lösen sich, das Zinnoxid ausgenommen, darin auf. Es ist dann am besten, die salpetersaure Auflösung mit dem ungelösten Zinnoxide abzdampfen, bis der größte Theil der überschüssigen Salpetersäure verjagt worden ist; man setzt dann Wasser hinzu, und filtrirt die aufgelösten salpetersauern Oxyde vom Zinnoxide ab, dessen Menge auf die oben angeführte Weise bestimmt wird. In der filtrirten Flüssigkeit werden die aufgelösten Oxyde nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angeführt worden sind. War Wismuth in der Legirung enthalten, so ist es wohl gut, dem Aussüßungswasser etwas Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das Zinnoxid nicht mit basischem Wismuthoxydsalze verunreinigt werde. — Auf diese Weise trennt man das Zinn in metallischen Verbindungen vom Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan.

Wenn Platin und Gold in der Legirung enthalten sind, so würde vielleicht eine gute Methode, diese vom Zinne zu trennen, die sein, die Legirung in einem Apparat, wie der ist, welcher S. 97. beschrieben worden ist, mit Chlorgas zu behandeln. Es würde dadurch Zinnchlorid entstehen, das sich verflüchtigt, und dessen Dämpfe vom Wasser in der Flasche würden aufgelöst werden. Es würden Gold und Platin mit mehr oder weniger Chlor

verbunden zurückbleiben, je nachdem bei dem Versuche eine stärkere oder schwächere Hitze würde angewandt werden. Man weiß indessen noch nicht aus Erfahrung, ob diese Methode genaue Resultate giebt.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Alle diese Substanzen, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, können, aufser mittelst Salpetersäure, von den Oxyden des Zinnes auch durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden. Es ist in den meisten Fällen dann am besten, die Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Sind die Verbindungen dieser Oxyde mit den Zinnoxiden im festen Zustande, so muß man suchen, sie durch Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Sind sie in derselben unlöslich oder sehr schwer löslich, so werden sie in vielen Fällen im gepulverten Zustande durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, gelöst. Die Auflösung kann dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, und die Zinnoxide aus derselben durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Ist aber die Verbindung auch in Schwefelsäure unlöslich, so muß man sie mit der dreibis vierfachen Menge von kohlen saurem Kali oder Natron glühen. Die geglühte Masse kann dann durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Von diesen Oxyden, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, kann man die Oxyde des Zinnes dadurch trennen, daß man die concentrirte Auflösung zuerst mit Ammoniak übersättigt, und dann mit einem Ueberschusse von Schwefelwas-

serstoff-Ammoniak versetzt; hierdurch werden nur die Schwefelverbindungen des Zinnes aufgelöst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben.

Das Schwefelzinn, im Maximum von Schwefel, das dem Oxyde entspricht, ist weit leichter in einem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich, als das dem Oxydul entsprechende. Letzteres würde vielleicht darin unlöslich sein, wenn das Schwefelwasserstoff-Ammoniak ganz frei von allem überschüssigen Schwefel erhalten werden könnte. Man muß, am besten in einem, mit einem Pfropfen nicht ganz verschlossenen Kolben, das Ganze bei sehr gelinder Wärme digeriren, wodurch die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslichen Schwefelmetalle sich besser absondern und die Auflösung des Schwefelzinnes leichter erfolgt. War in der Auflösung Zinnoxidul, so setzt man zu dem angewandten Schwefelwasserstoff-Ammoniak etwas gepulverten Schwefel, wodurch dann die höchste Schwefelungsstufe des Zinnes entsteht, die leicht darin auflöslich ist. Man filtrirt die aufgelösten Schwefelmetalle und süßt sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischt worden ist. Sie werden darauf ferner nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, untersucht; und die Menge der in ihnen enthaltenen Metalle zu bestimmen. Zu der abfiltrirten verdünnten Auflösung setzt man vorsichtig verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so daß sie sehr schwach sauer wird; es scheidet sich, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefelzinn aus. Die Flüssigkeit wird so lange bei gelinder Wärme digerirt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, darauf wird das Schwefelzinn abfiltrirt und auf die Weise in Zinnoxid verwandelt, wie es oben angeführt worden ist.

Sollten in einer Auflösung Zinnoxid oder Zinnoxidul und Silberoxyd enthalten sein, so müssen die Oxyde auf die so eben beschriebene Weise mittelst Schwe-

felwasserstoff-Ammoniak, oder durch Salpetersäure getrennt werden. Man erhält ein unrichtiges Resultat, wenn man aus der sauren Auflösung mittelst Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt, weil mit demselben häufig etwas Zinnoxid niedergeschlagen wird.

Bestimmung der Mengen von Zinnoxidul und von Zinnoxid, wenn beide zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Zinnoxidul und Zinnoxid, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen enthalten, und sollen die Mengen beider quantitativ bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man gießt die Zinnauflösung nach und nach in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem, durch das Zinnoxidul oder Zinnchlorür, ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, süßt es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxiduls oder Zinnchlorürs nach den diesem Werke beigefügten Tabellen. In einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge des Zinnes nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, am besten durch Schwefelwasserstoffgas. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinnes die des Zinnchlorids oder Zinnoxids finden.

Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs muß man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid muß ferner in großen Ueberschusse vorhanden sein, weil das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man muß ferner das Ganze erwärmen, und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.