



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Zinn

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

(Unterschied von Antimontrioxyd). Vgl. B. 1915, S. 2068; ferner Ch. Ztg. Rep. 1916, S. 54.

3. Naszierender Wasserstoff. Behandelt man eine verdünnte Lösung einer Antimonverbindung, sei es Tri- oder Pentoxydverbindung, mit naszierendem Wasserstoff, so erhält man Antimonwasserstoff neben metallischem Antimon.

Entwickelt man den Antimonwasserstoff in dem Marshschen Apparat (vgl. Seite 237) und leitet das Gas durch eine glühende Röhre, so entsteht, wie beim Arsenwasserstoff, ein Spiegel von metallischem Antimon. Da aber der Antimonwasserstoff weit unbeständiger ist als die entsprechende Arsenverbindung, so findet die Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur statt; man erhält zum Teil vor der Glühstelle einen Antimonspiegel (Unterschied von Arsen).

Zündet man den aus dem Marshschen Apparat entweichenden Antimonwasserstoff an, so verbrennt er mit fahl grüner Farbe zu Wasser und Antimontrioxyd. Hält man einen glatten Porzellantiegeldeckel unmittelbar über die Ausströmungsöffnung, so bildet sich auf dem Deckel ein metallisch glänzender Antimonsleck, der beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung nicht verschwindet (Unterschied von Arsen, vgl. S. 238).

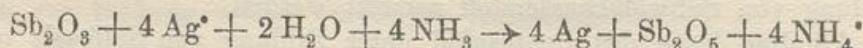
Läßt man Antimonwasserstoff auf Silbernitratlösung¹⁾ einwirken, so entsteht eine schwarze Fällung von Antimonsilber.



Reaktionen des Antimons auf trockenem Wege.

Antimonverbindungen erteilen der Flamme eine fahle, grünlich weiße Farbe. Mit Soda auf der Kohle erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem weißen Beschlag.

Sauerstoffverbindungen des Antimons werden, in der oberen Reduktionsflamme erhitzt, zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Flamme zu Trioxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale aufgefangen, beim Befeuchten mit Silbernitrat und Anhauchen mit Ammoniak geschwärzt wird, infolge der Ausscheidung von metallischem Silber:



Zinn Sn. At.-Gew. = 118.7.

Ordnungszahl 50; Dichte 7.28; Atomvolumen 16.3; Schmelzpunkt 231.8°; Siedepunkt 2275°; Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential $\text{Sn}/\text{Sn}^{\bullet\bullet} = -0.10$; $\text{Sn}/\text{Sn}^{\bullet\bullet\bullet} = +0.05$; $\text{SnOOH}'/\text{Sn}(\text{OH})_6^{\bullet\bullet\bullet} = \text{ca.} -0.85$.

¹⁾ Festes Silbernitrat wird durch SbH_3 zuerst gelb, dann schwarz gefärbt, genau wie durch Arsenwasserstoff (s. S. 243).

Vorkommen. Das Zinn kommt nicht gediegen, sondern fast ausschließlich als Dioxyd (Sn_2O_4) vor, und zwar als Zinnstein (Cassiterit), tetragonal kristallisierend, isomorph dem Rutil (Ti_2O_4), dem Zirkon (SiO_4ZrO_2) und dem Polianit (Mn_2O_4).

Das Zinn ist ein silberweißes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur duktil ist. Bei sehr niedriger Temperatur und bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt ist es dagegen so spröde, daß es pulverisiert werden kann. Will man daher pulveriges Zinn darstellen, so erhitzt man es in einer Porzellanschale bis zum Schmelzen, entfernt die Flamme und röhrt rasch mit einem Pistill um. Bei ca. 200°C wird es spröde und liefert ein feines Pulver.

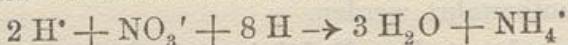
Das Zinn löst sich in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung zu zweiwertigem Stannochlorid, SnCl_2 .

Auf Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure, die rasch zu schwammigem Metall reduziert wird, geht die Auflösung viel schneller vonstatten, weil sich der Wasserstoff leichter am Platin entwickelt (verminderte Überspannung).

Salpetersäure von der Dichte 1·2—1·3 führt das Zinn in weiße unlösliche Metazinnsäure (H_2SnO_3)_n über.

Kalte verdünnte Salpetersäure löst das Metall langsam ohne Gasentwicklung auf, unter Bildung von Ammonium- und Stannonitrat.

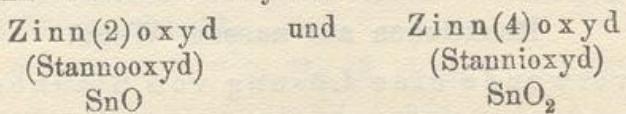
Das Ammonium entsteht in der Lösung durch die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs auf das Nitration:



In heißer konzentrierter Schwefelsäure geht das Zinn vierwertig in Lösung, wobei die Schwefelsäure von dem freiwerdenden Wasserstoff zu Schwefeldioxyd reduziert wird:



Das Zinn bildet zwei Oxyde:



Beide lösen sich sowohl in Säuren, wie in Laugen, sie zeigen also amphoteren Charakter. Beim Lösen in Säuren bilden sich aus dem Zinn(2)oxyd die Stannoionen Sn^{II} . Vom Zinn(4)oxyd, das selbst in Säuren unlöslich ist [löslich ist das Hydrat $\text{Sn}(\text{OH})_4$] leiten sich die Stannionen Sn^{***} ab.

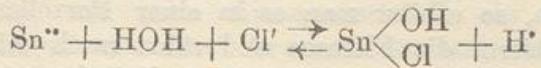
In verdünnten Laugen lösen sich Stannosalze unter Bildung von einwertigen Stanniten, die ein dem Zinkat analoges Anion geben:

$\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}^{\text{I}}$. Die Stannosalze lösen sich in Laugen zu den zweiwertigen Stannaten, die ein den Platinaten analoges Anion bilden: $\text{Sn}(\text{OH}_6)^{\text{II}}$.

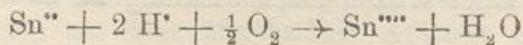
A. Stannosalze.

Das Zinn(2)oxyd ist, je nach der Darstellung, ein olivengrünes bis schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft rasch in weißes Zinn(4)oxyd übergeht.

Das Dihydrat des Zinn(2)chlorids: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das sogenannte Zinnsalz, ist das wichtigste Stannosalz des Handels. Die wässrige Lösung wird einerseits leicht hydrolysiert unter Abscheidung von basischem Salz nach:



Andererseits wird sie leicht durch den Luftsauerstoff zu Stannosalz oxydiert:



Um daher eine Stannochloridlösung (Zinnchlorürlösung) wirksam zu erhalten, versetzt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, um die Bildung des basischen Salzes zu verhüten, und mit metallischem Zinn, um das stets sich bildende Stannichlorid in Stannochlorid zu verwandeln.

Eine solche Lösung nimmt beständig an Stärke zu, da das metallische Zinn von derselben aufgenommen wird.

Will man ihre Konzentration unverändert erhalten, was nur für quantitative Zwecke nötig ist, so muß die salzaure Lösung unter Luftabschluß aufbewahrt werden.

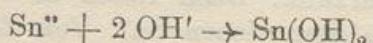
Zu einem sehr starken Reduktionsmittel werden Zinn(2)salze in alkalischer Lösung, worin das zweiwertige Zinn als Stannition $\text{Sn}^{''}/\text{OH}$

$\text{Sn}^{''}/\text{O}'$ und das vierwertige Zinn als Stannation $\text{Sn}(\text{OH})_6^{''''}$ vorhanden sind. Siehe die Normalpotentiale.

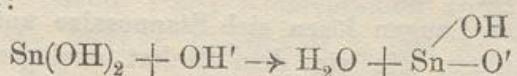
Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Stannochlorid.

1. Alkalihydroxyde erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von Stannohydroxyd:

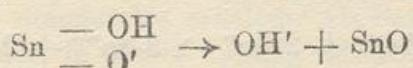


die leicht im Überschuß des Fällungsmittels löslich ist, unter Bildung des Stannitions:

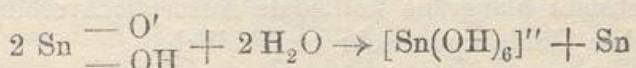


Das Hydroxyd löst sich aber auch, infolge seines amphoteren Charakters, leicht in Chlorwasserstoffsäure.

Aus verdünntem Kalihydroxyd scheidet sich nach längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, braunschwarzes bis schwarzes Stannooxyd ab:



Aus ganz konzentrierten Laugen scheidet fast nur schwarzes metallisches Zinn aus:



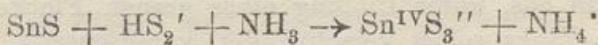
2. Ammoniak und Alkalikarbonate fällen weißes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt in nicht zu saurer Lösung eine braune Fällung von Stannosulfid:

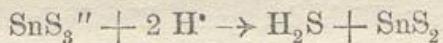


leicht löslich in starker Salzsäure; daher fällt bei Anwesenheit von viel Salzsäure kein Stannosulfid. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so fällt es vollständig aus.

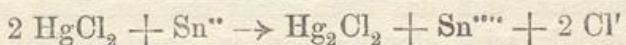
In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Stannosulfid unlöslich (Unterschied von Arsen), ebenso in farblosem Schwefelammonium (Unterschied von Arsen und Antimon), dagegen leicht löslich in gelbem Schwefelammonium¹⁾, unter Bildung von Ammoniumsulfostannat.



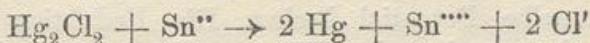
Säuert man diese Lösung mit irgend einer Säure an, so fällt gelbes Stannisulfid aus:



4. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen eine weiße Fällung von Mercurochlorid:



Ist aber das Zinnchlorür im Überschuß vorhanden, so wird das Mercurochlorid zu grauem Metall reduziert:



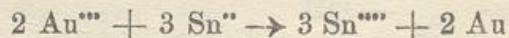
¹⁾ Als charakteristisches Ion für:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ schreiben wir HS' wegen der vollständigen Hydrolyse der ersten Stufe;
 Na_2S " " $\text{HS}' + \text{OH}'$ in schwach alkalischer Lösung;
 Na_2S " " S'' in stark alkalischer Lösung.

Analog für die Alkalidisulfide:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ schreiben wir HS_2' ;
 Na_2S_2 " " $\text{HS}_2' + \text{OH}'$ in schwach alkalischer Lösung;
 Na_2S_2 " " S_2'' in stark alkalischer Lösung.

5. Goldchlorid. Versetzt man eine verdünnte, schwach saure Aurichloridlösung mit einer Spur von Zinnchlorür, so bildet sich fein verteiltes metallisches Gold:



Das gebildete Zinnchlorid wird durch Hydrolyse weitgehend in kolloidale Zinnsäure übergeführt, die mit dem Gold eine purpurrote, in der Durchsicht blaugrüne kolloidale Adsorptionsverbindung bildet, Cassiuscher Goldpurpur, sehr empfindlich.

Nach mehrtagigem Stehen setzt sich der Purpur als dunkel violettrottes Pulver. Wäscht man den Niederschlag durch Dekantation mit reinem Wasser und gibt dann zu der Suspension wenig konzentrierten Ammoniak, so löst sich der Purpur wieder klar auf. Der Cassiusche Purpur ist ein Beispiel eines reversibeln Kolloids.¹⁾

Analoge, rotbraun gefärbte Purpure werden mit Silber- und mit Platinsalzen erhalten.²⁾

6. Metallisches Zink scheidet aus Stanno- wie aus Stannosalzlösungen das Zinn als schwammiges Metall aus, das am Zink haften bleibt.

Am besten operiert man wie folgt: Man bringt einige Tropfen der zu prüfenden nicht zu sauren Lösung auf ein Stück Platinblech und taucht ein Stück blankes Zinkblech hinein, aber so, daß es die Platinunterlage berührt. Es scheidet sich so das Zinn teils am Zink³⁾, teils am Platin aus, unter Bildung eines grauen Fleckes, der beim Entfernen des Zinks sofort verschwindet, vorausgesetzt, daß die Lösung noch sauer ist (Unterschied von Antimon). Läßt man das Zink so lange einwirken, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, so verschwindet selbstverständlich der graue Zinnfleck nicht. Fügt man aber einige Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, so beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und der Fleck verschwindet rasch.

Der Umstand, daß das Zinn nicht nur am Zink sondern auch am Platin gefällt wird, demonstriert in anschaulicher Weise, daß die Reduktion ein elektrochemischer Vorgang ist. Das Platin bildet mit dem darauf ruhenden Zink eine Elektrode, die überall an ihrer Oberfläche dasselbe Potential besitzt. Die Reduktion erfolgt durch Vermittelung des naszierenden Wasserstoffs am schnellsten. Da woderselbe in größter Konzentration zur Verfügung steht, erscheint das metallische Zinn in größter Menge.

¹⁾ Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie.

²⁾ L. Wöhler, Koll.-Zeitschr. 7, 243 (1910).

³⁾ Bei schwach saurer Lösung scheidet sich das Zinn hauptsächlich am Zink ab, bei stark saurer Lösung jedoch, wie sie bei der Analyse meist vorliegt, am Platin.

B. Stannisalze.

Die Stannisalze (Zinn[4]salze) werden leicht durch Oxydation der entsprechenden Stannosalze erhalten. Als Salze eines vierwertigen Kations sind sie nur in saurer Lösung beständig und werden sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Das wasserfreie Zinn(4)chlorid entsteht bei der Einwirkung eines raschen Stromes von Chlorgas auf metallisches Zinn. Es stellt eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, dar, die bei 120° siedet und den Strom nicht leitet. Es fehlt somit dem SnCl_4 der Salzcharakter, es verhält sich vielmehr wie ein Säurechlorid.

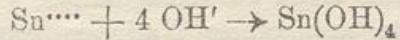
Bei Zugabe von wenig Wasser erstarrt das SnCl_4 unter Bildung von kristallinischen Hydraten, deren Lösung nun den Strom leitet. Der Bildung des Elektrolyten geht hier sehr deutlich die Bildung von Salzhydraten voraus. Das mit 5 H_2O kristallisierende Salz ist ein wichtiges Handelssalz. Es wird in der Färberei als Beize verwendet.

Nicht nur dem Hydroxylion gegenüber betätigt das Zinn(4)ion zwei Nebenvalenzen, sondern auch gegenüber den Halogenionen. Während mit den Hydroxylionen in starken Laugen Stannationen $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ gebildet werden, so entstehen mit Fluorion die analogen Fluorstannate mit dem Anion SnF_6^{2-} und in konzentrierter Chloridlösung die Chlorostannate mit dem Anion SnCl_6^{2-} ,¹⁾ das dem Platination PtCl_6^{2-} entspricht. Während das Chloroplatinat aber sehr beständig ist, wird das Chlorostannat leicht durch Hydrolyse zu Chlorion und Zinn(4)ion abgebaut.

In der Analyse wird oft von der Bildung dieser Komplexe Gebrauch gemacht, um das Antimon neben Zinn mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das schön kristallisierende Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ wird in der Färberei unter dem Namen Pinksalz als Beize verwendet.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Alkalihydroxyd fällt aus Stannisalzlösungen gallertiges Hydroxyd:



leicht löslich in Salzsäure. Der lufttrockene Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{OH})_4$ verliert über Schwefelsäure 1 Mol Wasser. Das resultierende $\text{SnO}(\text{OH})_2$,²⁾ ist in Salzsäure viel schwerer löslich als das ursprüngliche $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

Das primär gebildete Zinn(4)hydrat, welches durch seine leichte

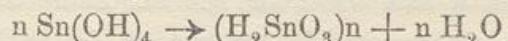
¹⁾ Seubert, B. B. 20 (1887), S. 703. Ferner: Bellucci und Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

²⁾ Bellucci u. Parravano, Z. f. anorg. Ch. 45 (1905), S. 156.

Löslichkeit in Säuren und Basen charakterisiert ist, wird auch **a-Zinnsäure** genannt, zur Unterscheidung von wasserärmeren schwerlöslichen Modifikationen des primären Hydrats, die man unter dem Namen **b-Zinnsäure** zusammenfaßt.

Bildung und Verhalten der b-Zinnsäure (Metazinnsäure).

Das primäre Zinn(4)hydrat verliert nicht nur beim Trocknen, sondern auch schon beim Verweilen in der Lösung, rascher beim Kochen einen Teil seines Hydratwassers, und zwar derart, daß eine Polymerisation der primären Hydratmoleküle erfolgt:



Als Bindeglied zwischen den einzelnen Primärteilchen wird man sich Sauerstoffbrücken vorzustellen haben.

Dieser Vorgang der Wasserabgabe eines Oxyhydrates, wobei schwerer lösliche, polymere Hydrate gebildet werden, ist bei den höherwertigen Kationen, zumal wenn sie amphoteren Charakter besitzen, ganz allgemein, so z. B. bei den Hydroxyden von Aluminium, Platin und Silicium.

Die unlösliche b-Zinnsäure stellt ein Hydrogel dar. Durch Adsorption von Ionen können die großen und daher schwer löslichen Teilchen der m-Zinnsäure so weit positiv oder negativ elektrisch aufgeladen werden, daß sie sich unter dem Einfluß der abstoßenden elektrischen Kräfte, die von den adsorbierten Ionen ausgehen, in kleine Primärteilchen zerrissen werden, die nun in der Lösung lebhafte Brownsche Bewegung annehmen, m. a. W. als **Hydrosol** kolloidal gelöst erscheinen. Diese Art der Auflösung eines Hydrogels durch Ionenadsorption bezeichnet man als **Peptisation**. Die Menge der Ionen, die für die Peptisation eines Hydrogels erforderlich ist, bleibt jeweils weit unter derjenigen Menge, die nötig wäre, um mit den Kationen des Hydroxyds in stöchiometrischen Verhältnissen zu reagieren.

Für die kolloid gelösten Teilchen charakteristisch ist der Grad ihrer elektrischen Aufladung. Wird diese durch Verminderung der adsorbierten Ionenschicht verkleinert, so verliert dadurch das Hydrosol seine Beständigkeit und neigt zur Koagulation.

Die Oxyhydrate amphoterer Kationen lassen sich sowohl positiv als negativ aufladen, je nachdem man sie z. B. mit Säuren oder Laugen behandelt.

Bildung von Metazinnsäure aus Zinn und Salpetersäure

Durch Oxydation von metallischem Zinn mit reiner Salpetersäure von der Dichte 1.3 bildet sich zunächst Stanninitrat, das beim Kochen mit Wasser vollständig hydrolysiert in Salpetersäure und unlösliche weiße Metazinnsäure.

1. Peptisation mit Salzsäure. Behandelt man feuchte oder lufttrockene Zinnsäure mit wenig konz. Salzsäure, so werden Chlorionen von dem Niederschlag adsorbiert in wechselndem Betrag, ohne daß dadurch der Niederschlag in der Salzsäure löslich wird. Übergießt man aber nun den Niederschlag mit reinem Wasser, so erhält man meistens eine fast klare kolloidale Auflösung der Zinnsäure, die sich oft mehrere Monate haltbar erweist. Wenn ein Gel durch Behandlung mit irgend einem Reagens so beeinflußt wird, daß es in einem indifferenten Suspensionsmittel (im obigen Fall Wasser) kolloidal löslich wird, so bezeichnet man diese Art der Auflösung nach Graham als Peptisation.

Bemerkung: Wenn im Gange der Analyse die Metazinnsäure mit salzsäurehaltiger Salpetersäure gefällt wird, so daß ein chlorhaltiger Niederschlag entsteht, so wird derselbe nachher beim Waschen mit Wasser zum Teil kolloidal gelöst und geht durchs Filter.

Die Peptisation der Metazinnsäure gelingt auch mit verdünnter Salzsäure und noch verschiedenen anderen Säuren mehr oder weniger weitgehend. Dies hängt von der Bildungsgeschichte der Zinnsäure, aber auch von der Peptisationsdauer ab.

2. Peptisation mit Kalilauge. Behandeln mit wenig starker Kalilauge und nachheriges Auffüllen mit reinem Wasser bewirkt ebenfalls Peptisation der Zinnsäure.

3. Fällung der kolloidalen Zinnsäure. Fügt man zu dem nach 2. erzeugten Zinnsäuresol von neuem Lauge hinzu, so tritt, sicher nach einigem Warten, wieder Trübung ein. Ebenso wird die Zinnsäure aus der saueren, nach 1. erzeugten Lösung durch Lauge und Ammoniak gefällt. Weinsäure verhindert diese Fällung nicht, wie das der Fall wäre, wenn es sich um die chemische Bildung eines Hydroxyds handeln würde.

Aus der saueren, nach 1. erzeugten Lösung wird die Zinnsäure aber auch durch überschüssige Säure ausgeflockt. Sehr wirksam ist die Fällung auch durch Kalium- und Natriumsulfat. Nach W. Mecklenburg¹⁾ vermag anwesendes $\text{Sn}(\text{OH})_4$ die Fällung merklich zu hemmen, indem die α -Zinnsäure als Schutzkolloid wirkt.

4. Adsorption von Phosphorsäure. Frischgefallte Zinnsäure adsorbiert die Phosphorsäure aus einer salpetersauren Lösung mit großer Begierde. Davon kann man im Gang der Analyse Gebrauch machen, um die Phosphorsäure zu entfernen. Die Menge adsorbiert Phosphorsäure ist nicht durch die absolute Menge des Zinnsäuregels bestimmt, sondern durch dessen adsorbierende Oberfläche bestimmt. Diese wächst mit dem Dispersitätsgrad des Gels. Je nach Umständen benötigt ein Molekül Phosphorsäure 7—13 Atome Zinn zur quantitativen Adsorption.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 74, 207 (1912).

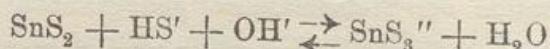
5. Umwandlung in a-Zinnsäure. Durch längeres Kochen von b-Zinnsäure mit konzentrierter Säure oder Kalilauge geht diese allmählich in a-Zinnsäure über.

6. Stannochlorid erzeugt in kolloidaler Zinnsäure eine Gelbfärbung.

7. Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu sauren Lösungen, von Stannichlorid, wie auch von b-Zinnsäure gelbes Disulfid SnS_2 .¹⁾

Das Zinndisulfid ist in Salzsäure löslich, daher erzeugt Schwefelwasserstoff in stark chlorwasserstoffhaltigen Lösungen keine Fällung. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich das Sulfid aus.

Das gelbe Zinnsulfid ist ein Sulfosäureanhydrid und liefert daher mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die in Wasser löslich sind:



Für die Bildung des Sulfostannats ist ein p_{H} von 10—11 erforderlich. Das Zinnsulfid kann daher aus dem Sulfosalz schon durch Kohlensäure wieder gefällt werden.

In Ammoniak und Ammonkarbonat ist das Sulfid unlöslich (Unterschied von Arsen). Durch konzentrierte Salpetersäure wird es leicht zu b-Zinnsäure oxydiert; durch Rösten an der Luft kann es ohne Verlust an Zinn in Zinndioxyd verwandelt werden.

Das auf trockenem Wege gewonnene Disulfid, das Musivgold, wird durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen und löst sich auch nicht in Schwefelalkalien. Durch Königswasser wird es unter Abscheidung von Schwefel in Stannichlorid verwandelt. Am besten aber bringt man es durch Aufschließen mit Soda und Schwefel in Lösung.

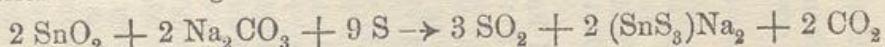
8. Mercurichlorid erzeugt in Stannosalzlösungen keine Fällung.

Das in der Natur vorkommende Dioxyd und das stark geäugtigte Dioxyd sind in keiner Säure löslich. Zur Lösung verwendet man folgende Methoden:

- a) Aufschließen mit Soda und Schwefel,
- b) " " Ätzkali oder Ätznatron,
- c) " " Cyankalium,
- d) Reduktion mit Wasserstoff bei Glühhitze.

¹⁾ Aus b-Stanniverbindungen fällt Schwefelwasserstoff nur sehr langsam das SnS_2 aus und dann größtenteils in der hydrosolen Form; durch Zusatz von Salzen wird es koaguliert und scheidet sich dann flockig aus, stets mit b-Zinnsäure vermischt. Vgl. Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. XXVIII, S. 140 (1901). Behandelt man eine Stannychloridlösung mit H_2S und erhitzt in einer Druckflasche im Wasserbade, so scheidet sich das Zinn sehr rasch als grüngelb gefärbtes Sulfid ab.

a) Das Aufschließen mit Soda und Schwefel. Man bringt die trockene Substanz in einen kleinen Porzellantiegel, mengt mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen kalzinerter Soda und Schwefel, bedeckt und erhitzt über kleiner Flamme, bis der überschüssige Schwefel abdestilliert und verbrannt ist. (Die Operation dauert etwa 20 Minuten.) Nach dem Erhitzen lässt man erkalten, behandelt die Schmelze mit warmem Wasser und filtriert wenn nötig:



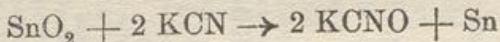
Waren Eisen, Blei, Kupfer oder überhaupt Metalle, deren Sulfide Sulfobasen sind, zugegen, so bleiben diese beim Behandeln mit Wasser ungelöst und werden durch Filtration vom Zinn getrennt.

b) Das Aufschließen mit Natriumhydroxyd. Man schmilzt in einem Silbertiegel, den man in einen Porzellantiegel stellt, um ihn vor der schädlichen Wirkung der Flammengase zu schützen, etwas Ätznatron, bis das Wasser vertrieben ist (die Masse ruhig schmilzt), lässt etwas erkalten, fügt die feingepulverte Substanz hinzu und erhitzt von neuem bis zur klaren Auflösung. Nach dem Erkalten löst man in Wasser.



Durch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat wird das SnO_2 nicht vollständig aufgeschlossen.

c) Das Aufschließen mit Cyankalium. Man schmilzt etwas Cyankalium in einem Porzellantiegel, fügt das Pulver hinzu und schmilzt, bis das ausgeschiedene Zinn zu einem Regulus zusammenfließt.



Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser, filtriert das Zinn ab, walzt es zu dünnem Blech aus und löst dann in konzentrierter Salzsäure.

d) Reduktion im Wasserstoffstrom. Man bringt die Substanz in ein Porzellanschiffchen, führt dieses in eine beiderseits offene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, leitet in der Kälte bis zur völligen Entfernung der Luft einen trockenen Wasserstoffstrom durch und erhitzt auf helle Rotglut, bis kein Wasser mehr abgegeben wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda, besser mit Cyankalium, auf der Kohle vor dem Lüftrohr erhitzt, erhält man meist nur kleine, weiße, duktile Körner, die sich beim Entfernen der Flamme sofort mit einer weißen Oxydschicht bedecken. Man beobachtet sie, während die Flamme auf die Schmelze spielt. Bringt man die Schmelze in einen Achat-