

### 536. J. Bongartz und Alex. Classen: Atomgewichtsbestimmung des Zinns.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Zu denjenigen Elementen, deren Atomzahl nach der Zusammenstellung von Loth. Meyer und Carl Seubert<sup>1)</sup> noch um mehrere Einheiten fehlerhaft sein kann, gehört wohl in erster Linie das Zinn.

Versuche, welche zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung angestellt wurden, beschränken sich zumeist auf Ueberführung von mehr oder weniger reinem Zinn in die einzig feuerbeständige Verbindung desselben, das Zinnoxid.

Schon im Jahre 1811 beschreibt Gay-Lussac eine Atomgewichtsbestimmung des Zinns, jedoch ohne nähere Angabe über die Reinheit des Ausgangsmaterials, sowie über die Art der Ausführung; er begnügt sich mit der einfachen Bemerkung, dass dem Zinnoxid, welches er durch Oxydation von Zinn mittelst Salpetersäure erhalten hat, die Zusammensetzung: 100 Theile Zinn und 27,2 Theile Sauerstoff zukomme, woraus sich das Atomgewicht zu 117.35 ( $O = 15.96$ ), berechnet.

In dem darauffolgenden Jahre, 1812, erwähnt Berzelius<sup>2)</sup> in einer Arbeit über die Verbindungen des Wassers mit den Basen, einiger Oxydationsversuche des Zinns. 10 g, seiner Ansicht nach, reiner Zinnfolie, wurden in einem gewogenen Kolben durch reine Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit verdunstet und das Oxyd im Kolben geglüht. Das Resultat ergab ebenfalls auf 100 Theile Zinn 27.2 Theile Sauerstoff.

Lange Zeit hindurch nahm man diese von beiden genannten Forschern fast völlig übereinstimmend gefundene Zahl 117.35 ( $O = 15.96$ ), als die richtige an und auch heute noch finden wir dieselbe in manchen neueren Lehrbüchern angegeben.<sup>3)</sup>

G. J. Mulder<sup>4)</sup>, veranlasst durch sein Anerbieten an die niederländische Regierung, das Bancazinn chemisch rein darzustellen, beschäftigte sich im Jahre 1849 vielfach mit der Untersuchung von Zinnsorten. Er bestimmte hierbei die Verunreinigungen des Banca-

<sup>1)</sup> Atomgewichte der Elemente von L. Meyer u. C. Seubert. *Annal. chim.* 80, 163.

<sup>2)</sup> *Gilb. Ann.* 40, 235.

<sup>3)</sup> L. Meyer und C. Seubert, *Atomgewichte der Elemente* 245. Richter's Lehrbuch der Chemie 1834. A. Classen, *Quantitative Analyse*, 3. Aufl.

<sup>4)</sup> Scheik und Onderzoek, 5, 253. *Ann. Chem. Pharm.* 72, 212. *Journ. für prakt. Chemie* 48, 31.

zinns, welche er zu 0.04 pCt. fand. Mulder unterwarf in zwanzig Versuchen zusammen 201.877 g Zinn der Oxydation mit Salpetersäure, filtrirte das Zinnoxid ab und brachte dasselbe nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen zur Wägung. Das in Lösung gebliebene Zinnoxid bestimmte er in den gesammelten Filtraten dieser zwanzig Bestimmungen, nach dem Eindampfen, und addirte es zur Gesamtmenge des gewogenen Zinnoxids. Das gefundene Eisen, Blei und Kupfer wurden in Abzug gebracht. Wie Mulder selbst zugiebt, sind seine Versuche nicht geeignet, das Atomgewicht des Zinns, welches sich zu 116.72 berechnet, aus denselben abzuleiten. Bringt man bei seinen Zahlen das in Lösung gegangene Zinn, sowie die sonstigen Verunreinigungen in Abzug, so weisen dieselben, auf das Atomgewicht berechnet, erhebliche Schwankungen untereinander auf, z. B.:

Angewandtes Zinn	abzüglich Verunreinigungen	Sn O <sub>2</sub>	Atomgewicht
8.597	8.5866	10.9335	116.678
8.841	8.8303	11.263	115.864
9.975	9.9629	12.713	116.0
11.181	11.1674	14.272	114.81
10.08	10.0678	12.816	116.93
	Maximum . . . . .		116.93
	Minimum . . . . .		114.81
	Differenz . . . . .		2.12.

Mulder stellte gleichzeitig durch Reduction von Zinnoxid mittelst Russ und Flussmittel metallisches Zinn dar, oxydirte dasselbe mit Salpetersäure und erhielt hierbei den Werth 115.83. Er veranlasste im Jahre 1858 Vlanderen<sup>1)</sup> mit gleichem Material Versuche anzustellen. Dieselben erstreckten sich auf Oxydation des Zinns und Reduction des Zinnoxid, sowohl in Glas als auch in Platingefäßen. Die von Vlanderen als die am fehlerfreisten betrachteten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass reines, im Platintiegel geglühtes Zinnoxid, in Porzellanschiffchen durch Wasserstoffgas reducirt wurde. Als Resultat ergab sich die Zahl 118.16 (O = 15.96).

Versuche, Zinn in Glas- oder Porzellangefäßen zu oxydiren und zu glühen, ergaben wieder zu niedrige Resultate, indem das Zinnoxid noch Salpetersäure zurückbehält. Bei Anwendung von Platingefäßen werden letztere stark angegriffen.

Im gleichen Jahre unterwarf Dumas<sup>2)</sup> das Atomgewicht des Zinns einer Revision. Er wiederholte die Versuche von Berzelius und gelangte zu derselben Zahl, welche dieser Forscher und sein

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1858, S. 183, aus Scheik und Onderzoek's Verhandlungen.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. 55, 154.

Vorgänger Gay-Lussac gefunden, nämlich 117.29. Er bediente sich als Gefäss starker, äusserst feuerbeständiger Kolben. Wurden die Versuche im Platintiegel ausgeführt, so stieg das Atomgewicht im Mittel bis zu 117.78 ( $O = 15.96$ ), indem das Zinnoxid noch Wasser abgab, welches er bei Anwendung eines Glaskolbens auch bei längerem Glühen nicht auszutreiben vermochte. Dumas sagt in seiner Abhandlung:<sup>1)</sup> j'ai toujours trouvé l'équivalent de l'étain plutôt au dessus qu'au dessous de 59. (117.78,  $O = 15.96$ .)

Zwei Controllversuche, basirend auf Umsetzung zwischen Zinntetrachlorid und Silbernitrat, ergaben als Mittelwerthe 117.81. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass zu einer Lösung einer gewogenen Menge Zinntetrachlorid, die nach dem Berzelius'schen Atomgewicht berechnete Menge Silbernitrat in verdünnter Salpetersäure gelöst, zugefügt werde. Eine nach dem Aufkochen abfiltrirte Probe gab nach Zusatz einer gewogenen Menge Silbernitrat eine schwache Trübung, ein Beweis, dass noch nicht alles Chlor gefällt war. Der Ueberschuss an Silbernitrat wurde mit titrirter Kochsalzlösung bestimmt. Dieser Methode ist keine grosse Genauigkeit beizumessen, indem einerseits bei ungenügendem Zusatz von Silbernitrat sich beim Kochen freie Salzsäure verflüchtigen wird, andererseits die sich ausscheidende Zinnsäure Silbernitrat mitreisst.

Fehlerquellen, welche der am meisten benutzten Methode, der Oxydation des Zinns zu Zinnoxid, mit Salpetersäure anhaften, sind folgende:

Es ist eine dem Analytiker wohlbekannte Thatsache, dass die Verunreinigungen, welche das metallische Zinn in sich schliesst, bei Anwendung einer Salpetersäure von geringerem specifischen Gewicht wie 1.5, zum Theil in dem Niederschlag verbleiben und selbst bei längerem Anwaschen nicht zu entfernen sind. Ausser Kupfer und Blei, bildet besonders das Eisen, die Hauptverunreinigung des Zinns. Das Oxyd des letzteren besitzt jedoch einen höheren Sauerstoffgehalt als das Zinnoxid. Es muss demnach das Atomgewicht des Zinns, mit steigendem Eisengehalt fallen. Das Gleiche ist der Fall, wenn Zinnoxid nicht genügend lange in einem kräftigen Gasgebläse oder in einer Muffel geglüht wird. Dumas<sup>2)</sup> macht in seiner Arbeit schon hierauf aufmerksam, indem er sagt: Vers la fin de la calcination, on a donc surtout à détruire un hydrate assez stable. Wir selbst haben uns von dieser Thatsache des öfteren überzeugen können, indem Zinnoxid, auf dem Iserlohner Brenner stundenlang geglüht, nachher im Gebläse oder in der Gasmuffel noch erhebliche Mengen Wasser ab-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 55, 155.

<sup>2)</sup> loc. cit.

gab; selbst das Glühen im Gebläse muss zur Erlangung von Gewichtskonstanz, längere Zeit fortgesetzt werden.

Was die Reduction des Zinnoxys im Wasserstoffstrome betrifft, so zeigten auch hier eigene Versuche, welche im Verlaufe dieser Abhandlung näher erläutert werden, dass auch diese Methode eine Fehlerquelle in sich schliesst, durch welche der Werth für Zinn heruntergedrückt wird.

## I.

### Oxydation von Zinn zu Oxyd.

#### Verhältniss von Sn : O<sub>2</sub>.

Da das reinste Bancazinn des Handels immer noch bis 0.5 pCt. Verunreinigungen enthält, so wurde zuerst versucht, dieses Ausgangsmaterial in absoluter Reinheit darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Bancazinn durch trockenes Chlorgas in das Tetrachlorid übergeführt. Letzteres wurde zur Reinigung einer mehrmaligen Fractionirung unterworfen und schliesslich die bei 120° C. constant übergehende Fraction besonders gesammelt. Um das erhaltene Tetrachlorid wieder in Metall zu verwandeln, wurde dasselbe mit der vierfachen Menge destillirten Wassers verdünnt und unter Umrühren so lange mit einer concentrirten Lösung von krystallisirtem Natriummonosulfid versetzt, bis der entstandene Niederschlag von Schwefelzinn sich wieder löste, sodann wurde noch etwa die Hälfte des angewandten Schwefelnatriums an reiner Natronlauge hinzugefügt. Nach mehrtägigem Absitzen, in welcher Zeit die Flüssigkeit fast wasserhell geworden, wurde dieselbe in gewogenen Platinschalen und Platintiegeln der Elektrolyse unterworfen und zwar mit einem Strome von 2 bis 3 ccm Knallgas pro Minute, welchen eine Batterie von Meidinger'schen Elementen lieferte. Das Zinn scheidet sich hierbei als silberweisser, festhaftender Ueberzug aus und zwar aus 100 ccm Lösung 2 bis 3 g in 24 Stunden; jedoch bleiben auch bei fortgesetztem Elektrolysiren immer noch erhebliche Mengen von Zinn in Lösung. Durch dieses eigenthümliche Verhalten des Zinns in alkalischer Lösung von Schwefelnatrium gelingt es bekanntlich, unter Einhaltung gewisser Verhältnisse, das Zinn von Antimon zu trennen, indem letzteres, bestimmte Concentration der Lösung vorausgesetzt, ohne die geringste Spur Zinn quantitativ niedergeschlagen wird<sup>1)</sup>.

Dieser Weg der Darstellung von metallischem Zinn hat allen bisherigen Methoden gegenüber den Vorzug, dass ausser Antimon, kein Metall niedergeschlagen werden kann. Die Prüfung auf Antimon, welche zu wiederholten Malen mit ausgedehntem Metall vorge-

<sup>1)</sup> Siehe A. Classen: Handbuch der quantit. Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl., S. 96.

nommen wurde, war stets von negativem Erfolg begleitet. Die Platingefässe mit ausgeschiedenem Zinn wurden mit destillirtem Wasser und nachher mit absolutem Alkohol ausgespült, bei 100° C. getrocknet, über Phosphorsäureanhydrid erkalten gelassen und sodann zurückgewogen. Das Zinn wurde nunmehr bei bedecktem Gefässe mit reiner Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3, welche zuvor aus einer Platinretorte destillirt worden, oxydirt, der Ueberschuss an Salpetersäure bei bedecktem Gefässe im Wasserbade entfernt und der trockene Rückstand zuerst über einer ganz schwachen Flamme 1 bis 2 Stunden, nachher über einer stärkeren Bunsen'schen Flamme und schliesslich in einer Gasmuffel mehrere Stunden geglüht<sup>1)</sup>.

## Resultate.

Angewandte Menge Sn	Gefundene Menge Sn O <sub>2</sub>	Gefundene Menge O	Atomgewicht
2.5673 g	3.2570 g	0.6897 g	118.817
3.8414 g	4.8729 g	1.0315 g	118.872
7.3321 g	9.2994 g	1.9673 g	118.965
5.4367 g	6.8962 g	1.4595 g	118.90
7.3321 g	9.2994 g	1.9673 g	118.965
9.8306 g	12.4785 g	2.6479 g	118.506
11.2424 g	14.2665 g	3.0241 g	118.665
5.5719 g	7.0685 g	1.4966 g	118.839
9.8252 g	12.4713 g	2.6461 g	118.525
4.3959 g	5.5795 g	1.1836 g	118.551
6.340 g	8.0440 g	1.7040 g	118.762
<hr/> 73.7156 g	<hr/> 93.5332 g	<hr/> 19.8176 g	<hr/> 1306.367
	Maximum . . . .	118.965	
	Minimum . . . .	118.506	
	Differenz . . . .	0.459	

Mittel aus 11 Bestimmungen: 118.7606 (O = 15.96).

## II.

Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorammonium,  
 $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Verhältniss: Sn : Cl<sub>4</sub> + 2NH<sub>4</sub>Cl.

Reines, auf die vorhin beschriebene Weise dargestelltes Zinntetrachlorid, wurde mit der zweifachen Menge Wasser versetzt, sodann unter Umrühren eine heisse Lösung der berechneten Menge Chlorammonium hinzugefügt. Letzteres wurde, aus sehr reiner Handelswaare, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

<sup>1)</sup> Zur vollständigen Entfernung des Wassers genügt bei Anwendung von grösseren Mengen Zinn das Gasgebläse nicht.

Zur Elektrolyse wurde sowohl das, durch gestörte Krystallisation gewonnene Krystallmehl, wie auch die, durch langsames Verdunsten der heiss gesättigten Lösung entstandenen wohl ausgebildeten, wasserhellen Krystalle, verschiedener Darstellung verwendet, welche nach dem Absaugen, durch längeres Liegen über Phosphorsäureanhydrid vollkommen von Feuchtigkeit befreit waren.

Die abgewogene Substanz wurde in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat<sup>1)</sup>, ohne Erwärmen gelöst und die Lösung, je nach der angewandten Menge Salz, einem Strome von 2.5 bis 3 oder 6 ccm Knallgas in der Minute unterworfen. Das Zinn schlägt sich als silberglänzendes, sehr festhaftendes Metall, vollkommen quantitativ, innerhalb 15–20 Stunden nieder.

Bei kleineren Mengen von Substanz wurden Platinschalen von etwa 200 ccm Inhalt (Gewicht ca. 37 g), bei grösseren Mengen solche von 400 ccm Inhalt (Gewicht ca. 80 g), angewendet.

Um die letzten Spuren Zinn sicher niederzuschlagen, wurde der Strom gegen Ende der Elektrolyse, der Anfangsstärke entsprechend, von 2.5 bis 3 ccm, auf 6 ccm, sowie von 6 auf 10 ccm Knallgas pro Minute verstärkt.

Angewandte Menge SnCl <sub>4</sub> + 2NH <sub>4</sub> Cl	Gefundene Menge Zinn	Atomgewicht
1.6448 g	0.5328 g	118.875
1.8984 g	0.6141 g	118.696
2.0445 g	0.6620 g	118.865
2.0654 g	0.6690 g	118.924
2.0058 g	0.6496 g	118.908
2.4389 g	0.7895 g	118.812
4.0970 g	1.3254 g	118.70
3.4202 g	1.1078 g	118.924
3.6588 g	1.1836 g	118.704
1.5784 g	0.5108 g	118.772
7.3248 g	2.3710 g	118.813
13.1460 g	4.2528 g	118.7104
11.9483 g	3.8650 g	118.795
18.4747 g	5.9788 g	118.773
18.6635 g	6.0415 g	118.819
17.8894 g	5.7923 g	118.861
<u>112.2789 g</u>	<u>36.3515 g</u>	<u>1900.9514</u>

<sup>1)</sup> Zur quantitativen Bestimmung des Zinns hat der eine von uns (Classen, siehe dessen Handbuch der quantitativen Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl., S. 74) unter Anderem die Abscheidung aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz empfohlen. Bei grösseren Zinnmengen, wie im vorliegenden Falle, tritt neben Zinn leicht Zinnsäure auf, so dass letztere während der Elektrolyse wiederholt gelöst werden muss. Die Reduction des Zinns geht nun ohne jede Störung von Statten, wenn man statt des oxalsauren Ammoniums das saure oxalsaure Ammonium anwendet.

Maximum . . . .	118.924
Minimum . . . .	118.696
Differenz . . . .	0.228

Da die Correction auf den luftleeren Raum geringer ist, als das Mittel aus der Differenz von Maximum und Minimum = 0.114, so konnte dieselbe hier, sowie bei den übrigen Bestimmungen vernachlässigt werden.

Das Mittel aus sechzehn Bestimmungen ist demnach 118.8093<sup>1)</sup>.

### III.

Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorkalium,  $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$ .

Verhältniss:  $\text{Sn} : \text{Cl}_4 + 2\text{KCl}$ .

Für die Atomgewichtsbestimmung sehr gut geeignet, ist ebenfalls das Chlorkaliumdoppelsalz des Zinnchlorids. Dasselbe wurde gleich dem Chlorammoniumdoppelsalz aus reinem Zinntetrachlorid und durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtes Chlorkalium dargestellt. Es kamen jedesmal Krystalle der ersten, zweiten und dritten Krystallisation, sowie Krystallmehl zur Anwendung. Die Elektrolyse wurde in gleicher Weise wie vorhin ausgeführt. Um das Auskrystallisiren des sich durch Umsetzung von Ammoniumhydrooxalat mit Chlorkalium bildenden Kaliumhydrooxalat zu vermeiden, wurde die Elektrolyse in einem 30—40° warmen Raume vorgenommen. Die Stromstärke blieb dieselbe wie vorhin.

Angewandte Menge $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$	Gefundene Menge Zinn	Atomgewicht
2.5718 g	0.7472 g	118.873
2.2464 g	0.6524 g	118.806
9.3353 g	2.710 g	118.735
12.1525 g	3.5285 g	118.767
12.4223 g	3.607 g	118.775
15.0870 g	4.3812 g	118.806
10.4465 g	3.033 g	118.758
18.9377 g	5.5029 g	118.898
18.4743 g	5.363 g	118.735
17.6432 g	5.1244 g	118.822
119.317 g	34.6426 g	1187.975
Maximum . . . .		118.898
Minimum . . . .		118.735
Differenz . . . .		0.163

Das Mittel aus zehn Bestimmungen ergibt demnach das Atomgewicht 118.7975<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Cl = 35.37, N = 14.01.

<sup>2)</sup> Cl = 35.37, K = 39.03.

## IV.

Elektrolyse von Zinntetrabromid,  $\text{SnBr}_4$ .Verhältniss:  $\text{Sn} : \text{Br}_4$ .

Reines gepulvertes Bancazinn wurde am Rückflusskühler mit einer Lösung von reinem Brom in Chloroform übergossen. Nach beendeter Einwirkung wurde das Chloroform abdestillirt, das zurückbleibende Zinnbromid einer wiederholten Fractionirung unterworfen und das bei  $201^\circ \text{C}$ . übergehende für sich aufgefangen. Um das Bromid für die Abwägung vorzubereiten, wurde dasselbe in ein vollkommen trockenes Destillirkölbchen gebracht, die obere Oeffnung zugeschmolzen und sodann in gewogene, vorher im Sandbade auf ca.  $150^\circ$  erhitzte, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehenen Wiegegläschen destillirt. Die zuerst übergehenden Antheile wurden verworfen. Nach dem Füllen eines jeden Gläschens wurde dasselbe sofort verschlossen und über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt. Um die gewogene Substanz möglichst ohne Verlust zur Elektrolyse vorzubereiten, wurde der Stopfen des Wiegegläschens unter einer Lösung von oxalsaurem Ammonium vorsichtig geöffnet und durch längeres Liegenlassen die Lösung bewirkt. Nach Hinzufügung einer entsprechenden Menge von Oxalsäure wurde elektrolysirt. Die anfängliche Stromstärke betrug 8, 10 oder 15 ccm Knallgas pro Minute, welche, je nach der Menge angewendeter Substanz, zum Schlusse bis auf 15 bezw. 20 ccm Knallgas gesteigert wurde.

Angewandte Menge $\text{SnBr}_4$	Gefundene Menge Zinn	Atomgewicht
8.5781 g	2.327 g	118.762
9.585 g	2.60 g	118.75
9.9889 g	2.7115 g	118.816
10.4914 g	2.8445 g	118.672
16.862 g	4.5735 g	118.738
16.6752 g	4.5236 g	118.762
11.1086 g	3.0125 g	118.709
10.6356 g	2.884 g	118.696
11.0871 g	3.006 g	118.672
19.5167 g	5.2935 g	118.732
114.5286 g	33.7761 g	1187.309
Maximum . . . .	118.816	
Minimum . . . .	118.672	
Differenz . . . .	0.144	

Das Mittel aus zehn Bestimmungen ergibt demnach 118.7309<sup>1)</sup>.

Andere Verbindungen der Halogene mit Zinn, wie auch das Zinntetrachlorid-Chlornatrium, das Doppelsalz mit Chlorstrontium und Chlorbaryum und die übrigen Doppelsalze sind für eine Atomgewichts-

<sup>1)</sup>  $\text{Br} = 79.76$ .

bestimmung ungeeignet, ebensowenig auch die Verbindungen der Zinn-tetrachlorids mit Aethern, mit zusammengesetzten Aetherarten und die alkylirten und phenylirten Zinnverbindungen.

Eine andere Methode der Atomgewichtsbestimmung, welche der eine von uns bereits zur Revision des Atomgewichts des Antimons angewendet hat<sup>1)</sup>, beruht auf der Ueberführung des elektrolytisch abgeschiedenen und gewogenen Zinns in Zinnsulfid und Bestimmung des gebundenen Schwefels nach der von A. Classen angegebenen Methode durch Wasserstoffsperoxyd<sup>2)</sup>.

Zu dem Zwecke wurde das auf die bereits oben beschriebene Weise aus alkalischer Schwefelnatriumlösung durch Elektrolyse gewonnene reine Zinn, vorsichtig in reiner Salzsäure gelöst, sodann eine zur Ueberführung in  $\text{Sn Cl}_4$  berechnete Menge Eisenchloridlösung hinzugefügt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wurde das Zinn ausgefällt und der Ueberschuss an Ersterem durch Kohlensäure verjagt. Das Auswaschen des Niederschlages wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr mit Nitroprussidnatrium reagirte. Filter und Niederschlag wurden nunmehr im Classen'schen Apparate in bekannter Weise behandelt, das entweichende Schwefelwasserstoffgas in einem mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd beschickten Kolben, welchem zur Sicherheit die Classen'sche Perlröhre angefügt war, aufgefangen und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Zinn	Schwefel	Atomgewicht
2.6285 g	53.91 pCt.	118.64
0.7495 »	53.87 »	118.73
1.4785 »	53.94 »	118.576
2.569 »	53.94 »	118.576
2.1765 »	53.85 »	118.774
1.3245 »	53.88 »	118.708
0.9897 »	53.83 »	118.818
2.7160 »	53.86 »	118.752
<hr/> 14.6331 g		<hr/> 949.574
	Maximum . . . .	118.818
	Minimum . . . .	118.576
	Differenz . . . .	<hr/> 0.242

Mittel aus acht Bestimmungen: 118.696.

Die Differenz, welche letztere Zahl den, nach den anderen Methoden gefundenen Zahlen gegenüber zeigt, scheint ihren Grund in einem secundären Prozesse zu haben, welcher sich, wenn auch in geringem Maassstabe, bei der Zersetzung des Zinnsulfids vollzieht. Es wurde nämlich bei allen Versuchen die Beobachtung gemacht,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1942.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1069.

dass an der Innenwand des Kühlers ein Anflug von Schwefel entstand, wahrscheinlich hervorgerufen durch Einwirkung des mit den salzsauren Dämpfen mitgerissenen Zinnchlorids, auf Schwefelwasserstoff:



Wir sehen aus diesem Grunde von einer Einfügung letzteren Resultates in die schon erhaltene Zahlenreihe ab.

Reductionsversuche des oben erhaltenen Zinnoxids mittelst reinem Wasserstoff ergaben ebenfalls zu niedrige Werthe. Die Reduction wurde sowohl im Rose'schen Tiegel, im Porzellanschiffchen, wie auch in gewogenen Glasröhren vorgenommen. Das Mittel aus den erhaltenen Resultaten betrug 78.78 pCt. Zinn, woraus sich das Atomgewicht für Zinn auf 118.503 berechnet. Es scheint mithin stets etwas Zinn, entweder in Dampfform oder als Wasserstoffverbindung sich zu verflüchtigen.

#### Z u s a m m e n s t e l l u n g.

Anzahl der Versuche	Art des Versuches	Atomgewicht	Differenz zwischen Maximum und Minimum
11	Oxydation von Sn zu SnO <sub>2</sub>	118.7606	0.459
16	Elektrolyse von SnCl <sub>4</sub> + 2NH <sub>4</sub> Cl	118.8093	0.228
10	Elektrolyse von SnCl <sub>4</sub> + 2KCl	118.7975	0.163
10	Elektrolyse von SnBr <sub>4</sub>	118.7309	0.144
47	Mittel	118.7745	0.2485

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, geben 26 Versuche durch Elektrolyse des Chlorammonium- und Chlorkaliumdoppelsalzes des Zinnchlorids höhere Werthe, als das Mittel aus allen Zahlen. Die Ursache hiervon ist einerseits darin zu suchen, dass bei der Oxydation des Zinns zu Oxyd, die Platingefässe stets etwas angegriffen werden und andererseits beim Auflösen des Zinntetrabromids, die Möglichkeit eines geringen Verlustes durch Verflüchtigung, nicht ausgeschlossen ist.

Nimmt man deshalb den Mittelwerth aus obigen 26 Versuchen, welche die geringste Differenz zwischen Maximum und Minimum aufweisen, als den Zuverlässigsten an, so ergibt sich das Atomgewicht des Zinns zu 118.8034, oder abgerundet 118.8, wenn Sauerstoff = 15.96 oder 119.1, wenn Sauerstoff = 16 angenommen wird.

Aachen, im September 1888.