

Diese Cellulose läßt sich wiederum oxydieren und mit Phenyl-hydrazin verbinden. Der Stickstoff-Gehalt der Hydrazone betrug 2,30% (Collie) und 2,04% (Goloff).

Collie: 0,3205 g Sbst.: 6,5 ccm N (22°, 755,8 mm) = 2,30% N (Asche: 1,40%).

Goloff: Hydrazon der einmalig oxydierten Oxy-cellulose: 0,619 g Sbst.: 9,0 ccm N (16°, 750 mm) = 2,05% N. — Hydrazon der zweimalig oxydierten Oxy-cellulose: 0,5065 g Sbst.: 8,8 ccm N (16°, 749,2 mm) = 2,03% N.

Demnach besteht fast kein Unterschied zwischen der ursprünglichen Cellulose und der „restlichen“ Cellulose.

#### Zersetzung des Oxy-cellulose-Hydrazons mit Salzsäure (Experimentell mitbearbeitet von Frl. Goloff).

Die Regenerierung der Oxy-cellulose mit maximalem Sauerstoff-Gehalt wurde erreicht, indem 1 Tl. des „letzten“ Hydrazons mit 10 Tln. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 auf dem Wasserbade 5–6 Min. unter ständigem Rühren erhitzt, dann mit 250–300 Tln. kaltem Wasser verdünnt, 2–3 Min. zum Absetzen stehen gelassen und schließlich durch ein nicht zu dichtes Filter abfiltriert wurde. Man wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit 3-proz. wäßrigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion des Filtrats auf Phenolphthalein. Die Filtration dauert 20–25 Min., das Waschen mit Ammoniak 30–40 Min. Es folgt darauf das Waschen mit 32-proz. Alkohol bis zur neutralen Reaktion, das ungefähr 1 Stde. dauert. Man trocknet die ausgewaschene Oxy-cellulose zuerst auf dem Filter bei 90°, dann nimmt man sie vorsichtig von dem Filter ab und beendet das Trocknen im Dampf-Schrank bei 100°. Die zerriebene Oxy-cellulose wird nochmals mit wäßrigem Alkohol einige Male dekantiert und hiernach wiederum bei 100° im Dampf-Schrank getrocknet. Das Produkt, dessen Eigenschaften bereits weiter oben geschildert wurden, ergab bei der Analyse:

0,2210 g Sbst. (getrockn. bei 100–105°): 0,3383 g CO<sub>2</sub>, 0,1161 g H<sub>2</sub>O. — 0,1750 g Sbst.: 0,2700 g CO<sub>2</sub>, 0,0900 g H<sub>2</sub>O.

Die Substanz enthielt 0,33% Asche; die Analysen beziehen sich jedoch auf aschen-freie Substanz.

C<sub>36</sub>H<sub>80</sub>O<sub>34</sub>. Ber. C 41,70, H 5,79. Gef. C 41,75, 42,07, H 5,87, 5,73,  
im Mittel: C 41,91, H 5,81.

### 453. Gerhart Jander und Franz Busch: Die Abtrennung und Bestimmung des Zinns bei der Analyse von Stannaten durch Zersetzung derselben im Salzsäure-Gasstrom.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Allgemein. chem. Universitäts-Laborat. zu Göttingen.]  
(Eingegangen am 7. November 1927.)

#### I. Die Trennung und die Bestimmung der Alkalien bzw. Erdalkalien.

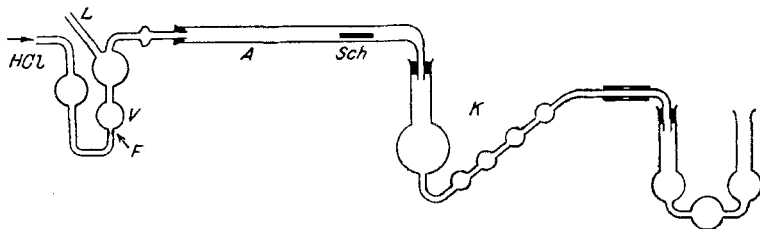
Anläßlich einer Untersuchung über zinnsaure Salze war es für uns von Wichtigkeit, die verschiedenen krystallisierten Stannate möglichst schnell und doch genau zu analysieren. Eine Fällung des Zinns als Oxydhydrat oder als Sulfid<sup>1)</sup> mit nachfolgender Bestimmung des Alkali- bzw. Erdalkali-

<sup>1)</sup> Treadwell, 11. Aufl., II. Bd., S. 191 [1927].

Gehaltes in dem Filtrat ist ziemlich langwierig und überdies nicht sehr genau. Hierauf hat u. a. schon Zocher<sup>2)</sup> in Bezug auf das Bariumstannat hingewiesen, das er zu seinen Untersuchungen nicht heranziehen konnte, weil es sich zu schwer analysieren ließ. Die Bestimmung des Alkali-Gehaltes durch Titration der Auflösung des Alkalistannats mit 0.1-n. Mineralsäure ist zwar vorgeschlagen und verschiedentlich durchgeführt worden, aber das im Laufe der Titration zum Teil kolloidal ausfallende Stannioxydhydrat adsorbiert leicht den Indicator und macht die Endpunkts-Erkennung schwierig. Zudem läßt sich das Verfahren nur bei Alkali-, nicht aber bei Erdalkalistannaten verwenden. Nach einem alten Verfahren von Rose<sup>3)</sup> kann man den Alkali- bzw. Erdalkali-Gehalt zinn-saurer Salze dadurch bestimmen, daß man sie wiederholt mit reinem Ammoniumchlorid abraucht. Das Alkali hinterbleibt als Chlorid, das Zinn verflüchtigt sich als Tetrachlorid. Hierbei verliert man aber das Zinn, das man in einer besonderen Probe extra bestimmen müßte. Wir versuchten nun die Trennung des Zinns von den Alkalien und Erdalkalien durch Destillation im Salzsäure-Gasstrom bei niedriger Temperatur zu erreichen. Wie die unten angeführten Tabellen zeigen, gelang dies vollständig.

Die Versuchsanordnung ist folgende:

In ein Schiffchen (Sch.) wird das Stannat hineingewogen und dieses weit in das Destillationsrohr A hineingeschoben. Das Rohr ist aus Jenaer Geräteglas gefertigt und muß hinreichend lang sein (ca. 35 cm), um ein Zurückdestillieren des Zinntetrachlorids zu verhindern. Es ist mittels eines Gummistopfens mit einem 5-Kugel-Rohr K verbunden, das bei einer lichten Weite von 5 cm der größeren und 2.5 cm der kleineren Kugel mit ca. 25 ccm Wasser beschickt wird. An dem Kugelrohr befindet sich ein Peligot-Rohr mit verd. Ammoniak. Diese Vorsichtsmaßnahme erweist sich als nötig, da sonst durch die strömenden Gase leicht etwas Zinntetrachlorid aus der namentlich gegen Ende der Operation stark salzsauren Lösung der Vorlage mitgerissen werden kann. Durch den Apparat V wird aus einem mit reiner Schwefelsäure und Salmiak gefüllten Kippischen Apparat Salzsäure-Gas durch das Rohr geleitet und das Schiffchen allmählich



erwärmt. Bei raschem und zu hohem Erhitzen verspritzt die Substanz ziemlich leicht. Man trocknet deshalb bei 70–80°, gemessen außen oberhalb des Destillationsrohres, erhitzt dann für kurze Zeit im Salzsäure-Gasstrom auf 170°, stellt den Gasstrom ab und leitet über das noch weiter auf 170° erhitze Schiffchen einen Luftstrom, bis aus dem Destillationsrohr keine Nebel mehr austreten. Das Schiffchen wird noch heiß aus dem Rohr genommen und der Rückstand nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Es empfiehlt sich, die Wägung des Bariumchlorids in einem Wägeröhrchen vorzunehmen, da die Substanz ziemlich hygroskopisch ist. Der Rückstand löst sich bei allen untersuchten Salzen glatt in Wasser auf; selten ist eine leichte, kaum wahrnehmbare, staubige Trübung zu

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **112**, 29 [1920].

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. **73**, 582 [1848], **74**, 578 [1848], **112**, 173 [1861].

bemerken. Die Geschwindigkeit des Chlorwasserstoff-Stromes wird an einem über der Capillare F befindlichen Salzsäure-Tröpfchen kontrolliert und der Luftstrom so geregelt, daß aus dem Kugelrohr K kein Wasser in das Peligot-Rohr hinüberspritzt. Die ganze Operation dauert nur 40—50 Min.

Nach diesem Verfahren wurden 2 Natriumstannate und 1 Bariumstannat untersucht. Die Natriumsalze<sup>4)</sup> wurden durch Ausfällen des Salzes aus einer Lösung von Präpariersalze in 1-n. Natronlauge mittels Alkohols bei 60—80° erhalten, das Bariumstannat<sup>4)</sup> wurde aus reinem Natriumstannat durch doppelte Umsetzung mit Bariumchlorid gewonnen. Die Einwägen betragen 0.1—0.25 g, der Na-Gehalt des 1. Stannats wurde durch Titration mit  $n/10$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 23.2% ermittelt, nach dem oben beschriebenen Verfahren ergaben sich folgende Werte:

1. Natriumstannat (Theorie 23.24% Na <sub>2</sub> O):						
Einwäge in g	0.1722	0.1126	0.1971	0.1586		
Gef. NaCl in g	0.0755	0.0494	0.0865	0.0699		
Gef. Na <sub>2</sub> O in %	23.25	23.26	23.27	23.37		
2. Natriumstannat.						
Einwäge in g	0.1507	0.2127	0.1793	0.2113	0.1363	0.1765
Gef. NaCl in g	0.0657	0.0935	0.0786	0.0925	0.0595	0.0771
Gef. Na <sub>2</sub> O in %	23.12	23.31	23.25	23.21	23.15	23.16
2. Bariumstannat (Theorie 42.83% BaO):						
Nr.	1	2	3	4	5	
Einwäge in g	0.2336	0.1840	0.2060	0.2064	0.2777	
Gef. BaCl <sub>2</sub> in g	0.1357	0.1071	0.1199	0.1200	0.1444	
Gef. BaO in %	42.78	42.91	42.86	42.82	42.94	

Die Übereinstimmung der Werte untereinander und mit der Theorie ist recht gut, die Abweichungen liegen meistens in einer Fehlergrenze von  $\pm 0.1\%$ , was den Ansprüchen, die an ein analytisches Verfahren gestellt werden, genügen dürfte.

Ein ähnliches Verfahren wandten Jander und Brüll<sup>5)</sup> zur Analyse von antimonsauren Salzen an. Sie bekamen ebenso gut übereinstimmende und schnell zu erhaltende Ergebnisse.

## II. Die analytische Bestimmung des in die Vorlage hinüberdestillierten Zinns.

Es liegt nahe, die Bestimmung des Zinns nach einem der vielen oxydimetrischen Verfahren, die in der Literatur angegeben sind, zu versuchen. Alle diese Verfahren haben die gemeinsame Grundlage, daß das 4-wertige Zinn durch naszierenden Wasserstoff in 2-wertiges Zinn übergeführt wird; dieses 2-wertige Zinn wird dann durch ein Oxydationsmittel, sei es Jod-Lösung<sup>6)</sup>, Bromat-Lösung<sup>7)</sup> oder Ferrichlorid-Lösung<sup>8)</sup>, wieder oxydiert.

Wie bereits in einer jüngst veröffentlichten Zusammenfassung<sup>9)</sup> festgestellt wurde, ergeben alle diese Verfahren nur dann gute Werte, wenn die Titer-Stellung empirisch gegen reines Zinn erfolgt. Wird die Lösung aber gegen ein anderes Reduktionsmittel,

<sup>4)</sup> Zoicher, Ztschr. anorgan. Chem. **112**, 5 ff. [1920].

<sup>5)</sup> A. **453**, 332 [1927].

<sup>6)</sup> Young und Müller, Journ. Amer. chem. Soc. **19**, 809 [1897].

<sup>7)</sup> Treadwell, 11. Aufl., II. Bd., S. 586 [1927].

<sup>8)</sup> W. Schluttig, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 55 [1927].

<sup>9)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **72**, 52 [1927].

z. B. arsenige Säure, eingestellt, so erhält man immer zu niedrige Werte. Genau dieselben Erfahrungen haben auch wir gemacht. Ferner stellten wir fest, daß die Ergebnisse stark von der Art der Reduktion, d. h. von der Salzsäure-Konzentration und von der Temperatur der Lösung abhängig sind. Um eine Einwirkung des Luft-Sauerstoffs konnte es sich hier nicht handeln, da wir in einer Kohlendioxid-Atmosphäre reduzierten, schnell überschüssiges Oxydationsmittel zugaben und dann erst den Überschuß zurücktitrierten. Dagegen zeigte es sich, daß die bei der Reduktion entweichenden Gase Zinnverbindungen enthielten, zumeist wohl als Zinntetrachlorid<sup>10)</sup>. Geringe Spuren Zinnwasserstoff dürften sich nach Paneth<sup>11)</sup> auch bei der Reduktion gebildet haben. Wir wiesen das Entweichen von Zinnverbindungen nach, indem wir die aus dem Reduktionskolben entweichenden Gase durch eine Marshsche Röhre leiteten. Hinter der erhitzten Stelle schied sich ein Niederschlag von Zinndioxydhydrat ab. Es ist ersichtlich, daß bei gleichgeleiteten Reduktionen gleiche Mengen Zinn sich verflüchtigen, daß daher bei der Einstellung einer Oxydationslösung auf Zinn, dessen Lösung ebenso reduziert wurde, wie die zu bestimmende Lösung, sich gute Resultate erhalten lassen. Wird dagegen die Oxydationslösung auf eine andere Titersubstanz eingestellt, dann macht sich das verloren gegangene Zinn bemerkbar. Diese Verfahren sind deshalb von uns nicht weiter benutzt worden. Eine Herabsetzung der Salzsäure-Konzentration führt natürlich zu einer Verminderung des Zinnverlustes, dann aber dauert die Reduktion zu lange.

Weiterhin ist von uns die elektrolytische Schnellbestimmung nach Classen<sup>12)</sup> bzw. Anna J. Engelenburg<sup>13)</sup> versucht worden, die Salzsäure-Konzentration in der Vorlage war aber zu hoch für dieses Verfahren. Die potentiometrische Titration mit Chromochlorid ergab so flache Sprünge in der Kurve, daß die Verwendung dieses Verfahrens uns ebenfalls nicht günstig erschien. Brintzinger und Rodis<sup>14)</sup> haben kürzlich dieselbe Erscheinung festgestellt.

Wir haben dann das Zinn in der Vorlage gravimetrisch durch Fällen mit Ammoniak und Ammoniumnitrat bestimmt, mittels Membran-Filters<sup>15)</sup> abfiltriert und den Niederschlag geglüht und gewogen. Nach diesem Verfahren erhielten wir für zwei Salze folgende Werte:

## 2. Natriumstannat:

Na <sub>2</sub> O .....	23.12	23.21	23.20	Mittel: 23.18	Theorie: 23.24
SnO <sub>2</sub> .....	55.87	55.94	55.71	55.83	56.50
H <sub>2</sub> O (Glühverlust) ..		20.98	21.12	21.05	20.26

Die Summe der Mittelwerte ergibt 100.06%. Das Salz enthielt geringe Mengen von Natriumcarbonat. Natriumstannat ist wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Kohlensäure sehr schwer carbonat-frei zu erhalten. So sind auch die etwas zu niedrigen Zinnwerte und der zu hohe Glühverlust zu erklären.

## Bariumstannat:

BaO .....	42.78	42.91	42.82	Mittel: 42.84	Theorie: 42.83
SnO <sub>2</sub> .....	41.91	42.28	42.20	42.13	42.08
H <sub>2</sub> O (Glühverlust) ..		15.13	15.12	15.12	15.09

Die Analysen dieses Salzes zeigen eine recht gute Übereinstimmung untereinander und mit der Theorie. Auch eine noch größere Genauigkeit würde sich ohne Zweifel mit diesem Verfahren erreichen lassen, wenn sie einmal notwendigerweise angestrebt werden müßte.

<sup>10)</sup> W. Mecklenburg, *Ztschr. anorgan. Chem.* **74**, 214 [1912].

<sup>11)</sup> B. **55**, 769 [1922].

<sup>12)</sup> Classen, *Quantit. Analysen durch Elektroanalyse* (6. Aufl.), S. 15 [1920].

<sup>13)</sup> *Ztschr. analyt. Chem.* **62**, 259 [1923].

<sup>14)</sup> *Ztschr. anorgan. Chem.* **166**, 53 [1927].

<sup>15)</sup> Jander im „Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie“ von Stähler, Tiede und Richter, Bd. II, 2. S. 928 [1925].