Über einige Zinnverbindungen. Von Dr. G. Tschermak.

Vor vier Jahren unternahm ich die Untersuchung einiger Verbindungsverhältnisse des Zinns, um für den Vergleich mit den Kohlenstoff- und Kieselverbindungen einiges Material zu gewinnen. Die Arbeit musste unterbrochen werden. Ich konnte dieselbe auch nicht wieder aufnehmen. Die Publication H. Schiff's im 120. Bande der Annalen der Chemie und Pharmacie veranlasst mich indess, die damals gewonnenen Resultate, trotz ihrer Unvollständigkeit, hier mitzutheilen.

Die Versuche betrafen zuvörderst das Verhalten des Zinnsäure-Hydrats, welches durch Behandeln des Zinns mit concentrirter Salpetersäure entsteht. Die so erhaltene Substanz zeigte, auch wenn sie monatelang mit Wasser in Berührung stand, unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation. An der Luft getrocknet und dann geglüht, lieferte sie eine Wassermenge, die dem Verhältnisse $Sn\,H_4\,O_4^{\ 1}$) entspricht. Nach längerer Zeit trocknete dieselbe zu einer durchscheinenden Masse von flachmuschligem Bruche und Kalkspathhärte ein. Das daraus erhaltene Wasser ergab ungefähr das Verhältniss $Sn\,H_2\,O_4$. Bei einem Versuche blieb das nicht völlig ausgewaschene Hydrat in Berührung mit Wasser längere Zeit stehen. Es zeigte sich eine continuirliche Ausscheidung von Zinn in Form von sehr kleinen vierseitigen metallglänzenden Prismen, doch zu klein, um eine Messung zu gestatten.

Das wässerige breiartige Hydrat wurde mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür, wie es durch Auflösen des Zinns in Salz-

¹⁾ Wenn H = 1, Sn = 118, O = 16 etc.

säure entsteht, versetzt. Die Masse färbte sich schmutzig grün. Durch Schütteln mit Wasser und Absetzenlassen gelang es, oberhalb eine mehr blaue, unten eine citrongelbe Schichte zu erhalten, wodurch nachgewiesen war, dass die grüne Masse ein Gemenge zweier homogener Substanzen sei. Es glückte mir nicht, die blaue Verbindung rein zu erhalten, dazu wäre eine Darstellung in grösserem Massstabe nothwendig. Zu bemerken ist nur, dass die blaue Substanz eben so leicht wie die gelbe durch Salpetersäure in das weisse Zinnsäurehydrat umgewandelt wird.

Die gelbe Verbindung kann allein erhalten werden, wenn das breiartige Hydrat in eine stark verdünnte Auflösung von Zinnchlorür eingetragen wird. Sie entsteht übrigens auch neben der blauen Verbindung in geringer Menge, wenn Zinnstücke mit concentrirter Salpetersäure übergossen werden. Die Metallstücke umgeben sich allmählich mit einer gelben oder grünlichen Rinde, welche bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure weiss wird, das ist, sich in Zinnsäurehydrat umwandelt.

Die gelbe Verbindung ist bereits von Fremy und von Schiff untersucht worden. Ersterer nennt sie zinnsaures Zinnoxydul und gibt an, dass bei der Behandlung des Hydrates mit einer geringen Menge Zinnchlorür letzteres vollständig zerlegt werde, so dass nachher in der Flüssigkeit blos Salzsäure vorhanden sei. Ich nahm, um dies zu prüfen, auf eine grössere Menge des Hydrates eine kleine Quantität verdünnten Zinnchlorurs, liess das Ganze tagelang stehen, bekam jedoch jedesmal beim nachherigen Filtriren in der abgelaufenen Flüssigkeit eine deutliche Reaction auf Zinnchlorür. Andererseits erfolgt dennoch eine Gewichtszunahme der unlöslichen Masse, wie sie auch von Schiff constatirt und bei der Untersuchung der gelben Verbindung benützt wurde. Es ist daher zu vermuthen, dass zwar ein Theil des Zinnchlorürs zerlegt werde, ein anderer kleiner Theil jedoch mit einer geringen Menge des Hydrates sich zu einer im Wasser löslichen Substanz vereinige, was durch später aufzuführende Versuchsresultate wahrscheinlich gemacht wird.

Die zur Analyse verwendete Substanz war längere Zeit ausgewaschen worden, bis keine Reaction auf Chlor mehr wahrnehmbar war. An der Luft getrocknet erschien dieselbe als ein citrongelbes Pulver. Das Eintrocknen zu einer opalartigen Substanz wie bei dem weissen Hydrat wurde niemals beobachtet. Wird das gelbe Pulver an der Luft geglüht, so verliert es Wasser und verwandelt sich allmählich in weisses Zinnoxyd (Sn O₂). Beim Abschluss der Luft geglüht liefert es ein dunkelbraunes Pulver. Dies konnte benützt werden, um die Analyse der gelben und der daraus entstehenden braunen Substanz auszuführen. Beim Glühen von 2·246 Grm. des gelben Pulvers erfolgte eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres von 0·306 Grm. Anderseits blieben 1·944 Grm. der genannten braunen Substanz zurück. Als ferner 1·454 Grm. der gelben Verbindung an der Luft geglüht wurden, bildeten sich daraus 1·276 Grm. weissen Zinnoxydes.

Hieraus berechnet sich das Verhältniss von Zinn, Sauerstoff und Wasser zu:

Vom Wassergehalte abgesehen hat Herr Schiff dasselbe Verhältniss für die gelbe Verbindung gefunden.

Bezüglich des Verhaltens dieser Substanzen ist durch Fremy bekannt, dass sie durch Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Zinnsäure übergeführt, dass sie von Kalilauge zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst werde, die beim Eindampfen metallisches Zinn ausscheide, nach dem Vermischen mit Salzsäure die Reaction auf Zinnchlorür zeige etc. Ich muss hierzu bemerken, dass die gelbe Verbindung so wie deren Lösung durch Kalilauge bei der Behandlung mit Säuren im Anfange kein Zinnchlorür liefern, dass jene Reaction je nach der Behandlung erst nach einem längeren Zeitraum eintritt. Ich erhielt sie mehrere Stunden nach Bildung der Auflösung, manchmal nach ein bis zwei Tagen. Dieses Verhalten zeigt, dass der Name "zinnsaures Zinnoxydul" unpassend sei.

Für die vorhin erwähnte braune Substanz berechnet sich aus den angeführten Zahlen das Verhältniss von Zinn und Sauerstoff zu:

Sn 1:872 O.

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Glühen von Zinnoxyd in einer Kohlensäure- oder Ammoniak-Atmosphäre.

Es wurden 2:580 Grm. Zinnoxyd in einem Strom von trockener Kohlensäure geglüht und 2:548 Grm. der braunen Substanz erhalten, wonach sich das Verhältniss

berechnet. Endlich wurde Zinnoxyd in einem Strome von Ammoniakgas geglüht. Von der erhaltenen braunen Verbindung wurden 1·944 Grm. genommen, an der Luft geglüht und so in 1·970 Grm. Zinnoxyd verwandelt. Dies ergibt die Zahl:

Das Mittel aus den drei angeführten Resultaten ist Sn. 1·877. Die Formel:

Sn₈ O₁₅

gibt das Verhältniss Sn 1.875 O.

Vorhin wurde das Verhältniss des Zinnsäurehydrates zu Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur besprochen. Bei höheren Temperaturen zeigt sich eine ganz verschiedene Erscheinung. Wird eine salzsäurehaltige concentrirte Zinnchlorürlösung erhitzt und darein das breiartige Hydrat eingetragen, so löst sich letzteres sogleich vollständig. Man erhält eine bräunlich-gelbe Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur zu einem Aggregat von gelblichen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt. Die letzteren sind schwer von anhängendem Zinnchlorür zu reinigen und werden nach einiger Zeit trübe durch Zersetzung. Die folgende Untersuchung wurde an dem frischen, durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst gereinigten Präparate angestellt. Nach der sorgfältigen Füllung des Zinns durch Schwefelwasserstoff ward im Filtrat das Chlor durch Silbersalz bestimmt. Bei der Bestimmung des Wassers war die Substanz mit chromsaurem Blei gemischt.

- 1. Aus 0.671 Grm. wurden erhalten 0.460 Grm. Zinnoxyd und 0.79 Grm. Chlorsilber;
- 2. Aus 1.284 Grm. 0.892 Grm. Zinnoxyd und 1.476 Chlorsilber;
- 3. Aus 0.865 Grm. Substanz 0.591 Zinnoxyd 1.033 Chlorsilber;
- 4. Aus 0.642 Grm. Substanz 0.064 Grm. Wasser,

oder in Procenten:

	1.	2.	3.	4.
Zinn	$53 \cdot 8$	$54 \cdot 0$	$\mathbf{53 \cdot 6}$	
Chlor	$29 \cdot 2$	$.28 \cdot 4$	$\mathbf{29\cdot 6}$	
Wasser				10.0

Die Formel Sn₈ Cl₁₄ O₈ · 10 H₂ O führt auf die Zahlen:

Die eben genannte Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es gelang nicht, dieselbe aus Wasser umzukrystallisiren, da sie sich beim Eindampfen trübt und zersetzt. Aus Alkohol wurden Krystalle von derselben Zusammensetzung erhalten, welche indess jenen Perlmutterglanz nicht zeigten. Kalilauge gibt in der wässerigen Lösung einen im Überschusse löslichen Niederschlag; der durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag wird beim Überschuss des Füllungsmittels nicht gelöst. Im Übrigen erhält man alle Reactionen auf Zinnchlorür und jenes Zinnchlorid, welches aus dem genannten Zinnsäurehydrat erhalten wird.

Nach längerer Aufbewahrung ist das Salz ganz zersetzt und trübe. Zu Wasser gebracht liefert es eine gelbliche Lösung, die mit einer Zinnchlorürlösung, welche an der Luft sich oxydirt hat, identisch ist; anderseits fällt Zinnsäurehydrat zu Boden, das in Säuren löslich ist. Ist die Zersetzung des Salzes weit vorgeschritten, so erhält man nach der Behandlung mit Wasser perlmutterglänzende Pseudomorphosen, die aus Zinnsäurehydrat bestehen.

Das beschriebene Salz bildet sich wahrscheinlich auch beim Zusammentressen des Zinnsäurehydrates mit verdünntem Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur in kleiner Menge, wodurch das vorhin bezüglich der gelben Verbindung Gesagte erklärlich wird.

Die Formeln, welche für die bisher angeführten Verbindungen gefunden worden, gestatten gar keinen Einblick in den Zusammenhang zwischen den letzteren. Nach den obigen Resultaten liesse sich schreiben:

Damit soll indess nur angedeutet werden, dass man es hier wahrscheinlich mit sehr hoch zusammengesetzten Körpern zu thun habe, deren Studium und Vergleich mit den Kiesel- und Kohlenstoffverbindungen von Interesse sein wird.

Zuletzt muss ich noch des Versuches erwähnen, das Kalkstannat durch Zusammenschmelzen des Zinnoxydes und Kalkes in dem Verhältniss ${\rm Ca~Sn~O_3}$ darzustellen. Ich erhielt feine blassrosenrothe Nadeln, an denen sich keine Messung anstellen liess. Der Versuch in grösserem Massstabe dürfte einen lohnenden Erfolg haben.

Mit dem Kieselsäurehydrat und dem Siliciumoxyd Si O₂ wurden einige ähnliche Versuche gemacht, wie mit dem Zinnoxyd und Zinnsäurehydrat. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür, beim Glühen im Kohlensäure- und Ammoniakstrome zeigte sich durchaus keine Veränderung.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften</u> mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1861

Band/Volume: 44 2

Autor(en)/Author(s): Tschermak Gustav (Edler von Seysenegg)

Artikel/Article: Über einige Zinnverbindungen. 733-738