

516. P. Pfeiffer und R. Lehnardt: Monomethylzinnverbindungen. II.

(Eingegangen am 10. August 1903.)

In einer vor kurzem von uns veröffentlichten Arbeit¹⁾ sind die Methylstannonsäure, das Monomethylzinnbromid und das Monomethylzinnjodid beschrieben worden. Die Reihe der Methylzinnhalogenide haben wir mittlerweile durch Darstellung des zugehörigen Chlorids vervollständigt. Wir erhielten es durch Ueberleiten trockner Salzsäure über Methylstannonsäure bei etwa 50° und Umkrystallisiren des erhaltenen Products aus Ligroin in Form durchsichtiger, farbloser Prismen vom Schmp. 43°, deren Zusammensetzung der Formel $\text{CH}_3.\text{SnCl}_3$ entspricht. Im Gegensatz zu den luftbeständigen Halogeniden $\text{CH}_3.\text{SnBr}_3$ und $\text{CH}_3.\text{SnJ}_3$ raucht das Chlorid stark an der Luft und erweist sich so als naher Verwandter, als Monomethylsubstitutionsproduct, des Zinntetrachlorids, SnCl_4 . Wie die folgende kleine Tabelle erkennen lässt, ordnet es sich in Bezug auf seinen Schmelzpunkt gut in die Klasse der Zinnhalogenide ein:

SnCl_4 : —33°	$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$: 43°	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$: 90°
SnBr_4 : 33°	$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Br}_3$: 53°	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$: 74°
SnJ_4 : 146°	$\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{J}_3$: 86.5°	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$: 30°.

Bemerkenswerth ist, dass bei den Tetrahalogeniden und Trihalogeniden der Schmelzpunkt vom Chlorid zum Jodid steigt, in der ersteren Reihe um 179°, in der zweiten um 43.5°, dagegen in der Dihalogenidreihe um etwa 60° fällt; beim Ersatz von Chlor durch Methyl steigt der Schmelzpunkt bis zur Dimethylreihe stark an, um 123°, bei dem von Brom durch Methyl nur noch um 41°, in der Jodreihe fällt er schon um 116°.

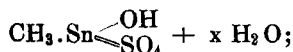
Bald nach Veröffentlichung unserer ersten Arbeit über die Monomethylzinnkörper ist eine Abhandlung von W. J. Pope und St. J. Peachy²⁾ über denselben Gegenstand erschienen. Ausser den schon von uns erhaltenen Substanzen³⁾ beschreiben sie noch ein Chlorid vom Schmp. 105—107°, welches sie, allerdings ohne Analysenangaben, für $\text{CH}_3.\text{SnCl}_3$ halten. Hier muss wohl ein Irrthum von Seiten der englischen Forscher vorliegen. Der Schmelzpunkt liegt für die angegebene Formel, wie obige Tabelle zeigt, viel zu hoch; ebenso stimmt

¹⁾ Diese Berichte 36, 1054 [1903]. ²⁾ Chem. News 87, 253 [1903].

³⁾ Ihre Resultate stimmen gut mit den unsrigen überein; die Angabe, dass $\text{CH}_3.\text{SnJ}_3$ bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Wasser sei, ist aber dahin zu corrigiren, dass es gut löslich ist und sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lässt. In Betreff ihrer Angabe, dass das G. Meyer'sche Product $\text{CH}_3.\text{SnOOH}$ sei, siehe unsere vorige Abhandlung.

der von ihnen angegebene Sdp. 179—180° fast mit dem des Dimethylzinnchlorids 188° überein, statt bei etwa 154°, dem Mittel von 120° (Siedepunkt des Zinntetrachlorids) und 188° zu liegen. Auch wir haben einmal bei der Destillation von $\text{CH}_3\cdot\text{SnOOH}$ im Salzsäurestrom, als starke Zersetzung eintrat, ein Product vom Schmp. 105° erhalten, welches aber einen um 15 pCt. zu geringen Chlorgehalt aufwies.

Von sonstigen Salzen des Monomethylzinn konnte noch ein basisches Sulfat isolirt werden von der Zusammensetzung



fernerhin gelang es uns, reines Monomethylzinn-sulfid durch Fällen von angesäuerter Methylzinn-salzlösung mit Schwefelwasserstoff als weisses, anscheinend amorphes Pulver zu gewinnen; es besitzt die Formel $(\text{CH}_3\cdot\text{Sn})_2\text{S}_3$ und löst sich ähnlich dem gelben Zinnsulfid SnS_2 in Schwefelammonium und in Sauren.

In der letzten Abhandlung wurde schon angegeben, dass beim Erwärmen des Einwirkungsproductes von Jodmethyl auf die alkalisch-alkoholische, wässrige Lösung von HSnO_2K (zur Vertreibung des Alkohols) und nachfolgendem Einleiten von Kohlensäure im allgemeinen ein Gemenge von $(\text{CH}_3)_2\text{SnO}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{SnOOH}$ entsteht. Wie nun weiter unten gezeigt wird, kann man den Process so leiten, dass das durch Kohlensäure ausgefällte weisse Pulver mit Bromwasserstoffsäure direct reines $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ giebt. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt 25 pCt., bezogen auf angewandtes Jodmethyl. Die Einwirkung von Jodmethyl auf Zinnoxidkalk lässt sich also sowohl zur praktischen Darstellung von Monomethyl-, wie auch zu der von Dimethyl-Zinnverbindungen verwerthen.

Experimentelles.

1. Monomethylzinnchlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_2$.

Man leitet in einem Kölbchen über bei 100° getrocknete Methylstannonsäure einen Strom von trockner Salzsäure; die Temperatur beträgt etwa 50°. Die Methylstannonsäure verschwindet dann bald vollständig, und es bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die ölige beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur zu einer krystallinischen, weissen Masse erstarrt, die an der Luft stark raucht. Zur Reinigung krystallisirt man das so gebildete Chlorid am besten aus Ligroin um; es erscheinen zunächst etwas trübe Krystalle, dann aber vollständig durchsichtige, farblose, grosse Prismen vom Schmp. 53°. An der Luft rauchen sie und zerfliessen bald. In Wasser, ebenso den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind sie leicht und klar

löslich. Die wässrige Lösung zeigt dasselbe Verhalten gegen Reagentien, wie die des Bromids oder Jodids; wird sie mit Jodwasserstoffsäure erwärmt, so bildet sich fast reines $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3$ vom Schmp. $80-82^\circ$ (reines Jodid schmilzt bei 86.5°). Die Chlorbestimmungen gaben etwas zu niedrige Werthe, bedingt wohl durch die leichte Veränderlichkeit des Körpers an der Luft.

0.3084 g Sbst.: 0.5356 g AgCl. — 0.0850 g Sbst.: 0.1493 g AgCl.
 CH_3SnCl_3 . Ber. Cl 44.2. Gef. Cl 42.9, 43.4.

2. Basisches Methylzinn-sulfat, $\text{CH}_3\cdot\text{Sn}(\text{OH})\text{SO}_4 + x \text{H}_2\text{O}$.

Wird Methylstannonsäure unter Erwärmen in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so geht sie klar in Lösung. Bei fortgesetztem Zufügen von $\text{CH}_3\cdot\text{SnOOH}$ und Erwärmen erreicht man schliesslich einen Moment, bei dem ein krystallinisches, schweres, weisses Pulver auszufallen beginnt. Dasselbe ist in Alkohol, auch beim Erwärmen, unlöslich; in Wasser löst es sich langsam auf, lässt sich aber aus reiner, wässriger Lösung durch Alkohol nicht wieder ausfällen. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt eine glasige Masse zurück. Beim Erhitzen schmilzt das Sulfat nicht, mit Jodwasserstoffsäure entsteht sofort Monomethylzinnjodid vom Schmp. 86.5° . Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein basisches Sulfat von der oben angegebenen Formel vor. Analysirt wurden lufttrockne Proben, da auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator über Phosphorsäureanhydrid keine Gewichtsconstanz erreicht werden konnte.

Analyse. Das Zinn wurde durch mehrfaches Abrauchen der Substanz mit concentrirter Salpetersäure bestimmt.

0.1291 g Sbst.: 0.1078 g $\text{BaSO}_4 = 11.44$ pCt. S. — 0.1544 g Sbst.
 0.0801 g $\text{SnO}_2 = 40.88$ pCt. Sn.

Atom. Verhält. Sn: S = 1:1.05.

0.1297 g Sbst.: 0.0975 g $\text{BaSO}_4 = 10.34$ pCt. S. — 0.1744 g Sbst.:
 0.0833 g $\text{SnO}_2 = 37.64$ pCt. Sn.

Atom. Verhält. Sn: S = 1:1.02.

3. Monomethylzinn-sulfid, $(\text{CH}_3\cdot\text{Sn})_2\text{S}_3$.

Methylzinnjodid wird in Wasser gelöst, einige Tropfen Salzsäure zugegeben und dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der entstandene weisse Niederschlag wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser sorgfältig gewaschen und auf der Thonplatte neben Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht aus dem Sulfid nach einmaligem Umfällen reines $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3$, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet; die übrigen Mineralsäuren ver-

halten sich analog. In Schwefelammonium löst es sich leicht auf (Bildung von Sulfosalzen); in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol und Ligroin, ist es unlöslich.

Analyse. Zur Analyse wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure bei 250° zersetzt.

0.1333 g Sbst.: 0.1146 g SnO₂, 0.2656 g BaSO₄. — 0.1393 g Sbst.: 0.1160 g SnO₂, 0.2651 g BaSO₄. — 0.1044 g Sbst.: 0.0248 g CO₂, 0.0163 g H₂O.

(CH₃Sn)₂S₃. Ber. Sn 65.34, S 26.41, C 6.59, H 1.66.
Gef. » 65.30, 65.65, » 26.40, 26.11, » 6.48, » 1.74.

4. Darstellung von Dimethylzinnverbindungen.

Man löst 23 g Aetzkali in 100 ccm Wasser und giebt dazu eine Lösung von 15 g Zinnchlorür in 50 ccm Wasser. Zu dem filtrirten Gemisch fügt man 10 g Jodmethyl und soviel Alkohol, dass das Jodmethyl sich auflöst. Lässt man nun 1—2 Tage stehen und leitet dann unter starkem Kochen so lange Kohlensäure in die Lösung ein, bis der charakteristische Geruch nach (CH₃)₂SnOH auftritt, so scheiden sich blätterartige Krystalle ab, die hauptsächlich aus (CH₃)₂SnO, Dimethylstannon, bestehen. Um daraus reines (CH₃)₂SnO resp. seine Salze zu gewinnen, stellt man am besten durch Verreiben mit rauchender Bromwasserstoffsäure zunächst das zugehörige Bromid her, welches direct rein vom Schmp. 74° erhalten wird, und scheidet daraus durch Erwärmen mit Ammoniakwasser reines Dimethylstannon ab, welch' letzterer Process quantitativ verläuft. Die Ausbeute an rohem (CH₃)₂SnO betrug 3.5 g, die an reinem (CH₃)₂SnBr₂ 2.8 g, was einer Ausbeute von 25 pCt. entspricht, bezogen auf angewandtes Jodmethyl.

Zürich, Chem. Univ.-Lab., im August 1903.

517. L. Rügheimer: Bestimmung des Molekulargewichts der Metallchloride.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August 1903.)

Die hohes Interesse verdienende Frage nach dem Molekulargewicht der Metallchloride hat in Folge der Ausbildung der Methoden, welche die Bestimmung des specifischen Gewichts von Dämpfen bei hoher Temperatur gestatten, für eine Reihe der genannten Körper gelöst werden können. Aber naturgemäss ist dieser Art der Feststellung der Molekulargrösse auf Grund des Avogadro'schen Satzes