

währung, dass Ladenburg sich vergeblich bemuhrt hat, diese Verbindung darzustellen. In derselben Abhandlung ist Dipropylamin untersucht und Allyldipropylamin rein der obigen Gleichung gemäss dargestellt. Was die Einwirkung der Halogenalkyle auf primäre Amine betrifft, so können die Herren Verfasser in der Abhandlung vom Jahre 1895, sowie in derjenigen vom Jahre 1897, eine vollständigere Untersuchung als die ihrige vorfinden. Was nun den Einfluss der indifferenten Lösungsmittel auf die Alkylierung der Basen betrifft, so sind von mir die meisten Basen in Benzol- oder Aceton-Lösung untersucht; in der dritten meiner angeführten Abhandlungen sind zu diesen Lösungsmitteln noch Propylalkohol, Bromnaphtalin und Acetophenon hinzugefügt. Für mich bot die Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz kaum etwas Neues, und ich schliesse diese Notiz mit ihren eigenen Worten, »wie wenig die Umstände der Alkylierung der Basen bis jetzt von den meisten Forschern berücksichtigt werden«.

St. Petersburg, Sosnovka, Polytechnikum.

431. P. Pfeiffer: Beitrag zur Kenntniss der Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids. I.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

So häufig auch in den letzten Jahren die Hydrolyse der Zinntetrahalogenide experimentell untersucht worden ist, so scheint es doch noch nicht gelungen zu sein, wohldefinierte Uebergangsglieder zwischen den Zinnhalogeniden und der Zinnsäure aufzufinden, sodass der Verlauf der Hydrolyse gewöhnlich so dargestellt wird, dass direct aus Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid Zinnsäure entsteht. Im folgenden soll nun zunächst gezeigt werden, dass es auf einfache Weise gelingt, ein intermediär auftretendes, gut krystallisirtes Oxyhalogenid zu gewinnen; im Anschluss daran wird dann eine von der üblichen Ansicht abweichende Auffassung über den Verlauf der Zinnsalzhydrolyse entwickelt werden.

Löst man Zinntetrachlorid in Wasser auf, äthert die entstandene Lösung aus und lässt die vorher getrocknete ätherische Schicht verdunsten, so hinterbleibt eine krystallinische weisse Masse. Diese krystallisirt man am einfachsten derart um, dass man sie in absolutem Aether auflöst und die filtrirte ätherische Lösung dann mit Ligroin überschichtet; in kurzer Zeit beginnt eine reichliche Krystallisation farbloser, compacter, durchsichtiger Krystalle, die zerfliesslich sind und sich in Wasser klar lösen. Wie die Analyse ergibt, be-

sitzen sie das Atomverhältnis $\text{Sn}:\text{Cl} = 1:3$, sodass also SnCl_3OH vorliegt und zwar, wie die weitere Untersuchung zeigt, in Form eines Wasser- und Aether-Additionsproductes der einfachen Formel: $\text{SnCl}_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Wird der analoge Versuch mit Zinntetrabromid durchgeführt, so gewinnt man ein gut krystallisirtes Zinnoxybromid der entsprechenden Formel: $\text{SnBr}_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Dass in diesen krystallinischen Körpern in der That die gesuchten Zwischenproducte der hydrolytischen Spaltung vorliegen, geht daraus hervor, dass man die grössten Ausbeuten erhält, wenn man die frisch bereiteten Zinnhalogenidlösungen ausäthert, dass hingegen die Ausbeuten um so geringer werden, je älter die Lösungen sind.

So ergibt z. B. eine 25-procentige Lösung von Zinntetrachlorid bei sofortigem Ausäthern, berechnet auf 100 g Ausgangsmaterial, 9.6 g rohes Oxychlorid, nach 2 Stunden noch 4.8 g; nach 6 Stunden ist die Ausbeute auf 1.2 g gesunken. Aus einer 50-procentigen Zinnchloridlösung können durch sofortiges Ausäthern etwa 29 g Oxychlorid gewonnen werden, nach 2 Stunden nur noch 20 g (ebenfalls berechnet auf 100 g Zinnchlorid). In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich die einzelnen Rohproducte nur wenig von einander, dem Oxychlorid ist immer ein gewisser Procentsatz an Zinntetrachlorid beigemengt.

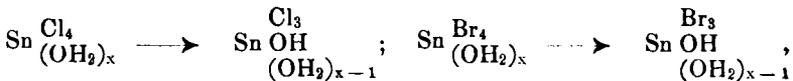
Hiernach sind also SnCl_3OH und SnBr_3OH die ersten fassbaren Producte der Zinnchlorid- resp. Zinnbromid-Hydrolyse, die dann allmählich, wohl durch Zwischenstufen hindurch, in Zinnsäure übergehen. Für die theoretische Deutung der Zinnsalzhydrolyse von besonderer Wichtigkeit ist nun die Thatsache, dass die Alkohololyse der Zinnhalogenide durchaus parallel verläuft dem ersten Stadium der Hydrolyse. Wie schon G. Fischer¹⁾ vor längerer Zeit gefunden hat, entsteht durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Zinntetrachlorid das Alkoholat $\text{SnCl}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Diese Beobachtung ist dann später von A. Werner und P. Pfeiffer²⁾ bestätigt worden. Letztere fanden weiterhin, dass Zinntetrabromid mit Alkohol einen ähnlich zusammengesetzten Körper giebt. Da aber von dieser Substanz bisher nur einige Zinnbestimmungen vorlagen und sie auch nur in Form eines weissen Pulvers erhalten worden war, so wurde ihre Darstellung wiederholt. Durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol konnten ziemlich grosse, farblose, glänzende Blättchen erhalten werden, deren Zusammensetzung auf die auch schon von Werner und Pfeiffer angegebene Formel $\text{SnBr}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ stimmte.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 5, 427. ²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.

Wir sehen also, dass entsprechend dem Ersatz eines Halogenatoms durch die OH-Gruppe bei der Hydrolyse, bei der Alkoholyse ein Halogenatom durch den Alkoholrest OC_2H_5 substituiert wird, sodass also in der That Hydrolyse und Alkoholyse analog verlaufende Vorgänge sind, die man zweckmässig auf gleicher Grundlage erklärt.

Berücksichtigt man nun, dass Zinntetrachlorid kein Elektrolyt ist, und dass Alkohol nur geringes elektrolytisches Dissoziationsvermögen für gelöste Körper besitzt, so wird der Versuch nahe gelegt, den wesentlichen Verlauf der Alkoholyse, mithin auch den der Hydrolyse, als einen rein chemischen Vorgang aufzufassen, also ohne Zuhilfenahme von Ionenreactionen zu deuten. Die einfachste Beschreibung der eintretenden Vorgänge, und zwar auf Grund der Coordinationslehre, ist etwa folgende:

Bringt man mit Zinntetrachlorid oder Zinntetrabromid Körper, wie Wasser, Alkohole, Aether, Pyridin, Alkylsulfide, Salzsäure u. s. w. zusammen, so werden sich zunächst reine Anlagerungsverbindungen des Typus $\left[\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ \text{a}_x \end{smallmatrix} \right]$ resp. $\left[\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Br}_4 \\ \text{a}_x \end{smallmatrix} \right]$ bilden, indem die am Zinnatom vorhandenen freien Coordinationsstellen mehr oder minder vollständig ausgefüllt werden. Die so entstehenden Verbindungen sind dann stabil, wenn sich keine Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure abspalten kann, wie z. B. die Additionsproducte: $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ \text{OR}_2 \end{smallmatrix}$, $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ (\text{SR}_2)_2 \end{smallmatrix}$, $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Br}_4 \\ (\text{SR}_2)_2 \end{smallmatrix}$, $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ (\text{NC}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ u. s. w. zeigen¹⁾; anders hingegen liegen die Verhältnisse bei den Wasser- und Alkohol-Anlagerungen. Lässt man Zinntetrachlorid oder -bromid z. B. mit Wasser reagiren, so entstehen ebenfalls primär die den Pyridin-, Aether- und Sulfid-Additionen entsprechenden Zinnhalogenidhydrate. Diesen Hydraten sprechen wir aber die Tendenz zu, bei Gegenwart von überschüssigem Wasser Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure abzuspalten²⁾, etwa nach den Gleichungen:

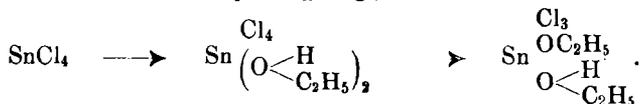


d. h. es tritt Hydrolyse ein. Durch Wiederholung dieses Processes entsteht schliesslich Zinnsäure. Ganz entsprechend müssen wir die Alkoholeinwirkung auffassen; auch hier wird der primäre Vorgang in

¹⁾ Ueber die Auffassung dieser Molekülverbindungen als reine Additionsverbindungen ohne Einlagerungen siehe die Arbeit von Werner u. Pfeiffer: Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.

²⁾ Ebenso beim Erhitzen der festen Products.

einer Addition bestehen¹⁾, der dann secundär erst die Salzsäure- resp. Bromwasserstoff-Abspaltung folgt, etwa nach dem Schema:



Durch diese hier kurz skizzirten Anschauungen gelingt es vor allem, den Verlauf der Einwirkung der verschiedenartigsten Stoffe auf die Zinnhalogenide unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

Die Versuche zur Hydrolyse und Alkoholyse der Zinnhalogenide werden fortgesetzt. Ferner soll noch näher untersucht werden, ob die aufgefundenen hydrolytischen Spaltungsproducte in Beziehung stehen zu der Säure $\left[\text{Sn} \begin{array}{l} \text{Cl}_3 \\ \text{(OH)}_3 \end{array} \right] \text{H}_2$, die ein Uebergangsglied darstellen würde zwischen der Zinnchlorwasserstoffsäure $[\text{SnCl}_6] \text{H}_2$ und der Zinnsäure, die nach den schönen Arbeiten von Bellucci und Parravano²⁾ als $[\text{Sn}(\text{OH})_6] \text{H}_2$ aufzufassen ist.

Experimentelles.

1. Hydrolyse von Zinntetrachlorid.

Die Darstellung des Oxychlorids ist schon weiter oben angegeben worden; zweckmässig äthert man eine frische 50-procentige Lösung von Zinntetrachlorid aus, die man durch Lösen von Zinntetrachlorid in Wasser unter äusserer Kühlung mit Eis bereitet.

Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium ist nicht unbedingt erforderlich. Sollte das nach dem ersten Umkrystallisiren aus Aether-Ligroïn erhaltene Product noch kein exactes Atomverhältniss $\text{Sn} : \text{Cl} = 1 : 3$ geben, so genügt nochmaliges Lösen in Aether und Versetzen der ätherischen Lösung mit Ligroïn, um ein völlig analysenreines, krystallisirtes, farbloses Product zu erhalten. An freier Luft ist die Substanz zerfliesslich; in Wasser ist sie völlig klar löslich, ebenso löst sie sich leicht in Aether, dagegen ist sie fast unlöslich in Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt beträgt etwa 160° , jedoch beginnt sie sich schon vorher zu zersetzen. Wird die Substanz trocken erhitzt, so entweichen Ströme von Aether; löst man sie in wenig Wasser, so scheidet sich darauf sofort eine Aetherschicht ab.

0.2658 g Sbst.: 0.1196 g SnO_2 , 0.3434 g AgCl . — 0.3149 g Sbst.: 0.1401 g SnO_2 , 0.4066 g AgCl . — 0.2154 g Sbst.: 0.1100 g CO_2 . — 0.2664 g Sbst.: 0.1378 g CO_2 , 0.0924 g H_2O .

¹⁾ In diesem Falle ist bisher das primäre Additionsproduct noch nicht bekannt; wie vorläufige Versuche gezeigt haben, wird es sich aber auch hier isoliren lassen.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 45, 142.



Ber. Sn 35.48, Cl 31.89, C 14.37, H 3.89.
 Gef. » 35.46, 35.03, » 31.95, 31.94, » 13.92, 14.11, » 3.85.

2. Hydrolyse von Zinntetrabromid.

Die Darstellung von $\text{SnBr}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ist durchaus analog der des Chlorkörpers, nur darf in diesem Falle die ätherische Schicht nicht längere Zeit mit Chlorcalcium getrocknet werden, indem dann theilweiser Ersatz von Brom durch Chlor stattfindet. Das basische Bromid bildet compacte, durchsichtige, farblose Krystalle, die an der Luft bald zerfließen; zur Analyse werden sie über Phosphorpentoxyd getrocknet. In Wasser sind sie klar löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Essigester, dagegen sind sie unlöslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Bei etwa 110° schmelzen sie unter Zersetzung.

0.6206 g Sbst.: 0.1934 g SnO_2 , 0.7494 g AgBr. — 0.2334 g Sbst.:
 0.0754 g SnO_2 , 0.2836 g AgBr. — 0.3470 g Sbst.: 0.1282 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .
 $\text{SnBr}_3 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}.$

Ber. Sn 25.35, Br 51.34, C 10.27, H 2.78.
 Gef. » 25.3, 25.44, » 51.38, 51.66, » 10.08, » 2.70.

3. Alkoholyse von Zinntetrabromid.

Man giebt zu etwa 8 g absolutem Alkohol in kleinen Portionen 20 g Zinntetrabromid; hierbei tritt eine heftige Reaction ein, indem sich die Flüssigkeit stark erhitzt und schwach gelb färbt. Dann erwärmt man die Masse noch etwa 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und lässt die entstandene klare Lösung erkalten. In kurzer Zeit beginnt eine reichliche Ausscheidung schöner glänzender, farbloser Blättchen, die das alkoholytische Spaltungsproduct darstellen, und so direct analysenrein erhalten werden. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung gegen 160° . In Alkohol und Aether sind sie gut löslich, nicht dagegen in Wasser, mit dem sie bald Zinnhydroxyd abscheiden.

0.2570 g Sbst.: 0.0864 g SnO_2 , 0.3228 g AgBr. — 0.3150 g Sbst.:
 0.1164 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$\text{SnBr}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$ Ber. Sn 26.34, Br 53.39, C 10.68, H 2.45.
 Gef. » 26.47, » 53.47, » 10.08, » 2.15.

Die orientirenden Versuche zu dieser Arbeit wurden mit Hrn. K. Schnurmann durchgeführt. Bei der Reindarstellung und Analyse der Körper erfreute ich mich der Unterstützung von Hrn. P. Koch.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium im Juni 1905.