

neue wasserärmere durch die Temperaturerhöhung bewirkt wird, während es in trockner Atmosphäre am Agens dafür fehlt. Die Trocknung der feuchten Gele ist als eine ähnliche Einwirkung wie ihre Erhitzung mit Wasser oder Ammoniak zu betrachten. Dadurch erklärt es sich, daß es in so zahlreichen Versuchen mißlungen ist, Hydrate in den Hydrogelen verschiedener Hydroxyde nachzuweisen.

Tabelle.

Wasserabgabe einiger über P_2O_5 im Hochvakuum getrockneter Tonerde-Präparate in trockenem Luftstrom (in % Wasser ber. auf das Trockengewicht).

	Präparate				
	Nr. 1 typisches A	Nr. 2 typisches A	Nr. 3 pulvrig	Nr. 4 zur Sorte B gehörig	Nr. 5 grobpulvrig
20°	23.0	23.8	22.1	28.8	41.1
100°	—	24.3	22.4	—	39.8
150°	22.1	23.0	22.0	27.4	40.3
200°	21.8	22.0	20.5	23.2	38.2
250°	19.0	18.7	—	—	19.4
300°	15.1	12.4	—	—	9.7

10. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Walter Fremery: Zur Kenntnis der Zinnsäuren (IV. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1923.)

Das Verhältnis zwischen Zinnsäure und Metazinnsäure hat Th. Graham¹⁾ mit den Worten erklärt: »Diese beiden Modifikationen sind weiter nichts als Hydrate mit ungleichem Wassergehalt, aber es ist schwierig zu bestimmen, welche Proportion Wasser zu einer jeden wesentlich erforderlich ist.« Und Graham hat den Sinn dieses Satzes durch einen Hinweis auf die Beziehungen zwischen den Phosphorsäuren noch deutlicher gemacht, die seine eigenen Untersuchungen erhellt hatten.

Diese Betrachtung der Zinnsäuren und der in vielem ähnlichen Kieselsäuren ist aber in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr durch kolloidchemische Anschauungen verdrängt worden, die J. M. van Bemmelen²⁾ durch seine Hydrat-Analysen begründet hat. Mit besonderer Klarheit und Bestimmtheit hat W. Mecklenburg³⁾ seinen bekannten Untersuchungen das Folgende als zu beweisenden Satz vorausgeschickt: »Die a-Zinnsäure und die b-Zinnsäure sind kolloidale Modifikationen des in Wasser wenig oder gar nicht löslichen hydratischen Zindioxyds, die sich durch ihre Teilchengröße voneinander unterscheiden; die a-Zinnsäure besteht aus relativ kleinen, die b-Zinnsäure aus relativ großen Teilchen.« Von diesem beherrschenden Gedanken wurde Mecklenburg zu einer neuen Theorie für die Erklärung der großen Zahl von Zinnsäuren geführt, zur Annahme zweier Arten von Teilchen, der Primär- und der Sekundär-Teilchen.

¹⁾ A. 13, 146 [1835].

²⁾ B. 13, 1466 [1880]; R. 7, 37 [1888] u. zw. S. 87, abgedruckt in »Die Adsorption«, Dresden 1910, S. 54.

³⁾ Z. a. Ch. 64, 368 [1909], 74, 207 [1912], 84, 121 [1913]. Zu ähnlichen Ergebnissen kam vor kurzem H. B. Weiser, Journ. physical Chem. 26, 254 [1922], dessen Abhandlung uns nur im Referat des Zentralblattes zugänglich ist: C. 1923, I 1414.

Die kolloidchemische Erklärung ist in sorgfältigen experimentellen Arbeiten und vorsichtig abwägenden Erörterungen von R. Zsigmondy⁴⁾ wesentlich vertieft worden, der angesichts der Erkenntnis von den Einflüssen, welche die Teilchengröße und die Teilchenabstände auf das chemische Verhalten einer Substanz ausüben, die Mahnung aussprach⁵⁾: »Dieser Fortschritt allein würde aber keineswegs ausreichen, die großen Mannigfaltigkeiten der bei der Zinnsäure anzutreffenden Erscheinungen zu erklären, und es wäre geradezu als Rückschritt zu betrachten, wollte man an Stelle der bisher üblichen rein chemischen Auffassung eine allein kolloidchemische treten lassen.«

Dennoch ist heute in einem großen Teil der Lehrbücher allein die Auffassung vertreten, wonach die Gele der Zinnsäuren und Kieselsäuren aus den Oxyden bestehen, die mit wechselnden Mengen von Adsorptionswasser getränkt sind. Diese Lehre nach W. Mecklenburg läßt außer Betracht, daß die Hydratformen der Säure Stannihydroxyd ebenso wie die anderer Säuren, der stärkeren und noch mehr der schwächeren, dazu befähigt sind, Wasser schrittweise abzuspalten, daß auch die Base Stannihydroxyd gleich anderen mehrsäurigen Basen (z. B. Kupferhydroxyd) nicht allein als Metalloxyd existiert, sondern aus ihren Salzen in Form von Oxydhydraten ausfällt, und endlich, daß amphotere Metallhydroxyde zur Reaktion von Molekül mit Molekül unter Wasseraustritt im Sinne der Salzbildung neigen.

Die ausschließliche kolloidchemische Erklärung der Zinnsäuren und Kieselsäuren gründet sich vor allem darauf, daß es J. M. van Bemmelen und mehreren anderen Forschern nicht gelungen ist, in den Hydrogelen dieser Oxyde und in denen der Tonerde bestimmte chemische Hydrate nachzuweisen. Der Mißerfolg könnte darauf beruhen, daß die angewandten Präparate Gemische waren. Es zeigt sich aber, daß jene zahlreichen Wasserbestimmungen von Hydrogelen im wesentlichen daran gescheitert sind, daß die Hydrate reaktionsfähige Stoffe sind, die schon beim Waschen und Trocknen an der Luft und besonders beim Erhitzen im feuchten Zustand intra- und inter-molekulare Anhydrierung erleiden.

Es gelingt nun, in den Hydrogelen des Stannihydroxyds, ebenso wie in unseren Versuchen mit Aluminiumhydroxyd, und zwar in den verschiedensten Präparaten von a- und b-Zinnsäure z. B. nach rascher Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxyd chemische Hydrate nachzuweisen, die in einem ungemein großen Temperaturbereich z. B. von 20—120° in wasserfreiem Luftstrom vollkommen gewichtskonstant bleiben. Allein gemäß diesem Befund ist die Erklärung der Zinnsäure als Zindioxyd mit wechselnden Mengen von »Kolloidwasser« nach van Bemmelen hinfällig. So aufklärungsreich und unentbehrlich die Berücksichtigung der Dispersitätsverhältnisse und der Wasseradsorption zum Verständnis dieser Hydrogele immer bleiben wird, so macht die Existenz bestimmter chemischer Hydrate nötig, als das Primäre die chemische Erklärung, die schon eine große Geschichte hat, wieder mehr in ihre alten Rechte einzusetzen. Das Verhalten der Kieselsäuren und der Zinnsäuren mit ihren Gruppen Sn:O und Sn.OH erinnert in bezug auf die Umwandlung in zahlreiche höher molekulare

⁴⁾ A. 301, 361 [1898]. — E. Heinz, Inaug.-Dissertat., Göttingen 1914. — R. Franz, Inaug.-Dissertat., Göttingen 1914. — R. Zsigmondy, Kolloidchemie III. Aufl., Leipzig 1920, S. 238 u. f.

⁵⁾ Kolloidchemie, III. Aufl., S. 258.

anhydrische Verbindungen einigermaßen an die Kohlenstoffverbindungen mit den Gruppen C:O und C.OH, z. B. an die Kohlehydrate.

Versuch eines chemischen Systems der Zinnsäuren.

Die große Zahl⁶⁾ und die Veränderlichkeit der Zinnsäuren und die Mannigfaltigkeit ihrer Reaktionen ist auf Grund ihrer Neigung zur Wasserabspaltung in Analogie mit der Konstitution der Silicate zu erklären durch Bildung von mehr oder weniger anhydrischen Poly-zinnsäuren, bestimmten chemischen Verbindungen des Zinndioxyds mit Wasser. Die Begriffe der Isomerie und Polymerie sind für die Erklärung der Zinnsäuren unzulänglich. Man hat zu unterscheiden zwischen:

I. Mono-zinnsäuren, und zwar von den Formeln $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{H}_2$ ⁷⁾ und $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und $\text{SnO}(\text{OH})_2$, die in freiem Zustand wegen ihrer Leichtveränderlichkeit noch wenig untersucht sind.

II. a-Zinnsäuren, die durch intermolekulare Anhydrisierung, also durch Wasseraustritt aus mehreren und vielen Molekülen $\text{Sn}(\text{OH})_4$ entstehen: Oligo- und Poly-ortho-zinnsäuren. In diese Gruppe reihen wir die in Salzsäure löslichen Zinnsäuren ein, also diejenigen, die durch Salzsäure nicht gefällt werden. Denn es ist wahrscheinlich, daß diese verschiedenen Zinnsäuren hierher zählen, wenn es sich auch noch nicht entscheiden läßt, ob eine Zinnsäure nach ihrer Konstitution ein höheres Glied der zweiten oder ein niederes Glied der dritten Gruppe ist.

III. b-Zinnsäuren, die aus den Verbindungen der zweiten Gruppe durch mehr oder weniger weitgehende innermolekulare Anhydrisierung hervorgehen. Hier sollen diejenigen Zinnsäuren zusammengefaßt werden, die sich in Salzsäure nicht lösen, die aber durch Einwirkung von Salzsäure in wasserlösliche Chloride übergehen, in die von R. Engel⁸⁾ analysierten Poly-stannylchloride.

Für die Unterscheidung finden wir am geeignetsten die Ermittlung der Salzsäure-Konzentration⁹⁾, bei der ein Stannihydroxyd entweder als Zinnbase gelöst oder aber in eine wasserlösliche Verbindung umgewandelt wird.

Die am besten unterschiedenen Typen von Zinnsäuren sind die folgenden:

1. Mono-zinnsäure, aus Pinksalz durch $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ oder aus a-Stannat in der Kälte mit Kohlensäure gefällt und möglichst rasch ausgewaschen.

Leicht löslich in der Kälte in verd. Salzsäure und zwar schon in 1-proz., in verd. (1-proz.) und konzentrierterer Salpetersäure, und in Schwefelsäure sogar von 20^o/₁₀₀, während sämtlichen folgenden Zinnsäuren die Löslichkeit in Salpetersäure und in der verd. Schwefelsäure fehlt.

⁶⁾ Hierzu sagt schon E. Frémy, J. pr. 45, 193 [1848] u. zw. S. 207: »Die Hydrate der Metazinnsäure zeigen ein auffallendes Beispiel von der Veränderlichkeit der Hydrate und von der Anzahl der Verbindungen, die ein Oxyd mit Wasser bilden kann«.

⁷⁾ Über die Unbeständigkeit der Hexaoxy-stannisäure und über die Bildung beständiger unlöslicher Salze derselben siehe I. Bellucci und N. Parravano, Z. a. Ch. 45, 142 [1905].

⁸⁾ C. r. 124, 765 [1897], 125, 464, 651, 709 [1897].

⁹⁾ unter Anwendung von wenig Substanz und sehr viel Reagens, so daß eine Konzentrationsänderung des letzteren im Versuch nicht in Betracht kommt.

Mono-zinnsäure geht schon beim Stehen unter Wasser rasch in a_1 über. Wahrscheinlich beziehen sich die Angaben von F. Musculus¹⁰⁾ über seine Zinnsäure Nr. 1 auf Mono-zinnsäure.

2. a_1 -Zinnsäure (wahrscheinlich eine Oligo-orthozinnsäure), löslich in 2-proz. Salzsäure (innerhalb etwa einer Stunde bei 50°, in der Kälte in einem Tag, mit 3-proz. Säure bei 50° sofort löslich), in 0.5-proz. Kalilauge bei gelindem Erwärmen in einigen Minuten klar löslich, mit 0.05-proz. Kalilauge in einigen Stunden löslich, ebenso mit sehr verdünntem Ammoniak, was nur bei sehr guten Präparaten zu erzielen ist.

Das Präparat a_1' von hoher Dispersität stellen wir aus Pinksalz mit $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, also aus Mono-zinnsäure durch länger dauernde Behandlung mit Wasser dar. Es zeichnet sich aus durch Farblack-Bildung mit Krystallviolett und Alizarinrot-S.

Präparat a_1'' , weniger fein dispers, gewinnen wir aus Zinn mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) bei 15°. Dieser Zinnsäure fehlt die Fähigkeit, Farblacke zu bilden. a_1'' ist in den Reagenzien von derselben Konzentration (auch in Ammoniak) löslich wie a_1' , aber langsamer.

Hier schließen sich a_2 -Zinnsäuren an, die nicht in 2-proz., sondern erst in etwas konzentrierteren Säuren löslich sind, z. B. in 3- oder 4- oder erst 5-proz. Salzsäure. Eine solche a_2' -Zinnsäure (löslich in 3-proz. Salzsäure, in sehr verdünntem Ammoniak nicht löslich, sondern nur dadurch peptisiert) gewannen wir aus Zinntetrachlorid mit verd. Ammoniak bei 15°, ein anderes Präparat a_2'' (löslich in 4-proz. Salzsäure) aus Zinn mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) bei — 10°.

Jede Zinnsäure der Literatur, die vor der Untersuchung im Vakuum oder im Exsiccator getrocknet wurde, gehört nicht mehr in diese Gruppe von a -Zinnsäuren.

3. Poly- a -zinnsäure: Eine Poly-orthozinnsäure aus Zinn mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) ohne Kühlung dargestellt, nicht löslich in verd. Salzsäuren, erst in 37-proz. Salzsäure leicht löslich, durch 0.1-proz. Kalilauge kolloid gelöst, durch 0.5-proz. Kalilauge molekular gelöst (ohne Tyndall-Effekt bei nephelometrischer Prüfung).

Diese Verbindung ist in der Literatur noch nicht vorgekommen.

4. b_1 -Zinnsäure, eine partiell anhydrische Poly-zinnsäure, wahrscheinlich Meta- und Ortho-Gruppen enthaltend, aus Zinn mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) bei 120° und durch Auswaschen mit kaltem Wasser darstellt, der Metazinnsäure nach der ersten Beschreibung von J. Berzelius¹¹⁾ entsprechend.

Nicht löslich in Salzsäure, aber schon nach Behandeln mit 10-proz. wie mit stärkerer Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser gelöst, mit 0.5—0.05-proz. Kalilauge klar (ohne Tyndall-Effekt bei nephelometrischer Prüfung) gelöst, mit sehr verdünntem Ammoniak peptisiert.

5. b_2 -Zinnsäure, eine weitgehend anhydrierte Poly-zinnsäure, aus Präpariersalz bei 70° mit Kohlensäure dargestellt; wahrscheinlich mit der bei langem Kochen von b_1 -Zinnsäure entstehenden Parazinnsäure von R. Engel identisch oder ihr nahestehend.

¹⁰⁾ A. ch. [4] 13, 95 [1868]. Die Angaben von Musculus über die anderen Sorten von Zinnsäuren sind nicht deutlich genug, um zum Vergleich herangezogen zu werden.

¹¹⁾ Schweiggers Journal für Chemie und Physik 6, 284 [1812] u. zw. S. 292.

Die b_2 -Zinnsäure geht nach 1-stdg. Behandeln mit kalter 37-proz. Salzsäure (nicht von verdünnterer) und bei darauffolgendem Verdünnen in Lösung, bei 14-tägiger Einwirkung der konzentrierten Salzsäure löst sie sich vollständig als Stannisalz. Sie wird von Alkalien nicht gelöst und nicht peptisiert. Die b_2 -Zinnsäure bildet Farblack mit Krystallviolett.

Darstellung von Zinnsäuren.

A. Aus Zinn mit Salpetersäure.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn, deren Verlauf von der Konzentration der Säure und in hohem Maße von der Temperatur abhängt, führt bekanntlich über Stannonitrat, Stanninitrat und basisches Stanninitrat zur Zinnsäure. Die Bildung von freiem Stannihydroxyd in zahlreichen Formen trotz der Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure dürfte darauf beruhen, daß ein basisches Stanninitrat entsteht, dessen Hydroxyle rasch der Anhydrierung unterliegen. Die Wasserabspaltung hat dann Verminderung der basischen Eigenschaften und Fortschreiten der begonnenen Hydrolyse und Anhydrierung zur Folge. Es gelingt so, je nach den Bedingungen nicht nur, wie allgemein bekannt, b -Zinnsäuren darzustellen, sondern auch eine Reihe von a -Zinnsäuren, solche von schwach basischer Natur bis zu solchen mit ausgesprochen basischen Eigenschaften. Die folgenden Beispiele sind drei typische und möglichst verschiedene Präparate.

a_1 -Zinnsäure: 20 g zerkleinerte Zinngranalien werden im Laufe von 3—4 Stdn. in viel überschüssige Salpetersäure (spez. Gew. 1.2), nämlich in 450 ccm, unter ständigem Rühren so langsam eingetragen, daß die Auflösung bei Zimmertemperatur ohne merkliche Erwärmung mit gelinder Stickoxydul-Entwicklung verläuft. Die Flüssigkeit bleibt einige Minuten klar und beginnt dann einen von Anfang an rein weißen Niederschlag abzuschleiden. Nach beendeter Auflösung verdünnt man mit destilliertem Wasser auf 3 l. Der Niederschlag setzt sich anfangs sehr gut ab, nach häufigem Dekantieren, es geschieht mindestens 8-mal, nur noch langsam und unvollständig. Er ist feinpulverig, viel feiner als die b_1 -Zinnsäure, aber nicht im mindesten plastisch.

Poly- a -zinnsäure: In 50 ccm kalte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) trugen wir auf einmal 10 g in sehr kleine Stückchen zerrissene Zinngranalien ein und ließen die heftige Reaktion ohne Kühlung verlaufen. Nach 2 Stdn. versetzten wir die weiße Masse mit einigen Litern Wasser und wiederholten 10-mal das Dekantieren mit viel kaltem Wasser, was in diesem Fall rasch auszuführen war. Die Poly- a -zinnsäure ist grobpulverig. Zum Unterschied von den anderen a -Zinnsäuren löst sie sich nur in 37-proz. Salzsäure und erst in 0.5-proz. Kalilauge; auch ist sie in verd. Ammoniak nicht löslich. Bei wochenlangem Aufbewahren unter Wasser verwandelt sich die Poly- a -zinnsäure in b -Säure, der die Löslichkeit in konz. Salzsäure fehlt.

b_1 -Zinnsäure: In 225 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4), die am Rückflußkühler im Sieden erhalten wird, tragen wir 20 g Zinngranalien in sehr kleinen Stücken langsam, nämlich während einer Stunde, ein und setzen dann das Kochen noch $\frac{1}{4}$ Stde. fort. Schon bei der ersten Zugabe verwandelt sich das Metall in grobpulverigen, weißen Niederschlag, der in seinen Eigenschaften dem zuvor geschilderten Präparat ähnlich ist. Nach dem Erkalten füllen wir mit 3 l Wasser auf und vollenden in 2 Tagen das Auswaschen der Metazinnsäure durch 10-maliges Dekantieren mit kaltem Wasser, bis die Prüfung auf Salpetersäure mit Diphenylamin negativ aus-

fällt. Die b_1 -Säure ist in verd. Kalilauge klar löslich, aber nicht in Ammoniak. Nach Behandeln mit konz. oder auch nur mit 10-proz. Salzsäure (während etwa $\frac{1}{4}$ Stde.) löst sie sich klar in Wasser. Mit Krystallviolett oder mit Alizarinrot-S keine Farblack-Bildung.

B. Aus Stannat mit Kohlensäure.

Wenn die Behandlung von Stannat mit Kohlensäure so vorgenommen wird, daß vor Eintritt einer Fällung erhöhte Temperatur einwirkt auf ein in Lösung vorhandenes Produkt, vermutlich saures zinnsaures Salz, dann anhydriert sich das Stannihydroxyd außerordentlich weitgehend (b_2 -Säure). Andererseits kann man eine ziemlich konzentrierte Stannatlösung beim Versuch im kleinen Maßstab durch Kohlendioxyd in der Kälte momentan fällen und dadurch eine Zinnsäure von entgegengesetzter Eigenart abscheiden. Sie ist beim Dekantieren schlecht absitzend; wird das Auswaschen einer kleinen Probe abgekürzt, so findet man sie schon in 1-proz. Salzsäure löslich. Demnach ist sie als eine Zinnsäure von sehr einfachem Molekül anzusehen.

Wird dagegen Stannat im Versuch mit großen Mengen in der Kälte mit Kohlensäure behandelt, so erfolgt die Fällung zu langsam, als daß die Umwandlung in eine Verbindung der a-Reihe vermieden würde. Wir erhielten so eine a-Zinnsäure, die erst in 5-proz. Salzsäure löslich war, und die mit verd. Kalilaugen keine klare Lösung gab.

Die b_2 -Zinnsäure gewannen wir aus der 5-proz. Lösung (1500 ccm) des käuflichen Präpariersalzes bei 70° (in einem anderen Versuch bei 90—95°) mittels eines langsamen Kohlensäure-Stromes, der 6 Stdn. lang unter ständigem Rühren eingeleitet wurde. Die Flüssigkeit blieb $\frac{1}{2}$ Stde. klar und schied dann einen derben, körnigen, weißen Niederschlag aus. Nach dem Erkalten verdünnten wir die Flüssigkeit auf 6 l und wiederholten nach dem Dekantieren von dem scharf absitzenden Niederschlag das Auswaschen 6-mal.

Obwohl dem Präparat keine hohe Dispersität eigen ist, entzieht gerade dieses einer Lösung von Krystallviolett sofort den Farbstoff, dagegen nimmt es keinen sauren Farbstoff, z. B. Alizarinrot-S, auf.

C. Aus Stannisalz mit Ammoniak.

Die rasch erfolgende Ausfällung von Stannisalz mit Alkalien, z. B. Ammoniak, ist viel unabhängiger von den Bedingungen wie die vorangehenden Methoden. Aus Zinntetrachlorid oder Pinksalz werden, sei es bei 15° oder in der Wärme, mit Ammoniak Hydrogele gewonnen, die stets der a-Reihe angehören; sie lösen sich nach dem Auswaschen in mäßig verd. Salzsäure (3—4-proz.). Es ist aber möglich, ihr Löslichkeitsverhalten gegen Säuren und Alkalien zu übertreffen und dadurch zu Verbindungen von entschiedener basischem und saurem Verhalten, Anfangsgliedern der a-Reihe, zu gelangen. Dies erreichen wir durch Anwendung von $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ zur Fällung. Es scheint, daß unter diesen Bedingungen der aus $[\text{SnCl}_6]\text{H}_2$ hervorgehende Komplex $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ am besten geschont wird. Auf der Bildung dieses Komplexes beruht wohl auch die aus der Literatur bekannte Schutzwirkung der Alkalichloride¹²⁾ auf a-Zinnsäuren in bezug auf ihre Verwandlung in Metazinnsäure. Es gelingt an dem so entstehenden Zinnsäure-Gel bei raschem Auswaschen, die für Stannihydroxyd von einfachster Kon-

¹²⁾ L. Vignon, C. r. 109, 372 [1889].

stitution charakteristische Löslichkeit in verd. Salpetersäure und Schwefelsäure und in sehr verdünnter Salzsäure zu beobachten. Nach dem sehr zeitraubenden, gründlichen Auswaschen größerer Mengen des schlecht absetzenden Kolloids ist dieses Löslichkeitsverhalten schon wesentlich verändert, wie in Abschnitt I bei der Kennzeichnung der a-Säuren angegeben wurde.

Die Fällungen aus Pinksalz sind Gele, die in ihrer Dispersität stark differieren von dem mit Salpetersäure gewonnenen Präparat a_1'' . Sie stimmen aber mit ihm weitgehend im chemischen Verhalten überein. Die Einordnung der Zinnsäuren in eine a- und b-Reihe nach der Größe von Primär- und Sekundär-Teilchen würde hier gänzlich versagen.

Präparat a_1' : Die ohne Erwärmen bereitete Lösung von 100 g Pinksalz in 1 l Wasser, die schwach opalisiert, versetzen wir bei Zimmertemperatur auf einmal mit 500 ccm ammoniakalischer Salmiaklösung, die 20 g NH_3 + 65 g NH_4Cl enthält. Man braucht den kleinen Überschuß von Ammoniak zur Einstellung schwach alkalischer Reaktion. Die Zinnsäure wird augenblicklich in so voluminöser Form gefällt, daß die ganze Flüssigkeit als Gel erstarrt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. weiteren Rührens verdünnt man mit viel Wasser und beginnt durch Dekantieren auszuwaschen. Anfangs sind einige Stunden, die folgenden Male mehrere Tage erforderlich zum Absitzen der Hauptmenge des Hydrogels. Die letzten Auswaschungen, bei denen die Flüssigkeit sehr trübe bleibt, sind recht verlustreich. Nach 8-maligem Dekantieren gibt eine Probe (5 ccm) des Niederschlags beim Auskochen mit Salpetersäure nicht mehr die Chlor-Reaktion.

Von den untersuchten Präparaten ist allein a_1' -Zinnsäure imstande, sich sowohl mit basischen als auch mit sauren Farbstoffen zu beladen, von denen Krystallviolett aus wäßriger und Alizarinrot-S aus schwach essigsaurer Lösung aufgenommen wird.

Das Bestehen von Hydraten.

In den Trocknungsangaben der Literatur ist die Gewichtskonstanz der exsiccator-trocknen Zinnsäuren unsicher¹³⁾ und die Genauigkeit der Substanzwägungen bei Luftzutritt nach dem Entwässern zu gering. Sodann ist vollkommen unrichtig das früher übliche Gleichsetzen der analytisch ermittelten Wassergehalte mit der Zusammensetzung der in Wasser suspendierten oder frisch isolierten Zinnsäuren. Es ist entweder nicht geprüft worden, ob die Substanzen bei der Trocknung ihrer chemischen Natur nach unverändert geblieben sind, oder die Änderungen im chemischen Verhalten sind nicht richtig gewürdigt worden in ihrer Bedeutung für die Frage, ob gefundenes Wasser als chemisch gebundenes oder als Kolloidwasser zu erklären ist. Man kann aus dem Wassergehalt der exsiccator-trocknen oder im Vakuum getrockneten Substanzen gar keinen Schluß auf die Zusammensetzung der frischen Gele ziehen. Auch die Wägung im luft-trocknen Zustand ist im allgemeinen fehlerhaft. Luft-trocken enthalten die Gele natürlich immer neben chemisch gebundenem Wasser zugleich das Adsorptionswasser.

Nur bei kurzem Trocknen an der Luft ist die Alterung dieser überempfindlichen Substanzen durch Anhydrisierungsvorgänge zu vermeiden.

¹³⁾ Bei Tonerdehydraten dauerten in unseren Versuchen die Trocknungen bis zur Konstanz im nichtevakuierten Exsiccator Monate lang, vergl. R. Willstätter und H. Kraut, B. 56, 154 [1923].

Unsere Zinnsäure-Präparate besaßen nur nach rascher Luft-Trocknung noch die an den Suspensionen ermittelten Löslichkeitseigenschaften, indessen lösten sie sich schon langsamer. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum und beim Erhitzen der luft-trocknen Präparate auf 150° erfolgten stets chemische Umwandlungen, und die Präparate verloren immer ihre ursprüngliche Löslichkeit. Sie gingen in Präparate etwa von der Art der b₂-Zinnsäure über. Nur durch Einwirkung von konz. Salzsäure und Verdünnen mit Wasser ließen sie sich in Lösung bringen. Dadurch wird es erklärt, daß beim Trocknen sowohl im Hochvakuum wie aus dem luft-trocknen Zustand bei 150° die verschiedensten Präparate zu ähnlichen Wassergehalten gelangen.

Trocknung über P₂O₅ im Hochvakuum.

Präp. a ₁ ' gef. SnO ₂ + 10.6 % H ₂ O
Präp. a ₁ '' gef. SnO ₂ + 9.1 % H ₂ O
Präp. a ₂ ' gef. SnO ₂ + 10.5 % H ₂ O
Präp. a ₂ '' gef. SnO ₂ + 9.6 % H ₂ O
Präp. b ₁ gef. SnO ₂ + 8.4 % H ₂ O
Präp. b ₂ gef. SnO ₂ + 8.5 % H ₂ O

Entwässerung (nach dem Trocknen an der Luft) bei 150°¹⁴⁾.

gef. SnO ₂ + 7.4 % H ₂ O.
gef. SnO ₂ + 7.6 % H ₂ O.
gef. SnO ₂ + 6.8 % H ₂ O.

Bei der Trocknung im Hochvakuum über P₂O₅ haben die Gele vielleicht unter dem Einfluß des erst entweichenden Adsorptionswassers chemische Reaktionen erlitten, und desgleichen ist die Trocknung der anfangs luft-trocknen Präparate im erhitzten Luftstrom nichts anderes, als eine Erhitzung dieser überaus reaktionsfähigen Stoffe mit Wasser.

Unsere Versuche der Wasserbestimmung in Zinnsäuren, wovon wir im Folgenden als Beispiele einige Versuche mit den extremen (a₁ und b₂) Zinnsäuren anführen, beweisen zwar die Existenz bestimmter und verschiedener Hydrate, die von gewöhnlicher Temperatur an bis zum Siedepunkt des Wassers und anderer, die in einem Temperaturbereich um 150° beständig sind, aber es wird dadurch erst recht die Frage aufgeworfen, welche chemischen Hydrate des Zinndioxyds in den frischen Gelen der a- und b-Zinnsäure existieren.

Zur Ausführung der Trocknung.

In lufttrocknen Zustand wurden die Präparate durch Zentrifugieren, gründliches Abpressen auf Ton und mehrtägiges Aufstellen in Glasschalen gebracht. Für das Entwässern in der Wärme bewährte sich der Trocknungsapparat der ersten Arbeit¹⁵⁾, in dem man die Substanz, ausgebreitet auf einem silbernen Teller, einem auf die Trocknungstemperatur erhitzten wasserfreien Luftstrom aussetzt. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß die Substanz, da sie von dem Luftstrom infolge seiner eigentümlichen Führung in vollkommener Weise bespült wird, zur Temperatur desselben rasch erhitzt wird, und daß die Trocknungstemperatur, da sie im Heizgas gemessen und sehr gut konstant gehalten wird, genau feststeht. Für jede Temperatur diente eine neue, noch nicht erhitzte Substanzprobe. Die Trocknungsgrade wurden wegen der Verstäubungsgefahr nicht direkt durch Wägung, sondern durch Analyse der entwässerten Substanzen ermittelt. Zu diesem Zweck nahmen wir die Wägung der rasch in einen 2-ccm-Porzellantiegel umgefüllten Substanzproben im Hochvakuum-Wägegläschen¹⁶⁾ vor und das Verglühen im elektrischen Ofen bei 1000°.

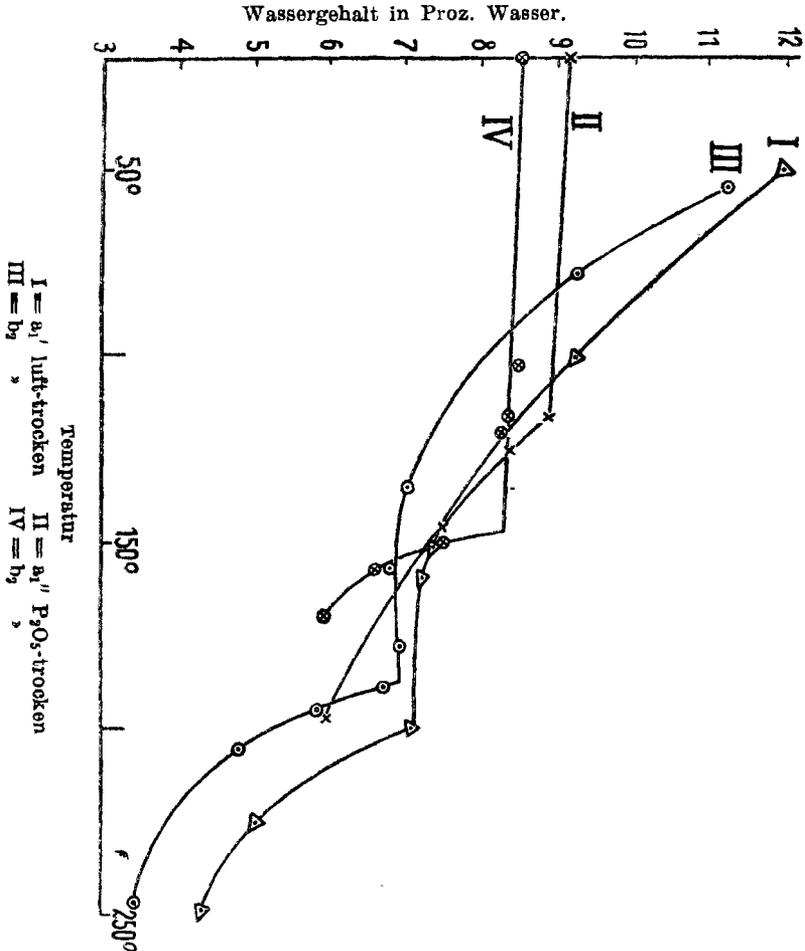
¹⁴⁾ Die Prozente sind berechnet auf das Gewicht der geglühten Substanz.

¹⁵⁾ R. Willstätter und H. Kraut, B. 56, 156 [1923].

¹⁶⁾ R. Willstätter und H. Kraut, II. Mitt.: B. 56, 1120 [1923].

Trocknungsversuche.

Das luft-trockne Präparat a_1' nimmt zwischen 50° und 150° von $\text{SnO}_2 + 12\%$ H_2O ab auf 7.4% H_2O und bleibt von 159° (7.2% H_2O) konstant bis 200° (7.1% H_2O), um in den folgenden 25 Graden scharf abzufallen; einem Hydrat $5\text{SnO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ würden 7.2% H_2O entsprechen. Die in der Figur aus der Kurve I ersichtliche Umwandlung von a_1' in ein neues Hydrat scheint bei a_1'' ähnlich, aber weniger leicht zu erfolgen. Infolge des minder fein dispersen Zustandes tritt die Wasserabspaltung und die sie begleitende Umwandlung schwieriger ein. Das langsame Sinken von 8.2% H_2O bei 124° auf 7.6% H_2O bei 151° und das steilere nachfolgende Abfallen deuten auf einen Haltepunkt um 135° .



Das exsiccator-trockne Präparat a_1'' weist ein breites Beständigkeits-Gebiet auf (Kurve II), das etwa der Zusammensetzung von $4\text{SnO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (ber. 9.0%) entspricht, mit 9.1% H_2O bei Zimmertemperatur und 8.9% H_2O bei 116° . Bei 125° (8.4% H_2O) hat die Zersetzung begonnen, die innerhalb 20° den Wassergehalt auf 7.5% H_2O sinken läßt.

Die b_2 -Zinnsäure enthält lufttrocken $\text{SnO}_2 + 15.8\%$ H_2O , nach 24-stdg. Überleiten von scharf getrockneter Luft 12.8% H_2O . Die Wasserabgabe führt zu einer Konstanz, die von 135 – 189° andauert (Kurve III), bei einem Gehalt von 7.0%

H₂O, also bei demselben Wassergehalt, den die α_1' -Zinnsäure zwischen 159° und 200° aufweist. Dann sinkt der Wassergehalt rasch auf 5.9% H₂O bei 195° und 4.8% H₂O bei 205°.

Das über P₂O₅ getrocknete b₂-Präparat zeigt bei 120° noch denselben Wassergehalt von 8.4% wie bei Zimmertemperatur (Kurve IV).

Aus der Figur ist zu ersehen, daß die anfangs luft-trocknen, wasserreicheren Substanzen im warmen, trocknen Gasstrom wasserärmer werden als die anfangs exsiccator-trocknen Zinnsäuren bei denselben Temperaturen. Diese Erscheinung zwingt zur Annahme chemischer Umwandlungen beim Trocknen; sie erklärt manche Schwierigkeiten, die Hydrate aufzufinden, und das Mißlingen vieler früherer Versuche.

11. R. Stoermer, C. W. Chydenius und E. Schinn: Die Reduktionsprodukte der 1-Acyl-cumarone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1923.)

Unter den direkt erhältlichen Reduktionsprodukten des 1-Acetyl-cumarons ist vor Jahren¹⁾ das [*o*-Oxy-phenyl]-butanol-3 (I) neben dem Cumaranyl-methyl-carbinol (II) aufgefunden worden. Der Phenol-alkohol oder sein Methyläther schien ein geeignetes Material, um daraus durch Wasserabspaltung das entsprechende [Oxy- oder Methoxy-phenyl]-buten darzustellen und an diesem die Frage zu prüfen, ob sich hier eine Verschiebung der Doppelbindung im Sinne der Umlagerung der Allyl- in Propenyl-derivate herbeiführen ließe. Wir haben daher die leicht zugänglichen 1-Acyl-cumarone, das 1-Acetyl- und das 1-Benzoyl-cumaron (III und IV) der Reduktion unterworfen und sind zu den entsprechenden Phenol-alkoholen gelangt, von denen auch der der Verbindung IV entsprechende, das [*o*-Oxyphenäthyl]-phenyl-carbinol (V), die gleichen Umwandlungen erhoffen ließ. Es zeigte sich aber, daß das Benzoyl-cumaron (IV) bei der Reduktion sich wesentlich anders verhielt als das Acetyl-cumaron, und daß der Phenol-alkohol V sich nur in sehr beschränkter Menge gewinnen ließ, die eine Weiterverarbeitung im gewünschten Sinne nicht gestattete.

Als wir schon mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt waren, erschien eine Arbeit von v. Braun und Schirmacher²⁾, in der die Frage aufgeworfen wurde, ob nicht bei der Verlängerung der dreigliedrigen Allylkette die Fähigkeit zur Verlagerung der Doppelbindung erlösche, da die genannten Autoren beim *p*-Butenyl-anisol auch nach längerem Kochen mit alkohol. Kali keine solche Verschiebung beobachten konnten. Da es möglich erscheint, daß eine solche auch von der Temperatur abhängig ist, so haben wir das aus dem Methoxyphenyl-butanol gewonnene *o*-Methoxy- $[\beta$ -butenyl-benzol] (VI) nach dem eleganten Verfahren von Claisen³⁾ mit Kalikalk erhitzt und sind zu einem Buten gelangt, das in Dichte und Brechungsindex eine deutliche Verschiedenheit gegenüber der Verbindung VI zeigte, die im übrigen ganz in ihren Eigenschaften mit dem auch von v. Braun und Schirmacher dargestellten Buten übereinstimmte. Dies *o*-Methoxy- $[\alpha$ -butenyl-benzol] (VII) zeigt allerdings im Siedepunkt

¹⁾ Stoermer und Schäffer, B. 36, 2371 [1903]. Bezifferung nach B. 34, 1148 [1901] u. M. M. Richter.

²⁾ B. 56, 543 [1923]. ³⁾ J. pr. [2] 105, 83 [1922].