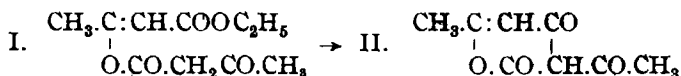


spaltung entsteht und bei Überschreiten einer bestimmten, wahrscheinlich sehr kleinen Konzentration irreversibel in Dehydracetsäure übergeht. Man kann sich dann gut vorstellen, daß diese Konzentration des Zwischenproduktes, die vom ersten Auftreten der Dehydracetsäure an konstant bleibt, schon nach verhältnismäßig geringer Alkohol-Bildung die Gleichgewichtsbedingung



erfüllt, worauf dann die weitere Bildung von Dehydracetsäure aufhört, wenn der Alkohol nicht entfernt wird.

Was die Natur dieses Zwischenproduktes betrifft, so ist wohl die Annahme am wahrscheinlichsten, daß ihm die Formel I zukommt, d. h. daß in ihm die, ja stets leicht wieder aufhebbare, Sauerstoff-Brücke zwischen den 2 Acetessigester-Skeletten bereits vorhanden ist, die neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung dagegen noch nicht, diese vielmehr erst bei der zweiten, irreversiblen Reaktionsphase unter nochmaliger Alkohol-Abspaltung zustandekommt:



Diese Auffassung der Dehydracetsäure-Bildung in 2 Phasen ist, wie man leicht sieht, gut mit der Feistschen (II), kaum dagegen mit der Collieschen Dehydracetsäure-Formel vereinbar.

Zur Darstellung von α, α' -Dimethyl- γ -pyron aus Dehydracetsäure verfährt man am besten so, daß man die Säure mit konz. Salzsäure in einem geräumigen Kolben kocht, bis alles gelöst ist und das Schäumen aufhört, dann in einer Schale vorsichtig bis fast zur Trockne eindampft, mit Wasser aufnimmt, mit Soda neutralisiert und wieder bis fast zur Trockne dampft; zuletzt legt man zur Vermeidung von Sublimationsverlusten ein Uhrglas auf. Der Rückstand wird im einseitig geschlossenen geräumigen Glasrohr im Vakuum sublimiert. Man erhält so reines, schneeweißes Dimethyl-pyron in nahezu quantitativer Ausbeute.

297. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Walter Fremery: Über die einfachsten Zinnsäuren. (VI. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele¹⁾.)

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

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

In unserer ersten Arbeit²⁾ wurde begonnen, das verschiedenartige chemische Verhalten der Zinnsäuren auf Unterschiede ihrer chemischen Konstitution zurückzuführen. Das ungemein abgestufte Reaktionsvermögen der Zinnsäuren gegen Säuren und Alkalien und ihre so leicht eintretenden Veränderungen beim Trocknen werden durch Vorgänge der Anhydrierung bedingt, die viel mannigfaltiger wie bei Tonerde und ähnlich wie bei der Kieselsäure verlaufen. Die große Zahl der Zinnsäuren und die Abstufung ihres Verhaltens versuchten wir durch ein chemisches System zu erklären,

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 56, 149 u. 1117 [1923], 57, 58, 63 u. 1082 [1924]. — In der V. Mitteilung ist auf S. 1088, 21. u. 22. Zeile v. o. zu berichtigen: Statt $4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und statt $8\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ muß es heißen $4\text{Al}(\text{OH})_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ und $8\text{Al}(\text{OH})_3 - 7\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ B. 57, 63 [1924].

das zwischen Monozinnsäure und durch Wasseraustritt aus mehreren und vielen Molekülen entstehenden Oligo- und Poly-zinnsäuren unterscheidet, und zwar zwischen den wasserreicheren a-Zinnsäuren und den durch innermolekulare Anhydrierung aus ihnen hervorgehenden b-Säuren.

Die Einzelheiten dieses Versuchs sind unsicher. Es mag zweifelhaft sein, ob die Grenzlinie zwischen a- und b-Zinnsäuren richtig gezogen ist, ob der Unterschied zwischen den in mehr oder weniger verd. Salzsäure löslichen und den nur in wasserlösliche Chloride übergehenden Zinnsäuren darauf beruht, daß die a-Säuren wasserreichere, die b-Säuren wasserärmere Poly-zinnsäuren sind. Es wird nötig sein, durch Einzelarbeiten die zahlreichen strukturchemischen Aufgaben zu lösen, die das aufgestellte System anregt. Es fehlt schon an der Kenntnis der einfachsten Zinnsäure in Bezug auf Reaktionsvermögen und Trocknungsverhalten. Das unter den gelindesten Bedingungen aus Stannisalz bei geringer Hydroxyl-ionen-Konzentration entstehende Hydrogel von Stannihydroxyd und die bei länger dauerndem Verweilen in wäßrigem Medium daraus entstehende, andersartige a-Zinnsäure behandelt die vorliegende Arbeit.

Die Trocknung mit Aceton nach dem in der Abhandlung V geschilderten Verfahren ergab für das Stannihydroxyd von -35° bis -10° die Formel $\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, analog dem bei tiefer Temperatur nachgewiesenen Tonerdehydrat von der Formel $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei gewöhnlicher Temperatur ($10-17^{\circ}$) besitzt das Zinnsäure-Gel, aceton-trocken analysiert, die Zusammensetzung der Orthoverbindung $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Die Monozinnsäure verwandelt sich in wäßrigem Medium in eine schwächer basische Säure, die nach ihren Eigenschaften als erstes Glied der Reihe von a-Zinnsäuren anzusehen ist. Diese in der früheren Abhandlung mit a_1' bezeichnete Säure hat bei $0-10^{\circ}$, mit Aceton getrocknet, annähernd die Zusammensetzung einer Ortho-Dizinnsäure, $(\text{HO})_3\text{Sn} \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_3$, hingegen bei $30-56^{\circ}$, mit Aceton behandelt oder auch tagelang mit Aceton erhitzt, genau die Zusammensetzung einer Ortho-Tetrazinnsäure $(\text{HO})_3\text{Sn} \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_3$. Dadurch gewinnt die Auffassung an Wahrscheinlichkeit, daß die Verkettung mehrerer Moleküle Stannihydroxyd unter Wasseraustritt eine Reihe von Poly-Ortho-Zinnsäuren mit abnehmenden basischen Eigenschaften erzeugt.

Die mit schwachem Alkali, Ammoniak und Ammoniumsalz gefällten und rasch von Elektrolyten befreiten Oxyd-hydrate des Zinns, Aluminiums und des zum Vergleich untersuchten Eisens sind nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Reaktionsvermögen (s. die Tab. 1) die vergleichbaren einfachen Basen dieser Metalle. Es wird nötig sein, wie es hier für Aluminiumhydroxyd C und für Eisenhydroxyd geschehen ist, die Metallhydroxyd-Gele nach dem Monozinnsäure-Verfahren mittels der Zentrifuge so rasch als möglich von der Mutterlauge zu trennen und elektrolytfrei darzustellen. In dem hier gekennzeichneten chemischen Reaktionsvermögen übertreffen nämlich die so erhaltenen Metallhydroxyde die sonst beschriebenen Präparate. Die sauren Eigenschaften nehmen vom Zinn zum Aluminium und zum Eisen ab, die basischen Eigenschaften zeigen weniger bedeutende Unterschiede, sie scheinen in der gleichen Reihenfolge zuzunehmen. Es ist möglich, daß die Abstufung der basischen Eigenschaften von Ferri- und Aluminiumhydroxyd deswegen nicht so einfach in der erwarteten Weise zutage tritt, weil bei der Eisenverbindung die Neigung zur Kondensation zweier Moleküle unter Wasseraustritt größer als bei der Tonerde und ähnlich wie bei der Zinnsäure ist.

Tabelle 1.
Die mit NH_3 + NH_4 -Salz gefällten Hydroxyd-Gele.

	Säuren	Alkalien
Monozinnsäure	frisch in $\frac{1}{2}$ -proz., nach kurzem Altern in 1-proz. HCl (in 2 Stdn.) löslich, von verd. Essigsäure nur spurenweise peptisiert	in sehr verd. Alkalien, sogar in 0.25-proz. NH_3 , klar löslich
Aluminiumhydroxyd C	in $\frac{1}{2}$ -proz. HCl kalt in 40 Min., warm sofort löslich, in 0.1-proz. HCl beim Erwärmen in 24 Stdn., in 1-proz. Essigsäure warm in einigen Stdn. löslich	in der Wärme klar löslich, z. B. in 0.1-proz. NaOH, nicht in NH_3
Ferrihydroxyd	in 0.1-proz. HCl in 45 Min. peptisiert, in einigen Stdn. klar gelöst, in 2-proz. Essigsäure mit gelbroter Farbe klar löslich	nicht löslich

I. Darstellung der Monozinnsäure (Orthosäure).

Wenn beim Fällen von Zinnchlorid oder Pinksalz durch Alkali die Hydroxyl-ionen-Konzentration stark zurückgedrängt wird, nämlich durch Anwendung von Ammoniak mit Ammoniumchlorid, dann gelingt es (Abh. IV, S. 68), ein Stannihydroxyd-Gel mit den ausgeprägtesten basischen Eigenschaften darzustellen. Unter den üblichen Bedingungen des Auswaschens erleidet es aber Abschwächung seiner Löslichkeit in Säuren, am auffallendsten in Salpetersäure und Schwefelsäure. Um das primär gebildete Hydroxyd zu untersuchen, ist es daher nötig, das Verweilen in wäßrigem Medium abzukürzen.

Das Pinksalz wird sehr konz. gelöst, 10 g in 100 ccm. Das opalisierende Filtrat versetzen wir bei Zimmertemperatur unter starkem Rühren auf einmal mit der Mischung von NH_4Cl + NH_3 , nämlich 40 ccm, enthaltend 6 g NH_4Cl + 2.3 g NH_3 (statt 1.85 g; angew. 7.9 ccm 25-proz. NH_3). Unter gelinder Erwärmung bildet sich ein so dicker Niederschlag, daß die Flüssigkeit fast gesteht. Die Reaktion der Flüssigkeit wird infolge der Abscheidung von basischem Salz auch mit nur der theoretischen Menge NH_3 zuerst alkalisch, sie schlägt aber allmählich in sauer um, wenn nicht überschüssiges NH_3 angewandt wird; der Niederschlag verliert nämlich das Chlor und adsorbiert NH_3 . Nachdem man noch 5 Min. kräftig gerührt hat, wird die Suspension in eine 2-l-Flasche, die $1\frac{1}{2}$ l Wasser enthält, gegossen, stark durchgeschüttelt und sofort auf 6 Gläser einer großen Zentrifuge verteilt. Beim ersten Zentrifugieren erfolgt das Absitzen schnell. Die Flüssigkeit läßt sich ganz klar dekantieren. Nun wird der Inhalt von 2 Zentrifugenbechern in eine 1-l-Flasche eingefüllt und mit $\frac{1}{2}$ l Wasser kräftig durchgeschüttelt, wobei sich die Klumpen ganz zerteilen. Die gebildete Milch wird in die Becher zurückgegeben. Ebenso behandelt man paarweise den Inhalt der übrigen Zentrifugenbecher, wofür im ganzen 5 Min. erforderlich sind. Das zweite Zentrifugieren dauert schon etwas länger (15 Min.), und das Dekantieren beginnt bereits Verlust zu bringen, da die Flüssigkeit trüb bleibt. Das teilweise Anschütteln von je 2 Becherfüllungen wird wiederholt, dann zum dritten Mal zentrifugiert. Die dekantierte Flüssigkeit ist diesmal noch mehr getrübt. Nach erneutem Anschütteln in der beschriebenen Weise erfolgt das vierte Zentrifugieren, etwa 20 Min. lang; die überstehende Flüssigkeit ist sehr trüb. Das Gel (20 ccm) aus allen Bechern, das ziemlich plastisch geworden ist, wird verfeinigt in 100 ccm Aceton eingetragen, das man zuvor auf Versuchstemperatur gebracht hat.

Die besten Präparate brauchen beim Arbeiten im angegebenen Maßstab $1\frac{3}{4}$ Stdn. vom Augenblick der Fällung bis zum Ende des Auswaschens und zum Eintragen in Aceton. Auf solche Analysenpräparate beziehen sich die

Löslichkeitsbestimmungen und analytischen Angaben. Noch vollkommener in ihren basischen Eigenschaften, in ihrem Löslichkeitsverhalten sind die mit der größten Beschleunigung — nämlich mit abgekürztem, unvollständigem Auswaschen in kleinem Maßstab erhaltenen Präparate. Die Darstellung der Monozinnsäure wird sich nach der gewonnenen Kenntnis ihres Trocknungsverhaltens dadurch verbessern lassen, daß man die Fällung und das Auswaschen bei $0-10^{\circ}$ vornimmt.

II. Beschreibung der Monozinnsäure.

Die Präparate, unter viermaligem Zentrifugieren ausgewaschen, sind nicht ganz elektrolytfrei, aber der Chlorgehalt ist sehr gering, schätzungsweise nicht mehr als 0.02%; 0.5 g Monozinnsäure gaben nach dem Erwärmen mit verd. Salpetersäure und Filtrieren nur eine Trübung mit Silbernitrat.

Die Monozinnsäure bildet einen schneeweißen, nach dem Zentrifugieren nicht zähplastischen, sondern mehr flockigen, aber auch bei großem Wassergehalt steifen Brei. Mit Wasser liefert sie eine kaum absetzende Milch. Auf Lackmus entsteht ein nicht auslaufender, schwach rötlicher Farblack. Die Monozinnsäure übertrifft noch die a_1' -Säure in der für diese charakteristischen Farblackbildung (Abhandl. IV, S. 69). Der wäßrigen Lösung von Alizarinrot S wird der Farbstoff sofort (rascher als mit a_1') unter Bildung eines besonders feurigen Lackes entzogen.

Die basischen und sauren Eigenschaften wurden im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur geprüft mit 2 ccm wäßriger Suspension, enthaltend 2 mg SnO_2 , und mit je 50 ccm Reagens.

Bei der äußersten Abkürzung des Dekantierens ist die Monozinnsäure ($1/2$ Stde. nach der Fällung, noch NH_4Cl enthaltend) in $1/2$ -proz. Salzsäure vollkommen klar löslich, allerdings nur für einige Stunden, danach tritt schwacher Tyndall-Effekt auf. Für diesen Fall gilt auch die Angabe der IV. Abhandl., S. 65: in 1-proz. Salpetersäure löslich. Präparate der beschriebenen Darstellung sind dagegen nur in 1-proz. Salzsäure klar löslich ohne Tyndall-Phänomen. Die Auflösung dauert etwa 2 Stdn., bei 2-proz. Salzsäure 20 Min., in 3-proz. erfolgt sie augenblicklich. Wenn das Auswaschen der Zinnsäure bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit (3—4 Stdn.) dauert, dann erfordert die Auflösung in 1-proz. Salzsäure schon etwa 6 Stdn. Zum Unterschied von der Monozinnsäure ist die aus ihr hervorgehende beste α -Zinnsäure in 1-proz. Salzsäure nie löslich, auch nicht beim Erwärmen, und in 2-proz. nur in einigen Stunden.

$2\frac{1}{2}$ - und 5-proz. Salpetersäure löst die Monozinnsäure in 2 Stdn., 5-proz. Schwefelsäure in derselben Zeit. Man darf mit Schwefelsäure nicht erwärmen, auch beim Erwärmen der salzsauren oder salpetersauren Lösung mit etwas Schwefelsäure erfolgt Fällung. Von 10-proz. Essigsäure wird die Monozinnsäure nicht peptisiert, sie verteilt sich gar nicht darin. Eisessig peptisiert kalt und löst beim Kochen klar. In 0.25-proz. Ammoniak ist dieses Stannihydroxyd klar (ohne Tyndall-Effekt) und beständig löslich.

Reagens	$1/2$	1	$2\frac{1}{2}$	5	-proz.
Salzsäure	peptisiert		klar löslich		
Salpetersäure . .	peptisiert		klar löslich		
Schwefelsäure . .	peptisiert		klar löslich		
Essigsäure . . .	nicht peptisiert				

III. Wassergehalt der Monozinnsäure und der daraus entstehenden α -Zinnsäure.

Trocknung durch Aceton: Das Aceton-Verfahren ist in der V. Abhandlung dieser Reihe eingeführt worden und hat sich bei den Zinnsäuren bewährt, um die Hydrogele auf einmal vom adsorbierten und imbibierten Wasser zu befreien. Während die Aluminiumhydroxyde an sich und in Aceton von gewöhnlicher Temperatur einigermaßen beständig sind, ist die Monozinnsäure schon in wäßrigem Medium unbeständig, und es war um so mehr der Grad von Beständigkeit zu prüfen, den die Präparate in Aceton von verschiedenen Temperaturen besitzen. Im Folgenden wird das Verfahren auf 2 Weisen angewandt: möglichst rasches Entwässern mit Aceton und sehr langdauerndes Behandeln zur Ermittlung des Endwerts der Wasserabspaltung im Aceton. Jede Trocknung von Monozinnsäure erfordert eine eigene, möglichst rasche Darstellung des Präparates, dessen Zusammensetzung im ursprünglichen Zustand ermittelt werden soll. Bei der α_1 -Zinnsäure dagegen genügte, da sie haltbar ist, eine Darstellung für verschiedene Trocknungsproben.

Die scharf abzentrifugierten Gele (15—20 ccm) aus 10 g Pinksalz, die einer Ausbeute von 0,5—1 g SnO_2 entsprechen, tragen wir unter kräftigstem Durchschütteln in 100 ccm Aceton von -35° bis $+56^\circ$ ein. Im wasserhaltigen Aceton erfolgt das Absitzen schlecht, rascher bei höherer Temperatur als bei tiefer (15—45 Min.); die überstehende Flüssigkeit bleibt trüb. Die drei nachfolgenden Behandlungen mit Aceton gelingen besser, z. B. in je 10 Min. Das Aceton wird durch dreimaliges Dekantieren mit Äther verdrängt. Dann saugt man in dem Filtrierrohr ab, das mit Mantel für Temperaturausgleich umgeben ist. Das Dekantieren und Absitzen erfordert etwa 2 Stdn., das Evakuieren im Filtrierrohr eine weitere halbe Stunde. Die Versuche bei tieferer Temperatur wurden so zu Ende geführt, wie bei der Tonerde angegeben. In den Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur füllten wir die ganz trocken gesaugte Zinnsäure in ein 100-ccm-Kölbchen, um unter dauerndem Schütteln noch $\frac{1}{4}$ Stde. an der Hochvakuum-Pumpe zu evakuieren; es ist charakteristisch, daß dabei das schon trockene Pulver lebhaft aufkocht, indem es anscheinend gebundenen Äther abgibt. Das Pulver verliert dabei den Äther-Geschmack.

Die Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen vorgenommenen Aceton-Trocknung von 15 Monozinnsäure-Darstellungen und von einigen Präparaten der einfach bei länger dauerndem Auswaschen daraus entstehenden α -Zinnsäure sind in der Tabelle 2 und in der Figur angeführt. Das Gel der Monozinnsäure enthält aceton-trocken von -35^0 bis -10^0 etwa 35% Wasser (Nr. 1—5 d. Tab. 2). Daraus folgt, daß das Stannihydroxyd als Hydrat von der Formel $\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in diesem Temperaturbereich aceton-beständig existiert. Die Wassergehalte pflegen etwas zu tief auszufallen (33,6—36,1, statt 35,9%), wahrscheinlich weil die Präparate nicht in der ganzen Masse den ursprünglichen Zustand bewahren; auch mögen sie nicht eben vollkommen beständig gegen Aceton sein.

Bei gewöhnlicher Temperatur (10—20⁰) hat das aceton-trockene Gel annähernd die Zusammensetzung von $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (ber. 23,9, gef. 21,9—24,8% H_2O auf SnO_2 , Nr. 7—11 d. Tab. 2).

Bei erhöhter Temperatur wird in der Trocknung mit Aceton (s. die Fig.) noch eine Haltestrecke angedeutet, die aber keiner einfachen Hydrat-Formel entspricht. Die Bestimmungen zeigen nur, daß die Trocknungskurve bis zur Temperatur des siedenden Acetons nicht ohne Knickpunkt verläuft, und sie beweisen, daß kein direkter Zerfall zu $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Das Ergebnis der raschen Trocknung mit Aceton bei verschiedenen Temperaturen ist

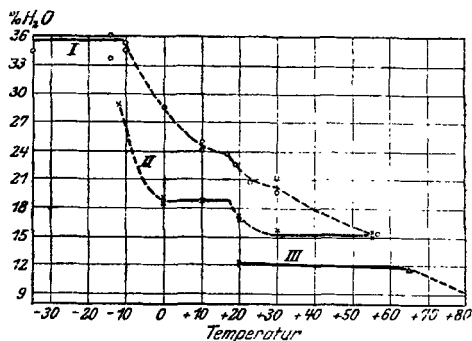
also: Die Monozinnsäure verliert beim Erwärmen leicht Wasser, aber nicht monomolekular unter Bildung von SnO_3H_2 , sondern in einer Weise, die nur durch Kondensation mehrerer Moleküle erklärt werden kann. Dem entspricht auch das Zusammentreffen der Aceton-Trocknungskurve von Monozinnsäure mit derjenigen von α_1' -Zinnsäure bei $+56^\circ$. Die Zusammensetzung der einfachsten kondensierten Zinnsäure $2\text{Sn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O}$ wird erst nahe dem Siedepunkt des Acetons durchschritten. Mit siedendem Aceton bei 3-tägiger Einwirkung sinkt der Wassergehalt auf etwa 15%. Die Änderung der Monozinnsäure beim Übergang in α_1' -Zinnsäure zeigt sich an dem tieferen Wassergehalt, den die letztere in Aceton bei -12° bis z. B. 0° aufweist. Die Trocknungskurve zeigt dann in dem kurzen Intervall von 0° bis $+10^\circ$ eine Horizontalstrecke mit einem Wassergehalt, der annähernd der Formel von Ortho-Dizinnsäure entspricht: $2\text{Sn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O}$, d. i. $\text{SnO}_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Der gefundene Wassergehalt ist um 1% höher als die Theorie (18.5—19.4, statt 17.9%, Nr. 17—20 d. Tab. 2). Möglicherweise enthält diese α -Zinnsäure noch Monozinnsäure beigemischt. Das Verhalten gegen Salpetersäure und Schwefelsäure würde, ohne beweisend zu sein, damit in Einklang stehen. Die α_1' -Zinnsäure gibt nämlich immer kleine Anteile an 10-proz. Salpetersäure und noch geringere an 10-proz. Schwefelsäure ab, und zwar beliebig oft. In sehr viel verd. Salpetersäure geht bei tagelanger Einwirkung die α_1' -Zinnsäure auch nur z. T. in Lösung. Dieses Lösungsverhalten kann auf einem Gehalt an Monozinnsäure oder auf hydrolytischem Zerfall von Oligozinnsäure beruhen oder auf beiden Ursachen. Die Haltestrecke von 0° bis $+10^\circ$ kommt für den Fall, daß α_1' -Zinnsäure gemischt mit Monozinnsäure vorliegt, dadurch zustande, daß hier Beständigkeitsgebiete beider Zinnsäuren zusammenfallen.

Ein zweites Beständigkeitsgebiet bei der Aceton-Trocknung der α_1' -Säure reicht von $+30^\circ$ bis zum Siedepunkt des Acetons (Nr. 24—27 d. Tab. 2). In diesem Temperaturbereich wird die Zusammensetzung des acetontrockneten Geles genau durch die Formel der Ortho-Tetrazinnsäure ausgedrückt: $4\text{Sn}(\text{OH})_4 - 3\text{H}_2\text{O}$, d. i. $\text{SnO}_2 \cdot 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$.

Der Wassergehalt der α_1' -Säure erleidet bei langem (5-tägigem) Erhitzen mit Aceton keine weitere Änderung. Auch die Monozinnsäure nimmt beim Behandeln mit siedendem Aceton dieselbe Zusammensetzung an.

Die bei gewöhnlicher Temperatur acetontrocknete α_1' -Zinnsäure wird schon in trockener Luft noch wasserärmer (in 1 Tag um 2%), im Hochvakuum über P_2O_5 stellt sich die Zusammensetzung auf die Formel $\text{SnO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ein (ber. 12.0, gef. 12.0%). Dieser Zustand wird als Hydrat erwiesen, dadurch daß der erreichte Wassergehalt im trockenen Luftstrom



Wassergehalte acetontrockneter Zinnsäuren:
I. Monozinnsäure kurz im Hochvakuum;
II. α_1' -Zinnsäure ebenso; III. α_1' -Zinnsäure bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum.

bis 65° konstant bleibt, um dann bis 150° stetig auf 7% zu sinken (Nr. 28—32 d. Tab. 2).

Tabelle 2. Analysen der Stanni- und Ferrihydroxyde.

Nr.	Präparat	Temp. d. Ace- tons	Ergänzende Angaben	Sbst.	SnO ₂	% H ₂ O
1	Monozinnsäure	—35°		0.61400	0.45721	34.3
2	„	—14°		0.53860	0.39133	36.1
3	„	—14°	Susp. in 1-proz. HCl nach 2St.lösl.	0.19169	0.14339	33.6
4	„	—10°		0.51162	0.37832	35.2
5	„	—10°		0.18781	0.13969	34.5
6	„	0°		0.31498	0.24539	28.4
7	„	+10°		0.11747	0.09407	24.8
8	„	+10°		0.18135	0.14628	24.0
9	„	+17°		0.23177	0.18749	23.6
10	„	+19°	Susp. u. tr. lösl. in 1-proz. HCl	0.08601	0.07034	22.3
11	„	+19°	trocken löslich in 1-proz. HCl	0.22887	0.18780	21.9
12	„	+23°		0.08969	0.07445	20.5
13	„	+30°		0.24012	0.19828	21.1
14	„	+30°		0.27624	0.23076	19.7
15	„	+56°		0.37596	0.32556	15.5
16	a ₁ '-Zinnsäure	—12°		0.43059	0.33405	28.9
17	„	0°		0.22920	0.18588	18.9
18	„	0°		0.46603	0.39327	18.5
19	„	+10°		0.51119	0.43058	18.7
20	„	+11°	in 2-proz. HCl nur warm löslich	0.56559	0.47375	19.4
21	„	+20°		0.31377	0.26827	16.9
22	„	+20°		0.53415	0.45767	16.7
23	„	+20°		0.32739	0.27976	17.0
24	„	+30°		0.28472	0.24770	15.0
25	„	+30°		0.18779	0.16260	15.5
26	„	+56°		0.37300	0.32500	14.8
27	„	+56°		0.17750	0.15400	15.3
28	„	+20°	8 Tage über P ₂ O ₅ H.-V.	0.20460	0.18268	12.0
29	„	+20°	bei +65° i. tr. Luftstrom	0.19890	0.17817	11.6
30	„	+20°	bei +108° i. tr. Luftstrom	0.28616	0.26078	9.7
31	„	+20°	bei +140° i. tr. Luftstrom	0.20782	0.19134	8.6
32	„	+20°	bei +185° i. tr. Luftstrom	0.21300	0.19929	6.9
33	Monozinnsäure	+23°	4 Tage über P ₂ O ₅ H.-V.	0.06662	0.05742	16.0
34	„	+20°	6 Tage über P ₂ O ₅ H.-V.	0.09247	0.07961	16.1
35	„	+20°	bei +100° i. tr. Luftstrom	0.13600	0.12249	11.0
36	„	+56°	6 Tage über P ₂ O ₅ H.-V.	0.08760	0.07764	12.8
37	Ferrihydroxyd, 1. Darst.	+20°	langs. d. Dekantieren dargestellt	0.38765	0.30011	29.2
38	„ 1. „	+10°		0.29066	0.22277	30.4
39	„ 2. „	+20°	rasch d. Zentrifugieren dargest.	0.11314	0.08584	32.0
40	„ 3. „	+20°	rasch d. Zentrifugieren dargest.	0.34246	0.26667	28.4
41	„ 4. „	—15°	rasch d. Zentrifugieren dargest.	0.46006	0.32216	43.0
42	„ 1. „	+20°	nach 6 Wochen analysiert	0.20305	0.16311	24.4
43	„ 1. „	+20°	nach 4 Monaten analysiert	0.34517	0.29062	23.6

Die Monozinnsäure behält im Hochvakuum auch in längeren Zeiträumen 16.0% Wasser (Nr. 33 und Nr. 34 d. Tab. 2), sie erreicht also nicht eine so niedere Hydratstufe wie die a₁'-Zinnsäure unter gleichen Bedingungen,

wahrscheinlich weil neben ihrer Anhydrierung eine Art von Mineralisierung einhergeht, der Dampfdruck also durch Teilchenvergrößerung erniedrigt wird. Die mit Aceton von 56° getrocknete Monozinnsäure wird dagegen ebenso wie die gleichbehandelte a_1' -Zinnsäure im Exsiccator zum Wassergehalt von 12% gemäß der Formel $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entwässert (Nr. 36 d. Tab. 2). Diese Formel muß nicht als eine anhydrierte Monozinnsäure aufgefaßt werden, sie kann z. B. als eine wasserärmere Tetrazinnsäure erklärt werden, nämlich als $[\text{Sn}(\text{OH})_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Sn}(\text{OH})_3] - \text{H}_2\text{O}$. Unterschiede im Reaktionsvermögen gegen Mineralsäuren, das sich bei der Trocknung wesentlich vermindert, deuten auf Differenzen im Kondensationsgrade der Zinnsäuren hin (Di-, Tetra-, Polyzinnsäure). Die Präparate von der Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus a_1' -Säure nach Aceton-Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur und Exsiccator-Trocknung sind nämlich in 4-proz. Salzsäure bei gelindem Erwärmen in etwa 15 Min. löslich; die mit siedendem Aceton behandelten, dann im Exsiccator getrockneten Zinnsäuren erfordern dagegen 15-prozentige zur Lösung.

IV. Ferrihydroxyd.

In seiner Beständigkeit scheint Ferrihydroxyd, das wir zum Vergleich in einigen Vorversuchen heranzogen, zwischen dem beständigeren $\text{Al}(\text{OH})_3$ und dem unbeständigen $\text{Sn}(\text{OH})_4$ zu stehen. Das Gel wurde bei schwach alkalischer Reaktion gefällt und nach dem Aceton-Verfahren getrocknet.

100 g Ferri-ammonium-alaun, in 200 ccm Wasser gelöst, wurden bei gewöhnlicher Temperatur auf einmal unter lebhaftem Rühren in 800 ccm Ammoniak-Ammoniumsalz-Gemisch eingetragen, das 10.8 g (statt 10.6 g) Ammoniak mit 27.5 g Ammoniumsulfat enthielt. So entstand eine gleichmäßige, rotbraune Fällung, die noch $\frac{1}{2}$ Stde. stark gerührt wurde. Dann füllten wir auf 4 Liter auf und dekantierten, wobei sich das Gel anfangs langsam und in hoher Schicht, später rasch und niedrig absetzte. Nach den ersten Dekantierungen war es zweckmäßig, zweimal einige Kubikzentimeter konz. Ammoniak hinzuzufügen. Dadurch gelang es, das Gel von einem noch recht beträchtlichen SO_4 -Gehalt zu befreien. Bei den letzten Malen (vom 10. an) war das Waschwasser sehr trübe, es ließ sich beim 13. Mal vollständig von dem jetzt plastisch gewordenen Gel abgießen. Sulfat war nun nicht mehr nachweisbar.

Außer diesem Präp. I wurden für die Analysen weitere Darstellungen (II—IV) genau nach dem Vorbild von Monozinnsäure aufgearbeitet; es wurde nämlich durch Verwendung der Zentrifuge die Zeit bis zur Verdrängung des Wassers mit Aceton von 6 Tagen auf 2—3 Stdn. herabgemindert. Das Auswaschen beendeten wir dabei vor dem Eintritt der Peptisation, die salzsaure Lösung lieferte mit BaCl_2 geringe Trübung.

Die Aceton-Trocknung bei +10° bis +20° ergab Wassergehalte, auf Fe_2O_3 ber., von 29, 30, 32 und 28%, während die Formel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 33.7% erfordert (Nr. 37—40 d. Tab. 2). Es ist wahrscheinlich, daß dieses Hydrogel mit einer von der Dispersität abhängigen, erheblichen Geschwindigkeit Wasser verliert.

In der Tat ergab, ähnlich wie bei der Umwandlung von Monozinnsäure in a_1' -Säure, die Bestimmung nach 6 Wochen langem Aufbewahren unter Wasser aceton-trocken nur noch 24.4% H_2O , nach 4 Monaten 23.6% (Nr. 42 und 43 d. Tab. 2; ber. für $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 22.5%), andererseits die Analyse eines frischen Präparates, bei -15° mit Aceton getrocknet, 43% H_2O (Nr. 41 d. Tab. 2; ber. für $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 45.0%).

Beschreibung (Präp. I): Mit 1-proz. Salzsäure entsteht in 5 Min. klare rotbraune Lösung von basischem Chlorid, das auf Zusatz von einem Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure deutliches Tyndall-Phänomen zeigt. Die Salzsäure-Lösung

wird aber schon in $\frac{1}{4}$ Stde. sehr hellgelb, Schwefelsäure ruft dann keinen Tyndall-Effekt mehr hervor.

Mit 2-proz. Salzsäure entsteht die rote Lösung in $\frac{1}{2}$, die hellgelbe in 2 Min., mit 0.1-proz. erstere in 2, letztere in 5 Tagen.

In sehr viel 3-proz. Essigsäure in der Wärme fast klar gelbrot löslich.

1-proz. Natronlauge gibt beim Kochen keine Veränderung.

Präp. II: 0.1-proz. Salzsäure löst in 45 Min. zu gelbrottem basischen Chlorid, das beim Stehen über Nacht in fast farblose Ferrichlorid-Lösung übergeht, die von Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. In der Wärme entsteht die helle Lösung schon in wenigen Minuten.

Mit 2-proz. Essigsäure entsteht bei 4-stdg. Erwärmen im Wasserbad eine klare, gelbrote, durch Schwefelsäure trübbare Lösung. Die Trübung mit Schwefelsäure oder Natriumsulfat entsteht nicht mehr, wenn die Essigsäure 12-proz. angewandt wird. Sie löst dann schon in der Kälte rasch gelbrot und über Nacht hellgelb mit ganz schwachem Stich ins Rote.

V. Wirkung der Temperatur-Erhöhung auf die Hydrate und die Hydrogele.

In den Arbeiten über Hydrate und Hydrogele suchen wir die chemischen Hydrate auf, welche das Gerüst, die disperse Phase, der Hydrogele bilden. Zur Prüfung dient uns die bekannte Methode, die Substanzen unter Erhaltung aller anderen Faktoren der Umgebung (z. B. Wasserdampf-Druck) bei steigenden Temperaturen zu analysieren. Bei kristallisierten Hydraten ergibt diese Methode nach einer Konstanz in einem längeren Temperaturintervall bei einer ganz bestimmten und für das Hydrat charakteristischen Temperatur einen plötzlichen Abfall des Wassergehalts zu einem niedrigeren Hydrat oder zum Anhydrid. Mit Wassergehalt und Temperatur als Koordinaten entsteht bekanntlich das Bild einer Treppe. Ein ganz anderes Bild hat van Bemmelen erhalten, als er mit dieser Methode zahlreiche Hydrogele untersuchte. Er fand nämlich einen stetigen Abfall des Wassergehaltes, aber nirgends eine Horizontalstrecke, die auf das Vorhandensein eines bestimmten Hydrates hingewiesen hätte, und er folgerte daraus, daß die Hydrogele wechselnde Gemische mit Wasser seien. Als Ursache für den allmählichen Abfall des Wassergehaltes erkannte man die Dampfdruck-Erniedrigung, die das imbibierte und das adsorbierte Wasser durch die ultramikroskopische Capillarstruktur der Hydrogele erleiden. Unsere Hydrat-Analysen setzen nun erst in dem Trocknungsstadium ein, in dem diejenigen van Bemmelen ihr Ende fanden, nämlich nach Entfernung des gesamten Wassers, das die Capillaren erfüllt und die Capillarwände bedeckt. Zu dieser Vorbereitung diente uns anfangs genügend langes Aufbewahren im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd, neuerdings rasches Behandeln mit wasserfreiem Aceton; im weiteren Verlauf der Trocknung schließen wir die Möglichkeit zu neuer Wasser-Adsorption völlig aus. Die Analysen der mit erwärmtem Luftstrom oder Aceton getrockneten Gele ergaben deutliche Temperaturintervalle konstanten Wassergehalts, die für das Vorhandensein chemischer Hydrate beweisend sind. Unsere Trocknungskurven erfüllen so denselben Zweck des Hydrat-Nachweises, wie diejenigen kristallisierter Hydrate. Das Bild einer Treppe hat sich aber bei keiner unserer Trocknungen ergeben, sondern die Beständigkeitsintervalle sind durch einen allmählichen Abfall der Wassergehalte miteinander verbunden. Wir erkennen in dieser Erscheinung den Einfluß der außerordentlichen Oberflächenentwicklung der Hydrogele.

Die sprunghafte und vollständige Verwandlung kristallisierter Hydrate bei der Zersetzungstemperatur findet ihre Erklärung in dem Umstand, daß infolge der gleichartigen Bindung sämtlicher Massenteilchen so lange Wasser abgegeben werden muß, bis die ganze Masse in das neue Hydrat oder in das Anhydrid übergegangen ist. Die Voraussetzung der gleichartigen Bindung aller Massenteilchen ist zwar auch bei kristallisierten Substanzen nicht streng erfüllt, da die Bindung an der Oberfläche schwächer ist als im Innern des Krystallgitters. Doch kann bei der großen Masse des Krystallinneren der schon früher beginnende Zerfall in den Oberflächenschichten gar nicht in Erscheinung treten. In den Hydrogelelen aber ist die Zahl der Bausteine an der Oberfläche nicht mehr

verschwindend klein gegenüber den inneren. Die Dampfdruck-Differenz zwischen Oberfläche und inneren Teilchen infolge der ungleichen Bindung wird daher bei steigenden Temperaturen deutlich. Die Zusammensetzung der Hydrogele beginnt schon sich merklich zu ändern, wenn die Oberflächenteilchen einen erheblichen Dampfdruck gegen die Umgebung gewonnen haben. Die neue Hydratstufe wird aber vollständig erst dann erreicht, wenn auch die inneren Teilchen mit merklicher Geschwindigkeit in die neue Form übergehen.

Nun ist aber die Dampfdruck-Differenz der Oberfläche gegen das Innere einer Substanz keine konstante, sie wächst vielmehr mit der Krümmung der Oberfläche. Und bei ganz kleinen Aggregaten ist der Dampfdruck sehr abhängig von der Zahl der Moleküle, die zu einem Aggregat vereinigt sind. Während die Zerfallstemperatur eines kristallisierten Hydrates charakteristisch für die ihm zugrunde liegende chemische Verbindung ist, wechselt die Zerfallstemperatur eines Hydrogels in höchstem Maße mit der Entwicklung seiner Oberfläche. So unterscheiden sich die Trocknungskurven der vier ersten Abhandlungen dieser Reihe von denen der beiden letzten durch ihre viel größeren Beständigkeitsintervalle, weil die in ihnen angewandte langsame Trocknung der Hydrogele im Hochvakuum von einer Vergrößerung der Teilchen begleitet ist, während die Aceton-Trocknung die Dispersität erhält. Näher untersucht wurde diese Erscheinung an der Tonerde C. Das hochvakuum-trockene Analysenmaterial der Abhandlung II hatte von 20° bis 75° die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{OH})_3$, das schonend mit Aceton isolierte (Abhandl. V) nur noch von 10° bis 20° . Die kleinen Beständigkeitsintervalle der Monozinnsäure und der α_1 '-Zinnsäure in der vorliegenden Abhandlung sind ebenfalls auf den hoch dispersen Charakter der analysierten Substanzen zurückzuführen.

Auch ein scharfer Beginn des Zerfalls kann nur erwartet werden, wenn durch besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Darstellung für eine gleichmäßige Teilchengröße gesorgt wird, oder wenn die Ordnungsgeschwindigkeit der Gele immerhin so groß ist, daß durch Aufzehren der kleinsten Teile die Unterschiede ausgeglichen werden. Beides ist wohl bei der Monozinnsäure und bei der Tonerde C der Fall, denn die Kurve der Monozinnsäure (siehe die Figur) weist bei -10° eine scharfe Änderung des Wassergehaltes auf, und die C-Kurve auf S. 41 der Abhandl. III unterscheidet sich von allen anderen Trocknungskurven der Tonerde-Gele durch ihren scharfen Abfall.

Die Wassergehalt-Temperatur-Kurve dient häufig nicht nur dem Nachweis eines Hydrates, sondern auch der Bestimmung seiner Umwandlungsprodukte. So soll z. B. ermittelt werden, ob der Wärmezerfall der Monozinnsäure über die aus ihr durch allmähliche Umwandlung entstehende α_1 '-Zinnsäure führt. Die Ausbildung und Erfassung eines niedrigeren Hydrates ist aber nur möglich, wenn der Dampfdruck der Hydrate so sehr differiert, daß der Zerfall an der Oberfläche des neuen Hydrates erst bei einer Temperatur beginnt, bei der das alte Hydrat auch im Inneren schon vollständig umgewandelt ist. Die Trocknungskurve der Monozinnsäure bietet hierfür bemerkenswerte Beispiele. Das Hydrat $\text{Sn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat ein größeres Beständigkeitsgebiet; $\text{Sn}(\text{OH})_4$ zerfällt zwischen $+10^{\circ}$ und $+20^{\circ}$, unmittelbar nachdem seine Bildung vollständig geworden ist. Bei 56° wird das Hydrat $4\text{Sn}(\text{OH})_4 - 3\text{H}_2\text{O}$ erreicht. Dazwischen deutet sich in der Kurve eine weitere Hydratbildung an, wahrscheinlich $2\text{Sn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O}$, es wird aber nicht fertig ausgebildet, offenbar weil seine Dampfdruck-Differenz gegenüber $\text{Sn}(\text{OH})_4$ zu gering ist. Ähnliche Verhältnisse finden wir beim Gel des Ferrihydroxydes. Auch hier sind wohl die Beständigkeitsgrenzen der verschiedenen Hydrate zu nahe beieinander, als daß mit wenigen Analysen ihre Existenz bewiesen werden könnte. Aus der Lage der einzelnen Bestimmungspunkte zueinander können wir uns aber das oben geschilderte Bild von den Vorgängen bei der Trocknung machen.

Das Verhalten der Hydrogele wird weiter dadurch kompliziert, daß die Beständigkeit einer bestimmten Teilchengröße ebenfalls von der Temperatur abhängig ist. Nach G. Tammann³⁾ und nach F. Haber⁴⁾ steigert sich nämlich allgemein das Teilchenwachstum mit der Temperatur. Das bedeutet aber Abnahme des Dampfdrucks und damit Erhöhung der Temperaturbeständigkeit. Für die Konkurrenz von Teilchenwachstum und Zerfall

³⁾ Krystallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

⁴⁾ B. 55, 1717 [1922].

finden sich einige Beispiele in unseren Analysen. Poly-Aluminiumhydroxyd B geht beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak in das wasserärmere A über. Das Hydrogel C aber, das infolge seines höheren Wassergehaltes bei derselben Teilchengröße sicher einen höheren Dampfdruck als B hat, erfährt durch die Temperatur-Erhöhung bei derselben Operation eine solche Steigerung seiner Ordnungsgeschwindigkeit, daß es, anstatt zu zerfallen, sich zu größeren Aggregaten mineralisiert. Bei der Monozinnsäure verrät sich das beschleunigte Teilchenwachstum an der auffallenden Löslichkeitsverminderung der oberhalb 20° getrockneten Präparate, ferner daran, daß sie in die Verbindung $4 \text{ Sn(OH)}_4 - 3 \text{ H}_2\text{O}$ erst bei 56° übergeht, während die feiner dispers gebliebene a_1' -Zinnsäure diese Zusammensetzung schon bei 30° erreicht. Im Gebiet zwischen 20° und 56° scheinen sich bei der Monozinnsäure-Trocknung Zerfall und Teilchenwachstum so sehr die Wage zu halten, daß kleine und unkontrollierbare Variationen der Aceton-Trocknung schon erhebliche Schwankungen der Wassergehalte bedingen.

Für die Untersuchung der Hydrogele ist es wichtig, daß diese Erfahrungen aus den Wassergehalt-Temperatur-Kurven die Anwendung der beiden anderen gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für Hydrate ausschließen. Sowohl die Bestimmung der Dampfdruck-Konstanz in Zerfallsgebieten, wie die Messung der Zerfallsgeschwindigkeit nach W. Ramsay haben die gleichartige Bindung aller Massenteilchen zur Voraussetzung, die wohl für Krystalle, nicht aber für Hydrogele zutrifft.

298. Gustav Heller: Über die Reduktionsprodukte des *o*-Nitro-mandelsäurenitrils.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Juli 1924.)

A. Reißert und Hessert¹⁾ kommen zu dem Schluß, daß das aus *o*-Nitro-mandelsäurenitril durch Reduktion erhaltene Salz, welches von mir als Doppelsalz: salzsaures Hydroxylamino-mandelsäurenitril + salzsaures Dihydroxylamino-mandelsäurenitril + H_2O aufgefaßt wurde, als salzsaures Hydroxylamino-mandelsäureamid anzusprechen sei. Es ist nach meiner Ansicht als Vorstufe der Azoxyverbindung zu betrachten, deren Bildung unter Wasserabspaltung aus unbekanntem Gründen nicht erfolgt. Die Hydroxylaminoverbindung allein dürfte dagegen wenig Beständigkeit besitzen, da das unter gleichen Bedingungen aus *o*-Nitro-benzamid entstehende Hydroxylamino-benzamid in eine ringförmige Substanz, Benzisoxazol²⁾ übergeht.

Daß sich die Umsetzung des salzsauren Salzes mit Wasser in der Wärme bei Zugabe eines Oxydationsmittels etwas verschieben läßt, ist nicht auffällig. Das Wesentliche hierbei ist, daß die Menge des Anthroxanamids, als welches nach den genannten Autoren *o*-Nitroso-mandelsäurenitril aufzufassen ist, nicht über die bei Annahme der Dihydroxylamin-Komponente zu erwartende hinausgeht. (Das Mehr von 0.14 g dürfte wohl nur auf Verunreinigung beruhen.) Es scheint also eine Neigung zur Abgabe von Sauerstoff bei der Dihydroxylamin-Verbindung vorhanden zu sein, so daß in einigen Fällen die Ausbeute an dem entsprechenden Derivat zurückbleibt oder, wie bei der Bildung des Isatin-imids, ganz wegfällt. Berücksichtigt man ferner, daß bei allen Umsetzungen weitgehende Umänderungen im Molekül und deshalb weniger glatte Umsetzungen stattfinden, so wird der Rückschluß auf das Vorhandensein einer sauerstoff-reicheren Komponente nicht zu

¹⁾ B. 57, 964 [1924]. ²⁾ B. 43, 1908 [1910].