

ROBERT KLEMENT und HELMUT HASELBECK¹⁾

Über Phosphate und Arsenate des zweiwertigen Zinns

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. Oktober 1962)

Vorschriften zur Darstellung von reinem $\text{SnHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SnHAsO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ werden mitgeteilt. — Das Zinn(II)-Ion ist wegen seines kleinen Radius von 0.94 Å nicht zur Apatitbildung fähig. In Calcium-Fluor- bzw. -Chlorapatit lassen sich aber unter Erhaltung der Apatitstruktur bis zu etwa $\frac{4}{5}$ des Calciums durch Sn^{II} isomorph ersetzen. — Aus der Schmelze von $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ mit SnCl_2 bildet sich ein „Wagnerit“ $\text{Sn}_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$.

Der Radius des Zinn(II)-Ions beträgt 0.94 Å. Damit gehört das zweiwertige Zinn zu denjenigen Metallen, die keine Apatite bilden, bei denen vielmehr „Wagnerite“ der allgemeinen Formel $\text{Me}_4^{\text{II}}(\text{XO}_4)_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ u. a.) auftreten²⁾.

Da Phosphate und Arsenate des Zinns nur sehr wenig bearbeitet sind und da neuerdings eine Verhütung der Zahnkaries durch eine Zahnpasta, die Zinn(II)-fluorid enthält („Crest“ der Firma Procter and Gamble, Cincinnati [USA]³⁾), gefunden worden ist, sind Versuche unternommen worden zur Prüfung der Frage, ob Sn^{II} nicht vielleicht doch Apatite bilden oder wenigstens in größerem Maße das Calcium im Apatit der Zahnschmelze isomorph ersetzen kann.

In diesem Zusammenhang sind Versuche von Bedeutung, bei denen gesunder, menschlicher Zahnschmelze mit Zinn(II)-fluoridlösungen behandelt worden ist⁴⁾. Zumindest an der Oberfläche hat dabei eine Ablagerung oder eine Einlagerung von Sn^{II} stattgefunden, und man kann durchaus daran denken, daß diese auf einen isomorphen Ersatz des Calciums im Apatit der Zahnschmelze zurückzuführen ist. W. H. NEBERGALL und H. G. LANGER⁵⁾ finden bei der Reaktion von synthetischem Hydroxylapatit- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ mit Zinn(II)-fluorid Calciumfluorid und ein Zinn(II)-hydroxyorthophosphat, dem sie die Formel $\text{Sn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuschreiben. Ohne Berücksichtigung des Kristallwassers entspricht diese Verbindung dem Wagnerit-Typ.

Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf das Studium der sekundären und tertiären Phosphate und Arsenate des Sn^{II} , auf ihre Hydrolyse und auf die Bildung von Mischapatiten mit Calcium auf trockenem Wege sowie auf die Darstellung des „Wagnerites“ $\text{Sn}_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$.

Zinn(II)-hydrogenphosphat SnHPO_4 haben K. JABLZYNSKI und W. WIECKOWSKI⁶⁾ in zwei Formen beschrieben, nämlich als „Schiffchen“, die aus metallischem Zinn mit

¹⁾ Aus der Dissertat. H. HASELBECK, Univ. München 1962.

²⁾ R. KLEMENT und F. ZUREDA, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 229 [1940].

³⁾ J. Amer. Dental Assoc., Reports of Councils and Bureaus **61**, 273 [1960].

⁴⁾ W. E. COOLEY, J. Dental Res. **40**, 1199 [1961].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **83**, 3724 [1961].

⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. **152**, 207 [1926].

Phosphorsäure der Dichte 1.7 entstehen und der wasserfreien Form entsprechen, und als „Tafeln“, die als Halbhydrat bei Verwendung von Phosphorsäure der Dichte 1.23 gebildet werden. Die Befunde der Autoren haben sich nur schwierig reproduzieren lassen, immerhin ist es zufällig gelungen, die beiden Formen zu erhalten („Schiffchen“: $\text{Sn} : \text{PO}_4 = 1 : 0.991$, „Tafeln“: $\text{Sn} : \text{PO}_4 = 1 : 0.987$). Aber in beiden Fällen hat auf Grund der Analysendaten das Halbhydrat vorgelegen, und ein wasserfreies Salz ist nie erhalten worden. Die beiden Formen stimmen aber nicht nur analytisch, sondern auch in ihren Röntgen-Pulverdiagrammen überein. Es handelt sich also nicht um zwei Modifikationen, sondern vielleicht nur um Kristalle von verschiedenem Habitus. Eine reproduzierbare Vorschrift für die Gewinnung des sekundären Zinn(II)-phosphates ist im Versuchsteil mitgeteilt.

Die Autoren beschreiben auch die Bildung von Zinn(II)-diphosphat $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aus Zinn(II)-hydrogenphosphat bei 6stdg. Erhitzen in CO_2 -Atmosphäre auf 400° . Hierbei entsteht aber kein reines Diphosphat, es ist vielmehr immer noch Monophosphat beigemischt, wie papierchromatographisch nachweisbar ist. Reines Zinn(II)-diphosphat kann durch Fällung einer essigsäuren Lösung von Zinn(II)-chlorid mit Dinatrium-dihydrogen-diphosphat leicht erhalten werden.

Die Hydrolyse von Zinn(II)-hydrogenphosphat könnte in Analogie zu anderen Metall(II)-hydrogenphosphaten zu Zinn-Hydroxylapatit oder zu einer „Wagnerit“-Verbindung führen. Weder mit Wasser noch mit Phosphatpufferlösungen von verschiedenen pH-Werten sind eindeutige Ergebnisse erzielt, vor allen Dingen kein Hinweis auf Zinn-Hydroxylapatit oder auf das von NEBERGALL und LANGER⁵⁾ beschriebene $\text{Sn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden worden. Erschwerend wirkt die große Neigung des Sn^{II} zur Oxydation zu Sn^{IV} , so daß die Versuche unter Ausschluß von Luft ausgeführt werden müssen. Rührt man andernfalls 5 g $\text{SnHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ mit 300 ccm Phosphatpuffer pH 11 bei 40° kurze Zeit, wobei der pH-Wert auf 8 sinkt, und erneuert man dann die Pufferlösung, so löst sich die gesamte Salzmenge alsbald völlig auf, und die Lösung enthält nur Sn^{IV} .

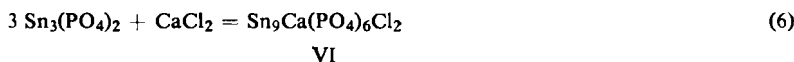
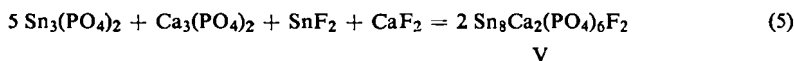
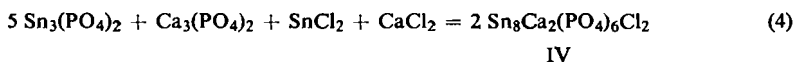
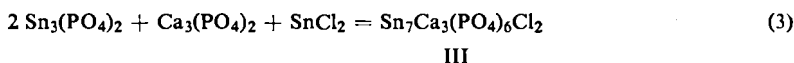
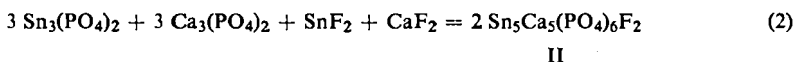
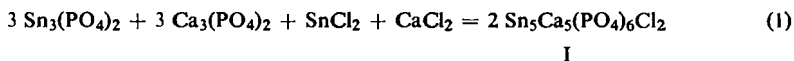
Es ist bei den Hydrolyseversuchen auch nicht gelungen, reines tertiäres Zinn(II)-phosphat zu erhalten. Dieses soll nach der Angabe von E. LENSSEN⁷⁾ bei der Fällung einer Zinn(II)-chlorid-Lösung mit Natriumphosphat als wasserhaltiges Produkt auftreten. JABLZYNSKI und WIECKOWSKI⁶⁾ geben an, daß nach LENSSEN immer nur ein chloridhaltiges Produkt zu erhalten sei. Nach diesen Autoren soll sich reines tertiäres Zinn(II)-phosphat, und zwar in der wasserfreien Form, nur durch Fällung einer Zinn(II)-sulfat-Lösung bilden. Es läßt sich aber nach unseren Erfahrungen reines tertiäres Zinn(II)-phosphat sowohl aus Zinn(II)-chlorid als auch aus Zinn(II)-sulfat gewinnen, allerdings immer nur als Trihydrat. Durch Glühen in N_2 -Atmosphäre kann das Wasser entfernt werden. Die wasserfreie Verbindung dient als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Mischapatiten bzw. von „Wagnerit“.

Da auf nassem Wege kein Hydroxylapatit oder ein anderes basisches Phosphat des zweiwertigen Zinns dargestellt werden kann, ist die Gewinnung von Zinnapatiten auf trockenem Wege versucht worden. Wegen der Flüchtigkeit des Zinn(II)-fluorids bzw. -chlorids müssen die Umsetzungen in einem Quarzröhrchen (Durchmesser 7 mm,

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 114, 113 [1860].

Länge etwa 60 mm), das zur Vermeidung der Oxydation des zweiwertigen Zinn evakuiert und dann abgeschmolzen wird, vorgenommen werden. Ein stöchiometrisches Gemisch aus 3 Mol $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ und 1 Mol SnCl_2 ⁸⁾ liefert bei 900° keinen Apatit. Wird das tertiäre Zinn(II)-phosphat mit der fünffachen Menge Zinn(II)-chlorid bei 900° umgesetzt, so erhält man nach dem Herauslösen des überschüss. Zinn(II)-chlorids mit Aceton kristallisierten „Zinn-Wagnerit“ $\text{Sn}_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$. Das Zinn(II)-Ion mit dem Radius von 0.94 Å ist offenbar zu klein, um Apatit zu bilden. An seiner Stelle tritt der Wagnerit-Typ auf.

Da ein reiner Zinnapatit nicht erhältlich ist, haben wir (um die Bereitschaft des Zinn(II)-Ions zu einer Apatitbildung zu prüfen) untersucht, inwieweit Sn^{II} in der Lage ist, Calcium im Apatitgitter isomorph zu ersetzen. Hierzu werden geeignete Gemische aus $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, SnCl_2 , SnF_2 , CaCl_2 und CaF_2 im evakuierten Quarzröhrchen einige Stunden auf 900° erhitzt. Die Erhitzungsprodukte werden röntgenographisch nach dem Pulververfahren auf das Vorliegen von Apatit geprüft. Folgende Umsetzungen sind ausgeführt worden:



In den Fällen (1) bis (4) sind Apatite entstanden, in den Fällen (5) und (6) haben die Produkte keine Apatitstruktur mehr. Es lassen sich also im Apatit immerhin bis zu etwa $\frac{4}{5}$ der Calcium-Ionen durch Zinn(II)-Ionen isomorph ersetzen. Von den Mischapatiten I und II sind aus asymmetrischen Pulveraufnahmen die Gitterkonstanten berechnet worden⁹⁾. Sie ergeben sich für I zu $a = 9.53$ (Å), $c = 7.18$, $c/a = 0.753$ und für II zu $a = 9.48$, $c = 7.15$, $c/a = 0.754$. In beiden Fällen ist die c -Achse merklich größer, als sie für die reinen Calciumapatite angegeben ist¹⁰⁾. Die a -Achse ist bei dem Mischapatit I fast genau so groß wie bei dem reinen Chlorapatit, bei dem fluorhaltigen Mischapatit II ist auch sie größer als bei Fluorapatit¹⁰⁾. Die Volumina der

⁸⁾ Wasserfreies SnCl_2 wird nach G. BRAUER, Handb. d. Präp. Anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 646, Verlag Enke, Stuttgart 1960, hergestellt.

⁹⁾ Indizierungen siehe H. HASELBECK, Dissertat., Univ. München 1962.

¹⁰⁾ H. STRUNZ, Mineralogische Tabellen, 3. Aufl., Verlag Geest & Portig, Leipzig 1957, S. 235.

Elementarzellen ergeben sich für I zu 564.6 \AA^3 , für II zu 556.4 \AA^3 . Die Zellvolumina der entsprechenden Calciumapatite sind für den Chlorapatit 565.9 \AA^3 und für den Fluorapatit 522.6 \AA^3 (unter Zugrundelegung der bei H. STRUNZ¹⁰⁾ angegebenen Parameter). Aus dem Vergleich dieser Werte folgt, daß die Substitution des Calcium-Ions durch das kleinere Zinn(II)-Ion beim Chlorapatit kaum eine Veränderung des Zellvolumens bewirkt, daß aber beim Fluorapatit eine Vergrößerung (!) der Elementarzelle um 6% erfolgt.

Die Darstellung von $\text{SnHAsO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ und von $\text{Sn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ hat LENSSEN⁷⁾ beschrieben. Ersteres Salz läßt sich durch Eintropfen einer Zinn(II)-chlorid-Lösung in eine überschüss., konzentrierte Lösung von Natriumarsenat erhalten, während das letztere nicht dargestellt werden konnte. Auch reines tertiäres Zinn(II)-arsenat hat sich nicht gewinnen lassen.

Der FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE hat diese Untersuchungen dankenswerterweise durch Gewährung von Forschungsmitteln unterstützt. — Der eine von uns (H. H.) dankt dem Fonds für eine Studienbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{SnHPO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$: 6 g granuliertes Zinn werden unter 2stdg. Erhitzen bis auf etwa 270° in 20 ccm konz. Phosphorsäure ($d 1.7$) gelöst. Zu der noch heißen, sirupösen Lösung wird gerade so viel Wasser getropft (etwa 10 ccm), bis die Abscheidung eines Niederschlages beginnt. Das beim allmählichen Erkalten auskristallisierte, farblose Salz wird abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Nun wird das Salz mit Aceton gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Das kristalline Produkt in einer Ausb. von 9.5 g (88% d. Th.) besteht überwiegend aus „Schiffchen“ mit wenig „Tafeln“. Es ist frei von Diphosphat und von SnIV .

$\text{SnHPO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (223.7) Ber. Sn 53.07 PO_4 42.45 Gef. Sn 52.60 PO_4 42.20
Sn : PO_4 = 1 : 1.0

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eine 10-proz. Lösung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ wird im Überschuß unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer essigsäuren Lösung von 5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser getropft, wobei sich ein farbloser Niederschlag abscheidet, der abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet wird. Das Salz ist papierchromatographisch rein.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (411.4) Ber. Sn 57.70 P_2O_7 42.30 Gef. Sn 57.77 P_2O_7 42.02
Sn : P_2O_7 = 1 : 0.992

$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

a) Nach JABLZYNSKI und WIECKOWSKI⁶⁾ wird zu einer schwefelsäuren Lösung von 10 g SnSO_4 in 100 ccm Wasser bei Raumtemperatur eine 10-proz. Lösung von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ gegeben. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird über P_4O_{10} getrocknet. — Zur Darstellung von SnSO_4 werden in Anlehnung an A. DITTE¹¹⁾ 5 g Zinn(II)-oxid in einem Gemisch von 5 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser gelöst. Die farblose Lösung wird unverzüglich i. Vak. eingedunstet, wobei sich rein weißes Zinn(II)-sulfat abscheidet.

b) Eine mit einem Tropfen Eisessig angesäuerte Lösung von 5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser wird unter Rühren mit einer Lösung von 5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser ver-

¹¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 27, 159 [1882].

setzt. Der farblose Niederschlag wird mit Wasser chloridfrei gewaschen, mit Aceton nachgewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Das Produkt ist chlorfrei.

$Sn_3(PO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ (600.1) Ber. Sn 59.35 PO_4 31.65
 Gef. a) Sn 58.76 PO_4 31.20, Sn : PO_4 = 1 : 0.663
 b) Sn 58.55 PO_4 31.05, Sn : PO_4 = 1 : 0.662

$Sn_4(PO_4)_2Cl_2$: Ein Gemisch von 0.5 g $Sn_3(PO_4)_2$ (erhalten durch Glühen des Trihydrates im N_2 -Strom bei 800°) mit 2.5 g $SnCl_2$ ⁸⁾ wird in einer evak. Quarzampulle (7 mm Durchmesser, etwa 60 mm Länge) 5 Stdn. auf 900° erhitzt. Nach dem allmählichen Abkühlen wird überschüss. $SnCl_2$ mit Aceton extrahiert.

$Sn_4(PO_4)_2Cl_2$ (735.7) Ber. Sn 64.54 Cl 9.64 PO_4 25.82
 Gef. Sn 64.35 Cl 10.43 PO_4 26.61
 Sn : Cl : PO_4 = 4 : 2.17 : 2.06

$SnHASO_4 \cdot 0.5 H_2O$: Eine mit einigen Tropfen Eisessig angesäuerte Lösung von 20 g $Na_2HASO_4 \cdot 7 H_2O$ in 40 ccm Wasser wird unter Rühren tropfenweise mit einer schwach essigsauren Lösung von 10 g $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 100 ccm Wasser versetzt. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das Produkt ist chlorfrei.

$SnHASO_4 \cdot 0.5 H_2O$ (267.6) Ber. Sn 44.20 AsO_4 51.96 Gef. Sn 44.61 AsO_4 52.10
 Sn : AsO_4 = 1 : 1.0

Zur Analyse der Zinnphosphate und -arsenate: Um die Phosphatbestimmung nach v. LORENZ vornehmen zu können, muß das Zinn abgetrennt werden. Die bei vielen anderen Kationen leicht und sicher ausführbare Trennung mittels Kationenaustauschers versagt hier. Deshalb wird in salzsaurer Lösung des zu analysierenden Salzes Zinn(II)-sulfid gefällt und abfiltriert. Im Filtrat wird nach dem Eindampfen mit Salpetersäure das Phosphat bestimmt. Sn^{II} wird in einer gesonderten Probe jodometrisch titriert. — Bei Zinnarsenaten wird das Zinn durch Cupferron gefällt und nach dem Verglühen des Niederschlages als Zinn(IV)-oxid ausgewogen. Im Filtrat wird das Arsenat als Ammoniummagnesiumarsenat gefällt und als Magnesiumdiarsenat bestimmt.