

## Beiträge zur Chemie des Zinns.

### II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuth- und Eisenoxyd.

von

C. Lepéz und L. Storch

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Die werthvollen Eigenschaften, die das Zinn den es enthaltenden Legirungen zu ertheilen vermag, bewirken, dass dieses Metall zu jenen gehört, die dem Analytiker bei Untersuchung von Metalllegirungen häufig begegnen. Nun sind infolge der Existenz nur weniger, constant zusammengesetzter Stannverbindungen, die überdies auch noch wenig Annehmlichkeiten bei ihrer Verwerthung für quantitative Arbeiten bieten, wiederum nur eine sehr beschränkte Zahl von Abscheidungsmethoden des Zinns möglich und, ausser metallischem Zinn, bisher einzig das Zindioxyd für die directe Wägung tauglich befunden worden.

Die Art der Trennung und Abscheidung des Zinns als Sulfid verlangt eine genaue Berücksichtigung der Verhältnisse, auf welche einige der eine von uns schon vor einiger Zeit<sup>1</sup>, allerdings nicht im ganzen Umfange, hingewiesen hat. Die Fällung des Zinns als Hydroxyd, sei es durch Ammoniumsalze oder Schwefelsäure, aus seinen Lösungen hat mit Rücksicht auf die schleimige Beschaffenheit der Niederschläge viel Missliches. Viel besser und wo es angeht, auch neben der als Zinnsulfid die vortheilhafteste ist die Ausscheidung des Zinns als Metazinnsäure durch Behandlung des als Legirung vorliegenden Untersuchungsobjectes mit Salpetersäure.

H. Rose, der vorzügliche Bearbeiter und Kenner auch dieses Gebietes, hat in einer grösseren Arbeit<sup>2</sup> die Trennung des

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2014, 2015.

<sup>2</sup> Pogg. Annal. 112, 164.

Zinns von den einzelnen Metallen behandelt. In dieser Abhandlung wird zweier interessanter Erscheinungen Erwähnung gethan, die sich auf die Trennung des Zinns als Metazinnsäure beziehen, und die wir zum Gegenstande unserer Untersuchung gemacht haben. Rose machte darauf aufmerksam, dass sich diese Trennungsmethode des Zinns im allgemeinen nur für solche Oxyde eigne, die zu den stärker basischen gehören. Die schwächer basischen Oxyde können beim Abdampfen ihrer Nitratlösung leicht einen Theil ihrer gebundenen Salpetersäure verlieren und unlösliche oder schwerlösliche basische Nitrate bilden, die sich der Metazinnsäure beimengen können. Aber auch bei stärker basischen Oxyden der schweren Metalle (Kupfer, Blei) macht man häufig die Beobachtung, dass die ausgeschiedene Metazinnsäure diese enthält, wohl weil die Tendenz einer, wenn auch schwachen Säure, der Metazinnsäure, unlösliche Salze zu bilden, ins Spiel kommt.

#### Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuthoxyd.

Das Wismuthoxyd gehört wohl zu den schwächeren Basen; es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn dieses Metalloxyd, bei dem die beiden erwähnten Nebenreactionen mitwirken, mit Hilfe von Salpetersäure von Zinn nicht getrennt werden kann. Nun beobachtete aber H. Rose<sup>1</sup>, dass in dem bei der Oxydation einer Wismuthzinnlegirung erhaltenen Zinndioxyd nicht allein eine beträchtliche Menge von Wismuth vorhanden sei, sondern dass auch die gewonnene Metazinnsäure eine rothgelbe Farbe besitzt. Es war zu erwarten, dass die durch diese Eigenschaft ausgezeichnete Metazinnsäure entweder ein metazinnsaures Wismuth oder ein wismuthsaures Zinnoxid ist, da eine weitere Oxydation des Wismuthoxydes durch Salpetersäure bei Gegenwart eines zweiten Körpers, hier Metazinnsäure, nicht ausgeschlossen erschien, oder ein höheres Oxyd des Wismuths, welche Körper sich durch eine dunkle Farbe kennzeichnen, enthält, wenn auch deren Bildung in saurer Lösung bisher noch nicht beobachtet worden ist.

---

<sup>1</sup> loc. cit.

Als Ausgangsmaterial diente eine Legirung von Zinn und Wismuth, die die Metalle im Atomverhältnis 3:2 enthielt.

Diese wurde der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration unterworfen. Salpetersäure vom spezifischem Gewichte 1,5 greift selbst in der Hitze nur sehr langsam unter Ausscheidung eines weissen Oxydationsproduktes an. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 wirkt schon in der Kälte heftig ein, das Reactionsprodukt ist jedoch stets weiss<sup>1</sup>, mag die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur (unter Kühlung) oder bei Wasserbadtemperatur erfolgen. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 löst die Legirung in der Kälte fast klar auf; die Lösung lässt sich mässig verdünnen und trübt sich dann nach einiger Zeit. Beim Erhitzen erfolgt Trübung unter Abscheidung eines weissen Körpers.

Lässt man die Säure in der Wärme wirken, so erfolgt die Abscheidung des weissen Oxydationsproduktes sofort.

Wir waren daher nicht in der Lage, die Angabe Rose's zu bestätigen. Um noch ferner festzustellen, inwiefern die Angabe desselben Chemikers bezüglich der Reichhaltigkeit des Niederschlages an Wismuth aufrecht zu erhalten ist, wurde der beim Erhitzen der Lösung der Legirung in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 erhaltene weisse Niederschlag wiederholt mit Salpetersäure von derselben Concentration auf dem Wasserbade erwärmt und darauf mit Wasser gewaschen.

Das lufttrockene, nunmehr gelblich weisse Pulver enthält noch Salpetersäure und gibt beim Glühen Wasser und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs ab.

0.6240 g des geglühten Pulvers enthielten 0,0800 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder 12.8%, also einen ziemlich hohen Betrag an nicht auswaschbarem Wismuthoxyd, das jedenfalls zum grossen Theil als zinn-saures Wismuth vorgelegen sein musste.

---

<sup>1</sup> Dabei ist stets ein Überschuss der Säure vorausgesetzt. Bei unzureichender Säuremenge erhält man auch bei reinem Zinn neben unangegriffenem Metall die Abscheidung eines gelblichen Körpers, der bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure weiss wird, wahrscheinlich eine Verbindung, die in naher Beziehung zum metazinnsauren Zinnoxydul steht.

## Verhalten der Metazinnsäure und der Zinnsäure zu Eisenhydroxyd.

Die eingangs gemachte Bemerkung, die Trennung des Zinns als Metazinnsäure gelänge nur bei stärker basischen Oxyden, sollte es erwarten lassen, dass die Scheidung des Zinns vom Eisen nach dieser Methode aus dem Grunde nicht durchführbar sein wird, da schon die reinen Ferrinitratlösungen leicht eine Dissociation unter Abspaltung von Eisenhydroxyd beziehungsweise basischem Nitrat erleiden, wie erst bei Gegenwart eines diese Zersetzung befördernden Mittels, wie die Metazinnsäure. H. Rose macht aber die ganz eigenartige Beobachtung, wornach dieser Fall nur dann eintritt, wenn das Zinn in ganz bedeutendem Überschusse gegenüber dem Eisen vorliegt, im Gegenfalle jedoch nicht nur kein Eisen-, sondern auch keine Metazinnsäureabscheidung erfolge; beide Metalle gehen in die salpetersaure Lösung ein. Diesem seltenen Falle einer so weitgehenden Beeinflussung der Reactionen eines Metalls suchten wir näher zu treten und in erster Reihe festzustellen; welche maximale Menge des Zinns durch eine bestimmte des Eisens in Lösung erhalten wird.

Die Ausführung der Versuche erfolgte in der Art, dass Zinn in einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von Eisennitrat gelöst wurde.

1. In der Lösung von 0,9 g Eisen in überschüssiger Salpetersäure wurde 1 g Zinn (also etwa 2 Atome der ersteren auf 1 Atom Zinn) gelöst. Es schieden sich wohl kleine Mengen Metazinnsäure aus, beim Verdünnen wurde jedoch bis auf die Ausscheidung einer geringen Quantität eines krystallinischen Körpers, eine völlig klare Lösung erzielt.

2. 0,9 g Eisen wurde mit 1,5 g Zinn (Verhältniss von 1 : 1 Atom) in Salpetersäure gelöst. Der dabei auftretende Rückstand war beträchtlicher, beim Verdünnen entstand eine klare, gelbe, schwach opalisirende Lösung.

3. 0,9 g Eisen wurden mit 2 g Zinn gelöst. Beim Verdünnen erhält man eine trübe Flüssigkeit, neben beträchtlichem Bodensatz; die Klärung erfolgt durch Absetzen langsam, durch Filtration sehr unvollständig. Die vom unlöslichen Antheile möglichst getrennte Flüssigkeit opalisirte sehr stark.

Bei Anwendung von noch grösseren Mengen Zinn war die Menge des unlöslichen Rückstandes eine noch bedeutendere.

Danach wird die maximale Menge des Zinns, die durch Eisennitratlösung in salpetersaurer Lösung erhalten wird, durch die bei 2. gewählten Verhältnisse angedeutet, also etwa 1 Atom Zinn durch 1 Atom Eisen.

Bezüglich der erhaltenen Lösung war zu entscheiden, ob in ihr das Zinn noch als Metazinnsäure vorhanden ist, da eine Umwandlung dieser in die Orthosäure nicht ausgeschlossen war und dies als Erklärung für das Gelöstbleiben des Zinns ausreichend ist, und ob das Eisen als Eisenoxyd vorliegt, da möglicherweise durch das Zinn eine Reduction des Eisenoxyd zu Oxydul erfolgen konnte, welches durch das vorhandene Ziunnitrat gegen Salpetersäure passiv werden konnte.

Die erhaltene klare, gelbe, schwach opalisirende Eisen-Zinn-nitratlösung zeigte folgende Reactionen:

Conc. Salpetersäure gibt eine gelblich weisse Fällung, die sich auf Zusatz von Wasser wieder löst. Aus diesem Grunde ist eine völlige Lösung des Zinns in einer Ferrinitratlösung bei Gegenwart stärkerer Salpetersäure nicht zu erwarten.

Conc. Salzsäure bewirkt eine ganz ähnliche Fällung; diese löst sich aber in einem Überschusse concentrirter Salzsäure klar auf.

Schwefelsäure fällt im verdünnten Zustande; die Fällung verschwindet auf Wasserzusatz nicht.

Weinsäure fällt beim Erwärmen, Essigsäure fällt nicht, färbt roth. Natriumacetat fällt beim Erwärmen, Kalium- und Natriumsulfat selbst bei grosser Verdünnung; Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid und Kaliumnitrat fallen nicht.

Kaliumpermanganat wird nicht entfärbt.

Zinnchlorür bewirkt keine völlige Entfärbung der gelben Lösung, selbst wenn es im Überschusse zugesetzt wird; eine gleich gehaltreiche Eisennitratlösung wird durch dieses Reagens jedoch völlig entfärbt.

Weinsäure und Ammoniak fällt nicht, die Lösung lässt sich längere Zeit kochen, ohne sich zu trüben. Sucht man sie jedoch über einen gewissen Punkt zu concentriren, so scheidet sich ein unlöslicher Körper aus.

Nach diesen Reactionen ist die Entscheidung, ob Metazinn- säure in der Lösung vorliegt oder nicht, nicht so leicht zu treffen. Wohl spricht das Verhalten gegen Schwefelsäure und die Sulfate für die Existenz der Metazinnsäure in der Lösung, während das gegen Salzsäure, die Chloride und Nitrate als auch gegen Wein- säure und Ammoniak gegen das Vorliegen dieser spricht.

Wir müssen daher diese Frage als eine offene betrachten, wenn wir es auch, infolge des Nichteintretens der für Metazinn- säure charakteristischen Reactionen, die durch die gleichzeitige Anwesenheit des Eisens am wenigsten beeinflusst werden dürften, für wahrscheinlicher halten, dass eine Umwandlung des Meta- in das Orthozinnhydroxyd stattgehabt hat.

Dass das Eisen ganz als Oxyd vorlag, beweist das völlig indifferente Verhalten gegen Permanganat.

Für die Bildung dieser Eisen- und Zinn enthaltenden Lösung ist es gleichgültig, ob man in der vorerwähnten Weise verfährt, oder ob man zu bereits abgeschiedener, aber feuchter Metazinn- säure, Salpetersäure und Eisen oder eine saure Lösung von Ferri- nitrat bringt, erwärmt und verdünnt.

Concentrirt man die Ferrizinnitratlösung in der Wärme, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration Niederschläge ab, die nicht reine Metazinnsäure sind, sondern, wie schon ihre gelbe Farbe verräth, Eisen enthalten, und entschieden identisch sind mit jenen, die man bei Behandlung von Metazinnsäure mit unzureichenden Mengen saurer Ferrinitratlösung erhält.

Im Vacuum lassen sich jedoch die klaren Lösungen ver- dampfen; man erhält braungelbe, amorphe Rückstände, die sich in Wasser und auch in Weingeist klar auflösen, wenn die Menge des Zinns keine grössere war als jene des Eisens.

Ein so erhaltener Rückstand, der sich völlig klar in Wasser löste, wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali bis zum constanten Gewichte getrocknet und dann der Analyse unter- worfen. Die Lösung des Rückstandes zeigt ein besonderes Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Leitet man nämlich in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung Schwefelwasser- stoff, so entsteht selbst nach längerer Zeit bloss eine Trübung von feinvertheiltem Schwefel; Zinnsulfid fällt erst beim

Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung nieder und zwar anfangs gelb, wird jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit rasch verfärbt und endlich olivenbraun.<sup>1</sup> Die Trennung des Eisens von Zinn gelingt dagegen leicht bei Anwendung von Schwefelammonium unter Zusatz von Salmiak.

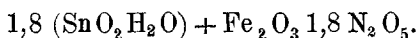
0,6000 g des vacuumtrockenen Rückstandes gaben 0,1455 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,2450 g  $\text{SnO}_2$ .

0,6718 g gaben 41,3 Cc. Stickstoff (auf 0° und 760 mm reducirt), entsprechend 0,2002 g  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Ferner wurde qualitativ eine Spur von Ammoniak nachgewiesen. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist daher:

$\text{SnO}_2$	40,83%	oder das Atomverhältnis	1,79
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	24,25%		1,00
$\text{N}_2\text{O}_5$	29,80%		1,82
$\text{H}_2\text{O}$	5,12%		1,88

Dies entspricht der folgenden Zusammensetzung:



Um etwaige Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung derartiger Zinneisenverbindungen zu erkennen, war es wünschenswerth möglichst zinnreiche Präparate zu untersuchen. Da aber die Herstellung von klaren Lösungen bei einem höheren Verhältniss als 1 Atom Fe: 1 Atom Sn in der beschriebenen Weise schwer gelingt, wohl weil die durch die energische Wirkung der Salpetersäure auf das Zinn gebildete Metazinnsäure vermöge ihres compacten Zustandes weniger leicht durch das Eisennitrat in Lösung gebracht wird, wurde ein anderer Weg zu deren Erzeugung vorgeschlagen.

Lösungen von Ferrinitrat und Zinnchlorid von bekanntem Gehalte wurden in bestimmten Verhältnissen gemischt und durch in geringem Überschusse zugesetztes Ammoniak gefällt, die Hydroxyde durch Decantiren und schliesslich auf dem Filter sorgfältig gewaschen, um die Ammoniaksalze nach Möglichkeit zu entfernen und hierauf mit verdünnter Salpetersäure über-

<sup>1</sup> Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 16. 2014. Auch Barfoed, Metazinnsäure. J. pr. Ch. 101. 369.

gossen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher bei allmählichem Erwärmen lösen sich die Hydroxyde zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die so erhaltenen Lösungen sind frei von jeder Opalescenz, wenn das atomistische Verhältnis zwischen Eisen und Zinn 1 : 1 nicht übersteigt. Ist ein höherer Betrag von Zinn vorhanden, so opalisiren sie und zwar umso mehr je zinnreicher sie sind. Lösungen, welche Zinn und Eisen im Atomverhältnis 2 : 1 beziehungsweise 3 : 1 enthielten, wurden im Vacuum verdampft. Die gewonnenen vacuumtrockenen Rückstände enthielten Salpetersäure und eine Spur Ammoniak, lösten sich aber nicht mehr völlig im Wasser auf.

Der Trockenrückstand bei einem Verhältnisse von 2 Sn : 1 Fe gab bei der Analyse (auf ammoniakfreie Substanz berechnet):

$\text{SnO}_2$  63,21%  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  16,89 „  
 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  19,90 „  
 entsprechend 4 ( $\text{SnO}_2\text{H}_2\text{O}$ ) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  · 1,1  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;

jener bei einem Verhältnisse von 3 Sn : 1 Fe (gleichfalls für die ammoniakfreie Substanz).

$\text{SnO}_2$  66,88%  
 $\text{Fe}_3\text{O}_3$  11,92%  
 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  21,20%  
 entsprechend 6 ( $\text{SnO}_2\text{H}_2\text{O}$ ) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  · 1,6  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Es enthalten demnach diese Niederschläge, entgegen der von uns anfangs gehegten Ansicht, ganz bemerkenswerthe Mengen Salpetersäure, so dass diese als ein wesentlicher Bestandtheil der Niederschläge und somit auch des gelösten Körpers anzusehen ist, wenn auch die beigefügten Zahlen erkennen lassen, dass die Annahme constant zusammengesetzter Nitrate des Eisens nicht wohl zulässig erscheint. Eisennitrat, selbst basisches<sup>1</sup>, hat demnach die Fähigkeit, fertig gebildete Meta-zinnsäure in Orthozinnsäure überzuführen und in Lösung befind-

<sup>1</sup> Wie aus dem Vergleiche des Verhaltens des völlig löslichen, zuerst analysirten Rückstandes und dem weiter unten angegebenen Verhalten des gelösten Zinnhydroxyds hervorgeht.



liches Orthozinnnitrat von der Umwandlung in unlösliche Meta-zinnsäure zu schützen.<sup>2</sup>

Bei der Herstellung der gemengten Hydroxyde des Eisens und des Zinns wurde die Beobachtung gemacht, dass diese nach dem Auswaschen der neutralen Ammoniaksalze anfangen, sich in Wasser zu lösen und es konnte in diesem Zeitpunkte durch Vertheilen des Niederschlags in Wasser und Erwärmen eine völlig klare, gelbe Lösung erhalten werden. Diese Lösung wird durch die Vermittelung einer sehr kleinen Menge von freiem Ammoniak bewirkt; denn sucht man ihr den Ammoniakgehalt durch längere fortgesetzte Dialyse zu entziehen, so erstarrt die Lösung gelatinös, wird jedoch durch eine geringe Ammoniakzufuhr wieder klar. Wir haben hier also den entgegengesetzten Fall, als er früher beobachtet worden ist; bei den salpetersauren Lösungen ist es die Löslichkeit des Eisenoxyds in Salpetersäure, welche das Zinnhydroxyd in Lösung erhält, hier wieder die Löslichkeit des Zinnhydroxyd in Ammoniak, welche das unlösliche Eisenhydroxyd in gleicher Weise beeinflusst. Auch bei relativ eisenreichen Hydroxydgemengen konnte die Lösung bewirkt werden, allerdings reicht da das blosse Erwärmen mit Wasser,

<sup>1</sup> Versuche mit separat erzeugtem Zinnnitrat führten nicht zum Ziele. Das durch Ammoniak aus Zinnchloridlösung gefällte und mit heissem Wasser gewaschene Hydroxyd ist in Salpetersäure auch beim Erwärmen unlöslich. Wenn es mit kaltem Wasser gewaschen wird, so zeigt sich meist die Erscheinung, dass das Hydroxyd nach dem Auswaschen der Ammoniaksalze allmählich in Lösung geht. Aus solchen Lösungen kann es durch Ammoniumcarbonat oder Essigsäure gefällt werden. Beide so erhaltenen Präparate erwiesen sich aber als in Salpetersäure unlöslich. Bloss auf einem Wege gelingt es ein, wenn auch nicht reines Zinnnitrat herzustellen und zwar durch Einfließenlassen von gelöstem zinnsaurem Kalium in überschüssige, verdünnte und kalte Salpetersäure. Die Lösung ist farblos, klar und gibt frisch bereitet mit Zinnchlorür keine Metazinnsäurereaction. Nach kurzer Zeit ( $\frac{1}{2}$  Stunde) kann jedoch mit Hilfe dieses Reagens die Bildung der Metaverbindung constatirt werden, eine Trübung war jedoch noch nicht eingetreten; dies geschieht erst nach längerem Stehen. Ein grösserer Gehalt an freier Salpetersäure verlangsamt diese Umwandlung. Die freie Salpetersäure wirkt demnach in einer Zinnnitratlösung der Bildung der Metaverbindung ebenso entgegen, wie freie Salzsäure bei der Umwandlung von Orthozinnchlorid in Metachlorid (Rose, Löwenthal).

Beim Erhitzen trüben sich die Lösungen, gleichviel ob mehr oder weniger freie Säure vorhanden ist, sofort.

respective die Spuren von Ammoniak, die den Niederschlägen noch anhängen, nicht mehr aus, sondern es muss noch eine geringe Menge Ätzammoniak zugegeben werden. Die so erhaltenen Lösungen, welche auf 1 At. Fe 1 respective 2 At. Sn enthalten, sind weit weniger haltbar als die sauren, sie gelatiniren nach mehrtägigem Stehen von selbst.

Alle diese Lösungen aber werden durch Zusatz von Salzen gefällt, gleichgiltig ob Chloride, Nitrate oder andere Salze zugefügt werden.

Wir unternahmen noch den, nach den vorhergehenden Erörterungen wohl ziemlich überflüssigen Versuch, derartige Lösungen durch Vereinigen von löslichem Zinnhydroxyd zu erzeugen.

### Lösliches Zinnhydroxyd.

Jene Beobachtung, die zur Herstellung von, durch geringe Mengen von Ammoniak veranlasste Lösungen von Eisen- und Zinnhydroxyd führte, machte in uns die Hoffnung rege, auch ein reines Zinnhydroxyd in derartige Lösung überführen und derart ein Material erhalten zu können, wie wir es für den angedeuteten Versuch brauchten.

Wird Zinnhydroxyd aus Zinnchloridlösung mit nur wenig überschüssigem Ammoniak in der Kälte gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und auf dem Filter längere Zeit zur Verdrängung der Ammoniaksalze mit kaltem Wasser gewaschen, so tritt ein Punkt ein, wo sich das Zinnhydroxyd in Wasser auflöst. Die Lösung enthält nurmehr Spuren von Ammonsalzen, ist in der Kälte völlig haltbar, lässt sich aber nicht kochen, ohne sich zu trüben. Werden aus ihr durch Dialyse die letzten Spuren von Ammoniaksalzen entfernt, so lässt sich aus ihr durch Kochen jegliche Spur freien Ammoniaks entfernen. Das Einkochen der Lösung kann bis zu einer steifen Gallerte geschehen, diese löst sich beim Erwärmen mit Wasser aber nicht mehr völlig klar. Im Vacuum über Schwefelsäure verdampft gibt die Lösung farblose, durchsichtige, glasglänzende Stücke, die in Wasser unlöslich sind und nach dem Erhitzen wasserfreies Zinnoxid in Gestalt glasglänzender, durchsichtiger Stücke von honiggelber Farbe zurücklassen. Die vacuumtrockene Substanz enthält 9,4% Wasser; das Hydrat

$\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wie es Fremy<sup>1</sup> und Weber<sup>2</sup> durch Trocknen von Ortho-, respective Metazinnssäure im Vacuum erhielten, verlangt 10,72%.

Durch öfteres Einkochen und darauffolgendes Dialysiren erzielt man endlich eine schwach opalisirende Flüssigkeit die auf Lakmus sauer reagirt<sup>3</sup>, aber Metazinnssäure in grosser Menge enthält; denn wird diese Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt, so wird das gesammte Zinn ausgefällt.

Eine derart hergestellte (sowohl durch einfaches Waschen des Hydroxyds als auch durch Dialyse) Zinnhydroxydlösung wurde nun mit durch Dialyse erzeugten Eisenhydroxyd vereinigt; unter allen Verhältnissen entsteht dann aber sofort die Ausscheidung von Zinn und Eisen enthaltenden Niederschlägen.

In ähnlicher Art wie beim Eisen wurde die Einwirkung anderer Nitate, u. zw. vornehmlich solcher Metalle, die Sesquioxide bilden, auf Metazinnssäure untersucht. Gewöhnlich wurde unter Wasser aufbewahrte Metazinnssäure mit der sauren Nitratlösung übergossen, auf dem Wasserbade stark concentrirt und nach dem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen kalten Wassers verdünnt (1. Verfahren) oder es wurde (2. Verfahren) in die stark saure Nitratlösung metallisches Zinn eingetragen und durch Erwärmen oxydirt. Nachher wurde auch diese Lösung in oben beschriebener Art weiter behandelt. Die in der einen oder anderen Weise erhaltenen Nitratlösungen wurden filtrirt und das klare Filtrat auf Zinn geprüft. Dabei zeigte sich Folgendes:

Chromnitrat wirkt ähnlich wie das Eisensalz; die Lösung ist reich an Zinn, lässt jedoch einen Theil desselben bei längerem Stehen fallen. Das Verhalten gegen Salze ist bezüglich der Hauptreactionen dasselbe, wie bei den eisenhaltigen Zinnlösungen.

Bei Verwendung von Cerinitrat geht kein Zinn oder höchstens Spuren in Lösung; allerdings wurde hier nach dem 2. Verfahren gearbeitet, bei welchem eine Reduction des Cerinitrats zu Cersalz möglich ist.

---

<sup>1</sup> J. B. 1847, 1848. 438.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 122. 358.

<sup>3</sup> Vgl. Graham, Compt. rend. 59. 174.

Aluminiumnitrat, Uranyl nitrat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und Kupferniträt lösen keine Metazinnsäure.

Schliesslich wurde noch der Versuch zur Entscheidung der Frage angestellt, ob Eisensalze anderer Säuren eine ähnliche lösende Wirkung auf Metazinnsäure ausüben. Doch waren wir hier, wenn nicht Salze schwacher Säuren in die Untersuchung einbezogen werden sollten, in der Wahl der Salze ziemlich beschränkt. Eine saure Chloridlösung ist nicht anwendbar, da Salzsäure bekanntlich Metazinnsäure löst. Dagegen war die Wirkung von Ferrisulfat zu untersuchen, schon deshalb interessant, weil Sulfate und freie Schwefelsäure bei den Nitratlösungen als Fällungsmittel wirken. Dieser Fall wurde daher näher untersucht.

1. Metazinnsäure wurde mit einer sauren Ferrisulfatlösung übergossen und ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen, der andere Theil auf dem Wasserbade nach früher geschilderter Art behandelt. Die filtrirten Lösungen waren in beiden Fällen zinnfrei.

2. Ferrisulfat wurde unter Zusatz von conc. Schwefelsäure mit Metazinnsäure gemengt und die Masse so stark erhitzt, dass ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure abrauchte. Hierauf liessen wir die breiige Masse erkalten und brachten eine Hälfte derselben in heissem Wasser zur Vertheilung, während wir die andere Hälfte unter Vermeidung einer beträchtlicheren Temperaturerhöhung in kaltes Wasser einrührten. Nach dem Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Rückstandes wurde auf Zinn geprüft. Die heiss bereitete Lösung enthielt kein Zinn, die kalt bereitete dagegen grössere Mengen desselben, wengleich sie anscheinend nicht so zinnreich war, als wie die Nitratlösungen. Beim Erhitzen lässt diese Lösung alles Zinn fallen, hält sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang klar.

Die im obigen mitgetheilten Beobachtungen, besonders jene, welche sich auf die wahrscheinliche Umwandlung des Metazinnhydroxyds in das Orthohydrat beziehen, laden zu weiteren Versuchen über die interessanten Isomerieverhältnisse der Hydroxyde des Zinns ein, die augenscheinlich zur Lösung des Problems im Sinne der Massenwirkung führen müssen, wozu schon mancherlei Anhaltspunkte gewonnen sind.

---