

Über die α -Orthozinnsäure

von

Dr. G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Nachstehend beschriebene Beobachtungen wurden gelegentlich von Versuchen gemacht, Germanium in den Mutterlaugen von Zinnsalz aufzufinden. Es schien von vornherein nicht unmöglich, dass in den Zinnerzen spurenweise Germaniumverbindungen vorkommen und dass solche sich in den Mutterlaugen des Zinnchlorürs soweit anhäufen können, dass nicht nur ihr Nachweis, sondern auch ihre Isolirung möglich ist.

Um etwa vorhandenes Germanium aufzufinden, verfuhr ich ähnlich wie es Winkler für die Gewinnung des Germaniumsulfids aus dem Argyrodit vorgeschrieben hat; es wurden die Ammoniumthiosalze dargestellt, diese mit der berechneten Menge Salz- oder Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat von dem ausgeschiedenen Schwefelmetall mit überschüssiger Säure versetzt, welche Germaniumsulfid ausfällen soll.

In der That erhielt ich bei dem ersten Vorversuch, bei welchem die Lauge¹ mit einer zur Lösung fast ausreichenden Menge von gelbem Schwefelammonium erwärmt und dann in der erwähnten Weise fractionell mit titrirter Schwefelsäure gefällt wurde, nicht unerhebliche Mengen eines rein weissen Niederschlages, dessen äussere Eigenschaften ganz der Beschreibung von Winkler entsprachen, der beim Waschen mit schwefel-

¹ Ich erhielt diese durch Vermittlung des Herrn Prof. Skraup aus der chemischen Fabrik Wagenmann & Seybel in Liesing; sie besass ein specifisches Gewicht von 1·8 und enthielt nur geringe Beimengungen von Blei, Eisen und Kupfer.

wasserstoffhaltigem Alkohol bedeutend zusammenfiel, in Wasser etwas löslich war, dessen Lösung mit Metallsalzen die beschriebenen Reactionen gab, Schwefel enthielt u. s. f., so dass die Vermuthung, es liege Germaniumsulfid vor, gerechtfertigt erschien.

Trotz mannigfacher Abänderung wollte es später aber nicht mehr gelingen, die weisse Fällung wieder hervorzurufen, und dies veranlasste mich, andere Wege einzuschlagen, deren kurze Beschreibung wenigstens den Werth haben dürfte, Anderen Mühe zu ersparen.

Die Lauge wurde mit Zink in neun gleich grossen Antheilen ausgefällt. Die beiden äussersten und mittleren Antheile wurden mit Schwefel und Soda geschmolzen. Die fractionelle Fällung der Lösungen der Schmelzen ergaben bloss Zinnsulfid, auch die wässerigen Filtrate enthielten nichts Anderes.

Dieselben Fractionen mit Salpetersäure oxydirt, eingedampft, mit Wasser ausgekocht, die Lösungen verdampft, der Rückstand in Schwefelammonium gelöst und fractionell mit Säuren gefällt, zeigten ganz dasselbe.

Dasselbe negative Resultat gaben Versuche, das Ammoniumdoppelchlorid durch fortgesetzte Krystallisation zu spalten und aus den verschiedensten Fractionen ein weisses Sulfid zu gewinnen.

Endlich habe ich noch das aus der Zinnlauge mit Zink ausgefällte Metall im Chlorstrom in das Tetrachlorid übergeführt und letzteres fractionell destillirt, mit der Vorsicht, dass die bei der Darstellung und bei der Destillation entweichenden Dämpfe einen mit feuchten Glasperlen beschickten Absorptionsthurm durchstreichen mussten.

Aber weder aus diesem noch aus der Fraction 40° — 113° der Destillation, bei welcher 300 g reines Zinntetrachlorid bei 113° hervorgingen, war auch eine Spur Germaniumsulfid zu gewinnen. Der bei der fractionellen Fällung letzt abgeschiedene Niederschlag, oxydirt und im Wasserstoffstrome geglüht, gab Zahlen, die auf ein Oxyd RO_2 mit dem Atomgewicht 109.36 passen, so dass die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen von Germanium bestimmt ausgeschlossen werden kann.

Das als Hauptmenge erhaltene Zinnchlorid, in derselben Weise auf Zinnoxid verarbeitet und dann analysirt, führte zu

dem Atomgewicht 118·10; es zeigte einen viel niedrigeren Siedepunkt, als ihn Bongartz und Classen¹ angeben.

In der Literatur² finden wir folgende Siedepunkte für Zinntetrachlorid mitgetheilt:

Autor	Druck	Siedepunkt
Andrews.....	752 mm	112·5° C.
Pierre	753	115·4
Hagen	755	112
Thorpe	760	113·89
Dumas.....	767	120
Bongartz und Classen... ohne Angabe		120.

Da diese Angaben ziemlich variiren und zum Theil von meiner Beobachtung abweichen, war eine nähere Untersuchung dieses Gegenstandes nöthig. Mehrere käufliche und selbst dargestellte, aber stets kurz vor der Siedepunktsbestimmung fractionirte Proben wurden in einem mit Dephlegmator und corrigirtem Thermometer³ versehenen Kolben destillirt und die Vorlage während der Destillation mit einer Röhre verbunden, deren Schenkel, je nach dem im Inneren des Apparates gewünschten Druck, mehr oder weniger tief in Wasser tauchte. Die Druckröhre war von der Vorlage durch Chlorcalcium- und Ätzkalkröhren getrennt. Die Beobachtungen ergaben folgendes Resultat:

Druck	Wassersäule	Siedepunkt
725 mm	—	112° C.
730	67·5 mm	112 ¹ / ₃
740	203·5	113
750	337·5	113 ¹ / ₂
752	365·5	113 ¹ / ₂
753	379·0	113 ¹ / ₂
755	405·0	113 ² / ₃
760	472·5	114
767	567·5	114 ¹ / ₃
770	607·5	114 ¹ / ₂

¹ Bongartz und Classen, Berichte der Deutschen chem. Ges., 1888, XXI b, 2903.

² Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

³ Es wurden fixirt der Schmelzpunkt des Schnees, der Siedepunkt des Wassers, des Anilins und des Naphthalins. Direct nach jeder Destillation wurde der Siedepunkt des Wassers controllirt. Die Ablesungen geschahen natürlich mit dem Fernrohr.

Es ist also hiermit erwiesen, dass von allen mit Druckangabe versehenen Siedepunkten des Zinntetrachlorids nur einer, und zwar der von Thorpe, richtig ist.

Das aus der Zinnlauge gewonnene Metall lieferte ein Bromid, dessen Siedepunkt bei 201° lag, eine Zahl, die mit den Angaben von Carnally und O'Shea und von Bongartz und Classen übereinstimmt.

Der aus der Zinnlauge einmal und nicht wieder erhaltene weisse schwefelhaltige Niederschlag gab oxydirt und im Wasserstoffstrom geglüht Zahlen, die auf das Atomgewicht 115.74 passen, war also trotz seines eigenthümlichen Verhaltens auch nur eine Zinnverbindung.

Seine Wiedererzeugung aus Zinntetrachlorid ist mir erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen.

Fresenius¹ gibt an, dass ein weisser Niederschlag wie der beschriebene bisweilen entsteht, wenn man in Zinnchloridlösungen Schwefelwasserstoff einleitet; er hält diese Verbindung für ein Zinnsulfochlorid. Ähnliches beobachtete Barfoed;² er erhielt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in metazinnsaure Salze weisse Niederschläge.

Lässt man wenig Schwefelwasserstoff auf eine viel Ammoniumsulfat haltige Zinnchloridlösung wirken, so scheidet sich diese Zinnverbindung aus. Die besten Verhältnisse scheinen mir zu sein: ein Theil concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser auf zwei Theile einer fünfprocentigen Zinnchloridlösung, vermischt mit vier Theilen gesättigter Ammoniumsulfatlösung. Der so entstandene Niederschlag ist rein weiss. Er enthält aber nach dem Waschen weder Schwefel, noch Chlor oder Ammoniak und muss daher als Zinnsauerstoffverbindung betrachtet werden. Um zu prüfen, welche Oxydationsstufe des Zinns vorliege, wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst; sie löste sich schon in der Kälte auf, ist also keine Metazinnsäure. Diese Flüssigkeit gab mit Quecksilberchlorid nach einigem Stehen einen Niederschlag, welcher auf die Anwesenheit von Zinnoxidul schliessen

¹ Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 14. Aufl., 1874, 179.

² Barfoed, Kraut-Gmelin, Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Aufl. 1875, 112.

liess. Dieses musste durch die reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs entstanden sein.

Es war denkbar, dass nur Zinnoxidul gebildet würde, wenn der Sauerstoff der Luft bei der Bildung des Niederschlages gänzlich ferngehalten würde. Ein diesen Forderungen Rechnung tragender Versuch geschah in folgender Weise. Ein hoher Cylinder¹ war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führte ein Heber, dessen innerer, nach oben wieder aufgebogener Schenkel bis zur Oberfläche des erzeugten Niederschlages reichte. In der zweiten Bohrung befand sich ein Tropftrichter und in der dritten ein rechtwinkelig gebogenes, unter dem Stopfen endendes Leitungsrohr, welches mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat nebst Waschflaschen verbunden war.

In den Cylinder kam zunächst die Zinnchloridlösung, dann wurde der Stopfen mit dem am Ende mittelst Quetschhahn verschlossenen Heber aufgesetzt, alsdann der Rest des Cylinders mit Kohlensäure gefüllt und hierauf die Ammoniumsulfatlösung und das Schwefelwasserstoffwasser durch den Tropftrichter gegeben, indem der Stöpsel der Waschflaschen gelüftet und sowohl dieser, wie der Trichterhahn sofort nach dem vollendeten Einfließen geschlossen wurde. Hatte der Niederschlag sich abgesetzt, so öffnete man den Quetschhahn am Heber und die über der Zinnverbindung stehende Flüssigkeit wurde durch die Kohlensäure herausgedrückt. Dann wurde wie vorher der Cylinder mit ausgekochtem Wasser gefüllt, der Inhalt umgeschüttelt und solange mit Wasser gewaschen, wie noch die abfliessende Flüssigkeit Schwefelsäure- oder Chlorreaction zeigte. Darauf wurde mit ausgekochtem absolutem Alkohol und schliesslich mit Äther gewaschen, welcher nach der Poleck-Tümmel'schen Methode² gereinigt war. Der Niederschlag kam dann in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator, welcher evacuirt wurde.

Nach dem völligen Trocknen wurde die Substanz, wie schon angegeben, auf Zinnoxidul untersucht. Sie enthielt davon nur wenig. Sie wurde nunmehr gepulvert und im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht belassen.

¹ F. Streintz und G. Neumann, Ann. der Physik und Chemie, 1890.

² Poleck und Tümmel, Berichte der Deutschen chem. Ges., 1889. XXII b, 2863.

Analyse: 1·0348 g Substanz lieferten 0·1223 g Wasser oder 11·72⁰/₁₀; SnO₂·H₂O verlangt 10·72⁰/₁₀ Wasser.

Es ist dies also dasselbe Hydroxyd, welches schon Weber¹ und Fremy¹ auf anderem Wege erhalten hatten.

Da dieses Hydroxyd ziemlich hygroskopisch erschien, wurde versucht, ob es nicht beim Liegen an der Luft in SnO₂·2H₂O übergehe. Nach dreimonatlichem Liegen an der Luft, während welcher Zeit es täglich gewogen wurde, schwankte das Gewicht nur noch proportional dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Es wurde daher das niedrigste Gewicht während dieser Schwankungen bei der quantitativen Analyse berücksichtigt.

Analyse: 0·7267 g Substanz gaben beim Glühen im Luftstrom 0·1456 g Wasser ab oder 20·04⁰/₁₀. Es blieben zurück 0·5825 g Zinnoxid oder 80·21⁰/₁₀.

	Gefunden	Berechnet für SnO ₂ ·2H ₂ O
SnO ₂	80·21 ⁰ / ₁₀	80·66 ⁰ / ₁₀
H ₂ O	20·04	19·34.

Da diese Verbindung sich leicht in Salzsäure löste und auch sonst die Eigenschaften der α -Zinnsäure hatte, ist sie die isomere Verbindung zu dem von Fremy untersuchten *m*-Zinnsäurehydrat Sn(OH)₄. Der geringe Gehalt an Zinnoxidul erklärt, weshalb zu viel Zinnoxid bei der Analyse gefunden wurde.

Dieselbe Zusammensetzung hat der Niederschlag, wenn er nach dem Auswaschen an freier Luft bis zum constanten Gewicht liegen bleibt. Da auch hier Schwankungen wahrnehmbar sind, habe ich das auftretende niedrigste Gewicht bei der Analyse in Rechnung genommen.

Analyse: 1·2517 g Substanz verloren beim Glühen im Luftstrom 0·2589 g Wasser oder 20·40⁰/₁₀ und es blieben zurück 0·9987 g Zinnoxid oder 79·78⁰/₁₀.

	Gefunden	Berechnet für SnO ₂ ·2H ₂ O
SnO ₂	79·78 ⁰ / ₁₀	80·66 ⁰ / ₁₀
H ₂ O	20·40	19·34.

¹ Weber und Fremy, Kraut-Gmelin, Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Aufl., 1875, 109.

Also auch die so erhaltene Verbindung war α -Zinnsäurehydrat, und es ist somit erwiesen, dass das der Vierwerthigkeit des Zinns entsprechende Zinnhydroxyd $\text{Sn}(\text{OH})_2$ in den zwei Modificationen in dem Metazinnsäurehydrat und dem Zinnsäurehydrat vorliegt.

Es erübrigt noch zu untersuchen, ob bei dem oben mitgetheilten Process nicht auch andere Alkalisalze an Stelle von Ammoniumsulfat mit demselben Erfolg angewendet werden können, und ob nicht des Ferneren der Zusatz von Schwefelwasserstoff gänzlich unterbleiben dürfte, ohne die Reaction zu beeinträchtigen. Die folgenden Schemata geben kurz Bericht über diese Untersuchungen und deren Resultate.

I. Zinnchloridlösung und Alkalisalz ohne Schwefelwasserstoff.

Alkalisalz gesättigte Lösung	5% Zinn- chloridlösung	Nach dem Mischen	Nach 24 Stunden
100 cm^3 KCl	50 cm^3	klar	klar
100 NaCl	50	"	"
100 AmCl	50	"	"
300 K_2SO_4	150	nach kurzer Zeit weisser Nieder- schlag, sinkt langsam nieder	Niederschlag volu- minöser als wenn mit H_2S versetzt
300 Na_2SO_4	150		
300 Am_2SO_4	150		
100 KNO_3 ¹	50	klar	Opalescenz (nach einigen Tagen trüb)
100 NaNO_3	50	"	klar
100 AmNO_3	50	"	"

II. Zinnchloridlösung und Alkalisalz mit Schwefelwasserstoff.

Alkalisalz gesättigte Lösung	Schwefel- wasserstoff- lösung conc.	5% Zinn- chlorid- lösung	Nach dem Mischen	Nach 24 Stunden
100 cm^3 KCl	25 cm^3	50 cm^3	Anfangs klare gelbe Lösung, später schwache Trübung	Schwacher gelber Niederschlag
100 NaCl	25	50		
100 AmCl	25	50		

¹ Barford, Löwenthal und Rose geben an, dass metazinnsaure Salze mit Alkalinitraten weiss gefällt werden (Kraut-Gmelin, Handbuch a. a. O.).

Alkalisalz gesättigte Lösung	Schwefel- wasserstoff- lösung conc.	5% Zinn- chlorid lösung	Nach dem Mischen	Nach 24 Stunden
300 cm^3 K_2SO_4 ...	75 cm^3	150 cm^3	} sofort weisser Niederschlag, setzt sich rasch zu Boden)	} weisser Niederschlag
300 Na_2SO_4 ..	75	150		
300 Am_2SO_4 .	75	150		
100 KNO_3 ...	25	50	klar	Trübung
100 $NaNO_3$..	25	50	"	Opalescenz
100 $AmNO_3$..	25	50	"	"

Die Einwirkung von Natriumsulfat und Ammoniumnitrat auf Zinntetrachlorid ist schon von Löwenthal¹ studirt worden. Bei ersteren habe ich den von diesem Forscher beschriebenen Effect beobachtet; mit Ammoniumnitrat konnte ich, trotz wiederholter Versuche mit mehreren Ammoniumnitratproben verschiedenen Ursprungs und, um gewiss keine Metazinnsäure dabei zu haben, mit frisch dargestellter fünfprocentiger Zinntetrachloridlösung auch nach 24stündigem Stehen keine Fällung entdecken. Da Löwenthal das Ausfällen von Zinnverbindungen mit Ammoniumnitrat für quantitativ-analytische Untersuchungen empfiehlt, erscheint mir diese Beobachtung sehr merkwürdig. Auch beim Erwärmen fiel erst nach längerer Zeit ein Niederschlag heraus.

Die Sulfate lieferten also mit und ohne Schwefelwasserstoff in Zinnchloridlösung deutliche weisse Niederschläge, daher wurden mit ihnen, behufs analytischer Untersuchung, die Proben in grösserem Massstabe angestellt. Die gut gewaschenen Fällungen zeigten alle *o*-Zinnsäurereaction und waren weiss, mit Ausnahme jener von Zinntetrachlorid und Ammoniumsulfat, welche zu gelblichgrauen opalartigen Stücken zusammenschumpfte. Alle wurden fein pulverisirt an der Luft bis zum constanten Gewicht gelassen und analysirt:

Angewendete Substanz	Zinnoxid		Wasser	
	Gewicht	Procent	Gewicht	Procent
$K_2SO_4 + H_2S$... 1·9175 <i>g</i>	1·5270 <i>g</i>	79·63	0·3910 <i>g</i>	20·39
K_2SO_4 1·0185	0·8115	79·67	0·2080	20·42
$Na_2SO_4 + H_2S$... 2·2757	1·8080	79·49	0·4738	20·82
Na_2SO_4 2·2423	1·7743	79·13	0·4691	20·92
$Am_2SO_4 + H_2S$... 1·2517	0·9987	79·78	0·2589	20·40
Am_2SO_4 2·2820	1·8504	81·08	0·4440	19·46

¹ Löwenthal, Journal für prakt. Chemie, 77, 324.

Diese Analysen sprechen also ebenfalls für die Formel $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, denn diese Verbindung¹ enthält 80·66% SnO_2 und 19·34% H_2O .

Die Thatsache, dass nicht nur Metazinnsäure, sondern auch die sogenannte α -Zinnsäure als Orthoverbindungen bestehen können, ist nicht unwichtig. Die zwei Verbindungen unterscheiden sich nicht in den Zusammensetzungen, sondern im Moleculargewichte, und entgegen neueren Ansichten ist die von Berzelius noch immer richtig, welcher Zinn- und Metazinnsäure als isomere Verbindungen (im jetzigen weiteren Sinne) angenommen hat.

¹ Die beschriebene Verbindung scheint identisch zu sein mit dem *o*-Zinnsäurehydrat, dem Fremy und Weber ihren Analysen gemäss die Formel geben: $3\text{SnO}_2, 7\text{H}_2\text{O}$ (Kraut-Gmelin, Handbuch, 1875, 109). In Graham-Otto's Lehrbuch der anorgan. Chemie, 2, II, 1273 wird diese Zusammensetzung als „sehr unwahrscheinlich“ bezeichnet, eine Bemerkung, die mit der obigen Vermuthung sehr gut in Einklang zu bringen ist.
