

Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1893.)

Bei Versuchen, welche das Studium des Verhaltens der Metalle zu Stickoxyd in der Hitze zum Gegenstande hatten, wurde beobachtet, dass das bei der Oxydation des Zinns entstehende Zinnoxid in höchst eigenthümlichen Gebilden, nämlich in Form von Kugeln, Würmern und anderen nachahmenden Gestalten aufzutreten pflegt.

Diese Erscheinung wurde anfangs für eine spezifische Wirkung des Stickoxyds gehalten, weil man annahm, dass sie doch bekannt hätte sein müssen, wenn sie auch bei der Verbrennung des Zinns mittelst Luft oder Sauerstoff zu beobachten wäre. Es stellte sich indessen bald heraus, dass diese Annahme eine irrige war, indem man auch bei der Verwendung von Stickoxydul, Luft und Sauerstoff die blasen- und wurstartigen Massen leicht gewinnen konnte.

Als die betreffenden Versuche später zum Studium dieser Erscheinung tagelang im Gang waren, wurde weiters die, wie ich glaube, noch nicht bekannte Beobachtung gemacht, dass man auf diese Art, d. h. durch Erhitzen von Zinn an der Luft, schön krystallisiertes Zinnoxid darstellen kann.

Diese Eigenthümlichkeiten des Zinns sollen im Folgenden besprochen werden.

Bisher kennen wir nach Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie (III., S. 105) bekanntlich folgende Methoden zur Bereitung von reinem krystallisirten Zinnoxid:

1. Glühen von Wasser mit Zinntetrachloriddampf;
2. Glühen von Calciumoxyd mit Zinntetrachloriddampf;
3. Glühen von Zinnoxid im Chlorwasserstoffstrom.

Die ersten zwei Verfahren rühren von Daubrée her, die dritte Methode hat Deville aufgefunden.

Weiters hat G. Wunder¹ durch Erhitzen von amorphem Zinnoxid in der Phosphorsalz- und Boraxperle mikroskopische Krystalle von Zinnoxid erhalten, die im einen Fall Anataszinnstein, im anderen Kassiterit waren.

Aus zinnhaltigen Legirungen erhielten Törmer² und Abel³ zufällig krystallisiertes Zinnoxid. Ersterer beobachtete in dem Flammenofen einer Geschützgiesserei an einer schadhaften Stelle »stark glänzende, nadelförmige Krystalle«, die Zinnoxid gewesen »sein dürften«, und Letzterer erhielt »harte, glänzende, spröde Nadeln« in einem Tiegel, in welchem die Schlacken aus einem Geschützmetallgiessofen behufs Wiedergewinnung von Bronze umgeschmolzen wurden. Törmer's Krystalle waren übrigens nach seiner Angabe kupferhaltig.

Dass man aus reinem Zinn durch einfaches Erhitzen an der Luft krystallisiertes Oxyd erhalten könne, wird in der von mir durchgesehenen Literatur nirgends erwähnt.

Zu den nun zu besprechenden Versuchen diente vorzugsweise ein sehr reines Bancazinn, welches ausser Spuren von Kupfer und Eisen keine nachweisbaren Beimengungen enthielt und vor weiterer Verwendung meistens behufs Reinigung (vergl. unten) längere Zeit an der Luft erhitzt wurde.

Der Nachweis des Kupfers gelang in dem Rückstande, welcher beim Erhitzen von etwa 30g des Metalls im Chlorstrom hinterblieb, und die Gegenwart des Eisens konnte erkannt werden, wenn man etwa 2g Zinn in Salzsäure löste, mit Schwefelwasserstoff fällte und nach dem Einengen des Filtrates mit Ferrocyankalium prüfte. Verglich man die so erhaltene Berlinerblauereaction mit der, welche eine entsprechend verdünnte Eisenchloridlösung gab, so konnte man den Eisengehalt des käuflichen Bancazins auf 0.001% schätzen.

¹ Journal für pr. Chemie (2), 2, 206.

² Journal für pr. Chemie, 37, 380.

³ Jahresbericht für Chemie, 1857, 221.

I.

Schmilzt man Zinn in einem schief gestellten, unbedeckten Porzellantiegel, so treten aus der Oxydhaut in der Regel nach einigen Stunden mattgraue, glänzende Tropfen heraus, welche, indem sie vorzugsweise nach einer Richtung wachsen, nach und nach zur Entstehung der schon erwähnten wurmartigen Gebilde Anlass geben. Dieselben sehen der Gestalt nach den bekannten Pharaoschlangen ähnlich; sie sind bei Anwendung von reinem Metall gleich der Oxydhaut in der Kälte weiss, in der Hitze gelb, im Mittel vielleicht 5 *mm* dick und einige Centimeter lang, oft aber auch winzig klein, draht- bis haarförmig. Meist erscheinen diese Würmer mit Quer- oder Längsstreifen versehen und immer enthalten sie einen metallischen Kern, der gegen das Ende hin an Dicke zunimmt und an dieser Stelle oft nur mit einer dünnen, durchscheinenden Oxydhaut bedeckt ist.

Der Versuch gelingt schon ganz gut, wenn man fünf bis zehn Gramme Zinn in einem Tiegel von ca. 30 *cm*³ Inhalt über einem guten Bunsenbrenner erhitzt, besonders schöne und mannigfaltige nachahmende Gestalten habe ich aber bekommen, als 30—50 *g* Metall in einem schwerschmelzbaren Kolben, der auf einem Drahtnetz stand, mit der besenförmigen Gebläseflamme erhitzt wurden, während ein nicht zu rascher Luft- oder Stickoxydulstrom in das Innere geleitet wurde. Zinnspähne, welche im Porzellanschiffchen oxydirt werden, geben äusserst niedliche Dentriten.

Die Ursache für die Entstehung dieser merkwürdigen Gebilde, von denen die Lichtdrucktafel¹ eine Vorstellung machen soll, ist eine überaus einfache: die nach innen allmählig an Dicke zunehmende Oxydschichte treibt das geschmolzene Metall durch die dünnsten Stellen hindurch, und indem sich die heraustretenden Tropfen sofort wieder oxydiren, bilden sich die kugel- und röhrenförmigen Massen. Diese Vorgänge wiederholen sich, bis ein grosser Theil des Metalls in Oxyd verwandelt ist.

¹ Dieselbe wurde nach einer Photographie angefertigt, welche ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Gottlieb Marktanner verdanke.

Wird nach etwa zwölfstündigem Erhitzen das über dem Metall befindliche Oxyd untersucht, so findet man es aus zarten, spröden, schneeweissen und etwa asbestartigen plattgedrückten Nadeln bestehend, deren Längsrichtung senkrecht zum Spiegel des geschmolzenen Metalls steht.

Diese, durch Erhitzen von Zinn im Porzellantiegel erhaltenen Krystalle sind selbstverständlich reines Zinnoxid.

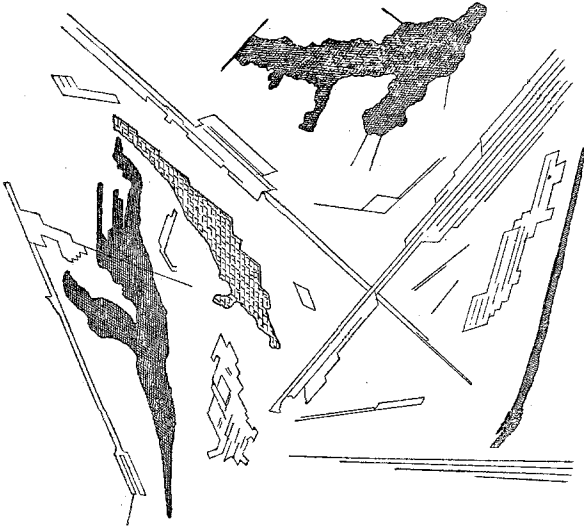


Fig. 1.

Zur Sicherheit wurde eine Zinnbestimmung durch Reduction im Wasserstoffstrome ausgeführt: 0·7287 g Oxyd gaben 0·5736 g Metall oder 78·71⁰/₀; die Rechnung verlangt unter Zugrundelegung von Bongartz-Classen's Atomgewicht 78·82⁰/₀.¹

Die Form des krystallisirten Zinnoxids betreffend, theilte mir Herr Professor Dr. Rudolf Scharizer, dem ich für seine diesbezügliche Untersuchung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank sagen muss, mit, »dass die Substanz oblonge und rhombische Blättchen bildet, was mit Cassiterit und Anataszinnstein stimmen würde. Doch scheinen die Winkel der rhombischen Platten, circa 130° respective 50° eher für Anatas-ähn-

¹ B. B. 21, 2900. Bongartz und Classen geben auch an, dass man so stets etwas zu wenig Zinn findet, z. B. 78·78⁰/₀ statt 78·82⁰/₀.

liche Formen zu sprechen als für Cassiterit. Bourgeois erwähnt beim künstlichen Anatas einen Winkel von 136° . Das würde bei dem Umstande, dass die Winkelbestimmungen bei solch kleinen Krystallen auf eine Genauigkeit nicht mehr Anspruch machen, für Anatasformen sprechen.«

Die nebenstehende Figur, welche etwa 170facher Vergrößerung entspricht, soll die häufigsten Formen zur Anschauung bringen.¹

Das spezifische Gewicht hat Herr Otto Prelinger mit grosser Sorgfalt ermittelt und dabei folgende Resultate gewonnen:

SnO ₂ ²	dadurch g H ₂ O verdrängt	bei t° C.	Dichte des H ₂ O bei t°	Dichte des SnO ₂ (bezogen auf 4°)
I) 3·3342 g	0·4778	19°	0·998460	6·989
II) 2·3743 g	0·3425	18·6	0·998538	6·924
III) 1·3981 g	0·1975	17·4	0·998766	7·088
IV) 7·2300 g	1·0365	18	0·998654	6·9855
V) 9·1114 g	1·2924	19·5	0·998359	7·0615

Danach beträgt das mittlere spezifische Gewicht meines krystallisirten Zinnoxys 7·0096 bezogen auf Wasser von 4°C.

Nach Landolt-Börnstein's Tabellen besitzen Zinnstein und geglühtes Zinnoxid die spezifischen Gewichte 6·85—6·98, beziehungsweise 6·89—7·18.

Der Härtegrad liegt zwischen der sechsten und siebenten Stufe.

Um denselben zu ermitteln, habe ich das Präparat mit Schellack ($\frac{1}{8}$ vom Gewichte des Zinnoxys) innig verrieben, das Gemisch mit Hilfe eines

¹ Das Zinnoxid des Handels enthält auch häufig ähnliche Krystalle (oder deren Bruchstücke), namentlich Nadeln. Dieselben waren aber bei allen von mir untersuchten Proben viel kleiner, als bei meinen Präparaten.

² Sämmtliche Proben waren mit concentrirter Salz- und Flusssäure digerirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht worden. Probe IV war ein Gemisch der Proben I, II und III.

passenden Drahtes in ein etwa 3 *mm* weites Glasröhrchen gestampft und dieses vorsichtig so lange über einer kleinen Flamme erwärmt, bis die Masse bräunlich wurde, d. h. bis das geschmolzene Harz das Oxydpulver durchtränkt hatte. Nun wurde die etwa breiige Masse comprimirt, indem man den Draht nach Art eines Stempels wirken liess, während man das offene Ende gegen eine feste Unterlage hielt. Endlich schob man (eventuell nach nochmaligem Erwärmen) das so gewonnene Stängelchen wieder mit Hilfe des Drahtes aus dem Rohr heraus.

Diese ziemlich festen Stängelchen ritzen Feldspath (Adular) mit Leichtigkeit, griffen aber spiegelnde Quarzflächen nicht im Geringsten an. Dass Glas ebenfalls geritzt wurde, und dass eine Glasfeile auf der Zinnoxydschellackmasse schrieb, steht damit im Einklang. — Wir fügen hinzu, dass natürlicher Zinnstein bekanntlich ebenfalls die Härte 6—7 besitzt, und dass Daubrée's und Wunder's Zinnoxyd »Glas ritzte«.

In Säuren ist unser krystallisirtes Zinnoxyd ganz unlöslich.

Die Frage, welchem Umstande eigentlich die Zinnoxydkrystalle ihre Entstehung verdanken, vermag ich nur unvollständig zu beantworten; sicher scheint mir lediglich, dass sie unmittelbar beim Oxydationsprocess entstehen, nicht nachträglich aus etwa zuerst gebildetem amorphen Oxyd. Denn dieses (z. B. aus sogenannter Metazinnsäure dargestellt) wird bei andauerndem Erhitzen in einem indifferenten Gas (Stickstoff) oder an der Luft ebensowenig krystallinisch wie beim Erhitzen in Berührung mit dem geschmolzenen Metall; wenigstens wurde in einem Präparat, welches dreissig Stunden lang mit Zinn in einer Stickstoffatmosphäre auf Rothgluth erhitzt worden war, bei 1000facher Vergrösserung keine Andeutung einer krystallinischen Structur wahrgenommen. Der einzige Unterschied gegenüber dem blassstrohgelben Ausgangsmaterial war die schneeweisse Farbe, welche die dem Zinn zunächst befindlichen Partien angenommen hatten.

Auch die Flüchtigkeit des Zinns kommt bei der angewandten Temperatur meiner Meinung nach nicht in Betracht, denn als 1·7014 g reines Zinn im Wasserstoffstrome dreieinhalb Stunden im Glaser'schen Ofen auf die höchste damit erreichbare Gluth erhitzt wurden, konnte absolut keine Gewichtsabnahme beobachtet werden.

II.

Sehr merkwürdig ist der Einfluss, welchen Spuren von Eisen, falls solche in dem zur Darstellung von Oxyd dienenden Zinn enthalten sind, auf die Farbe des Productes ausüben.

Als für die ersten Versuche käufliches »reines« Zinn angewandt wurde, fiel mir auf, dass auf dem geschmolzenen Metall zuerst eine rothbraune Haut auftrat, während die später herauskriechenden Würste stets mehr oder weniger weiss erschienen. Schmolz man aber Zinn, welches schon einmal zur Darstellung von Oxyd verwendet worden war, so erhielt man nur weisses Zinnoxid. Es war sehr naheliegend, die Ursache der braunen Farbe der ersten Oxydhaut in einer Verunreinigung des Metalls, wobei man wieder vor Allem an Eisen denken musste, zu suchen. Dass diese Vermuthung richtig war, bewies u. A. ein Versuch, bei welchem Bancazinn (2 g) mit etwas Eisen (4 mg) gemengt oxydirt wurde;¹ man erhielt hiebei ebenfalls, ganz wie bei unreinem Metall zuerst eine rothbraune Oxydhaut und auch die zuerst auftretenden Würste waren, namentlich an der Basis, bräunlich, dagegen erschienen die später entstehenden ebenso schön weiss wie die aus dem reinen Metall gewonnenen.

Es oxydirt sich also beim Schmelzen von eisenhaltigem Zinn das Eisen mit den ersten Zinnpartien. Infolgedessen gelingt es leicht, durch längeres Schmelzen von solchem Zinn bei Luftzutritt den Eisengehalt auf ein Minimum (vielleicht auf Null?) herabzudrücken. Als Beispiel wollen wir anführen, dass, während das oben erwähnte »reine« Zinn 0·05% Eisen enthielt, durch unvollständige Oxydation desselben ein Metall gewonnen wurde, welches höchstens 0·001% Eisen führte, m. a. W. dass der Eisengehalt auf ein Fünfzigstel des ursprünglichen Werthes herabgesetzt worden war.

Die Eisenbestimmung geschah im ersten Fall gewichtsanalytisch, im zweiten colorimetrisch wie oben beim Bancazinn. Bedenkt man, dass es wohl kaum möglich ist, das Eindringen

¹ Um eine Benetzung der Metalle zu erzielen, setzte man etwas Chlorzinklösung (Lötwasser) zu.

von Eisenspuren in die zu analysierenden Lösungen vollkommen zu vermeiden, so ergibt sich von selbst, dass die Zahl »0·001« als Maximalwerth aufgefasst werden muss; vielleicht war das gereinigte Zinn auch ganz eisenfrei? —

Jedenfalls geht aus dem Angegebenen noch hervor, dass man sehr geringe Eisenmengen in höchst einfacher Weise im Zinn aufzufinden vermag, wenn man die Farbe der beim Schmelzen an der Luft zuerst auftretenden Oxydschichte beobachtet. Wir fügen hinzu, dass das Oxydationsproduct des käuflichen Bancazinn (Fe-Gehalt: 0·001%) in den oberen Schichten stets einen zwar schwachen, aber doch eben erkennbaren Stich ins Gelblichbraune zeigte, welcher nie zu beobachten war, wenn man das Metall schon einigemale Male zu Oxydationsversuchen gebraucht hatte. Ein aus Bancazinn und dem käuflichen »reinen« Zinn hergestelltes Gemisch, welches etwa 0·003% Eisen enthielt, gab ein Oxyd, das zuoberst schon sehr deutlich ins Gelbbraune spielte.¹

Unsere Methode zur Entdeckung von Eisenspuren im Zinn ist daher noch brauchbar, wenn sich der Eisengehalt in den Tausendstel-Procenten bewegt.

Ich bemerke zum Schlusse, dass ein nach der Methode von Bongartz und Classen (l. c.) dargestelltes Zinn sich mit Bezug auf das im Vorstehenden Gesagte ganz wie gereinigtes Bancazinn verhielt. Auch bei diesem Metall traten die Zinnoxidkrystalle und die nachahmenden Gestalten auf.

¹ Für solche Versuche benütze ich 0·5—1 g Zinn; die Dauer des Erhitzens beträgt zwei bis drei Stunden.

F. Emich: Zinn und sein Oxyd.

