

Untersuchung über die Metazinnsäure und ihre Verbindungen

Von

August Kleinschmidt

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1917)

I. Verhalten von Zinn gegen Salpetersäure.

Über die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn findet man die verschiedensten Angaben. Bei einer Temperatur von 0° bis 21° C. löst sich Zinn in Salpetersäure unter Bildung von Stanno- und Stannisalzen auf, wobei die Menge des Zinns kaum ausschlaggebend sein soll.¹ Gay-Lussac hielt das weiße Produkt, das man bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure bekommt, für Zinnsäure; nach Berzelius und Fremy soll es Metazinnsäure, nach Montemartini (1893) Stanninitrat sein.² C. H. Walker³ hält den bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Zinn bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden gelblich-weißen Niederschlag für basisches Stanninitrat von wechselnder, der Formel $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ nahe kommender Zusammensetzung.

Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt R. Engel⁴ zu folgenden Resultaten:

¹ Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. IV₁ (1911), 254.

² Vgl. R. Engel, Compt. rend., 125 (1897), 709.

³ J. Soc. Chem. Ind., 1893, 845; vgl. Ber., 26 (1893), Ref. 569.

⁴ Compt. rend., 125 (1897), 709 bis 711.

1. Bringt man in ein Gemisch von 1 vol. Salpetersäure (spez. Gew. 142) und 2 vol. Wasser Zinn, so entsteht bei 0° Stannionitrat (gelöst);

2. ist die Säure mit nur 1 vol. Wasser verdünnt, so bildet sich bei 0° Stanninitrat (gelöst); gegen Schluß der Reaktion wird die Flüssigkeit sirupartig;

3. nicht mit Wasser verdünnte Säure erzeugt bei 0° einen weißen, in Wasser löslichen Niederschlag, der sich wie bei 2. als Stanninitrat erweist. Dieser Niederschlag entsteht auch noch bei Zimmertemperatur;

4. wirkt konzentrierte Salpetersäure bei höherer Temperatur auf Zinn ein, so entsteht die in Wasser und Säuren unlösliche Metazinnsäure.

Aus dieser Übersicht sieht man, daß die Angaben über die Oxydationsprodukte des Zinns recht verschiedenartig sind.

Der Grund dafür liegt teilweise in der Tatsache, daß die Reaktionsprodukte häufig Gemische verschiedener Verbindungen sind, die überdies noch mit der Zeit ihre Zusammensetzung in schwer kontrollierbarer Weise ändern. Ein anderer Grund ist der, daß man stillschweigend voraussetzt, es sei die Menge des Zinns praktisch wenigstens ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, eine Voraussetzung, die, wie eine einfache Überlegung und die von mir gemachten Beobachtungen lehren, falsch ist.

Um mich zunächst qualitativ über die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn zu orientieren, machte ich eine größere Anzahl von Versuchen, wobei ich sowohl die Konzentration der Säure,¹ wie auch die Menge des Zinns variierte; die absolute Menge des Säuregemisches betrug in allen Versuchen 15 cm³, die Dauer der Einwirkung 5 Minuten. Die Temperatur wurde im allgemeinen auf 8° C. gehalten, doch haben Parallelversuche gezeigt, daß noch bei Zimmertemperatur (zirka 18°) die Reaktion in gleicher Weise wie bei 8° verläuft.

In der nachfolgenden Übersicht sind die Ergebnisse zusammengestellt; w. = weiß, br. = braun, N. = Niederschlag,

¹ Das spez. Gew. der zu allen im folgenden beschriebenen Versuchen verwendeten reinen Säure betrug 1.40.

l. = löslich, i. Ü. l. = im Überschuß löslich, i. st. Ü. l. = im starken Überschuß löslich, ü. = überschüssig, st. Verd. = starke Verdünnung.

Aus dieser Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei geringer Konzentration der Salpetersäure (Versuche 1 bis 4) entsteht stets Stannonitrat, und zwar dieses allein, wie aus dem Fehlen der Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure folgt.

2. Bei jeder größeren Konzentration der Salpetersäure, selbst bei nicht verdünnter Säure, läßt sich im Temperaturintervall von 0° bis 15° die Bildung von Stannonitrat (vermischt mit stets vorhandenem normalen und eventuell auch basischem Stanninitrat) erzielen, wenn man sehr viel Zinn verwendet (Versuche 7, 11, 14, 16 und 17; Anmerkung zu den Versuchen 18 und 19; siehe auch p. 155).

3. Der im Temperaturintervall 0° bis 15° bei Oxydation des Zinns entstehende gelblichweiße Niederschlag erweist sich fast stets¹ als ein Gemisch von viel weißem, in Wasser löslichen Stanninitrat (eventuell mit Stannonitrat vermengt, siehe die Versuche 11, 14, 16 und 17; die Gegenwart von *o*-Nitrat folgt aus der Reaktion mit Ammonsulfid und Quecksilberchlorid, die von *i*-Nitrat aus dem Verhalten gegenüber verdünnter Schwefelsäure) und gelblichweißem basischen, in Wasser unlöslichem, in HCl löslichem Stanninitrat.

4. Aus der Tatsache, daß ein Teil des mit NaOH entstandenen weißen, voluminösen Niederschlags sich auch bei beträchtlichem Überschuß des Fällungsmittels nicht löst, folgt, daß Stanninitrat sich schon bei Zimmertemperatur langsam in Metasalz umsetzt; bei 8° ist die Umwandlungsgeschwindigkeit so gering, daß man auch nach längerer Zeit nur Spuren einer Metaverbindung nachweisen kann (Anmerkung zu den Versuchen 17, 18 und 19); quantitative Versuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 8° und 20° lehren, daß sich bei diesen Temperaturen ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen

¹ In einigen Fällen (Anmerkung zu den Versuchen 11 und 14) war das Oxydationsprodukt in Wasser vollständig löslich; die Farbe des Niederschlags war dann immer rein weiß.

Übersicht über die bei der Einwirkung von

Nummer des Versuches	Säurekonzentration	Zinnmenge	Reaktionsprodukt
1	1 vol. HNO_3 +2 vol. H_2O	1 gr	farblose Lösung
2	1 » HNO_3 +1 $\frac{3}{4}$ » H_2O	1	» »
3	1 » HNO_3 +1 $\frac{1}{2}$ » H_2O	1	» »
4	1 » HNO_3 +1 $\frac{1}{4}$ » H_2O	1	» »
5	1 » HNO_3 +1 » H_2O	1	» »
6	1 » HNO_3 +1 » H_2O	2	» »
7	1 » HNO_3 +1 » H_2O	3	» »
8	1 » HNO_3 + $\frac{3}{4}$ » H_2O	1	» »
9	1 » HNO_3 + $\frac{3}{4}$ » H_2O	3	» »
10	1 » HNO_3 + $\frac{3}{4}$ » H_2O	5	» »
11	1 » HNO_3 + $\frac{3}{4}$ » H_2O	7	gelblichw. Pulver
a) Filtrat	—	—	farblose Lösung
b) der in H_2O lösliche Teil	—	—	» »
c) der in H_2O unl. Teil (gelb) in HCl l.	—	—	» »
12	1 vol. HNO_3 + $\frac{1}{2}$ vol. H_2O	1	» »
13	1 » HNO_3 + $\frac{1}{2}$ » H_2O	2	» »
14	1 » HNO_3 + $\frac{1}{2}$ » H_2O	5	gelblichw. Pulver
a) Filtrat	—	—	farblose Lösung
b) der in H_2O l. Teil	—	—	» »

HNO_3 auf Sn entstehenden Produkte.

Reaktion mit					Anmerkung
H_2O	Ammonpoly- sulfid	HgCl_2	verd. H_2SO_4	Na OH	
—	brauner N.	w. N.	—	w. N. i. Ü. l.	—
—	» »	» »	—	»	—
—	» »	» »	—	»	—
—	» »	» »	—	»	—
—	gelber N.	—	n. st. Verd. mit H_2O w. N.	»	—
—	» »	—	»	w. N. i. Ü. z. Teil l.	—
—	brauner N.	w. N.	»	»	—
—	gelber N.	—	»	»	—
—	» »	—	»	»	—
—	» »	—	»	»	—
z. größt. T. l.	—	—	—	—	Bei Parallelversuchen das Produkt in H_2O vollst. l.
—	» »	—	ohne vorherg. Verd. w. N.	»	Der H_2SO_4 -N. i. Ü. l., fällt bei H_2O -Zusatz wieder aus
—	brauner N.	w. N.	»	»	—
—	gelber N.	—	w. N.	w. N. i. Ü. l.	—
—	» »	—	»	w. N. i. Ü. z. gr. T. l.	—
—	» »	—	—	—	—
z. größt. T. l.	—	—	—	—	—
—	» »	—	n. st. Verd. w. N.	w. N. i. Ü. z. T. l.	Nach längerem Stehen wird Filtrat schleimig
—	brauner N.	w. N.	»	»	—

Nummer des Versuches	Säurekonzentration	Zinnmenge	Reaktionsprodukt
c) der in H ₂ O unl. gelbe Teil in HCl l.	—	—	farblose Lösung
15	1 vol. HNO ₃ + 1/4 vol. H ₂ O	1 g	» »
16	1 » HNO ₃ + 1/4 » H ₂ O	2	gelblichw. Pulver
a) Filtrat	—	—	farblose Lösung
b) der in H ₂ O l. Teil	—	—	» »
c) der in H ₂ O unl. gelbliche Teil in HCl l.	—	—	» »
17	1 vol. HNO ₃ + 1/4 vol. H ₂ O	4	gelblichw. Pulver
a) Filtrat	—	—	farblose Lösung
b) der in H ₂ O l. Teil	—	—	» »
c) der in H ₂ O unl. gelbliche Teil in HCl l.	—	—	» »
18	HNO ₃	1	gelblichw. Pulver
a) Filtrat	—	—	farblose Lösung
b) der in H ₂ O l. Teil	—	—	» »
c) der in H ₂ O unl. Teil (gelblichweiß) in HCl l.	—	—	» »
19	HNO ₃	5	gelblichw. Pulver
a) Filtrat	—	—	farblose Lösung
b) der in H ₂ O l. Teil	—	—	» »
c) der in H ₂ O unl. gelblichweiße Teil in HCl l.	—	—	» »

Reaktion mit					Anmerkung
H ₂ O	Ammonpoly- sulfid	HgCl ₂	verd. H ₂ SO ₄	NaOH	
—	gelber N.	—	n. st. Verd. w. N.	w. N., i. Ü. z. T. l.	Bei Parallelversuchen war das Produkt in H ₂ O voll- ständig l.
—	» »	—	w. N.	»	
z. T. l.	—	—	—	—	—
—	gelber N.	—	nach st. Verd. mit H ₂ O w. N.	w. N., i. Ü. z. gr. T. l.	—
—	brauner N.	w. N.	»	»	—
—	gelber N.	—	»	w. N., i. Ü. leicht l.	—
z. T. l.	—	—	—	—	Temperatur aller Reagen- tien 8° C.
—	gelber N.	—	w. N.	w. N., i. Ü. z. gr. T. l.	
—	brauner N.	w. N.	—	w. N., i. Ü. l.	
—	gelber N.	—	w. N.	»	
z. T. l.	—	—	—	—	Temperatur aller Reagen- tien 8° C. Bei Verwendung von nur 2 bis 3 cm ³ HNO ₃ und viel Zinn ergab der in H ₂ O lösliche weiße Rückstand mit Ammonpolysulfid brau- nen und mit HgCl ₂ weißen N. (siehe auch p. 151).
—	gelber N.	—	nach st. Verd. mit H ₂ O w. N.	w. N., i. Ü. l.	
—	» »	—	»	»	
—	» »	—	»	»	
z. T. l.	—	—	—	—	
—	gelber N.	—	»	w. N., i. Ü. l.	
—	» »	—	»	»	
—	» »	—	»	»	

beiden Arten von Verbindungen herstellt.¹ Bei höherer Temperatur geht die Umwandlung in die Metaverbindung schneller vor sich; bei 45° ist die Umwandlungsgeschwindigkeit so groß, daß die Flüssigkeit plötzlich gelatinös wird; nach längerem Erhitzen auf 100° ist die Umwandlung in die Metaverbindung vollständig, denn im Filtrate läßt sich dann keine Zinnverbindung mehr nachweisen.

Der bei der Oxydation von Zinn mit heißer Salpetersäure entstehende weiße, fein pulverige Stoff² wird in der Literatur immer als Metazinnsäure verzeichnet. Umfangreiche und sorgfältige Untersuchungen haben mich zur Überzeugung geführt, daß das primäre Reaktionsprodukt ein Nitrat der Metazinnsäure³ ist und letztere aus diesem Nitrat beim Auswaschen mit Wasser infolge von Hydrolyse entsteht.

II. Zusammensetzung des Metazinnsäurehydrats.

Schon Boyle (1670) war die Existenz einer von der gewöhnlichen Zinnsäure (*a*-Zinnsäure) verschiedenen Modifikation bekannt. Berzelius (1812) erkannte, daß die durch Oxydation mit Salpetersäure aus Zinn entstehende Säure verschieden ist von der aus SnCl_4 mit Alkalien erhaltenen *a*-Zinnsäure.

Nach Engel⁴ soll die von Berzelius erhaltene Modifikation nicht Metazinnsäure (*b*-Zinnsäure), sondern Parazinnsäure gewesen sein. Über die Existenz der Parazinnsäure wird noch die Rede sein.

¹ Die Annahme von R. Engel [Compt. rend., 125 (1897), 652 ff.], daß sich bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Verbindung von 1 Molekel Zinnsäure und 1 Molekel Metazinnsäure bildet, scheint den Tatsachen zu entsprechen; siehe p. 20.

² Oxydiert man Zinn in kalter Salpetersäure und erhitzt den Niederschlag dann zum Sieden, so fällt die entsprechende Metaverbindung nicht pulverförmig, sondern gelatinös aus.

³ Treadwell [Anal. Ch., Bd. 1 (1914), 244] meint, daß durch Oxydation von Zinn mit heißer Salpetersäure (1·3) sich zunächst Stanninitrat bildet; dann müßte aber das fragliche Produkt in Wasser löslich sein.

⁴ Compt. rend., 125 (1897), 711.

Daß es sich bei der *a*-Säure und *b*-Säure nicht um zwei verschiedene Oxydationsgrade des Zinns handelt, wie Berzelius anfangs glaubte, wurde 1816 von Davy und Gay-Lussac gezeigt. Berzelius schloß sich 1817 dieser Meinung an und kam zur Überzeugung, daß beide Säuren trotz der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften gleiche prozentische Zusammensetzung haben, eine Erscheinung, die in der organischen Chemie oft vorkommt und für die Berzelius (1831) das Wort Isomerie einführte. In der anorganischen Chemie finden sich der Zinnsäureisomerie ähnliche Isomerien bei den Säuren des Zirkons, Titans¹ und Thoriums.²

Die Angaben über die Zusammensetzung der Metazinnsäure schwanken sehr beträchtlich. Fremy, der sich wohl zuerst eingehend mit ihr beschäftigte, hielt sie für eine polymere Modifikation der *a*-Zinnsäure und fand für die Alkalimetastannate anfangs die Formel $M_2Sn_3O_7 \cdot 2H_2O$,³ später stellte er die Formel $M_2Sn_5O_{11} \cdot 4H_2O$ auf und schrieb dementsprechend der Metazinnsäure die Formel $H_{10}Sn_5O_{15} = 5(H_2SnO_3)$ zu.⁴

Musculus⁵ stimmt mit Fremy insofern überein, daß er die *b*-Zinnsäure als eine polymere Modifikation von H_2SnO_3 betrachtet, stellt aber verschiedene Formeln auf: $H_4Sn_2O_6$, $H_6Sn_3O_9$ usw. Nach H. Rose⁶ hat die Metazinnsäure die Zusammensetzung $H_{14}Sn_7O_{21}$; nach Schiff⁷ $H_{10}Sn_6O_{17}$; nach Barford⁸ $H_{18}Sn_9O_{27}$.

Ein Gegner der Auffassung von Fremy und Musculus war Weber;⁹ nach ihm sollen nämlich die Alkalisalze der

¹ Vgl. Ruer, Z. anorg. Ch., 43 (1905), 282 bis 303; M. van Bemelen, Z. anorg. Ch., 45 (1905), 83 bis 85.

² Wyronhoff und Verneuil, Compt. rend., 127, 863; Stevens, Z. anorg. Ch., 27 (1901), 41.

³ Ann. chim. et phys., 12 (1844), III. Serie, 469.

⁴ Ibid., 23 (1848), III. Serie, 397 ff.

⁵ Ann. chim. et phys., 13 (1868), IV. Serie, 103; ferner Compt. rend., 65, 961.

⁶ Pogg. Ann., 75 (1848), 14.

⁷ Ann., 120 (1861), 47.

⁸ J. prakt. Ch., 101 (1867), 369.

⁹ Pogg. Ann., 122, 358; J. B. 1884, p. 242.

a- und *b*-Zinnsäure nahezu gleiche Zusammensetzung haben. R. Lorenz¹ hebt hervor, daß nicht nur die Metazinnsäure, sondern auch die Orthosäure alle erdenklichen Grade der Hydratisierung aufweisen. Van Bemmelen² und Werner Mecklenburg³ betrachten die *b*-Zinnsäure als eine kolloidale Modifikation der *a*-Säure. R. Engel⁴ hält die verschiedenen Hydrate der Metasäure für Mischungen aus *a*- und *b*-Zinnsäure, die sich einem bestimmten Grenzgemisch nähern⁵ und nimmt als neue Modifikation die schon erwähnte Parazinnsäure an, die er als inneres Anhydrid der Metasäure auffaßt.⁶

Für die verschiedenen Säuren stellt er folgende Formeln auf:

	Lufttrocken	Im Vakuum getrocknet
Orthosäure . . .	$\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2SnO_3
Metasäure	$\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Parasäure	$\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷

Zur Herstellung der reinen Metazinnsäure wurde von mir Stangenzinn verwendet, das mehr als 99⁰/₀ Sn enthielt;⁸ das granuliert Zinn wurde auf dem Wasserbad mit konzentrierter Salpetersäure (1·40) oxydiert; um während der Oxydation die Bildung von Orthosalz zu verhindern, wurde von Zeit zu Zeit frische Säure hinzugefügt. Das pulverförmige Oxydationsprodukt wurde nach dem Erkalten mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure (Probe mit Diphenylamin) ausgewaschen. Dabei ist sehr bemerkenswert, daß die Säure sich ungemein schwer entfernen läßt, was

¹ Z. anorg. Ch., 9 (1895), 369 bis 381.

² Rec. trav. chim. Pays-Bas, 7 (1888), 37; J. B. 1888, p. 282.

³ Z. anorg. Ch., 64 (1909), 368 bis 374; *ibid.*, 74 (1912), 207 bis 280.

⁴ Compt. rend., 125 (1897) 653.

⁵ Siehe p. 20 dieser Abhandlung.

⁶ Compt. rend., 125 (1897), 465 ff.

⁷ Compt. rend., 125 (1897), 653.

⁸ Ein analoges Präparat wurde aus Merck'schem Zinn, das nur Spuren Eisen enthielt und praktisch 100-prozentig war, hergestellt und durchanalysiert. Die Analysenresultate stimmen mit den im Text mitgeteilten bis auf 0·01 bis 0·05⁰/₀ überein.

schon Barfoed¹ aufgefallen ist. Erst nach 25-maligem Auswaschen trat keine HNO_3 -Reaktion mehr ein. Diese Schwierigkeit des Auswaschens ist nicht bloß darauf zurückzuführen, daß infolge der feinpulverigen Beschaffenheit des Präparats die Adsorption stark ausgeprägt ist, sondern hat hauptsächlich darin ihren Grund, daß das primäre Oxydationsprodukt ein Metanitrat ist, das beim Auswaschen mit Wasser nach und nach hydrolytisch gespalten wird (siehe die spätere Ausföhrung über die Analyse des Stannylchlorids).

Die Untersuchung der *b*-Säure im Polarisationsmikroskop (Nelkenölimmersion) ergab, daß sie einen Brechungsindex von ungefähr 2 hat, aber nicht doppelbrechend, also amorph ist oder regulär krystallisiert; da aber nicht die geringste Andeutung einer Krystallform zu beobachten war, so folgt, daß Metazinnsäure amorph und nicht krystallinisch ist, wie Wittstein² meinte.

Die Metazinnsäure vermag Salzsäure und Schwefelsäure aufzunehmen; daß es sich dabei um chemische Verbindungen und nicht bloß um eine Auflösung beider Substanzen handelt, wie gelegentlich behauptet wurde (H. Rose), folgt schon aus der nicht unbeträchtlichen, den Vorgang begleitenden Wärmeentwicklung, dann aber auch aus der Analyse der Präparate. Die schwefelsaure Verbindung wurde freilich nicht näher untersucht, aber einige orientierende Versuche zeigten, daß die Schwefelsäure selbst über dem Gebläse sehr schwer zu entfernen ist, was auf eine Verbindung mit der Metazinnsäure hinweist. Die Tatsache, daß Schwefelsäure sich durch Auswaschen vollständig entfernen läßt, spricht nicht gegen diese Auffassung, da sie auf Hydrolyse zurückzuführen ist.

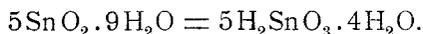
Nach Trocknung der Metazinnsäure bei gewöhnlicher Temperatur (18° bis 20°) wurde durch anhaltendes Glöhen im Porzellantiegel auf dem Gebläse der Wassergehalt (Glöhverlust) bestimmt; zur Kontrolle wurde das Präparat jedesmal einer Parallelanalyse im Verbrennungsrohr unterworfen und das sich entwickelnde Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

¹ J. prakt. Ch., 101 (1867), 369.

² Rep. Pharm., 5 (1850), 313; J. B., 1850, p. 321.

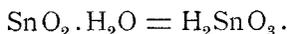
Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Im lufttrockenen Zustande beträgt der Wassergehalt (Mittel aus 9 Analysen) 17·75%. Die Formel der Metazinn- säure ist hiernach



Trotz zahlreicher Analysen verschiedener Präparate¹ ist es mir nicht gelungen, die von R. Engel² aufgestellte Formel $\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 5\text{SnO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{H}_4\text{SnO}_4$ zu erhalten.

2. Die mehrere Tage hindurch im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure³ getrocknete Substanz wurde genau wie vorstehend angegeben analysiert; der mittlere Wassergehalt (9 Analysen) betrug 10·79%, der SnO_2 -Gehalt also 89·21%. Es ergibt sich also die Formel (empirische Zusammensetzung)



In Analogie zur vorhergehenden Formel ist es wahrscheinlich, daß die Metazinn- säure nicht die einfache Formel H_2SnO_3 , sondern infolge von aus unbekannt- ten Gründen eintretender Polymerisation nach der Formel $5\text{H}_2\text{SnO}_3$ zusammengesetzt ist. Engel⁴ gibt ihr die Gestalt $\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Metazinn- säure die Zusammensetzung H_2SnO_3 oder $5\text{H}_2\text{SnO}_3$ hat, wurde das Natriummetastannat untersucht, das in Wasser sehr viel schwerer löslich ist als das entsprechende Kaliumsalz.⁵ Eine wässrige Lösung von Metastannylchlorid (über die Darstellung des Stannylchlorids siehe später) wird mit Natronlauge im

¹ Um ganz sicher zu sein, daß die verschiedenen Präparate keine Ortho- verbindung enthalten, wurden sie vor dem Auswaschen mit Wasser so lange mit konz. Salpetersäure gewaschen, bis das Filtrat keine Sn-Reaktion mehr zeigte, was gewöhnlich nach einmaligem Auswaschen schon der Fall war.

² Compt. rend., 125 (1897), 466.

³ Um zu entscheiden, ob eventuell entweichende Schwefelsäuredämpfe das Präparat beeinflussen, wurde ein Teil desselben unter sonst gleichen Bedingungen scharf über CaCl_2 getrocknet. Die Analysen ergaben in beiden Fällen übereinstimmende Werte.

⁴ Compt. rend., 125 (1897), 466.

⁵ Vgl. Fremy, Ann. chim. et phys., 23 (1848), III. Serie, 393.

Überschuß versetzt, abgesaugt und mehrmals mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Das amorphe, im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium sorgfältig getrocknete Salz wurde mit verdünnter Salpetersäure in Metanitrat und Natriumnitrat zerlegt, die das salpetersaure Natrium enthaltende Lösung vom Metanitrat abfiltriert und letzteres sorgfältig mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen. Zur Entfernung von etwa im Filtrat noch enthaltenen Zinnverbindungen wurde dieses zum Sieden erhitzt, wobei alles Zinn abgeschieden wird. Die Zinniederschläge wurden nach dem Trocknen im Porzellantiegel auf dem Gebläse geglüht und das Zinn als Zinndioxyd bestimmt. Das Filtrat wurde zur Entfernung der Salpetersäure mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt, auf dem Wasserbad eingeeengt und vorsichtig über freier Flamme erhitzt, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Das Natrium wurde dann auf die übliche Weise als Natriumsulfat bestimmt. Das im Metastannat enthaltene Wasser konnte nicht durch Glühen des Stannates bestimmt werden, da letzteres sich in der Glühhitze auf unkontrollierbare Weise zersetzt; ich war deshalb auf eine indirekte Bestimmung des Wassergehaltes angewiesen. Aus 6 Analysen ergaben sich im Mittel 84.78% SnO_2 und 6.76% Na_2O , woraus ein Wassergehalt von 8.46% folgt.

Daraus ergibt sich für das Natriummetastannat die Zusammensetzung $5 \text{SnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; die Berechnung des Prozentgehaltes nach dieser Formel ergibt 84.92% SnO_2 , 6.97% Na_2O und 8.11% H_2O .

Obige Formel des Natriummetastannates scheint mit Sicherheit darauf hinzuweisen, daß wir es bei der Metazinnsäure mit einer polymeren Zinnsäure von der Formel



zu tun haben. Welches die Struktur dieser Säure ist, kann aus der Zusammensetzung des Natriumsalzes allein nicht erschlossen werden; man bedarf dazu noch der Kenntnis der Zusammensetzung des Metanitrats und Stannylchlorids.

Der Wassergehalt der Metasäure nimmt bei höherer Temperatur natürlich ab; die diesbezüglichen Angaben einzelner Forscher stimmen nicht besonders gut überein; so fand Fremy

bei 100° 8%, bei 130° 8·75%, bei 140° 7·9% H₂O, Lorenz fand bei 130° 8·62% usw. Da es selbstverständlich ist, daß bei steigender Temperatur der Wassergehalt sinkt und da zwischen Temperaturzunahme und Wassergehaltsabnahme kein gesetzmäßiger Zusammenhang zu erkennen war, wurde diese Angelegenheit nicht weiter verfolgt.

In der Abhandlung »Sur le chlorure de parastannyle« beschreibt R. Engel¹ eine Modifikation der Metazinnsäure, die er Parazinnsäure nennt und die folgende Zusammensetzung haben soll:

	Lufttrocken	Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet
Parazinnsäure	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

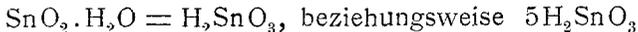
sie unterscheidet sich also von den entsprechenden Metazinnsäuren durch einen Mindergehalt an Wasser.

Parazinnsäure bildet sich nach Engel, wenn Metazinnsäure längere Zeit mit Wasser gekocht wird. Die von mir nach stundenlangem Kochen erhaltenen Produkte wurden, wie p. 159 beschrieben, analysiert; es ergab sich folgender Wassergehalt:

1. Für die lufttrockene Substanz (Mittel aus 5 Analysen) 16:15% H₂O, woraus die Formel folgt: $5\text{SnO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, die mit der von Engel² mitgeteilten $\text{Sn}_5\text{O}_{11}\text{H}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ identisch ist.

2. Die 5 Tage hindurch im guten Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthielt im Mittel (5 Analysen) 10·70% Wasser.

Das fragliche Produkt hat also die Zusammensetzung



und ist nichts anderes als die gewöhnliche Metazinnsäure. Zwei nach weiteren 3 Tagen ausgeführte Analysen ergaben den gleichen Glühverlust; die Existenz der Parazinnsäure, die früher schon z. B. von W. Mecklenburg³ angezweifelt wurde, ist also äußerst fraglich. Daß die durch Kochen mit Wasser

¹ Compt. rend., 125 (1897), 464 bis 466.

² Compt. rend., 125 (1897), 464 bis 466.

³ Z. anorg. Ch., 74 (1912), 260.

aus Metazinnssäure erhaltene Substanz im lufttrockenen Zustand weniger Wasser enthält als die ursprüngliche lufttrockene Metazinnssäure, läßt sich ganz einfach durch die Annahme erklären, daß der Verteilungszustand der neuen Substanz und damit das Absorptionsvermögen für Wasser sich geändert hat; tatsächlich wird aus dem ursprünglichen Pulver durch Kochen eine gallertartige, schwer zu filtrierende Masse.

Zu den im Vorstehenden mitgeteilten Formeln für die Metazinnssäure gelangt man auch, wenn man das in heißer konzentrierter Salpetersäure entstandene Oxydationsprodukt des Zinns nach dem Absaugen statt mit Wasser mit kaltem 96-prozentigem Äthylalkohol auswäscht. Bei diesen Versuchen ließ ich mich von der Hoffnung leiten, daß wegen der viel geringeren Dielektrizitätskonstanten des Alkohols und der damit verbundenen Herabminderung der Dissoziation der in ihm gelösten Stoffe die Hydrolyse des eventuell existierenden Metanitrats so gering wäre, daß sich durch Auswaschen die durch Adsorption anhaftende Salpetersäure ohne Zersetzung der Verbindung entfernen ließe. Wenn diese Hoffnung sich auch als trügerisch erwiesen hat, so lehrte der Versuch doch, daß man es im Oxydationsprodukte des Zinns mit einem Nitrat zu tun hat, denn infolge der herabgesetzten Hydrolyse ließ sich die Salpetersäure noch viel schwerer entfernen als beim Auswaschen mit Wasser. Das mit Alkohol behandelte Präparat wurde genau auf dieselbe Weise analysiert wie das frühere und es ergaben sich die gleichen Analysenresultate.

III. Existenz und Zusammensetzung des Metastannitrats.

Wenn sich für Salpetersäure ein Lösungsmittel ausfindig machen ließe, in dem sich die aufgelösten Stoffe praktisch nicht dissoziieren, so wäre es verhältnismäßig einfach, die Frage nach der Existenz eines Metastannitrats zu beantworten. Man brauchte bloß das in siedender konzentrierter Salpetersäure entstehende Oxydationsprodukt mit dem betreffenden Lösungsmittel auszuwaschen, das Lösungsmittel selbst wieder durch Trocknen in der Kälte zu entfernen und das so gereinigte Präparat zu analysieren. Da mir ein solches Lösungs-

mittel¹ nicht bekannt ist, so blieb nichts anderes übrig, als das Präparat nach dem Absaugen auf einem Tonteller gut auszupressen und dann eventuell im Vakuumexsikkator so lange zu trocknen, bis seine Zusammensetzung sich nicht mehr ändert.

Zur Untersuchung gelangten nach vielfachen Vorversuchen hauptsächlich zwei Präparate, von denen das erste durch Oxydation von Zinn mit konzentrierter Salpetersäure bei 100° C. (Wasserbad), das andere, das als Vergleichspräparat diente, bei 8° C. hergestellt wurde. Bei der Herstellung des ersten Präparats wurde, um Bildung von Orthosalz zu verhindern, von Zeit zu Zeit konzentrierte Salpetersäure zugefügt. Da es von Interesse ist, die Entstehungsbedingungen des zweiten Präparats zu kennen, so seien sie hier angegeben.

In 25 *cm*³ konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1·40), die auf 8° abgekühlt war, wurden 4·9942 g Zinn gegeben; infolge der mittelmäßig schnell verlaufenden Reaktion stieg die Temperatur bald auf 15° C., wurde aber innerhalb von 10 Minuten unter stark fließendem Wasser wieder auf 8° herabgesetzt und hielt sich während der ganzen Dauer der Reaktion (9 Stunden) auf dieser Höhe. Als der größte Teil von Zinn gelöst war (nach zirka 2½ Stunden), wurden noch 5 *cm*³ konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt. Nach Beendigung des Prozesses wurde das grauweiße, pulverförmige Oxydationsprodukt abgesaugt und auf einem Tonteller abgepreßt. Eine Probe löste sich in Wasser auf und gab mit Quecksilberchlorid eine weiße und mit Ammonsulfid eine braune Fällung; eine mit verdünnter Schwefelsäure nach Verdünnung mit Wasser erzeugte weiße Fällung (basisches Stannisulfat) wies auf die Gegenwart von Stannisalz hin. Da das Filtrat ebenfalls die Stannoreaktionen, und zwar in stärkerem Maße aufwies als die wässrige Lösung des Oxydationsproduktes, so ist anzunehmen, daß die Stannoreaktion des Präparats von dem noch adhärierenden Filtrat herrührte; das Präparat selbst wäre dem-

¹ Äther und Benzol, die zunächst in Betracht kämen, lassen sich kaum verwenden; in Äther ist Salpetersäure unlöslich und Benzol liefert mit Salpetersäure schwer zu entfernende Reaktionsprodukte.

entsprechend als normales Stanninitrat zu betrachten. Dieses Präparat diente dazu, den Salpetersäuregehalt mit dem des Hauptpräparats zu vergleichen und so festzustellen, ob letzteres ein Nitrat der Metazinnssäure oder freie Metazinnssäure ist, an der die Salpetersäure nur mechanisch haftet.

Das Hauptpräparat wurde nach dem Erkalten der Salpetersäure ebenso wie das Vergleichspräparat abgesaugt und auf einem Tonteller abgepreßt. Da das Filtrat keine Zinnreaktion zeigte, konnte das Auswaschen mit konzentrierter Salpetersäure unterbleiben. Ein Teil des Präparats (Präparat *A*) wurde im Vakuumexsikkator über Ätznatron (das die Säuredämpfe bindet) und Calciumchlorid getrocknet; ein zweiter Teil (Präparat *B*) wurde zwischen zwei Tontellern über Ätznatron vor Säuredämpfen geschützt aufbewahrt; das Vergleichspräparat wurde ebenfalls zum Teil im Vakuumexsikkator (*Av*) und zum Teil (*Bv*) zwischen zwei Tontellern, wie Präparat *B*, aufbewahrt.

Präparat *A* wurde nach einigen Tagen, nachdem es staubtrocken geworden war, zerrieben und erwies sich als eine klebrige, kolophoniumartige Masse. Da es noch starke Salpetersäuredämpfe entwickelte, wurde es noch weitere 10 Tage lang im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Nach Ablauf dieser Zeit war jeder Geruch von Salpetersäure verschwunden.

Die so vorbereitete Substanz wurde nun analysiert. Durch scharfes Glühen auf dem Gebläse wurde der Glühverlust bestimmt; er betrug im Mittel (10 Analysen) 19·32%; das Präparat *A* enthielt also 80·68% SnO_2 . Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die Substanz im Verbrennungsrohr unter Vorlage einer reduzierten Kupferspirale (zum Binden der Stickoxyde) geglüht und der sich entwickelnde Wasserdampf im Chlorcalciumrohr aufgefangen. Während des Glühens wurde Kohlendioxyd, beziehungsweise Luft durch das Verbrennungsrohr geleitet, im letzteren Falle erst, nachdem die Entwicklung von Stickoxyden aufgehört hatte. Als Mittel aus 10 Analysen erhielt ich einen Wassergehalt von 7·60%.

Da nicht alles beim Glühen erhaltene Wasser aus der Metazinnssäure, sondern zum Teil aus der Salpetersäure stammt, so konnte der Gehalt an Salpetersäure nicht einfach aus der Differenz $100 - (\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O})$, sondern mußte direkt

bestimmt werden. Zu dem Zwecke wurde das Präparat in stark salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinnchlorürlösung¹ mit Zinnschwamm² reduziert (Methode von Vortmann). Nach vollständiger Lösung des Zinns war die Flüssigkeit klar. Sie wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigt, das Ammoniak überdestilliert und in $\frac{1}{2}$ -norm. H_2SO_4 aufgefangen. Der Säureüberschuß wurde mit $\frac{1}{4}$ -norm. NaOH titriert unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Das Mittel aus 4 Analysen ergab einen Salpetersäuregehalt von $13\cdot24\%$. Daraus folgt, daß von den $7\cdot60\%$ Wasser $6\cdot08\%$ aus der Metazinnsäure und $1\cdot52\%$ aus der Salpetersäure stammen.

Das fragliche Metastanninitrat hat demnach die Zusammensetzung $5\text{SnO}_2\cdot2\text{HNO}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$. Welches die rationelle Formel ist, kann erst nach Kenntnis der Konstitution der Metazinnsäure ermittelt werden.

Es mußte nun noch festgestellt werden, ob sich das Präparat bei längerem Aufbewahren nicht noch ändert. Die Substanz wurde deshalb noch 3 Wochen lang im guten Vakuum (das von Zeit zu Zeit kontrolliert wurde) über frischem Ätznatron und Chlorcalcium vor Licht geschützt aufbewahrt. Letzteres geschah deshalb, weil anzunehmen war (einige Vorversuche führten zu dieser Annahme), daß die Verbindung sich im Lichte langsam zersetzen würde. Die nach Ablauf der 3 Wochen ausgeführten 4 Analysen ergaben $19\cdot28\%$ Glühverlust, also $80\cdot72\%$ SnO_2 , ferner $13\cdot22\%$ Salpetersäure und $7\cdot60\%$ Wasser. Das Präparat ist also fast konstant geblieben, so daß die Annahme berechtigt ist, daß man es beim Oxydationsprodukt von Zinn in heißer Salpetersäure mit einem Nitrat zu tun hat.

Das Präparat *B* wurde nach Verlauf von $2\frac{1}{2}$ Monaten³ (lufttrocken) noch 3 Tage lang im Vakuumexsikkator über

¹ Beim Zufügen von Zinnchlorürlösung zu dem in Wasser fein verteilten Präparat nimmt dieses eine rein gelbe Farbe an, worauf schon Löwenthal [J. prakt. Ch., 77 (1859), 321] hingewiesen hat.

² Da wegen der Kriegsverhältnisse keine Devarda-Legierung zu erhalten war, mußte obiger Umweg eingeschlagen werden.

³ Das Ätznatron wurde während dieser Zeit häufig durch frisches ersetzt.

Ätznatron und Chlorcalcium aufbewahrt und dann wie Präparat *A* analysiert (5 Analysen). Es ergab sich die gleiche Zusammensetzung: $5\text{SnO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus dieser Übereinstimmung der Präparate von so verschiedenem Alter folgt, daß man es wirklich mit einem Nitrat zu tun hat; wäre die Salpetersäure bloß adsorbiert gewesen, so hätte der größte Teil, wenn nicht die Gesamtmenge, nach dieser langen Zeit besonders im Vakuum vom Ätznatron gebunden werden müssen.

Auch die Analyse des Vergleichspräparats lehrt dasselbe. Präparat *Av* wurde nach 14 Tagen wie *A* und *B* analysiert. Die Analysen (4) ergaben folgende Mittelwerte: 75·72% SnO_2 , 24·28% Glühverlust, 20·64% Salpetersäure, 3·40% Wasser. Aus der Salpetersäurebestimmung und dem Glühverlust ergab sich für das der Zinnsäure entstammende Wasser 3·64%. Daß die im Chlorcalciumrohr aufgefangene Wassermenge kleiner statt größer ist als die der Zinnsäure entstammende, erklärt sich aus den Versuchsfehlern. Die Substanz wurde noch weitere 5 Tage im Vakuumexsikkator aufbewahrt und der Glühverlust (3 Analysen) und Salpetersäuregehalt (2 Analysen) nochmals bestimmt; es ergab sich 24·24% Glühverlust (75·76% SnO_2) und 20·60% Salpetersäure (3·64% Wasser), woraus folgende endgültige Werte folgen: 75·74% SnO_2 , 24·26% Glühverlust, 20·62% Salpetersäure und 3·64% Wasser.

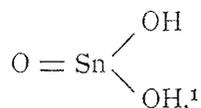
Av hat daher die Zusammensetzung $3\text{SnO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Für eine Substanz dieser Zusammensetzung ergibt sich durch Rechnung 75·98% SnO_2 , 24·02% Glühverlust, 20·86% Salpetersäure und 3·16% Wasser, womit die beobachteten Werte hinreichend genau übereinstimmen.

Präparat *Bv* wurde nach 2½ Monaten¹ noch 5 Tage im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet und dann nach gleicher Methode wie *Av* analysiert (4 Analysen); es zeigte sich völlige Übereinstimmung mit *Av*.

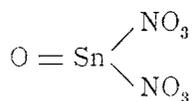
Aus diesen Ergebnissen folgt zunächst, daß wir es beim Vergleichspräparat mit einer definierten Verbindung zu tun

¹ Das Ätznatron wurde während dieser Zeit häufig durch frisches ersetzt.

haben. Welche Bedeutung ihr zukommt und wie sie entsteht, läßt sich nicht ohneweiters entscheiden. Wenn man aber berücksichtigt, daß Zinnsäurederivate auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Metaderivate übergehen, so liegt der Schluß nahe, daß *Av* und *Bv* ein Gemisch von *a*- und *b*-Verbindung sein muß. Da ferner *Av* und *Bv* einer festen Grenze zustreben, so müssen die beiden Komponenten in molekularen Mengen vorhanden sein. Die einfachste Annahme ist die, daß auf 1 Molekel *a*-Salz 1 Molekel *b*-Salz kommt. Nehmen wir für die *a*-Zinnsäure die Formel H_2SnO_3 an und geben wir ihr die Konstitution

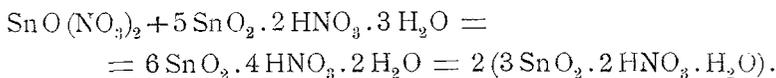


so hätte das frische Vergleichspräparat die Formel



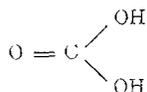
(analog z. B. $\text{O} = \text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases} = \text{Harnstoff}$).

Das Metastanninitrat hat, wie schon gezeigt wurde, die Zusammensetzung: $5 \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Zusammensetzung von *Av*, beziehungsweise *Bv* wäre demnach:



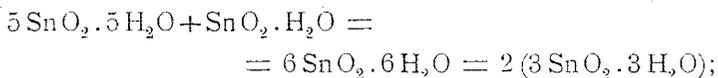
Nach Feststellung der Konstitution der Metazinnsäure und ihrer Abkömmlinge lassen sich diese Gleichungen in übersichtlicherer Weise darstellen.

¹ Analogie zur hypothetischen Kohlensäure H_2CO_3 , der man mit Rücksicht auf die organischen Kohlensäurederivate die Konstitution



zuschreibt.

Schon Engel¹ hat, gestützt auf Fremy und Musculus, die Annahme gemacht, daß bei gewöhnlicher Temperatur der Übergang von Zinnsäure in Metazinnsäure ein beschränkter sei und das Grenzprodukt die Zusammensetzung $3\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hat, also aus 1 Molekel Zinnsäure und 1 Molekel Metazinnsäure besteht, entsprechend der Gleichung



daß die Formel $3\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gewählt wird, begründet Engel aus der Existenz des Grenz-Alkalistannats $3\text{SnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Wie dem nun auch sein mag, auf jeden Fall zeigt die Analyse des Vergleichspräparats, daß man es bei Präparat *A* und *B* mit einem wirklichen Nitrat zu tun hat. Denn wäre die Salpetersäure bloß adsorbiert, so müßte *Av*, beziehungsweise *Bv*, das doch sicher ein Nitrat ist, einen viel höheren Prozentgehalt von Salpetersäure aufweisen. Man ist demnach zu der Annahme berechtigt, daß sich bei der Oxydation des Zinns mit heißer konzentrierter Salpetersäure ein Metanitrat bildet, dessen Zusammensetzung, wie sich noch zeigen wird, der des Stannylchlorids völlig ähnlich ist.

Die schon früher ausgesprochene Vermutung, daß das Metanitrat sich im Lichte langsam² zersetzt, erwies sich als richtig. Wenn auch selbst im Sonnenlicht die Zersetzung ziemlich gering ist, so macht sie sich doch schon nach kurzer Zeit bemerkbar, wenn das Präparat intensiven ultravioletten Strahlen ausgesetzt wird. Nach nur $1\frac{1}{2}$ -ständiger Bestrahlung mit dem Lichte einer großen Uviollampe³ erlitten sowohl das Hauptpräparat wie auch das Vergleichspräparat einen Salpetersäureverlust von fast 2%.⁴ In den Nitraten des Zinns, nicht

¹ Compt. rend., 125 (1897), 653, 654.

² Im diffusen Tageslicht ist die Zersetzung so langsam, daß sie erst nach einigen Wochen bemerkbar wird.

³ Damit der Versuch einwandfrei wäre, wurde dafür gesorgt, daß die Präparate sich während der Bestrahlung nicht erwärmten.

⁴ Gefunden durch Vergleich mit einem gleichalterigen, nicht bestrahlten Teil der entsprechenden Präparate.

bloß dem Metanitrat, haben wir also lichtempfindliche Substanzen.

In physikalischer Hinsicht ist das Metanitrat im frischen, feuchten Zustand ein feines Pulver, das beim Trocknen in eine klebrige Masse übergeht. Die mikroskopische Beobachtung zeigt, daß die Verbindung amorph und ihr Brechungsindex fast 2 ist.

IV. Die Zusammensetzung des Stannylchlorids.

Schon Berzelius hatte (1812) Kenntnis von der Existenz des Stannylchlorids und charakterisierte die beiden Zinnsäuren dahin, daß die gewöhnliche Zinnsäure ein in Salzsäure lösliches Chlorid liefere, während das der Metasäure in Salzsäure unlöslich sei, sich aber in Wasser löse und daraus durch konzentrierte Salzsäure wieder gefällt werden könne. Gay-Lussac hielt dieses Merkmal nicht für charakteristisch, da die Chloride beider Säuren gleiche Eigenschaften hätten. H. Rose hält, wie schon erwähnt wurde, das Metachlorid für eine Art fester Lösung von Salzsäure in Metazinnsäure. Schützenberger und nach ihm Engel¹ betrachten es als ein Chlorhydrin (Halogen und Hydroxyl sollen an verschiedenen Zinnatomen gebunden sein). Letzterer stellte das Stannylchlorid folgendermaßen her:¹

In Salpetersäure werden Zinnstäbe von ungefähr $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser gebracht,² das Reaktionsprodukt³ dekantiert und an der Luft getrocknet. 400 g des lufttrockenen Produktes (das sicher noch freie Salpetersäure enthielt), wurden mit 100 cm³ Salzsäure (22° B) versetzt; nach ungefähr einer Viertel-

¹ Compt. rend., 124 (1897), 765 bis 768.

² Über die Temperatur macht Engel keine genauen Angaben, aber aus der Bemerkung: »Die Einwirkung der Salpetersäure geht langsam und fast ohne Temperaturerhöhung vor sich« ist zu schließen, daß es sich um Zimmertemperatur handelt.

³ Engel schreibt ihm ohne jede Begründung die Formel $n\text{SnO}_2 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ zu; wahrscheinlich war es nicht einheitlich, sondern ein Gemisch aus viel normalem (und möglicherweise auch basischem) Stanninitrat und wenig Metanitrat.

stunde entstand eine »gummiartige« Lösung (wahrscheinlich ein Sol). Der nach Verdünnen mit Wasser ausfallende Stoff wird abfiltriert und zum Filtrat ein gleiches Volumen HCl gefügt; es entsteht ein weißer, amorpher Niederschlag, der nach Auswaschen mit verdünnter Salzsäure (ein Gemisch aus gleichen Volumina Salzsäure von 22° B und Wasser) im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet wird. Zusammensetzung $\text{Sn}_5\text{O}_9\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Dieses Stannylchlorid soll mit Schwefelsäure die »Rose'sche Reaktion« (mit verdünnter Schwefelsäure weißer Niederschlag von Metasulfat) nicht geben, während sie bei dem von Engel aus seiner »Parazinnssäure« entstehenden »Parastannylchlorid« eintritt. Das Parachlorid bereitet Engel folgendermaßen:¹ Parazinnssäure wird mit Salzsäure zu einer Pasta verrieben, wobei Temperaturerhöhung, aber keine (kolloidale) Auflösung wie beim vorhergehenden Präparat eintritt. Die getrocknete Masse löst sich in Wasser zu einer opaleszierenden Flüssigkeit,² die mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag gibt.

Nach Barfoed erhält man reines Metallchlorid durch Behandlung von Metazinnssäure mit rauchender Salzsäure und nachfolgendes Auswaschen mit Salzsäure (1:1) zur Entfernung von α -Verbindungen.

Bei der Untersuchung des Stannylchlorids ging ich von drei verschiedenartigen Metazinnssäurepräparaten aus, die alle auf dieselbe Weise gewonnen wurden: Zinn wurde mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade oxydiert, dann abgesaugt und mit kaltem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure gewaschen. Die so hergestellte Metazinnssäure wurde mit rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) 15 Minuten lang innig vermischt, wobei Temperaturerhöhung eintrat; die dabei entstandenen Stannylchloridpräparate sollen mit *A*, *B* und *C* bezeichnet werden. Präparat *A* wurde hergestellt aus 15 g frisch bereiteter Metazinnssäure und

¹ Compt. rend., 125 (1897), 465, 466.

² Tyndall-Phänomen; infolge von Hydrolyse spaltet sich Metazinnssäure ab, die mit Wasser ein Hydrogel bildet; bei Säurezusatz verschwindet die Opaleszenz.

20 cm^3 Salzsäure (Anfangstemperatur 30°, Endtemperatur 22°); zur Gewinnung von *B* dienten 7 g Metasäure (2 Wochen alt) und 15 cm^3 Salzsäure (Anfangstemperatur 28°, Endtemperatur 19°); *C* entstand aus 23 g Metasäure (4 Monate alt) und 20 cm^3 Salzsäure (Anfangstemperatur 33°, Endtemperatur 24°). Diese verschiedenen Konzentrationen wurden gewählt, um festzustellen, ob hier wie bei der Oxydation des Zinns die Menge des festen Stoffes, beziehungsweise die der Säure eine Rolle spielen. Da, wie wir sehen werden, alle drei Reaktionsprodukte dieselbe Zusammensetzung hatten, so übt die Menge der Metazinnsäure innerhalb weiter Grenzen keinen so ausschlaggebenden Einfluß aus wie die Zinnmenge bei der Oxydation mit Salpetersäure. Das Reaktionsprodukt hatte in allen drei Fällen dieselbe pastaartige Beschaffenheit und war von orangegelber Farbe, die beim Trocknen in Gelblichweiß überging.¹ Das Filtrat von *A* zeigte keine Zinnreaktion mehr, so daß dieses Präparat nicht ausgewaschen wurde; das *B*-Filtrat wies Spuren von Zinnverbindungen auf, die durch zweimaliges Auswaschen mit Salzsäure (1:1) entfernt wurden; *C* mußte sechsmal ausgewaschen werden, bis es gänzlich frei war von α -Verbindungen. Die Präparate wurden auf Tontellern abgepreßt und im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium und Ätznatron bis zur Konstanz getrocknet.² Die Verbindungen lösen sich im feuchten Zustande wegen der Gegenwart von noch viel freier Salzsäure in Wasser klar auf; mit Abnahme der freien Säure tritt beim Auflösen in Wasser Hydrolyse ein; die konstanten Endverbindungen, die kaum noch freie Salzsäure enthielten, ergaben keine guten wässrigen Lösungen; wurde aber das Wasser vorher mit Salzsäure angesäuert, so trat die Hydrolyse stark zurück und die Lösung nahm alle

¹ Ein Stannylchlorid, dessen Ausgangsmaterial Merck'sches Zinn war, hatte gar keine Färbung. Die Farbe obiger Präparate ist daher nicht der Verbindung eigen, sondern auf eine Verunreinigung mit Eisenchlorid zurückzuführen, das sich sehr schwer aus Metazinnsäure auswaschen läßt.

² Die staubtrockene Masse verhielt sich beim Zerreiben wie das Metanitrat; sie ließ sich nicht fein pulverisieren, sondern war klebrig. Daraus, wie aus einer mikroskopischen Untersuchung folgt, daß Stannylchlorid amorph ist; der Brechungsindex liegt zwischen 1.5 und 2.

Abstufungen von Opaleszenz an. Die wässrige Lösung aller drei Präparate gab mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag. Fügte man zu einigen Tropfen der wässrigen Lösung rauchende Salzsäure, so entstand ein weißer Niederschlag, der nach Weber¹ die Zusammensetzung $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_6$ hat.

Alle drei Präparate wurden nach derselben Methode analysiert. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde die Substanz in Wasser gelöst, die durch Hydrolyse frei werdende Salzsäure mit Ammoniak neutralisiert und zur Herabminderung der Löslichkeit der entstehenden Metazinnssäure mit Ammonnitrat versetzt; nach kurzem Kochen wurde die abgeschiedene Metazinnssäure abfiltriert und mit ammonnitraithältigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen. Schon nach fünf- bis siebenmaligem Auswaschen war keine Spur von Salzsäure mehr zu beobachten, obwohl die Metazinnssäure nicht pulverförmig, sondern gelatinös abgeschieden war [wie $\text{Al}(\text{OH})_3$].² Die getrocknete Metazinnssäure wurde anhaltend stark geglüht und das Sn als SnO_2 bestimmt. Das im Filtrat enthaltene Cl wurde auf gewöhnliche Weise durch Fällung mit AgNO_3 als AgCl bestimmt. Der Wassergehalt konnte nicht aus dem Glühverlust bestimmt werden, da Stannychlorid in der Glühhitze erheblich flüchtig ist; ich war darum auf eine indirekte Bestimmung angewiesen.

Die zahlreichen Analysen³ führten zu folgenden Resultaten:

1. Präparat A im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium und Ätznatron getrocknet.

a) Nach 4 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $10.78\%_{10}$ Cl,
 $80.96\%_{10}$ SnO_2 , $8.26\%_{10}$ H_2O .

¹ J. B., 1869, 244; Pogg. Ann., 122, 358.

² Bei Besprechung der Metazinnssäure wurde auf die Schwierigkeit der Entfernung der Salpetersäure hingewiesen; hätte diese Schwierigkeit lediglich ihren Grund in einer stark ausgeprägten Adsorption, so müßte sich diese Schwierigkeit im obigen Falle, wo nicht ein pulverförmiger, sondern flockiger Niederschlag vorliegt, in verstärktem Maße zeigen.

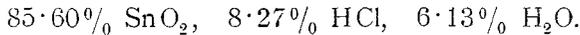
³ Es wurden in jedem Falle drei Parallelanalysen ausgeführt.

- b) Nach 6 Tagen (unmerklicher Geruch nach Salzsäure) $10 \cdot 12 \frac{0}{10}$ HCl, $81 \cdot 42 \frac{0}{10}$ SnO₂, $9 \cdot 46 \frac{0}{10}$ H₂O.
 c) Nach 14 Tagen (geruchlos) $8 \cdot 31 \frac{0}{10}$ HCl, $85 \cdot 38 \frac{0}{10}$ SnO₂, $6 \cdot 31 \frac{0}{10}$ H₂O.
 d) Nach 20 Tagen $8 \cdot 28 \frac{0}{10}$ HCl, $85 \cdot 35 \frac{0}{10}$ SnO₂, $6 \cdot 37 \frac{0}{10}$ H₂O.

Da das Präparat nach Ablauf dieser Zeit konstant war, folgt die empirische Formel



Aus dieser Formel findet man durch Rechnung



Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist befriedigend.

2. Präparat B (wie A aufbewahrt).

- a) Nach 1 Tage (gelblichweiße, stark nach Salzsäure riechende Pasta) $15 \cdot 41 \frac{0}{10}$ HCl, $56 \cdot 84 \frac{0}{10}$ SnO₂, $27 \cdot 75 \frac{0}{10}$ H₂O.
 b) Nach 4 Tagen (merklicher Geruch nach Salzsäure) $12 \cdot 21 \frac{0}{10}$ HCl, $78 \cdot 74 \frac{0}{10}$ SnO₂, $9 \cdot 05 \frac{0}{10}$ H₂O.
 c) Nach 6 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $11 \cdot 92 \frac{0}{10}$ HCl, $79 \cdot 27 \frac{0}{10}$ SnO₂, $8 \cdot 81 \frac{0}{10}$ H₂O.
 d) Nach 7 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $11 \cdot 33 \frac{0}{10}$ HCl, $79 \cdot 81 \frac{0}{10}$ SnO₂, $8 \cdot 86 \frac{0}{10}$ H₂O.
 e) Nach 9 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $10 \cdot 95 \frac{0}{10}$ HCl, $80 \cdot 56 \frac{0}{10}$ SnO₂, $8 \cdot 49 \frac{0}{10}$ H₂O.
 f) Nach 10 Tagen (kaum merklicher Geruch nach Salzsäure) $10 \cdot 58 \frac{0}{10}$ HCl, $81 \cdot 32 \frac{0}{10}$ SnO₂, $8 \cdot 10 \frac{0}{10}$ H₂O.
 g) Nach 18 Tagen (geruchlos) $8 \cdot 31 \frac{0}{10}$ HCl, $85 \cdot 42 \frac{0}{10}$ SnO₂, $6 \cdot 27 \frac{0}{10}$ H₂O.
 h) Nach 20 Tagen wie g).

Zusammensetzung wie A.

3. Präparat C (wie A aufbewahrt):

- a) Nach 1 Tage (gelblichweiße, stark nach Salzsäure riechende Pasta) $13 \cdot 68 \frac{0}{10}$ HCl, $52 \cdot 62 \frac{0}{10}$ SnO₂, $33 \cdot 70 \frac{0}{10}$ H₂O.
 b) Nach 4 Tagen (deutlicher Geruch nach Salzsäure) $12 \cdot 43 \frac{0}{10}$ HCl, $78 \cdot 52 \frac{0}{10}$ SnO₂, $9 \cdot 05 \frac{0}{10}$ H₂O.
 c) Nach 5 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $12 \cdot 03 \frac{0}{10}$ HCl, $78 \cdot 95 \frac{0}{10}$ SnO₂, $9 \cdot 02 \frac{0}{10}$ H₂O.

- d) Nach 6 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $11 \cdot 76 \frac{0}{10} \text{ HCl}$,
 $79 \cdot 50 \frac{0}{10} \text{ SnO}_2$, $8 \cdot 74 \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}$.
- e) Nach 7 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $11 \cdot 54 \frac{0}{10} \text{ HCl}$,
 $79 \cdot 90 \frac{0}{10} \text{ SnO}_2$, $8 \cdot 56 \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}$.
- f) Nach 8 Tagen (schwacher Geruch nach Salzsäure) $11 \cdot 21 \frac{0}{10} \text{ HCl}$,
 $80 \cdot 03 \frac{0}{10} \text{ SnO}_2$, $8 \cdot 76 \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}$.
- g) Nach 9 Tagen (kaum merklicher Geruch nach Salzsäure) $10 \cdot 60 \frac{0}{10} \text{ HCl}$,
 $81 \cdot 02 \frac{0}{10} \text{ SnO}_2$, $8 \cdot 38 \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}$.
- h) Nach 15 Tagen (geruchlos) $8 \cdot 35 \frac{0}{10} \text{ HCl}$, $85 \cdot 39 \frac{0}{10} \text{ SnO}_2$, $6 \cdot 269 \frac{0}{10} \text{ H}_2\text{O}$.
- i) Nach 18 Tagen wie h).

Zusammensetzung wie A.

Aus diesen Mitteilungen ersieht man (wenn man berücksichtigt, daß die einzelnen Zahlen mit Versuchsfehlern behaftet sind), daß die Salzsäure angenähert linear mit der Zeit abnimmt, so daß man, wenn einmal die Zusammensetzung des Produktes A feststeht, ziemlich gut berechnen kann, wie viel Tage man B und C trocknen muß, bis ihre Zusammensetzung konstant ist.

Die Formel, die der für das Metanitrat gefundenen ganz analog ist, stimmt mit der von Engel¹ mitgeteilten Formel $\text{Sn}_5\text{O}_9\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ überein.

Über die Existenz eines Parastannylchlorids wurden keine Untersuchungen angestellt, da es nach den früheren Auseinandersetzungen über die Parazinnsäure eine solche Verbindung sehr wahrscheinlich, um nicht zu sagen sicher nicht gibt.

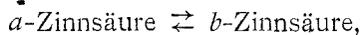
V. Konstitution der Metazinnsäure und ihrer Verbindungen.

Da sowohl die beiden Zinnsäuren als auch ihre Abkömmlinge amorph sind, so liegt die Vermutung² nahe, daß man es bei diesen Stoffen mit Kolloiden zu tun hat. Die *a*-Zinnsäure geht langsam in *b*-Säure über, wobei die Menge der entstehenden Metasäure mit der Temperatur zunimmt. Bei

¹ Compt. rend., 125 (1897), 466.

² Vgl. J. M. v. Bemmelen, Z. anorg. Ch., 45 (1905), 83. — Derselbe, J. B., 1888, 284. — Ferner: W. Mecklenburg, Z. anorg. Ch., 64 (1909), 368 bis 374, und 74 (1912), 207 bis 280.

gegebener Temperatur stellt sich zwischen der *a*- und *b*-Säure ein Gleichgewichtszustand her; so stehen z. B. bei Zimmertemperatur die Mengen der beiden Säuren, wie früher auseinandergesetzt wurde, im Verhältnis ihrer Molekulargewichte; bei anderen Temperaturen wurde der Gleichgewichtszustand nicht weiter untersucht. Bei 100° ist die Umwandlung in Metazinnsäure vollständig. Metazinnsäure geht umgekehrt bei niedriger Temperatur teilweise wieder in *a*-Säure über; es handelt sich bei diesen Umwandlungen also um die umkehrbare Reaktion



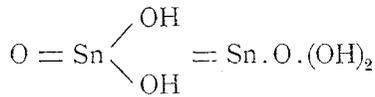
wobei aber zu beachten ist, daß der Vorgang von links nach rechts schnell und vollständig, der umgekehrte Vorgang aber nur sehr langsam und äußerst unvollständig verläuft. So konnten in Metazinnsäure nach Monaten nur sehr geringe Mengen von *a*-Zinnsäure nachgewiesen werden.

Obwohl die Metazinnsäure und ihre Derivate Kolloide sind, so stellen sie doch, wie die in dieser Arbeit mitgeteilten Untersuchungen zeigen, wohldefinierte Verbindungen dar und nicht Metazinnsäure, die mehr oder weniger Salz-, beziehungsweise Salpetersäure adsorbiert hat. Bei Herstellung der Präparate ist es natürlich eine unerläßliche und verhältnismäßig leicht realisierbare Voraussetzung, daß die Entstehung von *a*-Zinnsäure verhindert wird.

Da die beiden Zinnsäuren zur Klasse der irreversiblen Kolloide gehören, so erklärt sich die Tatsache, daß das Molekulargewicht der Metazinnsäure ein Vielfaches der *a*-Säure ist. *b*-Säure entsteht nämlich aus *a*-Säure durch Temperaturerhöhung und die Teilchen der irreversiblen Kolloide sind um so größer, je höher die Temperatur bei ihrer Darstellung ist.

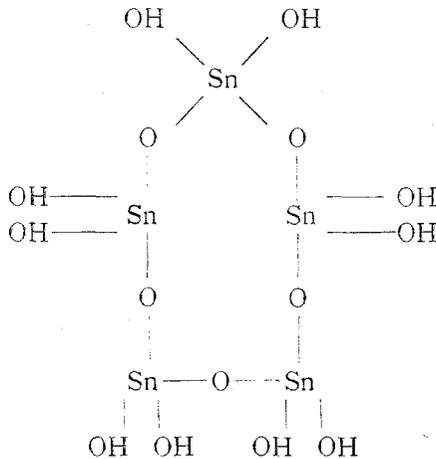
Zu einer Vorstellung über die Konstitution der Metazinnsäure gelangt man auf Grund folgender Überlegung: Geht man von der Annahme aus, daß die *a*-Zinnsäure eine der Zusammensetzung H_2SnO_3 ¹ entsprechende Konstitution

¹ In der Literatur findet man die Angabe: *a*-Zinnsäure hat lufttrocken die Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_4$ und im Vakuum getrocknet die Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}(\text{OH})_2$. Meines Erachtens hat man



hat, so wird man der isomeren Metazinnsäure die Formel geben: $\text{Sn}_5\text{O}_5(\text{OH})_{10}$. Aus dieser Auffassung ergibt sich die Konstitution der Metazinnsäure wie folgt.

Es sind zunächst alle OH-Gruppen einander gleichwertig, da man keine isomeren Derivate der Zinnsäure kennt. Deshalb muß auch die Bindungsweise aller Zinnatome gleich sein. Das führt zur Konstitution



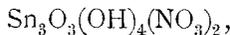
Es wäre demnach das Stannylchlorid wirklich, wie Engel meint, eine den Chlorhydrinen ähnliche Verbindung



Das Metanitrat hat nach dieser Auffassung die Formel

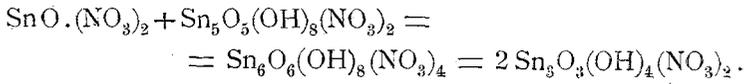


und das p. 167 erwähnte Grenzprodukt die Zusammensetzung

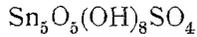


der *a*-Zinnsäure einfach die Formel H_2SnO_3 zu geben und spielt die eine Molekel Wasser, die im lufttrockenen Zustande noch hinzutritt, keine Rolle; damit steht die bei lufttrockener Metazinnsäure gemachte Beobachtung im Einklang (siehe p. 162 dieser Arbeit). Nach dieser Auffassung steht das Zinnoxidchlorid (SnOCl_2) zur *a*-Säure in demselben Verhältnis wie das Stannylchlorid zur *b*-Säure.

das nach folgender Gleichung entsteht:



Dem Metasulfat endlich müßte die Formel



zukommen.

Dem Herrn Hofrat Prof. Dr. G. Vortmann, auf dessen Anregung vorliegende Untersuchungen auf seinem Laboratorium für Analytische Chemie ausgeführt wurden, spreche ich hiermit für sein in jeder Hinsicht lebenswürdiges Entgegenkommen den wärmsten Dank aus.
