

Über Mischkristallbildung mit Zinnmonoxyd

Von

ERICH HAYEK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 6. 6. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 6. 1935)

Unter den Oxyden zweiwertiger Metalle ist das des Zinns bemerkenswert, weil es aus wässriger Lösung in ausgezeichnet kristallisierter Form gewonnen werden kann. Nichtsdestoweniger sind über angeblich reine Präparate die widersprechendsten Angaben gemacht worden, die jedoch in bezug auf das reine Zinnmonoxyd durch eine neuere Arbeit¹ geklärt erscheinen. Einige Beobachtungen ließen vermuten, daß die Eigenschaften dieser Substanz durch bei der Entstehung vorhandene Schwermetallsalze stark beeinflußt werden, eine Mischkristallbildung war aber zunächst nicht vorauszusehen. Denn es ist zwar isomorphe Vertretung von zweiwertigem Zinn, z. B. durch Zink, bekannt², aber wegen der Stabilität der Hydroxyde dieses und anderer Metalle unter den Versuchsbedingungen nicht zu erwarten. Die im folgenden mitgeteilten Versuche ergaben jedoch die Möglichkeit des Einbaues einiger zweiwertiger Metallionen in das Zinnmonoxydgitter, allerdings nur in geringem Ausmaße; er ist stets begleitet von einer charakteristischen Farbänderung.

Darstellung und Reinigung. Die angegebenen Methoden der Darstellung von SnO fordern das Vorgehen in zwei Stufen: erstens Herstellung von Sn(OH)₂ und zweitens Entwässerung. Es erwies sich als vorteilhaft, diese Vorgänge zu vereinen, indem Zinnchlorürlösungen, nur mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt, durch mehrere Stunden am Wasserbad erhitzt werden. Das entstandene blauschwarze Oxyd läßt sich sehr leicht durch Schlämmen mit Wasser und darauf mit Azeton reinigen. Bei den Mischkristallen wurde meist in gleicher Weise vorgegangen, nur war eine weitere Reinigung notwendig. Diese ist erleichtert durch die bemerkenswerte Eigenschaft des Zinnmonoxydes, sich gegen konzentrierte Salpetersäure passiv zu verhalten. Das Oxyd, welches durch verdünnte Salpetersäure leicht gelöst wird, ist in der konzentrierten Säure und auch in Königswasser praktisch unlöslich, nach dem Behandeln mit den

¹ M. STRAUMANIS und C. STRENK, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 301.

² E. HAYEK, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 244.

Oxydationsmitteln löst es sich in verdünnten Säuren nur mehr sehr langsam. Die Reinigung mit konzentrierter Salpetersäure mit nachfolgendem Waschen mit Wasser erwies sich als zweckentsprechend. Bei Anwesenheit von Mangan erfolgte die Trennung von MnO_2 zum Zwecke der Analyse durch Lösen verdünnter HNO_3 . Die Darstellung aller Präparate erfolgte aus etwa $\frac{1}{10}$ molaren Lösungen von Zinnchlorür (mit Blei aus dem Nitrat) mit Zusatz von etwa $\frac{1}{10}$ Äquivalent des Fremdsalzes.

Präparate. Die Mischkristallbildung zeigt sich an durch Auftreten einer für jede Beimischung ziemlich charakteristischen Färbung und durch Ausbildung dünnster Blättchen, welche bei reinem SnO nicht erhalten werden. Dabei bewegt sich die Färbung mit zunehmendem Fremdgehalt — bei gleichbleibendem Metallglanz — vom Blauschwarz des reinen Zinnoxys über Graphitgrau und die eigentümliche Färbung bei allen Präparaten zum Olivbraun. Für die Erreichung dieser Endfarbe spielt die Dicke der Blättchen eine maßgebende Rolle. Der Strich aller Präparate ist ziemlich einheitlich olivbraun.

Mischkristallbildung wurde (mit abnehmendem Fremdgehalt) festgestellt bei den Versuchen mit Pb, Mn, Fe, Zn, Cd, Ca, während Co, Ni, Mg, Sr, Ba nicht in das SnO -Gitter aufgenommen werden. Von diesen Metallen wird nur das Blei durch Ammoniak in Gegenwart von Ammonsalzen gefällt, während Zn, Cd, Ni und Co Aminokomplexe bilden und die übrigen unbeeinflusst bleiben. Im einzelnen ergab sich folgendes: Der Bleioxydgehalt konnte in deutlich kristallinen Präparaten bis 4·3% verfolgt werden, wobei charakteristische, gelbgrün metallische Färbung auftrat. Noch höheren Gehalt zeigten oliv gefärbte Pulver, welche, in Wasser aufgeschlämmt, noch durch Schlierenbildung als kristallin zu erkennen waren, infolge Kleinheit aber nur sehr langsam sedimentierten. Mangangehalt ruft braunviolette Färbung hervor und zeigte bei 0·5 mm großen Blättchen 2·3% MnO. Eisenhaltige Präparate sind etwas braunstichiger und enthielten bis 2·1% FeO. CdO-Gehalt bis zu 1·1% verursacht Silbergraufärbung, wobei die dünnen Blättchen unter dem Mikroskop in der Durchsicht rein gelb erscheinen, die bisher genannten Präparate braun bis gelbbraun. Zinkgehalt konnte nur durch gemeinsame Fällung der Zn- und Sn-Salze mit Bariumhydroxyd erzielt werden, bei 0·5% ZnO Pyritfärbung. CaO konnte nur zu etwa 0·05% festgestellt werden und verursacht Silbergraufärbung.

Strukturen und Ionenradien: Die Strukturen von Zinnmonoxyd

und dem roten Bleioxyd wurden von LEVI und NATTA³ bestimmt und Isomorphie festgestellt. DICKINSON und FRIAUF⁴ kommen bei der Untersuchung des roten Bleioxydes zu etwas anderen Ergebnissen, die von DARBYSHIRE⁵ bestätigt werden. Die Lage der Bleionen ist nach allen Autoren die gleiche, die der Sauerstoffionen sehr verschieden. Die Struktur nach DICKINSON und FRIAUF ist ein typisches Schichtengitter. Merkwürdig ist, daß, umgekehrt wie bei allen anderen Schichtenstrukturen, hier zwei Schichten des stark polarisierenden Kations die Schichte des leicht polarisierbaren Anions umgeben. Es scheint hier aber die polarisierende Wirkung des kleinen Sauerstoffanions ausschlaggebend zu sein. Eine ähnliche Vertauschung von Kation und Anion zeigt u. a. Ag_2F , wobei das Fluoranion das Silber polarisiert. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sprechen unbedingt für das Vorhandensein eines Schichtengitters, da sie die Vorliebe des Zinnmonoxydes für die Ausbildung dünnster Blättchen, welche durch geringen Fremdgehalt ganz besonders deutlich wird, zeigen: Das SnO , welches in einer Dicke von 0.05 mm noch vollkommen undurchsichtig ist, tritt z. B. bei einem Gehalt von nur 1% CdO in Blättchen von 0.2 mm Durchmesser auf, die durchsichtig sind und irisieren. Man wird also der Struktur nach DICKINSON und FRIAUF mehr Wahrscheinlichkeit beimessen müssen. Eine Prüfung der Mischkristallbildung über die Schmelze ist nicht möglich, da SnO sich vor dem Schmelzen in Sn und SnO_2 zersetzt.

Alle anderen hier behandelten Oxyde kristallisieren im Natriumchloridgitter, außer dem Zinkoxyd, welches Wurtzitstruktur aufweist. Da diese auf stärkere Deformation hinweist, also dem Schichtengitter des SnO nähersteht, wäre eigentlich eine bevorzugte Aufnahme in dessen Gitter zu erwarten. Es ist dem die oben erwähnte Amminbildung hinderlich, dasselbe gilt für das Kadmium, welche durch die Ähnlichkeit des Ionenradius für eine stärkere Aufnahme prädestiniert erschiene (1.03 gegen schätzungsweise 1.1 für Sn^{++}). Ca^{++} hat praktisch den gleichen Radius (1.06), die wenn auch sehr geringe, aber schon durch die Farbe deutlich merkbare Mischbarkeit mit Zinnmonoxyd unter den Versuchsbedingungen ist wegen der Instabilität des Kalziumoxydes gegen Wasser bemerkenswert.

Röntgendiagramme. Von den Mischkristallen mit Blei-, Kad-

³ G. R. LEVI und G. NATTA, *Il nuovo cimento*. **1924**, 335; **1926**, 114.

⁴ R. G. DICKINSON und J. B. FRIAUF, *J. Amer. chem. Soc.* **46** (1924) 2467.

⁵ J. A. DARBYSHIRE. *J. chem. Soc. London* **1932**, 211.

⁶ E. HAYEK, *Z. anorg. allg. Chem.* **219** (1934) 298.

mium-, Eisen- und Mangangehalt wurden Pulverdiagramme aufgenommen. Die Diagramme der drei letzten Substanzen stimmen praktisch vollkommen mit dem des reinen SnO überein. Die bleihaltige Substanz gibt, entsprechend dem größeren Fremdgehalt, ein im Verhältnis der Intensitäten etwas verändertes Diagramm. Wesentlich ist, daß auch hier keine fremden Linien, etwa von gelbem Bleioxyd herührend, auftreten.

Für die Ausführung der Röntgendiagramme habe ich Herrn cand. phil. H. PHILIPP bestens zu danken.

Zusammenfassung.

Durch Fällung aus den entsprechenden Metallsalzlösungen wurden Mischkristalle von Zinnmonoxyd mit Oxyden anderer zweiwertiger Metalle erhalten, auch mit solchen, die unter den Versuchsbedingungen als Hydroxyde stabil sind. Die Präparate zeigen charakteristische Färbungen, ihre Einheitlichkeit wird durch Röntgendiagramme bestätigt. Zinnmonoxyd ist passivierbar.