

Ekasilicium wird eine Verbindung $\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ bilden, die eine bei 160° siedende Flüssigkeit von der Dichte 0,96 sein wird. Das Sulfid EsS_2 wird in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ löslich sein.

Das Germanium bildet eine flüchtige Verbindung $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ von einer etwas geringeren Dichte als 1, die bei 160° siedet. GeS_2 löst sich in Alkalisulfid auf.

Germaniummetall kann man durch Reduktion des Oxyds GeO_2 mit Kohle darstellen. Es ist ein silberweißes, sehr schön kristallisierendes Metall, das bei 900° schmilzt. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht veränderlich, verbrennt jedoch bei höherer Temperatur.

Die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums sind wenig bekannt. Das Sulfür GeS ist braun und in den Alkalidisulfiden unlöslich. Das Chlorür GeCl_2 ist wasserlöslich und besitzt stark reduzierende Eigenschaften.

Das Germaniumoxyd GeO_2 , das Verbrennungsprodukt des Germaniums, ist ein Anhydrid. In Wasser ist es etwas löslich (1:100); die Lösung besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

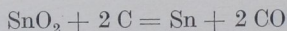
Germaniumfluorid GeF_4 ist ein Gas, das SiF_4 vollständig analog ist, und das sich mit den Metallfluoriden zu Fluorgermanaten verbindet. Das Germaniumsulfid GeS_2 ist weiß, fällt in saurer Lösung aus und ist in Wasser und den Alkalisulfiden löslich. Es ist ein Sulfoanhydrid.

Die überraschenden Ähnlichkeiten des Germaniums und des Zinns lassen sich aus dem Studium dieses Elementes ersehen.

Zinn Sn.

Atomgewicht 118,15.

582. Zinn kommt hauptsächlich als Oxyd SnO_2 , Zinnstein, vor, aus dem man das Mineral durch Reduktion mit Kohle im Flammenofen abscheidet.



Das rohe Zinn wird durch Schmelzen gereinigt. Man trennt so eine schwer schmelzbare Legierung des Zinns mit Eisen und Arsen ab. Das geschmolzene Zinn wird mit einer Stange aus grünem Holz umgerührt; die sehr leicht oxydierbaren Metalle, wie das Zink, bilden auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalls eine Oxydhaut, während das Zinndioxyd durch die sich entwickelnden Kohlenwasserstoffdämpfe reduziert wird.

Die Hauptlager des Zinns finden sich auf der Halbinsel Malacca und den umliegenden Inseln Banca und Billington. Besonders rein ist das Banca-Zinn. Die Weltproduktion erreicht 98000 t, der Wert des Metalles schwankt (ungefähr 4 Mark das kg 1907).

Zinn ist ein silberweißes Metall von schönem Glanz, das bei 233° schmilzt und bei 1600° siedet. Das spezifische Gewicht ist 7,3. Es besitzt ein ausgesprochenes Bestreben, zu kristallisieren (moiriertes Zinn),

und kristallisiert im tetragonalen System. Das Biegen von Zinnstangen verursacht ein eigentümliches Geräusch (Zinngeschrei), das durch die gegenseitige Reibung der Kristalle verursacht wird. Zinn ist, wenn es rein ist, ein sehr dehnbares Metall und läßt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Stanniol). Bei 195°, der Temperatur eines Übergangspunktes, ändert Zinn die Kristallform und verwandelt sich in rhombische Kristalle. Diese Veränderung der Struktur macht das Metall so spröde, daß es sich pulvern läßt.

Die tetragonale Form, die oberhalb von 195° unbeständig ist, ist es auch unterhalb von 20°. Bei niederen Temperaturen verwandelt sich das Zinn langsam in ein graues Pulver, graues Zinn, vom spezifischen Gewicht 5,8. Zinnblöcke oder Zinngegenstände können so allmählich zu Staub zerfallen. Diese Zustandsänderung, die als Zinnpest bezeichnet wird, geht oft so langsam vor sich, daß die Stücke unveränderlich erscheinen. Sie ist um so schneller, je mehr die Temperatur sich — 48° nähert, bei der die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum erreicht. Man hat beobachtet, daß Zinngegenstände, selbst starken Frösten ausgesetzt (Orgelpfeifen), sich manchmal recht gut erhalten. Dann befinden sie sich aber im labilen Gleichgewicht, man braucht sie nur an einem Punkt mit pulverförmigem Zinn in Berührung zu bringen, um zu beobachten, wie die Zinnpest den berührten Punkt angreift und sich allmählich des ganzen Gegenstandes bemächtigt. Um die Zinnpest zu bekämpfen, die unersetzliche Schäden verursachen kann, genügt es, die angegriffenen Gegenstände auf 40° zu erwärmen. Die Umwandlung des grauen Zinns geht augenblicklich vor sich.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zinn an der Luft unangreifbar. Organische Säuren wirken nicht darauf ein. Deswegen dient es zur Bedeckung anderer Metalle, um sie vor Oxydation und dem Angriff schwacher Säuren zu schützen. (Verzinnung des Eisens und des Kupfers.) Verzinnetes Eisen rostet nicht. Ist jedoch die Zinnschicht an einem Punkt zerstört, so greift die feuchte Luft dort das nackte Eisen schneller an, als nicht verzinnetes Eisen. Das kommt daher, daß Zinn und Eisen mit dem Wasser eine Voltasche Säule bilden, in der das Eisen, das metallischer als Zinn ist, den negativen Pol bildet, d. h. das Element, das vom Elektrolyt angegriffen wird (vgl. 497). Das Gegenteil beobachtet man beim galvanisierten Eisen, da das Zink elektropositiver als das Eisen ist.

Die Schlangen von Wasserdstillationsapparaten bestehen meist aus Zinnröhren.

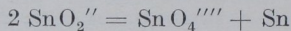
Unter den Legierungen des Zinns sei das Schnellot (50% Pb und Sn), die Bronze und das Spiegelzinn erwähnt.

Zinn wird von Salzsäure angegriffen, deren Wasserstoff es unter Bildung von Zinnchlorür verdrängt. Salpetersäure oxydiert es und verwandelt es in Zinnsäure.

Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen; in den einen, vom Typus SnR_2 , Zinnoxidulverbindungen, ist es zweiwertig, in den anderen, vom Typus SnR_4 , ist es vierwertig.

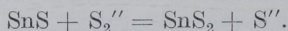
583. Zinnoxidulverbindungen. Zinn bildet ein Metallion Sn^{++} , dessen Elektroaffinität recht stark ist, da metallisches Zinn den Wasserstoff in Säuren ersetzt. Die Zinnoxidulverbindungen sind durch ihre kräftig reduzierenden Eigenschaften ausgezeichnet. Namentlich reduzieren sie Gold-, Silber- und Quecksilbersalze zu Metall. Das Ferriion wird zu Ferroion reduziert. Das Stannoion bildet richtige Salze, die aber leicht hydrolysierbar sind, weil das Zinnhydroxydul nur eine schwache Base ist.

Zinnhydroxydul entsteht durch Behandlung von Zinnchlorür (Zinnsalz) mit einer Lösung von Natriumkarbonat; es ist ein weißer, in Säuren und Basen löslicher Niederschlag [vgl. $\text{Zn}(\text{OH})_2$]. Die alkalische Lösung zersetzt sich in der Wärme, es entsteht ein zinn-saures Salz, und metallisches Salz fällt aus.



Die wichtigste Stannoverbindung ist das Zinnchlorür SnCl_2 . Man erhält es als Hydrat, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Zinn in Salzsäure und Verdunsten der Lösung. Das Hydrat bildet schöne durchsichtige Kristalle, die in Alkohol und Wasser sehr löslich sind (270 Teile Salz in 100 Teilen Wasser). Die Lösungen nehmen unter Bildung eines unlöslichen Oxychlorürs den Sauerstoff der Luft auf. Beim Erhitzen verliert das Hydrat sein Kristallwasser, schmilzt bei 250° und siedet bei 610° . Die Dampfdichte entspricht der Formel SnCl_2 . Die reduzierenden Eigenschaften des Zinnchlorürs werden vielfach in den Laboratorien und in der Farbstoffindustrie verwendet.

Das Zinnsulfür SnS wird als dunkelbrauner Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Oxydulsalze erhalten. In Alkalimonosulfiden ist es unlöslich, verhält sich also wie ein Metallsulfid, löst sich jedoch in Alkalipolysulfiden auf, die es erst in Zinnsulfid umwandeln, das ein Sulfoanhydrid ist (vgl. 358).



584. Zinnoxidverbindungen leiten sich vom Ion Sn^{++++} ab, das einen sehr wenig ausgesprochenen metallischen Charakter besitzt; Zinn verhält sich hier wesentlich wie ein Metalloid. Zinnchlorid ist kein Salz (vgl. weiter unten), Zinnhydroxydul eine Säure.

Zinnoxid SnO_2 . Das natürliche Zinnoxid, der Kassiterit, bildet das hauptsächlichste Zinnerz. Es kristallisiert in schönen, gewöhnlich braunen oder schwarzen Kristallen des tetragonalen Systems, die mit dem Rutil isomorph sind. Das künstliche Zinnoxid wird durch Erhitzen der Zinnsäure oder durch Verbrennen von Zinn erhalten; es ist ein weißes amorphes Pulver. Stark erhitzt, wird es von Säuren nicht angegriffen. Man benutzt es als Zinnsche zum Polieren der Metalle und des Glases. Gläser, die Zinnoxid enthalten, sind weiß und trübe, daher benutzt man das Oxyd bei der Darstellung des Milchglases und der Emaille für Eisenblechtöpfe.

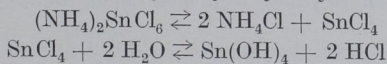
Das Zinnhydroxydul, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, oder die Orthozinnsäure ist nur im feuchten Zustand bekannt. Man erhält es durch Einwirkung von

Ammoniak auf Zinnchlorid. Es ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag, der, wenn isoliert, sich recht schnell in ein unvollständiges Anhydrid umwandelt, die gewöhnliche Zinnsäure H_2SnO_3 . Man sollte diesen Körper als Metazinnsäure bezeichnen, bewahrt jedoch diesen Namen für eine polymere Form $\text{H}_{10}\text{Sn}_5\text{O}_{15}$ der Säure H_2SnO_3 , die beim Aufbewahren der Zinnsäure entsteht. Die Orthozinnsäure kann man in kolloidaler Lösung durch Dialyse einer Zinnchloridlösung erhalten.

Man kennt keine Orthostannate. Die bekannten Stannate gehören dem Typus M_2SnO_3 an. Die Alkalistannate gewinnt man durch Schmelzen des Zinns mit den entsprechenden Nitraten. Sie sind in Wasser löslich, ihre Lösung ist infolge einer tiefgehenden Hydrolyse, durch die eine kolloidale Zinnsäure entsteht, stark alkalisch. Diese besitzt wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ die Eigenschaft (vgl. 565), mit den Farbstoffen Lacke zu bilden, daher wird das Natriumstannat als Beizmittel verwendet. Man erhält es durch Schmelzen des Zinns mit Natriumnitrat.

Die polymerisierte Metazinnsäure wird durch Behandlung des Zinns mit Salpetersäure hergestellt. Es ist ein in Wasser, Schwefel- und Salpetersäure unlösliches weißes Pulver, das jedoch in verdünnter Salzsäure löslich ist. Zusatz eines Überschusses von HCl fällt ein Metastannylchlorid $\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Sn}_5\text{O}_{15}$ aus. Die Metazinnsäure ist eine zweibasische Säure, die Salze der Formel $\text{M}_2\text{H}_8\text{Sn}_5\text{O}_{15}$ gibt.

Das Zinnchlorid SnCl_4 entsteht durch Einwirken des Chlors auf Zinn. Es ist eine an der Luft stark rauchende, bei 114° siedende Flüssigkeit. In Wasser ist es löslich und bildet damit verschiedene kristallinische Additionsverbindungen. In einer großen Wassermenge aufgelöst, ist das Zinnchlorid vollständig in Salzsäure und kolloidales Zinnhydroxyd, das man durch Dialyse trennen kann, hydrolysiert. Behandelt man das Hydrat $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ mit gasförmigem Chlorwasserstoff, so erhält man eine kristallinische Masse, die aus dem Hydrat einer Stannichlorwasserstoffsäure $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ besteht, das bei 18° schmilzt. Die Stannichlorwasserstoffsäure, ein Analogon der Kieselfluorwasserstoffsäure (vgl. 396), dissoziiert sich leicht in HCl und SnCl_4 . Sie bildet im allgemeinen gut kristallisierende Salze, die man durch Vereinigung von Zinnchlorid mit den entsprechenden Chloriden erhält. Das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ wird als Beizmittel unter dem Namen Pinksalz verwendet. Das Salz ist unter Bildung von kolloidalem Zinnhydroxyd hydrolysiert.



Konzentrierte Lösungen von Zinnchlorid leiten den elektrischen Strom nicht, SnCl_4 ist also nicht ionisiert. Verdünnt man jedoch die Lösung, so hydrolysiert sich Zinnchlorid langsam, und die Bildung von Chlorwasserstoffsäure läßt dann elektrische Leitfähigkeit einsetzen, deren Messung gestattet, das Fortschreiten der Hydrolyse zu verfolgen.

Zinnsulfid SnS_2 fällt bei der Einwirkung von H_2S auf eine Lösung von Zinnchlorid gelb aus. Es ist ein Sulfoanhydrid, das sich in Schwefelalkalien zu Sulfostannaten löst. Man stellt das Zinnsulfid auch auf

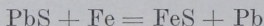
trocknem Wege dar, indem man ein Gemisch von Zinn, Schwefel und Chlorammonium erhitzt. So dargestellt heißt es Mussivgold und dient zum Bronzieren von Holz.

Blei Pb.

Atomgewicht 205,36.

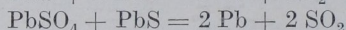
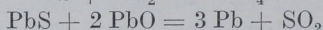
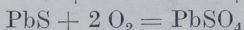
585. Blei kommt in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS vor. Viel seltener findet man das Sulfat und das Karbonat. Das einzige wirklich wichtige Mineral ist der Bleiglanz. Man scheidet das Blei daraus ab

1. durch Erhitzen mit Eisen im Flammofen.



Blei und Schwefeleisen schmelzen und lagern sich nach ihrer Schwere übereinander auf dem Boden des Ofens ab.

2. Der Bleiglanz wird im Flammenofen unvollkommen geröstet, wobei ein Gemisch von Bleioxyd und -Sulfat entsteht. Genügt die Röstung, so läßt man unveränderten Bleiglanz auf PbO und PbSO_4 einwirken. Dabei entsteht Blei und Schwefligsäureanhydrid.



Das Blei ist oft silberhaltig, man scheidet das Silber nach den früher beschriebenen Verfahren aus (vgl. Ag). Das Bleioxyd, das man durch Kupellation erhält, wird mit Kohle reduziert.

Die Weltproduktion an Blei erreicht 950000 t. Die Vereinigten Staaten und Spanien produzieren am meisten von diesem Metall. Belgien hat 1906 23700 t Blei produziert.

586. Das Blei ist ein bläulich weißes, weiches und dehnbares, aber nicht zähes Metall vom spezifischen Gewicht 11,4. Es schmilzt bei 324° und siedet gegen 1600° . Bei gewöhnlicher Temperatur bedeckt das Blei sich an der Luft schnell mit einer grauen Schicht eines niederen Oxydes Pb_2O , das es vor tiefergehender Oxydation schützt. Geschmolzenes Blei hingegen oxydiert sich sehr leicht und verwandelt sich in Oxyd PbO .

Das Metall zersetzt das Wasser in der Kälte nicht, oxydiert sich hingegen an der Luft in Gegenwart von Wasser. Es entsteht wenig lösliches Hydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Die Anwesenheit von gelösten Karbonaten verhindert diese Auflösung. Da die Bleiverbindungen sehr giftig sind, darf man Bleiröhren nicht für die Wasserleitungen benutzen, wenn das Wasser ganz rein ist. Ihre Verwendung ist hingegen nicht zu beanstanden, wenn das Wasser kohlensauren Kalk enthält, wie das für die meisten Trinkwasser zutrifft.

Das Blei wird von Säuren wenig angegriffen. In Gegenwart der meisten Mineralsäuren bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht eines