

Bi macht das Sn hart und spröde. Die Legierungen besitzen keine technische Bedeutung (wohl aber nach Zusatz von Pb und Cd als solche mit besonders niedrigem Schmelzpunkt).

Zink: Vollkommene Löslichkeit in flüssigem Zustand, keine Verbindung; Eutektikum mit 91% Sn, Schmelzpt. 198°. Die Legierungen sind von hellerer Farbe und spröde.

Von anderen Metallen bilden Nickel und Kobalt wahrscheinlich Verbindungen und bewirken eine starke Erhöhung des Schmelzpunktes, desgleichen Mangan, Molybdän und Wolfram. In Quecksilber ist Sn nur sehr wenig löslich (bei 15° 0,61%).

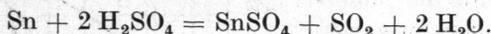
Mit Schwefel erfolgt direkte Vereinigung zu SnS; die Affinität zu S liegt wahrscheinlich zwischen der des Fe und des Zn.

Zu Arsen besitzt Sn eine starke Affinität und tritt daher auch als Speisebildner auf; es bildet 2 Verbindungen: Sn₃As₂ und SnAs.

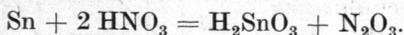
Löslichkeit. Verdünnte anorganische und organische Säuren greifen Sn nur wenig oder fast gar nicht an (Verwendung als Überzugsmetall für Gegenstände aus leicht angreifbaren Metallen); doch wird die Löslichkeit durch Zusatz von Cl₂-Ionen erhöht. Stärkere Salzsäure bildet unter Entwicklung von H₂ Chlorür:



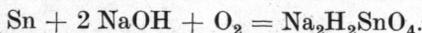
langsamer wirkt konz. Schwefelsäure:



Salpetersäure reagiert lebhaft unter Bildung wasserunlöslicher Metazinn- säure¹⁾:

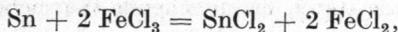


In Ätzalkalilösungen erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff oder Oxydationsmitteln (z. B. Salpeter) Lösung zu den entsprechenden (neutralen oder) sauren Salzen der Orthozinnsäure, H₄SnO₄, z. B.:



Nach einem Patent von E. G. Hickey wirkt ein Zusatz von NH₄OH-Lösung beschleunigend auf die Reaktion.

Auch in Cupri- und Ferrisalzlösungen löst sich Sn, z. B. nach der Gleichung



desgleichen in solchen von SnCl₄ sowie in der Schmelze seiner Salze.

Mit Chlor findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung Vereinigung zu SnCl₄ statt²⁾.

b) Die wichtigsten Verbindungen des Zinnes.

Das Zinn tritt in zwei- und vierwertiger Form auf, und zwar sind die Verbindungen des vierwertigen Sn („Stannverbindungen“) wesentlich stabiler

¹⁾ Durch Abspaltung von Wasser entsteht aus der Orthozinnsäure, Sn $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, die Metazinn- säure, Sn $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$.

²⁾ Weitere Angaben über das Verhalten von Zinn gegenüber Reagenzien s. Metallwirtschaft 7 (28), S. 316.

als die des zweiwertigen („Stannoverbindungen“), die daher auch leicht in Gegenwart von Oxydationsmitteln in jene übergehen und so als starke Reduktionsmittel wirken.

1. Verbindungen mit Sauerstoff.

1a. **Zinnoxid**, SnO_2 (Stannioxyd, Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid). Als Zinnstein, Kassiterit, praktisch das einzige Ausgangsmaterial für die Zinnengewinnung aus Erzen. Amorph oder (Kassiterit) tetragonal, daneben kommen auch, je nach der Art der Darstellung, rhombische und hexagonale Modifikationen vor.

Farbe des künstlich erzeugten Oxydes weiß bis strohgelb, des natürlichen schwarz (Ursache unbekannt); weißes SnO_2 wird beim Erhitzen vorübergehend braun.

Schmelzp. 1127° ¹⁾. Siedep. unbekannt, jedenfalls höher als der des ZnO ; im elektrischen Lichtbogen verdampft es mit sehr großem Volumen anscheinend unverändert.

Spez. Gewicht: 6,95.

Reduktion. Aus den Untersuchungen von Fraenkel und Snipischski, Loo und Kern, Fink und Mantell u. a. ergibt sich folgendes:

Mit Kohlenoxyd beginnt die Reduktion nach der Gleichung

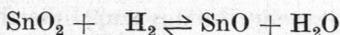


bei etwa 600° , wird aber erst bei etwa 900° lebhaft; d. h. SnO_2 gehört zu den durch CO schwer reduzierbaren Oxyden, es wird sogar langsamer als FeO reduziert.

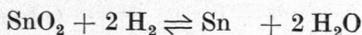
Die Reduktion erfolgt offenbar auf dem Umweg über SnO, da bei Anwesenheit von SiO_2 und einer zur vollständigen Reduktion zu Sn ungenügenden Menge an Reduktionsmittel ein SnO-Silikat entsteht. Die Reaktion ist stark endotherm, erfordert also große Wärmemenge. Auch durch festen Kohlenstoff kann Reduktion herbeigeführt werden, indessen wohl nur an den Berührungspunkten, so daß sie technisch wahrscheinlich keine Rolle spielt, solange ein Schmelzen der Beschickung nicht eintritt. Bei Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel ist also offenbar auch hier CO das eigentliche reduzierende Agens. Der Beginn der Reduktion mit Holzkohle wurde bei 770° , mit bituminöser Kohle bei 600° , mit graphitischem Koks und Petrolkoks bei 800° festgestellt.

Mit Wasserstoff beginnt Reduktion bereits, wenn auch sehr schwach, bei 250° , wobei ebenfalls zunächst SnO entsteht; met. Sn erhält man erst bei Überschreitung der Zersetzungstemperatur des SnO (Beginn: 385° , lebhaft bei 510 bis 530°). Optimum der Reduktionswirkung bei 750° . Auch hierbei wird FeO rascher als SnO_2 reduziert. Der erzeugte Wasserdampf muß abgeführt werden, da sonst eine Umkehrung der Reaktionen

¹⁾ Wird durch andere Oxyde stark herabgedrückt: ein Gemisch von 94,35 % SnO_2 und 5,65 % Fe_2O_3 schmilzt bei 932° , ein solches von 99,01 % SnO_2 mit 0,99 % Bi_2O_3 bei 863° .



und

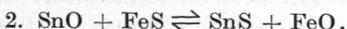
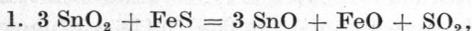


eintritt bzw. die Reduktion unvollständig verläuft.

Bei Verwendung von Leuchtgas wurde Beginn der Reduktion bei 500° ermittelt; sie verläuft rasch bei 780°.

Mit Aluminium erfolgt nach Einleiten der Reaktion durch Erhitzen mit der Gebläseflamme unter starker Wärmeentwicklung Reduktion, mit anderen Metallen, wie Fe, Pb, Cu und Bi, nicht.

Mit Sulfiden anderer Metalle erhält man beim Erhitzen SnO, das mit einem Überschuß des Sulfides unter Umständen unter Bildung von SnS reagiert; z. B.:



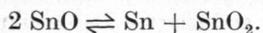
Andere Reaktionen. Durch Schwefelwasserstoff bzw. ein Gemisch von H₂S und H₂ wird SnO₂ kaum angegriffen. Auch mit Chlor reagiert es so gut wie gar nicht, weshalb der Überführung in das Chlorid eine Reduktion vorausgehen muß.

Charakteristisch ist der saure Charakter des SnO₂ im Gegensatz zu SnO, weshalb es durch Säuren nicht oder kaum angegriffen wird; auch mit SiO₂, WO₃ und B₂O₃ bildet es keine Verbindungen, läßt sich daher als solches auch nicht verschlacken. Aber auch in Alkalilaugen löst es sich kaum; dagegen ergeben sich beim Zusammenschmelzen mit starken Basen, z. B. Na₂O und CaO, Stannate (Na₂O · SnO₂, CaO · SnO₂), von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind; solche Stannate vermögen offenbar mit den Silikaten der betreffenden Basen Eutektika von recht niedrigem Schmelzpunkt zu bilden. So schmilzt z. B. ein Gemisch von SnO₂ mit SiO₂ und CaO zu einem opaken Glas (einem „Silikostannat“) von der Zusammensetzung nCaO · mSiO₂ · SnO₂; doch ist es mit Rücksicht auf den gegenüber SiO₂ schwach sauren Charakter des SnO₂ nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um eine Lösung von SnO₂ in Ca-Silikat handelt. Analoge Verbindungen entstehen mit FeO.

Chloride vermag SnO₂ auch in der Hitze und in Gegenwart von O₂ nicht oder nur sehr träge zu zerlegen und unterscheidet sich hierin von SiO₂.

1b. **Zinnoxidul**, SnO (Stannooxyd). Dunkel- bis schwarzgraues, im kristallinen Zustand blaues, metallglänzendes Pulver; kommt in der Natur nicht vor. Amorph oder regulär kristallisierend.

An der Luft erhitzt verbrennt es wie Zunder zu SnO₂ (Beginn: 240°). Zerfällt bei weiterem Erhitzen auf 510 bis 530° (Beginn: 385°) im inerten oder reduzierenden Gasstrom in ein Gemisch von Sn und SnO₂ von wechselnder Zusammensetzung:

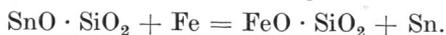


Besitzt im Gegensatz zu SnO₂ schwach basischen Charakter und daher die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen und auch in der Hitze mit solchen (SiO₂, WO₃, B₂O₃) Salze zu bilden, z. B. SnO · SiO₂, SnO · WO₃; B₂O₃ reagiert schon bei 375° unter Bildung eines hellgelben Produktes.

Die Bindung an SiO_2 ist sehr stark, so daß, wenigstens bei Temperaturen bis zu 1600° , eine Reduktion des Silikates durch CO oder C nicht möglich ist; dagegen gelingt es, SnO durch stärkere Basen, z. B. durch CaO , zu verdrängen und so der Reduktion zugänglich zu machen:



Auch eine Reduktion durch met. Fe ist möglich:



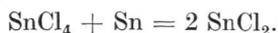
Trotzdem SnO als solches weder in der Natur vorkommt noch in der Ofenhitze existenzfähig ist, spielt es wegen seiner Fähigkeit, als Schlackenbildner aufzutreten, bei der Gewinnung des Zinnes auf trockenem Wege eine wichtige Rolle. Die hierbei gebildeten Schlacken enthalten das Zinn wahrscheinlich als ein Gemisch von Stannosilikaten und Silikostannaten.

In wäßrigen Säuren ist es auch in gebundener Form löslich; so kann man SnO -Silikat durch Behandeln mit 36- bis 46proz. heißer H_2SO_4 zersetzen unter Bildung von Zinnsulfat und SiO_2 ; auch durch heiße NaHSO_4 -Lösung erfolgt rasche Zersetzung.

2. Zinn-Chlor-Verbindungen.

2a. **Zinn(tetra)chlorid**, SnCl_4 . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 2,28. Schmelzp. -33° , Siedep. 114° . Entsteht bei der Einwirkung von trockenem, gasförmigem Chlor auf met. Zinn (und SnCl_2).

Mit Wasser verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu zum Teil stark hydrolysierten Hydraten (Trihydrat, $\text{SnCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Pentahydrat, $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) und unter Bildung von Metazinnsäure, H_2SnO_3 . Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod und met. Zinn, mit dem es SnCl_2 bildet:



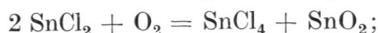
Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom gibt es kaum Spuren von Chlor ab, dagegen ist Zersetzung durch plattinierten Asbest deutlich nachweisbar.

2b. **Zinnchlorür**, SnCl_2 (Zinndichlorid). Weißes Salz; Schmelzp. 241° Siedep. 603° . Bildet mit Wasser ein Hydrat, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (als „Zinnsalz“ bekanntes Reduktionsmittel).

An der Luft und im Sauerstoffstrom erhitzt erfolgt Oxydation unter Abgabe von Cl_2 :



bzw., bei ungenügender Sauerstoffmenge, Bildung von SnCl_4 :



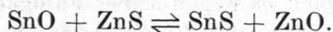
ähnlich wirkt Wasserdampf.

Entsteht durch Einwirkung von HCl auf met. Sn (oder SnO) oder bei Behandeln von SnO_2 mit trockenem HCl -Gas in reduzierender Atmosphäre. In wenig Wasser leicht und klar löslich; die Lösung wird beim Verdünnen unter Abscheidung von Oxychlorid, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, trübe, das sich auch beim Stehen an der Luft bildet und durch viel HCl wieder gelöst wird.

3. Zinn-Schwefel-Verbindungen.

3a. **Zinnsulfür**, SnS (Stannosulfid). Farbe bleigrau, metallglänzend. Schmelzp. 880° , wird bei weiterer Temperatursteigerung auf 1000 bis 1100° wieder zähe und dann fest und schmilzt zum zweitenmal bei 1120° . Siedep. 1127° ; eine Zersetzung findet dabei nicht statt.

Entsteht durch Vereinigung von met. Sn mit S bzw. durch Umsetzung von SnO und Sn mit S-Verbindungen solcher Metalle, welche bei der angewendeten Temperatur geringere Affinität zum S besitzen, z. B. ZnS:



Mit Sulfiden solcher Metalle, deren Oxyde stärkere Basen sind als SnO, entstehen Doppelsulfide, in denen jedoch Sn vierwertig auftritt („Sulfostannate“).

3b. **Zinnsulfid**, SnS_2 (Stannisulfid, Musivgold). Gelbe Blättchen oder Schuppen, die beim Erhitzen unverändert sublimieren; gleichzeitig geht die Farbe vorübergehend in dunkel-, schließlich schwarzrot über. Beim Erhitzen im H_2S -Strom erhält man ein Gemenge von SnS und SnS_2 , beim Überleiten von SO_2 entsteht neben S SnSO_4 und SnO_2 (vielleicht aus der Zersetzung von SnSO_4 entstanden).

Von Interesse sind noch die „Sulfostannate“ vom Typus $\text{Me}^{\text{II}}\text{SnS}_3$; mit Na_2S entsteht z. B. das wasserlösliche Natriumsulfostannat, $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, aus dem elektrolytisch met. Zinn abgeschieden werden kann unter Bildung von Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); auch mit Erdalkali- und Schwermetallsulfiden zusammengesmolzen bildet SnS_2 Doppelsulfide: (Ca, Ba, Sr) $\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, (Fe, Zn, Cu₂) $\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, zu denen ja auch das natürlich vorkommende Zinnsulfid, der Zinnkies, gehört (s. oben S. 174).

Die Zinn-Schwefel-Verbindungen lassen sich wie andere Sulfide abrösten unter Bildung von Zinnoxid und schwefliger Säure; Näheres über Beginn der Röstung, Bildung von Sulfat usw. ist nicht bekannt. Jedenfalls spielt dieses keine Rolle.

5. Die Gewinnungsmethoden.

Wie wir gehört haben, sind die Zinnerze, auch die Seifen, durchweg sehr arm; indessen ist es wegen des hohen spez. Gewichtes des Zinnsteines mit verhältnismäßig einfachen Mitteln möglich, sehr hohe Konzentrationen (60 bis über 90% SnO_2) durch Aufbereitung zu erzielen¹⁾, so daß für die Verarbeitung von Erzen der trockene Weg prinzipiell zur Anwendung kommt. Zu demselben Schlusse führt die fast völlige Unangreifbarkeit des Kassiterits gegenüber verdünnten Säuren und Alkaliläugen.

Den nassen Weg wird man daher nur dort anwenden, wo der trockene aus irgend einem Grunde nicht eingeschlagen werden kann, so z. B. vor allem bei Verarbeitung von Erzen, bei denen eine Aufbereitung nicht zum Ziele führt;

¹⁾ Analysenbeispiele von Aufbereitungsprodukten bolivianischer Zinnerze s. S. 185: