

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**,  $\text{SnO}_2$  (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  $\text{SnO}_2$  wird beim Erhitzen vorübergehend braun.

Schmelzp.  $1127^\circ$ <sup>1)</sup>. Siedep. unbekannt, jedenfalls höher als der des  $\text{ZnO}$ ; 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

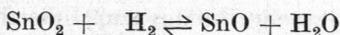


bei etwa  $600^\circ$ , wird aber erst bei etwa  $900^\circ$  lebhaft; d. h.  $\text{SnO}_2$  gehört zu den durch CO schwer reduzierbaren Oxyden, es wird sogar langsamer als FeO reduziert.

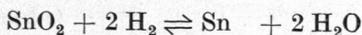
Die Reduktion erfolgt offenbar auf dem Umweg über SnO, da bei Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  und einer zur vollständigen Reduktion zu Sn ungenügenden Menge an Reduktionsmittel ein SnO-Silikat entsteht. Die Reaktion ist stark endotherm, erfordert also große Wärmemenge. Auch durch festen Kohlenstoff 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  $770^\circ$ , mit bituminöser Kohle bei  $600^\circ$ , mit graphitischem Koks und Petrolkoks bei  $800^\circ$  festgestellt.

Mit Wasserstoff beginnt Reduktion bereits, wenn auch sehr schwach, bei  $250^\circ$ , wobei ebenfalls zunächst SnO entsteht; met. Sn erhält man erst bei Überschreitung der Zersetzungstemperatur des SnO (Beginn:  $385^\circ$ , lebhaft bei  $510$  bis  $530^\circ$ ). Optimum der Reduktionswirkung bei  $750^\circ$ . Auch hierbei wird FeO rascher als  $\text{SnO}_2$  reduziert. Der erzeugte Wasserdampf muß abgeführt werden, da sonst eine Umkehrung der Reaktionen

<sup>1)</sup> Wird durch andere Oxyde stark herabgedrückt: ein Gemisch von 94,35 %  $\text{SnO}_2$  und 5,65 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schmilzt bei  $932^\circ$ , ein solches von 99,01 %  $\text{SnO}_2$  mit 0,99 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei  $863^\circ$ .



und

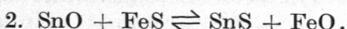
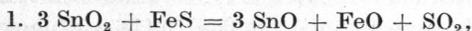


eintritt bzw. die Reduktion unvollständig verläuft.

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.:



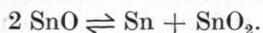
Andere Reaktionen. Durch Schwefelwasserstoff bzw. ein Gemisch von H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub> wird SnO<sub>2</sub> kaum angegriffen. Auch mit Chlor reagiert es so gut wie gar nicht, weshalb der Überführung in das Chlorid eine Reduktion vorausgehen muß.

Charakteristisch ist der saure Charakter des SnO<sub>2</sub> im Gegensatz zu SnO, weshalb es durch Säuren nicht oder kaum angegriffen wird; auch mit SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Na<sub>2</sub>O und CaO, Stannate (Na<sub>2</sub>O · SnO<sub>2</sub>, CaO · SnO<sub>2</sub>), 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 SnO<sub>2</sub> mit SiO<sub>2</sub> und CaO zu einem opaken Glas (einem „Silikostannat“) von der Zusammensetzung nCaO · mSiO<sub>2</sub> · SnO<sub>2</sub>; doch ist es mit Rücksicht auf den gegenüber SiO<sub>2</sub> schwach sauren Charakter des SnO<sub>2</sub> nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um eine Lösung von SnO<sub>2</sub> in Ca-Silikat handelt. Analoge Verbindungen entstehen mit FeO.

Chloride vermag SnO<sub>2</sub> auch in der Hitze und in Gegenwart von O<sub>2</sub> nicht oder nur sehr träge zu zerlegen und unterscheidet sich hierin von SiO<sub>2</sub>.

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 SnO<sub>2</sub> (Beginn: 240°). Zerfällt bei weiterem Erhitzen auf 510 bis 530° (Beginn: 385°) im inerten oder reduzierenden Gasstrom in ein Gemisch von Sn und SnO<sub>2</sub> von wechselnder Zusammensetzung:

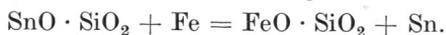


Besitzt im Gegensatz zu SnO<sub>2</sub> schwach basischen Charakter und daher die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen und auch in der Hitze mit solchen (SiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Salze zu bilden, z. B. SnO · SiO<sub>2</sub>, SnO · WO<sub>3</sub>; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert schon bei 375° unter Bildung eines hellgelben Produktes.

Die Bindung an  $\text{SiO}_2$  ist sehr stark, so daß, wenigstens bei Temperaturen bis zu  $1600^\circ$ , eine Reduktion des Silikates durch CO oder C nicht möglich ist; dagegen gelingt es,  $\text{SnO}$  durch stärkere Basen, z. B. durch  $\text{CaO}$ , zu verdrängen und so der Reduktion zugänglich zu machen:



Auch eine Reduktion durch met. Fe ist möglich:



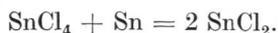
Trotzdem  $\text{SnO}$  als solches weder in der Natur vorkommt noch in der Ofenhitze existenzfähig ist, spielt es wegen seiner Fähigkeit, als Schlackenbildner aufzutreten, bei der Gewinnung des Zinnes auf trockenem Wege eine wichtige Rolle. Die hierbei gebildeten Schlacken enthalten das Zinn wahrscheinlich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

In wäßrigen Säuren ist es auch in gebundener Form löslich; so kann man  $\text{SnO}$ -Silikat durch Behandeln mit 36- bis 46proz. heißer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzen unter Bildung von Zinnsulfat und  $\text{SiO}_2$ ; auch durch heiße  $\text{NaHSO}_4$ -Lösung erfolgt rasche Zersetzung.

## 2. Zinn-Chlor-Verbindungen.

2a. **Zinn(tetra)chlorid**,  $\text{SnCl}_4$ . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 2,28. Schmelzp.  $-33^\circ$ , Siedep.  $114^\circ$ . Entsteht bei der Einwirkung von trockenem, gasförmigem Chlor auf met. Zinn (und  $\text{SnCl}_2$ ).

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,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Jod und met. Zinn, mit dem es  $\text{SnCl}_2$  bildet:



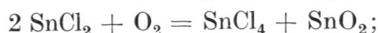
Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom gibt es kaum Spuren von Chlor ab, dagegen ist Zersetzung durch plattinierten Asbest deutlich nachweisbar.

2b. **Zinnchlorür**,  $\text{SnCl}_2$  (Zinndichlorid). Weißes Salz; Schmelzp.  $241^\circ$  Siedep.  $603^\circ$ . 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  $\text{Cl}_2$ :



bzw., bei ungenügender Sauerstoffmenge, Bildung von  $\text{SnCl}_4$ :



ähnlich wirkt Wasserdampf.

Entsteht durch Einwirkung von HCl auf met. Sn (oder  $\text{SnO}$ ) oder bei Behandeln von  $\text{SnO}_2$  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.