Über Stanno- und Plumboalkalidoppelhalogenide.

VON E. RIMBACH UND K. FLECK.

Die bekannten Unsicherheiten über Zusammensetzung, Eigenschaften, ja sogar Existenz mancher „Doppelsalze“ der Literatur rühren in der Hauptsache daher, daß die betreffenden Körper bei der gewöhnlichen Arbeitstemperatur sich innerhalb ihres „Umwandlungsintervalles“¹ befinden und daß man bis zu der vor einigen Jahrzehnten erst erzielten Klärung dieser Verhältnisse für ihre Darstellung auf lediglich tastende Versuche angewiesen war. Eine Nachprüfung mancher, nicht ganz sicher erscheinenden Angaben ist daher wünschenswert. Schon früher hat der eine von uns die Gruppe der Kadmiumdoppelhalogenide und der Uranylsalze² nach dieser Richtung hin durchgearbeitet; im folgenden soll eine Reihe von Beobachtungen an Stanno- bzw. Bleidoppelhalogeniden mitgeteilt werden. Der Hauptwert wurde dabei neben der Darstellung auf die Prüfung der Wasserzersetzlichkeit der Verbindungen bzw. auf eine wenigstens angenäherte Feststellung ihrer Umwandlungsgrenze gelegt.

Darstellung der Doppelsalze.

Die von uns angewendete Darstellungsweise fußt auf folgender Überlegung. Das bei der Behandlung eines im Umwandlungsintervall befindlichen Doppelsalzes mit Wasser entstehende monovariante Gleichgewichtssystem enthält als feste Phasen Doppelsalz + einer Komponente, seine flüssige Phase ist eine „inkongruent“ gesättigte³ Lösung. Löst man in einer solchen Lösung — im folgenden kürzshalber mit *ikg. L.* bezeichnet — nach Abtrennung der Boden-

¹ MEYERHOFFER, *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 109. VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897.

² RIMBACH, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **30** (1897), 3073; **35** (1902), 1299; **37** (1904), 462; **38** (1905), 1553, 1564.

³ Über die Kennzeichen einer inkongruent gesättigten Lösung siehe MEYERHOFFER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **30** (1897), 1809; *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 471.

körper unter Erwärmen neues Doppelsalz auf, so fällt, wie sich aus der Phasenlehre ableitet, dieses nach dem Erkalten auf die frühere Temperatur rein und unzersetzt aus.

Zur Darstellung eines wasserzersetzlichen Doppelsalzes, sei es schon bekannt oder nur vermutet, ersetzt man nun bei den eben beschriebenen Operationen das Doppelsalz selbst durch ein feingepulvertes Gemenge seiner Komponenten, das genau im bekannten oder vermuteten stöchiometrischen Verhältnis hergestellt ist. — Die damit erhältliche ikg. L. ist bei genügend langem Rühren des Systems identisch mit der aus dem Doppelsalz und es muß schließlich auch aus ihr das gesuchte Doppelsalz rein sich abscheiden, wofern es überhaupt auf nassem Wege bei der Beobachtungstemperatur sich zu bilden vermag. Bedingung des Gelingens ist, daß das System beim Abkühlen die ursprüngliche Gleichgewichtstemperatur wieder erreicht habe, bevor die Kristallausscheidung einsetzt. Ein Einbringen von nur kleinen Mengen des Salzgemisches in verhältnismäßig große der ikg. K. läßt aber, im Verein mit den selten ausbleibenden Übersättigungserscheinungen, dieser Bedingung in den meisten Fällen genügen.

Zersetzungsgrenze.

Zur Ermittlung der Zersetzungsgrenze, die bei unseren im Umwandlungsintervall befindlichen Doppelsalzen überall sich als eine „obere“ herausstellte, dienten die kristallisierten, durch Analyse als rein nachgewiesenen Doppelsalze selbst. Hiervon wurden bei einer Reihe von Temperaturen inkongruent gesättigte Lösungen dargestellt. Die Analyse dieser Lösungen¹ bzw. die in ihnen mit der Temperatur sich vollziehende Verschiebung im Atomverhältnis der gelösten Stoffe lieferte durch Interpolation den Temperaturpunkt, an dem Bodenkörper und gelöster Stoff identisch, also die inkongruent gesättigte Lösung zu einer kongruent gesättigten, mit lediglich Doppelsalz als Bodenkörper, geworden ist. Eine solche angenäherte Festlegung des oberen Endes des Umwandlungsintervalls genügt im allgemeinen für die Charakterisierung des Salzes.

¹ Nebenbei bemerkt, könnte jede dieser inkongruenten Lösungen, nachdem ihre Konzentrationen festgestellt sind, zu einer besonderen Darstellung des betreffenden Doppelsalzes bei der entsprechenden Temperatur Verwendung finden.

Apparate und Analysen.

Die Gleichgewichtssysteme erhielten wir durch wenigstens 6—8 Stunden fortgesetztes Rühren in Glaszylindern mit MEYERHOFFERSchen Schneckenrührern, unter Motorantrieb innerhalb eines großen, mit Thermoregulator versehenen Wasserbades. Die Sättigung wurde mittels MEYERHOFFERScher Hahnpipetten mit geteilter Kapillare verfolgt. Die Analysenproben entnahm man mit LANDOLTSchen Wägepipetten, deren Inhalt, auf ein bestimmtes Volum gebracht, in aliquoten Anteilen zur Untersuchung gelangte.¹

Für die Analysen genügte die Feststellung der Halogen- und Schwermetallmengen. Die Halogenbestimmung erfolgte nach VOLHARDS titrimetrischer Methode, die Zinnbestimmung nach dem sehr sicheren elektrolytischen Verfahren von CLASSEN aus Ammonoxalatoxalsäurelösung, das Blei wogen wir als Sulfat. Jeder angeführte Analysenwert ist das Mittel aus wenigstens zwei, praktisch völlig übereinkommenden Bestimmungen. Die bei den Salzanalysen unter I und II angeführten Zahlen beziehen sich stets auf verschiedenes Material, das zwei unabhängigen Darstellungen entstammt. Bei den Analysen der im Umwandlungsintervall befindlichen Salze sind kleine Differenzen von den berechneten Werten unvermeidlich. Denn ein Umkristallisieren ist naturgemäß ausgeschlossen und ein völliges mechanisches Entfernen der in ihrer Zusammensetzung von den Kristallen sehr abweichenden Mutterlauge selbst bei größter Sorgfalt unmöglich.

Die angeführten Konzentrationen bedeuten stets Gewichtsprozent, also die in 100 g des flüssigen Systems enthaltenen Gramme des betreffenden Körpers, bei Salzen, wenn nicht anders angegeben, des anhydrischen Salzes.

A. Stannoverbindungen.

a) Stannomonoalkalihalogenide SnHal_3M .

Chlorverbindungen.

Stannomonoammoniumchlorid $\text{SnCl}_3\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das Salz wurde zuerst beschrieben von RICHARDSON², der es durch Kristallisierenlassen aus einer Lösung von Ammoniumchlorid mit großem Überschuß an Stannochlorid gewann. Eine Analyse

¹ Näheres über die Technik dieser Löslichkeitsbestimmungen und die nötigen Vorsichtsmaßregeln siehe bei MEYERHOFFER, *Zeitschr. phys. Chem.* **28** (1899), 464.

² RICHARDSON, *Amer. Chem. Journ.* **14** (1892), 93.

fehlt; nach der Art der Darstellung mußte es als bei gewöhnlicher Temperatur im Umwandlungsintervall befindlich angesehen werden.

Eine mit einem Komponentengemisch äquimolekularer Zusammensetzung hergestellte ikg. L. zeigte als Zusammensetzung in 100 g Lösung:

<i>t</i>	Cl	Sn	at. Cl : Sn	SnCl ₂ ·2H ₂ O	NH ₄ Cl	H ₂ O
15.8°	26.25	32.32	3 : 1.101	61.35	14.05	24.6

Nachdem das gleiche Komponentengemisch in nicht zu großer Menge in einer größeren Menge der ikg. L. unter Erwärmen gelöst war, fiel beim Erkalten das obige Monosalz in praktisch völlig reinem Zustande in Form einheitlicher feiner Nadeln aus.

	Gefunden		Atomverhältnis		Berechnet für SnCl ₃ NH ₄ ·H ₂ O
	I.	II.			
% Cl	41.90; 41.82;	41.97; 41.98;	Sn : Cl		Cl 40.68
% Sn	45.89; 45.80;	46.09; 46.05;	1 : 3.06		Sn 45.52
% H ₂ O	2.22	2.24			H ₂ O 6.90

Die Verbindung scheint ihr Kristallwasser sehr leicht zu verlieren oder sie enthält überhaupt nur $\frac{1}{2}$ H₂O; RICHARDSON gibt ihr obige Formel anscheinend in Analogie mit dem später zu behandelnden Stannomonokaliumchlorid, bei dem eine Wasserbestimmung von ihm ausgeführt wurde.

Mit größeren Mengen des so erhaltenen Monosalzes ergaben sich dann bei verschiedenen Temperaturen folgende Lösungsgleichgewichte.

<i>t</i>	Cl	Sn	NH ₄	at. Cl : Sn : NH ₄	SnCl ₃ NH ₄	
					gefunden P	berechn. n. (1)
1.2°	23.62	30.71	2.71	3 : 1.163 : 0.675	57.0	—
15.9°	26.93	32.25	3.93	3 : 1.070 : 0.860	63.1	63.1
36.9°	31.73	34.35	5.73	3 : 0.968 : 1.065	71.8	70.6
61.7°	35.22	38.53	6.24	3 : 0.980 : 1.045	80.0	79.6
81.2°	37.62	41.62	6.52	3 : 0.989 : 1.023	85.8	86.6

Das obere Ende des Umwandlungsintervalls liegt danach recht niedrig und darf auf ca. 20° gesetzt werden. Unterhalb dieses Temperaturpunktes bestehen die Bodenkörper SnCl₃NH₄·H₂O + NH₄Cl; oberhalb ist Bodenkörper das Doppelsalz allein. Die Löslich-

keit des reinen Doppelsalzes, ausgedrückt in P -Werten¹, wird durch eine lineare Interpolationsformel

$$\frac{81.0^{\circ}}{16.0^{\circ}} P = 57,374 + 0.3598 t \quad (1)$$

recht angenähert wiedergegeben.

Stannomonokaliumchlorid $\text{SnCl}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

RICHARDSON² erhielt diese Verbindung, analog dem eben behandelten Ammoniumsalz, aus einer einen großen Überschuß von Zinnchlorür enthaltenden Lauge und stellte ihre Zusammensetzung fest, die durch die unten angeführten Analysen vollständig bestätigt wird. Aber die Annahme, daß wegen des nach seiner Angabe nötigen Stannochloridüberschusses das Salz innerhalb des Umwandlungsintervalls sich befände, trifft nicht zu. Eine mit dem entsprechenden Salzgemisch hergestellte ikg. L. zeigte das Atomverhältnis $\text{Cl} : \text{Sn} = 3 : 1.001$ und das Doppelsalz kristallisiert ohne weiteres aus einer Lauge der Komponenten in äquimolekularem Verhältnis, ohne irgendeinen Stannochloridüberschuß.

	Gefunden		Atomverhältnis	Berechnet für
	I.	II.		$\text{SnCl}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$
% Cl	37.68;	37.68; 37.82;	Sn : Cl	Cl 37.64;
% Sn	42.65;	42.67; 42.70;	1 : 2.976	Sn 42.12;
% H_2O	6.26;	6.23		H_2O 6.38;

Das Doppelsalz bildet haarähnliche Kristalle und verliert sein Kristallwasser erst bei 100° .

Seine Löslichkeit ist, wie nachstehende Tafel zeigt, eine lineare Funktion der Temperatur.

t	Cl	Sn	K	at. Cl : Sn : K	gefunden P	berechn. n. (2)
3.2°	10.47	11.73	3.85	3 : 1.001 : 0.998	26.1	25.9
14.2°	14.01	15.71	5.14	3 : 1.002 : 0.996	34.9	35.0
37.5°	21.68	24.52	7.81	3 : 1.011 : 0.979	54.0	54.3
59.4°	29.20	33.11	10.46	3 : 1.013 : 0.973	72.8	72.5
71.0°	32.94	37.32	11.82	3 : 1.013 : 0.975	82.1	82.2

$$\frac{71.0^{\circ}}{3.2^{\circ}} P = 23.186 + 0.83063 t \quad (2)$$

¹ P , hier wie später = Gewichtsteil wasserfreies Salz in 100 Gewichtsteilen Lösung.

² RICHARDSON, *Amer. Chem. Journ.* **14** (1892), 90.

Bromverbindungen.

Das zur Darstellung der Bromsalze, hier und später, notwendige Stannobromid, $\text{SnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gewannen wir durch Erhitzen von feingepulvertem Zinn mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen unter Zusatz von metallischem Zinn, letzteres nach FREYER und MEYERS¹ Vorschlag; das in feinen Nadeln ausfallende Salz ist nach kurzem Stehen im Vakuum über Ätzkalk frei von Brom und Bromwasserstoff.

Die Brommonosalze des Ammoniums und Kaliums, SnBr_3M , die den oben behandelten Chlorverbindungen entsprechen, hat RICHARDSON² beschrieben. Beide Salze erhielt er durch einfaches Mischen der Komponenten; vom Kaliumsalze gibt er eine Zinn- und Wasserbestimmung, vom Ammonsalz fehlt die Analyse. Unsere Versuche bestätigen Zusammensetzung und Darstellungsweise; am leichtesten erhält man beide Körper rein durch sehr rasches Abkühlen einer heißgesättigten Lösung der Komponenten im Verhältnis 1:1.

Aber trotz der Möglichkeit sie auf diese einfache Weise zu gewinnen, sind beide Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht etwa wasserbeständig, im Gegenteil, beide befinden sich im Umwandlungsintervall.

Stannomonoammoniumbromid $\text{SnBr}_3\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Haarförmige Kristalle, durch rasches Abkühlen der heiß gesättigten Lösung erhalten:

Gefunden		Atomverhältnis	Berechnet für $\text{SnBr}_2\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$
I.	II.		
% Br 60.77; 60.74;	60.72; 60.73	Sn : Br	Br 60.74
% Sn 30.09; 30.06;	30.16	1 : 2.997	Sn 30.13
% H_2O 4.46;			H_2O 4.56

Die Zusammensetzung der folgenden Gleichgewichtssysteme

t	Br	Sn	NH_4	at. Br : Sn : NH_4
0.1°	15.16	4.95	1.91	3 : 0.658 : 1.675
17.7°	19.23	7.03	2.29	3 : 0.738 : 1.584
36.8°	26.73	11.51	2.54	3 : 0.868 : 1.265
56.7°	40.84	20.30	3.06	3 : 1.000 : 0.996
74.6°	49.43	24.56	3.71	3 : 1.001 : 0.997

zeigt, daß bei niederer Temperatur der Bodenkörper aus Doppel-

¹ FREYER und MEYER, *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 2.

² RICHARDSON, *Amer. Chem. Journ.* **14** (1892), 96.

salz + festem Stannobromid besteht. Bei ca. 50° ist die Umwandlungsgrenze erreicht, von da geht das Doppelsalz unzersetzt in die Lösung.

Stannomonokaliumbromid $\text{SnBr}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nadelförmige, auf gleiche Weise erhaltliche Kristalle.

	Gefunden		Atomverhältnis	Berechnet für
	I.	II.		$\text{SnBr}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$
% Br	57.74; 57.73;	57.65 57.65	Sn : Br	Br 57.66
% Sn	28.49; 28.51;	28.59	1 : 3.00	Sn 28.60
% H_2O		4.22		H_2O 4.33

Auch bei diesem Salz finden wir zunächst Stannobromid als zweite feste Phase des Gleichgewichts; die obere Grenze des Umwandlungsintervalls liegt bei ca. 45° .

t	Br	Sn	K	at. Br : Sn : K
0.2°	11.21	3.88	2.94	3 : 0.700 : 1.604
17.1°	16.17	6.05	3.94	3 : 0.754 : 1.493
36.6°	24.56	10.84	4.90	3 : 0.890 : 1.222
46.3°	30.83	15.22	5.09	3 : 0.995 : 1.013
74.6°	40.88	20.24	6.70	3 : 0.998 : 1.005

b) Stannodialkalihalogenide SnHal_4M_2 .

Chlorverbindungen.

Stannodiammoniumchlorid $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dieses von allen Stannohalogendoppelverbindungen wohl am längsten bekannte Salz wurde zuerst von PROUST (1803) auf trockenem Wege gewonnen und von BERZELIUS und von APJOHN untersucht. Es bildet sich aber ebenso leicht, worauf RICHARDSON¹ hinwies, aus wässrigen Lösungen durch einfaches Auskristallisierenlassen seiner gemischten Komponenten. Zweifel bestanden bis jetzt über die Höhe seines Kristallwassers. RAMMELSBERG² hat es dargestellt und gemessen, ebenso RICHARDSON³; die Kristalle sind die gleichen. Aber RAMMELSBERG gibt der Verbindung die Formel $\text{SnBr}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ auf Grund einer Analyse, die, weil die direkte Wasserbestimmung fehlt, nicht mit Sicherheit eine Entscheidung zwischen 1 und 2 Mol. Kristallwasser zuläßt, während das von

¹ RICHARDSON, *Amer. Chem. Journ.* **14** (1892), 93.

² RAMMELSBERG, *Kristallographische Chemie*. S. 277.

³ RICHARDSON a. a. O. S. 102.

RICHARDSON gemessene Salz nach seiner Analyse sicher die Zusammensetzung $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besaß. Alle Versuche RICHARDSONS, auch die wasserärmere Verbindung $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ zu gewinnen — beide Verbindungen sind bei dem analogen später zu besprechenden Kaliumsalze bekannt — hatten trotz vieler Bemühungen keinen Erfolg.

Es gelang uns nun, auch diesen wasserärmeren Körper darzustellen und zwar durch recht plötzliches Abkühlen einer heißgesättigten Lösung der Komponenten. Also auch bei den Ammoniumverbindungen existieren, jedenfalls durch einen Übergangspunkt miteinander verknüpft, beide Salze, ganz in Analogie mit den Kaliumverbindungen.

	Gefunden		Atom- verhältnis	Berechnet für	
	I.	II.		$\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
% Cl	44.92; 44.98;	45.03	Sn : Cl 1 : 3.994	Cl 45.03	42.60
% Sn	37.76	37.84		Sn 37.80	35.75
% H_2O	5.58	5.60		H_2O 5.72	10.85

Für die Wasserbestimmungen wurden größere Mengen, ca. 3 g, der beiden gesonderten Darstellungen verwendet.

Das Doppelsalz ist in Wasser in weiten Temperaturgrenzen unzersetzlich, seine Löslichkeit eine lineare Funktion der Temperatur.

t	Cl	Sn	NH_4	Cl : Sn : NH_4	gefunden P	berechn. n. (3)
1.6°	13.78	11.40	3.56	4 : 0.986 : 2.057	28.7	28.4
14.5°	16.93	14.82	3.59	4 : 0.998 : 2.013	35.4	35.9
36.6°	23.10	19.52	5.83	4 : 1.008 : 1.971	48.5	48.8
57.4°	29.45	24.87	7.44	4 : 1.006 : 1.974	61.8	60.9
79.0°	34.91	29.18	8.92	4 : 0.998 : 2.017	73.0	73.4

$$\frac{79.0^\circ}{1.6^\circ} P = 27.479 + 0.5816 t \quad (3)$$

Wenngleich der in diese Rührversuche eingebrachte Bodenkörper das dargestellte Salz $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ war, wird doch, entsprechend den später erwähnten Erfahrungen bei der analogen Kaliumverbindung, der wirkliche Bodenkörper der Gleichgewichtssysteme die Verbindung $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewesen sein.

Stannodikaliumehlorid $\text{SnCl}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Über dieses Salz finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. POGGIALE¹ spricht von einer Verbindung $(\text{KCl})_2\text{SnCl}_2$.

¹ POGGIALE, *Compt. rend.* 20 (1845), 1102.

GRAHAM gibt diesem Salze die Formel $(\text{KCl})_2\text{SnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und MITSCHERLICH $(\text{KCl})_2\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. APJOHN beschreibt das Salz $(\text{KCl})_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und stellt fest, daß es in Oktaedern kristallisiert. RAMMELSBERG¹ hat ein orthorhombisches Salz analysiert und gemessen, dem er die Formel $(\text{KCl})_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuteilt und sagt ferner, daß die von APJOHN gefundenen Oktaeder wahrscheinlich die Stannoverbindung SnCl_6K_2 , das Analogon des Pinksalzes $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_2$ gewesen seien. MARIGNAC² bestätigt die Resultate von RAMMELSBERG. RICHARDSON³ erhielt endlich aus einer heißen Lösung von Zinnchlorür und Kaliumchlorid 1:2 das Salz SnCl_4K_2 je nach den Umständen mit 1 oder 2 Mol. Kristallwasser. Aus heißer Lösung bildet sich beim schnellen Erkalten die Verbindung mit 1 Mol. Wasser, bei längerem Verweilen in der Mutterlauge lagert sich noch 1 Mol. Wasser an und es bildet sich das Salz $\text{SnCl}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Auch wir erhielten aus der heißen Lösung der Komponenten, 1:2, die wasserärmere Verbindung.

	Gefunden		Atom- verhältnis	Berechnet für	
	I.	II.		$\text{SnCl}_4\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
% Cl	39.67; 39.77; 39.71	39.71	Sn : Cl	Cl 39.71	37.80
% Sn	33.48; 33.52	33.52	1 : 3.98	Sn 33.32	31.72
% H_2O	4.91; 4.905	4.905		H_2O 5.04	

Aber, im Gegensatz zu der analogen eben besprochenen Ammoniumverbindung, ist das Kaliumsalz bei niederen Temperaturen innerhalb seines Umwandlungsintervalls, dessen Ende allerdings schon etwas über 35° erreicht wird. Aus dieser niedrigen Lage der Grenze erklärt sich auch die Möglichkeit der Darstellung auf die angegebene Weise.

t	Cl	Sn	K	Cl : Sn : K	gefunden P	berechn. n. (4)
2.3°	9.14	3.28	7.94	4 : 0.427 : 3.146	20.4	—
14.1°	12.18	5.68	9.72	4 : 0.555 : 2.889	27.6	—
35.6°	18.28	14.56	10.61	4 : 0.949 : 2.103	43.5	43.9
57.4°	23.13	19.50	12.72	4 : 1.004 : 1.992	55.4	54.4
77.3°	26.56	22.35	14.63	4 : 1.003 : 1.995	63.5	64.0
$\frac{77.3^\circ}{35.6^\circ} P = 26.705 + 0.4829 t \quad (4)$						

Von 35° an nimmt die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes, die aber, wie beim Ammoniumsalz, sich wohl auf den Körper $\text{SnCl}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beziehen wird, linearen Verlauf mit der Temperatur.

¹ RAMMELSBERG, *Kristallographische Chemie*. 277.

² MARIGNAC, *Jahresber.* 1857, 221.

³ RICHARDSON, a. a. O. 91.

Bromverbindungen.

Stannodiammoniumbromid $\text{SnBr}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}$.

RICHARDSON¹, der dies Salz beschreibt, erhielt es aus einer Ammoniumbromid im Überschuß enthaltenden Lauge durch langsames Auskristallisieren, wobei das zuerst sich bildende früher besprochene Monosalz $\text{SnBr}_3\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$ allmählich in das Disalz übergeht. Hieraus war schon mit Bestimmtheit zu schließen, daß die Verbindung sich im Umwandlungsintervall befinden müsse. Eine ikg. L. aus einem feingepulverten Salzgemisch hatte bei 13° die Zusammensetzung:

Br	Sn	Br : Sn	$\text{SnBr}_2\text{H}_2\text{O}$	NH_4Br	H_2O
26.65	4.49	4 : 0.453	11.21	25.27	63.52

In einer größeren Menge einer solchen Lösung wurden kleinere Mengen Salzgemisch im Verhältnis $\text{Sn} : \text{NH}_4 = 1 : 2$ durch Erwärmen gelöst. Nach langsamem Erkalten und mehrstündigem Stehen erschienen die anscheinend rhombischen Kristalle des Disalzes aber stets ohne vorherige Ausscheidung von Monosalz.

Gefunden		Atom- verhältnis	Berechnet für $\text{SnBr}_4(\text{NH}_4)_2$	
I.	II.		für 1 Mol. H_2O	für 2 Mol. H_2O
% Br 64.75; 64.80;	64.86; 64.85	Sn : Br	64.88;	62.60
% Sn 23.93; 23.87;	23.90	1 : 4.027	24.14;	23.29
% H_2O 3.67	3.46		3.65;	7.05

Das Salz enthält unzweifelhaft nur ein Mol. Kristallwasser, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß nicht unter besonderen Umständen auch die von RICHARDSON beobachtete (gef. % Sn 23.00; 22.97. % H_2O 6.34) Verbindung $\text{SnBr}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstehen könne.

Aus dem Gang der Zusammensetzung der mit dem Doppelsalze hergestellten wässerigen Gleichgewichtssysteme mit der Temperatur:

t	Br	Sn	NH_4	Br : Sn : NH_4
0.2°	21.57	1.99	4.26	4 : 0.248 : 3.505
14.4°	26.65	4.49	4.65	4 : 0.453 : 3.095
36.6°	38.87	10.19	5.69	4 : 0.705 : 2.595
60.6°	48.70	16.01	6.13	4 : 0.884 : 2.332
80.5°	52.21	19.36	5.91	4 : 0.997 : 2.006

ergibt sich, daß das Umwandlungsintervall des Salzes erst bei ca. 80° sein oberes Ende erreicht.

¹ RICHARDSON, a. a. O. 96.

Das eben besprochene Stannodiammoniumbromid wurde zuerst von RAYMAN und PREIS¹ und zwar durch einfaches Zusammenbringen der Komponenten dargestellt. Auf Grund einiger analytischen Daten (gef. % Sn 28.58; % Br 58.30) gaben ihm die Autoren die Formel $\text{Sn}(\text{NH}_4)_2\text{Br}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

In dem analysierten Salz war aber, wie man sieht, dem Doppelsalz noch Stannobromid beigemischt; die angeführte Tafel der Gleichgewichtssysteme ergibt ohne weiteres, daß die Darstellungstafel der Autoren fast mit Sicherheit zu einem Gemenge dieser Zusammensetzung führen muß.

Stannodikaliumbromid $\text{SnBr}_4\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ebenso wie das analoge Ammoniumsalz erhielt RICHARDSON² diese Verbindung aus einer Lauge mit überschüssigem Kaliumbromid; er gibt ihr auf Grund einer Analyse die Formel $\text{SnBr}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Da das Salz sich unzweifelhaft im Umwandlungsintervall befindet, so griffen wir zur Anwendung der inkongruent gesättigten Lösung. Sie zeigt, mit einem Komponentengemisch bei 14° hergestellt, die Zusammensetzung:

Br	Sn	Br : Sn	$\text{SnBr}_2\text{H}_2\text{O}$	KBr	H_2O
23.15	2.07	4 : 0.241	5.17	29.79	65.04

Doch aus einer solchen Lösung kristallisierte, nach Eintragen kleiner Mengen des Komponentengemisches in der Wärme, niemals das gesuchte Disalz unmittelbar aus; stets erhielt man zuerst das Monosalz SnBr_3K in Form haarfeiner Nadeln. Erst bei längerem, oft wochenlangem Stehen gingen sie in die derben rhombischen Kristalle des Disalzes über, die von den Nadeln des Monosalzes mechanisch getrennt werden konnten.

Gefunden	Atomverhältnis	Berechnet für $\text{SnBr}_4\text{K}_2\text{H}_2\text{O}$
% Br 59.46; 59.38	Sn : Br	Br 59.77
% Sn 22.04	1 : 4.014	Sn 22.24
% H_2O 3.05		H_2O 3.37

Die gefundenen Werte zeigen, daß das Disalz SnBr_4K_2 vorliegt, aber die wasserärmere Form mit 1 Mol. Kristallwasser, deren Auffindung RICHARDSON nicht gelungen war.

Von der Feststellung der Umwandlungsgrenze sahen wir in diesem Falle ab; die mechanische Trennung so großer Mengen des

¹ RAYMAN und PREIS, *Liebig's Annalen* **223** (1884), 325.

² RICHARDSON, a. a. O. S. 96.

Disalzes, wie sie hierzu erforderlich gewesen wären, ließ sich trotz vieler Versuche befriedigend nicht durchführen.

c) **Stannotetraalkalihalogenide SnHal_6M_4 .**

Eine bisher strittige Frage ist die nach der Existenz von Tetraverbindungen. POGGIALE¹ will allerdings zwei Tetrasalze der Formel $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus einer Lösung von Zinnchlorür und Ammoniumchlorid bzw. Kaliumchlorid als schöne, büschelförmig gruppierte Nadeln erhalten haben, die luftbeständig sind, von Wasser aber zersetzt werden. Jedoch finden sich bei diesen Angaben keine Analysen und alle Versuche RICHARDSONS², die er bei seinen eingehenden Studien über die Zinndoppelsalze machte, das Salz $(\text{KCl})_4\text{SnCl}_2\text{aq.}$ aus dem Disalz $\text{SnCl}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Anwendung eines großen Überschusses von Kaliumchlorid auf die verschiedensten Arten zu gewinnen, hatten keinen Erfolg; immer wieder schied sich neben dem Disalze das überschüssige Kaliumchlorid in durchsichtigen Oktaedern aus. Das gleiche Resultat hatten seine entsprechenden Versuche mit Ammonchlorid. RICHARDSON betrachtet es daher als sicher, daß die von POGGIALE beschriebenen Tetrasalze nicht existierten und dieser wahrscheinlich die Disalze SnCl_3M_2 unter der Hand gehabt habe.

Da die maximale Anlagerungsfähigkeit des Stannoatoms ein gewisses theoretisches Interesse bietet, so versuchten wir, die fraglichen Tetrasalze auf dem bewährten systematischen Wege unter Anwendung ihrer inkongruent gesättigten Lösungen zu erhalten. In der Tat gelang es, so nicht nur die POGGIALESCHEN Chlorverbindungen, sondern auch die ihnen analogen Bromotetrasalze in Form gut ausgebildeter luftbeständiger Kristalle rein zu isolieren und näher zu prüfen.

Das Verfahren ist vorher genügend beschrieben und bei allen diesen Salzen das gleiche; wir beschränken uns daher auf die Anführung der Versuchsergebnisse.

Chlorverbindungen.

Stannotetraammoniumchlorid $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Inkongruent gesättigte Lösungen bei 20°.

Cl	Sn	Cl : Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	NH_4Cl	H_2O
19.34	2.15	6 : 0.199	4.09	27.24	68.67

¹ POGGIALE, *Compt. rend.* **20** (1845), 1120.

² RICHARDSON, a. a. O. S. 92, 94.

Das hieraus erhaltene Tetrasalz führt nicht, wie POGGIALE angibt, drei, sondern nur eine Molekel Kristallwasser. Das gleiche gilt für die drei anderen, im folgenden beschriebenen analogen Verbindungen.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
% Cl	49.52;	49.70	Cl 50.42	46.45
% Sn	28.85; 28.83;	28.63; 28.64	Sn 28.21	25.99
% H_2O	3.86		N_2O 4.27	11.79

Gleichgewichtssysteme.

t	Cl	Sn	NH_4	Cl : Sn : NH_4
0.8°	16.31	1.16	7.95	6 : 0.127 : 5.75
19.1°	19.23	2.06	9.16	6 : 0.191 : 5.62
41.7°	21.95	6.62	9.16	6 : 0.539 : 4.92
58.1°	26.73	11.33	10.17	6 : 0.758 : 4.48
70.1°	30.05	15.15	10.70	6 : 0.901 : 4.20
81.3°	31.98	19.60	10.32	6 : 1.096 : 3.81

Bodenkörper im Umwandlungsintervall: Doppelsalz und Stannochlorid. Die obere Grenze des Umwandlungsintervalls wird nicht weit oberhalb 70° erreicht.

Stannotetrakaliumchlorid $\text{SnCl}_6\text{K}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Inkongruent gesättigte Lösungen bei ca. 16°.

Cl	Sn	Cl : Sn	$\text{SnCl}_2\text{H}_2\text{O}$	KCl	H_2O
12.64	1.50	6 : 0.212	3.25	24.78	70.97

Analyse des Salzes.

	Gefunden		Atom- verhältnis	Berechnet für $\text{SnCl}_6\text{K}_4\text{H}_2\text{O}$
	I.	II.		
% Cl	41.74;	41.69	Sn : Cl	Cl 42.01
% Sn	23.73; 23.76	23.75; 23.84	1 : 5.905	Sn 23.50
% H_2O	3.26			H_2O 3.56

Gleichgewichtssysteme.

t	Cl	Sn	K	Cl : Sn : K
0.5°	10.99	0.93	11.52	6 : 0.151 : 5.697
19.5°	13.10	1.93	13.19	6 : 0.264 : 5.472
41.0°	16.00	5.82	13.84	6 : 0.650 : 4.700
61.7°	20.18	9.95	15.73	6 : 0.881 : 4.236
70.0°	22.71	12.86	16.63	6 : 1.012 : 3.978
81.2°	25.74	19.57	15.71	6 : 1.359 : 3.316

Bodenkörper im Umwandlungsintervall: Doppelsalz und Stannochlorid. Ende des Umwandlungsintervalls bei ca. 70°.

Bromverbindungen.

Stannotetraammoniumbromid $\text{SnBr}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Inkongruent gesättigte Lösungen bei 16°.

Br	Sn	Br : Sn	$\text{SnBr}_3\text{K}_2\text{O}$	NH_4Br	H_2O
34.62	2.00	6 : 0.233	4.39	39.14	55.86

Analyse des Salzes.

Gefunden		Atom- verhältnis	Berechnet für $\text{SnBr}_6(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{O}$
I.	II.		
% Br 69.62; 69.68;	69.84 69.79	Sn : Br	Br 69.64
% Sn 16.91; 16.82;	16.72; 16.74	1 : 6.133	Sn 17.27
% H_2O 2.55			H_2O 2.62

Gleichgewichtssysteme.

t	Br	Sn	NH_4	Br : Sn : NH_4
1.8°	30.33	0.65	6.65	6 : 0.087 : 5.83
16.0°	34.62	2.00	7.21	6 : 0.233 : 5.53
73.3°	52.52	10.37	8.71	6 : 0.796 : 4.41
91.6°	56.66	13.53	8.68	6 : 0.962 : 4.07

Bodenkörper im Umwandlungsintervall: Doppelsalz + Stannobromid. Bei 92° ist das obere Ende des Umwandlungsintervalls noch nicht ganz erreicht.

Stannotetrakaliumbromid $\text{SnBr}_6\text{K}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Inkongruent gesättigte Lösungen bei 16°.

Br	Sn	Br : Sn	$\text{SnBr}_2\text{H}_2\text{O}$	KBr	H_2O
28.62	2.33	6 : 0.328	5.82	37.97	56.21

Analyse des Salzes.

Gefunden		Atom- verhältnis	Berechnet für $\text{SnBr}_6\text{K}_4\text{H}_2\text{O}$
I.	II.		
% Br 61.95; 61.97	62.05; 62.05	Sn : Br	Br 62.04
% Sn 15.33; 15.30;	15.14	1 : 6.023	Sn 15.38
% H_2O 2.32			H_2O 2.33

Gleichgewichtssysteme.

<i>t</i>	Br	Sn	K	Br : Sn : K
0.3°	19.26	1.00	8.77	6 : 0.210 : 5.581
16.4°	28.62	2.33	12.48	6 : 0.328 : 5.344
43.3°	33.38	4.28	13.53	6 : 0.516 : 4.968
62.1°	39.43	8.44	13.75	6 : 0.863 : 4.176
77.1°	43.76	12.73	13.05	6 : 1.173 : 3.654

Bodenkörper im Umwandlungsintervall: Doppelsalz u. Stannobromid. Die Umwandlungsgrenze wird bei ca. 70° liegen.

Die bei allen vier Tetrasalzen sich findende recht große Ausdehnung des Umwandlungsintervalls erklärt wohl den Mißerfolg der tastenden Versuche RICHARDSONS

B. Plumboverbindungen.**Plumbotetraalkalihalogenide.**

Die Doppelverbindungen aus Plumbo- und Alkalihalogeniden sind häufig eingehend studiert worden, aber es scheint auch bei dieser Gruppe von Doppelsalzen, daß eine Anzahl der von den Autoren angegebenen Körper unsicher ist und in Wirklichkeit nicht existiert.

Als charakteristische durchgängig auftretende Typen bei wässrigen Lösungen erhaltenen Verbindungen darf man für die Plumbokalium- bzw. Ammoniumchloride wohl ansehen:

1. Plumbomonoalkalichloride PbCl_3M^1
2. Plumbodialkalichloride $\text{PbCl}_4\text{M}_2^2$
3. Diplumbomonoalkalichloride $\text{Pb}_2\text{Cl}_5\text{M}^3$

Diese Typen kehren in einzelnen Vertretern wieder bei den Rubidium- und Cäsiumplumbodoppelchloriden und auch den entsprechenden Bromiden und Jodiden.

Außerdem aber hat das von LORENZ und RUCKSTUHL⁴ durchgeführte eingehende Studium der Schmelzpunkte und der Erstarrungszeiten des geschmolzenen Systems $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$ mit aller Sicherheit erwiesen, daß in der erstarrten Schmelze neben den Verbindungen

¹ Kaliumsalz: REMSEN u. HERTY, *Amer. Chem. Journ.* **14** (1892), 125. WELLS, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 206. Ammoniumsalz: WELLS u. JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 120; vgl. auch FOOTE u. LEVY, *Amer. Chem. Journ.* **37** (1906), 119.

² RANDALL, *Amer. Chem. Journ.* **15** (1893), 494.

³ WELLS, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 207. RANDALL a. a. O.

⁴ LORENZ u. RUCKSTUHL, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 71.

der oben angeführten Typen 2 und 3 noch die feste Komplexverbindung vom Tetrasalztypus, PbCl_6K_4 sich vorfindet. Der Körper konnte aus einem Schmelzflusse passender Zusammensetzung in reinem Zustand kristallinisch gewonnen und kristallographisch näher geprüft werden.

Daneben weisen eine von BOULLAY¹ beschriebene, von REMSEN und HERTY² allerdings bestrittene Kaliumjodidverbindung PbJ_6K_4 sowie die von WELLS³ dargestellten Cäsiumverbindungen PbCl_6Cs_4 und PbBr_6Cs_4 darauf hin, daß die Plumbohalogenide auch auf nassem Wege Tetrasalze zu bilden imstande sind.

Wir versuchten daher, aus Lösungen die entsprechenden Doppelchloride mit Kalium, Ammonium, Rubidium zu gewinnen; es gelang dies wenigstens beim Tetraammonium-bleichlorid.

Bleitetraammoniumchlorid $\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung dieser Verbindung nach dem allgemeinen Verfahren bietet wegen der Schwerlöslichkeit der einen Komponente, des Bleichlorids, besondere Schwierigkeit. Von der ikg. L. mußten große Mengen angewendet werden; auf das erforderliche Auftreten von Übersättigungserscheinungen (siehe Einleitung) war nur unter besonders günstigen Umständen zu rechnen. In der Tat erhielten wir in vielen Versuchen nur Abscheidungen von reinem Bleichlorid; in einigen Fällen ganz voneinander unabhängiger Darstellungen gelang es aber dennoch, das gesuchte Doppelsalz rein zur Kristallisation zu bringen.

	Gefunden		Atom-	Berechnet für
	I.	II.	verhältnis	$\text{PbCl}_6(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{O}$
% Cl	41.72; 41.72;	41.71; 41.71	Pb : Cl	Cl 41.72
% Pb	40.61; 40.51;	40.53; 40.52	1 : 6.007	Pb 40.59
% H_2O	3.31			H_2O 3.53

Beim Behandeln des Doppelsalzes mit Wasser geht Bleichlorid in den Bodenkörper; die Zusammensetzung der flüssigen Phase des Gleichgewichtssystems bei 40° ist folgende:

<i>t</i>	Cl	Pb	NH_4	Cl : Pb : NH_4
40°	21.56	0.06	11.08	6 : 0.075 : 6.074

¹ BOULLAY, *Ann. chim. phys.* [2] **34** (1827), 366.

² REMSEN u. HERTY, *Amer. Chem. Journ.* **14** (1892), 115.

³ WELLS u. CAMPBELL, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 201. WELLS u. WALDEN a. a. O. S. 203.

Von weiteren Versuchen bei anderen Temperaturen mußten wir wegen der hierzu nötigen größeren Materialmengen abstehen; die Umwandlungsgrenze wird bei der sehr großen Löslichkeitsdifferenz zwischen den Salzkomponenten jedenfalls bei sehr hoher Temperatur liegen.

Ersetzte man bei weiteren ganz analogen Darstellungsversuchen das Ammonchlorid durch Kaliumchlorid, so kristallisierte kein Tetrasalz. Stets fielen zwei verschiedene Körper aus; der eine, in schön ausgebildeten, leicht abtrennbaren Würfeln, war Kaliumchlorid (gef. % Cl I. 47.36, II. 47.45; ber. 47.52), der andere war das von REMSEN und von WELLS (s. oben) beschriebene Plumbomonokaliumchlorid PbCl_3K .

	Gefunden		Atom-	Berechnet für
	I.	II.	verhältnis	PbCl_3K
% Cl	29.59; 29.33		Pb : Cl	Cl 29.67
% Ph	55.56; 55.34		1 : 3.098	Pb 57.73

Auch Rubidiumchlorid lieferte, obgleich das Rubidium seinen Affinitätsäußerungen nach im allgemeinen dem Ammonium näher steht als dem Kalium, kein besseres Ergebnis. Zunächst kristallisierten stets Mischungen aus. Erst als die Mengen des in die ikg. L. eingebrachten Komponentengemisches sehr klein, nicht über 1.5 g genommen und dadurch Gleichgewichtsverschiebungen möglichst vermieden wurden, erhielten wir einheitliche Kristalle. Sie waren aber auch nicht das erwartete Tetrasalz, sondern Diplobomonorubidiumchlorid $\text{Pb}_2\text{Cl}_5\text{Rb}$, das seinerzeit bereits von WELLS¹ aufgefunden und beschrieben wurde.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{Pb}_2\text{Cl}_5\text{Rb}$
% Cl	26.20; 26.03		Cl 26.22
% Pb	59.09; 59.06		Pb 61.35

Zusammenfassung.

1. Eine Anzahl von Ammonium- und Kaliumdoppelhalogeniden des zweiwertigen Zinns wurde dargestellt, bei den wasserbeständigen die Temperaturlöslichkeitskurve bestimmt, bei den wasserzersetzlichen die obere Grenze des Umwandlungsintervalls angenähert ermittelt.

¹ WELLS, *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 128.

2. Der bis dahin durchgängig als nicht existierend angesehene Tetrasalztypus SnHal_6M_4 besteht wirklich; vier Repräsentanten in Form von Chlor- und Bromverbindungen konnten dargestellt und untersucht werden. Dem zweiwertigen Zinn kommt also in den komplexen Halogenverbindungen die maximale Koordinationszahl 6 zu.

3. Von einigen bis dahin mit 2 Mol. Kristallwasser erhaltenen Gliedern der Reihe fand sich auch die nur 1 Mol. Wasser haltende Form.

4. Bei den auf nassem Wege gewonnenen Plumboalkalidoppelchloriden vom Tetrasalztypus konnte den bis jetzt beobachteten zwei Fällen von Cäsiumverbindungen ein neues Glied hinzugefügt werden, das Bleitetraammoniumchlorid.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1915.