Über die wechselnde Affinität der Nebenvalezen des Zinns.

Von

P. PFEIFFER und O. HALPERIN.

Bekanntlich besitzt Zinntetrachlorid ein ausgesprochenes Additionsvermögen für halogenwasserstoffsäure Salze, Wasser, Amine, Nitrile, Äther, Sulfide, Säuren, Amide, Ester usw. Uns interessierte nun die Frage, inwieweit sich auch von den übrigen Halogeniden des vierwertigen Zinns, dem Zinntetrabromid, Zinntetrajodid und den alkylhaltigen Zinnsalzen gut definierte Molekülverbindungen ableiten. Als wir dementsprechend die verschiedenen Zinnhalogenide einem vergleichenden Studium in bezug auf ihr Additionsvermögen unterwarfen, fanden wir, daß hier weitgehende Unterschiede in der Stärke der Nebenvalezen auftreten.

In der Hauptsache beschränken sich die nachfolgenden Darlegungen auf das Verhalten der Zinnhalogenide gegen Ester, Äther, Acetonitril und Wasser; sonstige Addenden werden nur gelegentlich zur Abrundung der Ergebnisse herangezogen.

Von sämtlichen Zinnhalogeniden besitzt Zinntetrachlorid das stärkste Additionsvermögen. Dieses Chlorid vermag die verschiedenartigsten Carbonsäureester zu addieren. Außer den schon beschriebenen Verbindungen mit Monocarbonsäureestern¹

konnten noch eine Reihe von Additionsprodukten mit Estern von Dicarbonsäuren dargestellt werden:

diesen schließt sich die Kohlensäureesterverbindung:

¹ P. PFEIFFER, *Ann.* **376** (1910), 303. — ROSENHEIM und LEVY, *Ber.* **37** (1904), 3668.

an, ferner noch die Verbindung mit Glykoldiacetat:

welch letztere isomer mit dem Additionsprodukt des Bernsteinsäuremethylesters ist.

Daß Zinntetrachlorid Äther aufnimmt: $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ist schon längst bekannt²; ebenso ist schon die Acetonitrilverbindung $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ beschrieben worden.³ Von den Hydraten des Zinntetrachlorids ist am besten das Pentahydrat $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ untersucht.

Alle diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur, falls man nur die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausschließt, recht stabil.

Geht man nun vom Zinntetrachlorid zum Zinntetrabromid über, so konstatiert man eine deutliche Abnahme der Additionsfähigkeit. Diese Abnahme äußert sich einerseits darin, daß die Verbindungen des Zinntetrabromids weniger stabil als die entsprechenden Verbindungen des Zinntetrachlorids sind, andererseits auch darin, daß mehrere der obigen Ester überhaupt keine festen Additionsprodukte mehr mit Zinntetrabromid geben.⁴

So lassen sich zwar mit Kohlensäureester und Acetonitril noch gut kristallisierte SnBr_4 -Verbindungen:

darstellen; diese sind aber recht labil, indem sie, im Gegensatz zum Verhalten der analogen SnCl_4 -Verbindungen, ihren Ester- resp. Nitrilgehalt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder abgeben. Von Mono- und Dicarbonsäureestern werden von SnBr_4 zwar noch Zimtsäureester, Malonsäureester und Bernsteinsäuremethylester aufgenommen — den Additionsprodukten kommen die Formeln:

¹ Siehe P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* 87 (1914), 245.

² KUHLMANN, *Ann. Chim. Phys.* [3] 2 (1841), 118; LEVY, *Ann. Chim. Phys.* [3] 16 (1846) 303.

³ BEILSTEIN, Aufl. III, Band I, S. 1454.

⁴ Siehe hierzu vor allem ROSENHEIM und LEVY, *Ber.* 37 (1904), 3664.

zu — Benzoessäureester, Oxalsäureester, Glutarsäureester und Phtalsäureester aber, geben mit SnBr_4 keine festen Verbindungen.

Werden die zuletzt erwähnten Ester mit SnBr_4 im berechneten Mengenverhältnis zusammengebracht, so bilden sich klare Lösungen, aus denen sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 0° Kristalle der betreffenden Additionsprodukte abscheiden. Löst man SnBr_4 im Überschuß in diesen Estern auf, so kristallisiert beim Abkühlen wieder unverändertes Bromid aus.

Wir werden natürlich annehmen, daß auch in diesen Fällen in den flüssigen Gemischen von Ester und Zinnhalogenid Molekülverbindungen vorhanden sind. Indem aber die Gleichgewichte zwischen Komponenten und Verbindung hier sehr zugunsten der Komponenten liegen, werden die Schmelzpunkte der Additionsprodukte, die in der SnCl_4 -Reihe relativ hoch liegen¹, stark (unter 0°), herabgedrückt.

Erwähnt sei noch, daß auch Äther mit Zinntetrabromid keine bei gewöhnlicher Temperatur einigermaßen stabile Verbindung gibt.

Noch weniger als beim Zinntetrabromid ist die Additionsfähigkeit beim Zinntetrajodid ausgeprägt. Zinntetrajodid verbindet sich mit keinem einzigen der untersuchten Ester; es lassen sich weder Zimtsäureester und Kohlensäureester, noch Oxalsäureester, Malonsäureester, Bernsteinsäureester und Phtalsäureester addieren; auch Äther und Acetonitril geben hier keine Additionsprodukte. Daß Zinntetrajodid kein Hydrat bildet, ist ja längst bekannt; es unterscheidet sich so scharf vom entsprechenden Chlorid und Bromid, deren Hydrate recht beständig sind.

Relativ gering ist auch die Additionstendenz der alkyhaltigen Zinnhalogenide. Ersetzen wir im stark ungesättigten Zinntetrachlorid ein Chloratom durch eine Methylgruppe, so kommen wir zu einem Zinnhalogenid, welches sich gegen die meisten Ester und auch gegen Äther und Wasser indifferent verhält; es konnte nur eine Verbindung mit Zimtsäureester:

isoliert werden. Ein weiterer Ersatz von Chlor durch Methyl bringt auch diese Additionsfähigkeit zum Verschwinden.

Entsprechend der Tatsache, daß schon Zinntetrabromid ein viel geringeres Additionsvermögen als Zinntetrachlorid hat, ist Monomethylzinnbromid gegen Ester, Äther und Wasser ganz indifferent.

¹ Der Schmelzpunkt der SnCl_4 -Verbindung des Phtalsäureesters liegt bei etwa 100° .

erscheinungen zeigen, wir also das geringe Additionsvermögen derselben nicht auf etwaige Assoziationen zurückführen können, so müssen wir zur Deutung der beobachteten Erscheinungen annehmen, daß die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns von Fall zu Fall wechselt. Der größte Affinitätsbetrag kommt den Nebenvalenzen des Zinns im Zinntetrachlorid zu; ersetzen wir in dieser Verbindung Chlor durch Brom, dann Brom durch Jod, oder führen wir statt der Halogenatome systematisch Alkyl-, resp. Phenylgruppen ein, so wird die Affinität der Nebenvalenzen schrittweise kleiner, um dann beim Zinntetrajodid und den Tetralkyl- und Tetraphenylverbindungen einen Minimalwert zu erreichen.

Nach den Bildungswärmen und den Stabilitätsverhältnissen der einzelnen Zinnsalze zu schließen, nimmt aber die Festigkeit der Bindung der Halogenatome an Zinn gemäß folgendem Schema ab: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$, so daß wir — wenigstens für die Halogenide SnX_4 — das interessante Resultat erhalten, daß die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns von der Stärke der Absättigung der Hauptvalenzen abhängt, und zwar in dem Sinne, daß die Nebenvalenzenaffinität um so größer ist, je stärker die Hauptvalenzen beansprucht werden.¹

Dieser Befund erinnert lebhaft an die bekannte Tatsache, daß in einer Reihe von Fällen auch umgekehrt Hauptvalenzen eine wesentliche Stärkung durch Absättigung von Nebenvalenzen erfahren. So sind die Kobaltverbindungen CoX_3 im freien Zustand nicht existenzfähig, während sich ihre Molekülverbindungen $(\text{H}_3\text{N})_3\text{CoX}_3$ leicht darstellen lassen; ferner sind die höheren Manganchloride MnCl_3 und MnCl_4 nur in Form von Doppelsalzen zu fassen.

Die Ursache dieser Erscheinungen werden wir erst dann mit Sicherheit angeben können, wenn wir über die Struktur der Atome besser als heute orientiert sind.

Zum Schluß sei noch einiges über die Konstitution der dargestellten Verbindungen mitgeteilt.

Die Konstitution der Verbindungen der Zinnhalogenide mit Monocarbonsäureestern wie auch mit Äther und Acetonitril ist nach den Erörterungen der früheren Abhandlungen ohne weiteres gegeben.²

¹ Siehe hierzu auch RUFF, *Ber.* 42 (1909), 4023. — LEY, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen, S. 72.

² *Ann.* 376 (1910), 303; 383 (1911), 92.

Die Frage nach der Konstitution der Zinnhalogenidhydrate habe ich in einer vor kurzem erschienenen Arbeit näher diskutiert.¹

Welche Konstitution besitzen nun die Verbindungen der Zinnhalogenide mit Dicarbonsäureestern? Da sie sämtlich auf 1 Molekül SnCl_4 1 Molekül des Esters enthalten, so werden wir ihnen, unter Zugrundelegung der Koordinationszahl 6 für Zinn, die folgenden Konstitutionsformeln zuerteilen:

Die Dicarbonsäureesterverbindungen sind demnach ringförmig konstituiert, so daß sie den Metallalken der Äthylendiamin- und Trimethyldiaminreihe an die Seite gestellt werden müssen. Bemerkenswerterweise spielt aber hier die Zahl der Ringatome keine maßgebende Rolle; während sonst sowohl bei Valenz- wie bei Nebenvalenzverbindungen die Fünf- und Sechsringsysteme bevorzugt sind, bilden sich hier mit gleicher Leichtigkeit Sechs-, Sieben-, Acht- und Neunringsysteme.

Will man ringförmige Formulierungen für unsere Verbindungen vermeiden, so muß man annehmen, daß jedesmal nur eine Carboxäthylgruppe an der Bindung der Komponenten beteiligt ist. Dann sind aber sämtliche Verbindungen der Dicarbonsäureester im Gegensatz zu denen der Monocarbonsäureester koordinativ unge-

¹ Z. anorg. Chem. 87 (1914), 235.

sättigt, so daß noch Verbindungen existieren sollten, die auf 1 Mol SnCl_4 2 Mole Dicarbonsäureester enthalten. Da sich solche nicht haben darstellen lassen, so sind die cyclischen Formeln den offenen jedenfalls vorzuziehen.

Experimenteller Teil.

a) Versuche mit SnCl_4 .

1. Di-Kohlensäureester-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4, 2\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Man löst 1 Mol SnCl_4 in ungefähr 2 Molen Kohlensäureester und kühlt die Lösung mit Eis ab. Es scheiden sich in reichlicher Menge farblose Kristalle aus, die schnell auf einer kalten Tonplatte abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet werden. Aus einer Lösung von 1 Mol SnCl_4 in 3 Molen Ester bildet sich kein festes Additionsprodukt.

Enorm zerfließliche, farblose Blättchen, die mit Wasser sofort freien Kohlensäureester geben; neben P_2O_5 lassen sie sich, auch bei gewöhnlicher Temperatur, tagelang unverändert aufbewahren.

Analyse: 0.8410 g Substanz gaben 0.2512 g SnO_2 und 0.9404 g AgCl .
0.5202 g Substanz gaben 0.1552 g SnO_2 und 0.5875 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:	
Sn	23.94	23.54	23.51
Cl	28.57	27.65	27.92

2. Malonsäureester-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4, \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Scheidet sich beim Erkalten einer heißen Lösung von 5 g SnCl_4 in 5 g Ester in kristallinischer Form aus. — Farblose, glänzende Blättchen bis Täfelchen, die an der Luft bald zerfließen. Gut löslich in abs. Äther, abs. Alkohol und abs. Benzol, fast unl. in Ligroin. Gibt bei 115—117° eine klare Schmelze.

Analyse: 0.1236 g Substanz gaben 0.1698 g AgCl .
0.1497 g Substanz gaben 0.0539 g SnO_2

	Ber.:	Gef.:
Sn	28.27	28.35
Cl	33.73	33.97

Die von R. SCHNABEL¹ beschriebene Verbindung $\text{SnCl}_4, 2\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ließ sich nicht darstellen; eine nach seiner Vor-

¹ Dissertation, Berlin 1906.

schrift aus 1 Mol SnCl_4 und 2 Molen Ester in abs. Chloroform erhaltene Substanzprobe war identisch mit dem normal zusammengesetzten Additionsprodukt $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

0.5665 g Substanz gaben 0.1984 g SnO_2 und 0.7378 g AgCl .

Gef.: 27.60% Sn

32.20% Cl.

3. Bernsteinsäuremethylester-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3)_2$.

Aus einer heißen Lösung von 4 g SnCl_4 in 3.5 g Ester scheiden sich beim Erkalten farblose Kristalle aus, die zwischen zwei Tonplatten neben P_2O_5 getrocknet werden. — Zerfließlicher Körper ohne scharfen Schmelzpunkt; bei 138° ist die Substanz klar geschmolzen, sie wird aber schon viel früher weich. Wasser zersetzt sofort; schwerlöslich in kaltem Benzol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Analyse: 0.4994 g Substanz gaben 0.1829 g SnO_2 und 0.6885 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	29.24	28.86
Cl	34.89	34.09.

4. Bernsteinsäureäthylester-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.¹

Aus einer heißen Lösung von 3 g SnCl_4 in 2.3 g Ester. — Farblose, durchsichtige, kurze Nadeln, die bei ca. 95° schmelzen, aber schon vorher weich werden. An der Luft zerfließen sie schnell; sie lösen sich in Alkohol, Äther und Benzol; in Ligroin sind sie fast unlöslich. Wasser zersetzt sofort.

Analyse: 0.2324 g Substanz gaben 0.0786 g SnO_2 und 0.2934 g AgCl .

0.2988 g Substanz gaben 0.1020 g SnO_2 und 0.3936 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	27.36	26.65 26.90
Cl	32.64	31.22 32.57

5. Glutarsäureester-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Aus 1 g Glutarsäureester und 1 g Zinntetrachlorid. — Farblose Nadeln, die keinen einigermaßen scharfen Schmelzpunkt haben. An der Luft zerfließen sie; in Alkohol und Äther sind sie leicht löslich.

Analyse: a) 0.1868 g Substanz gaben 0.0618 g SnO_2 u. 0.2328 g AgCl .

0.1923 g Substanz gaben 0.0636 g SnO_2 u. 0.2414 g AgCl .

b) 0.2944 g Substanz gaben 0.0956 g SnO_2 u. 0.3656 g AgCl .

¹ Siehe auch R. SCHNABEL, l. c.

Ber.:		Gef.:		
		a)		b)
Sn	26.50	26.07	26.06	25.59
Cl	31.63	30.81	31.04	30.70

6. Phtalsäureester-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.¹

Man gibt zu 2 g SnCl_4 unter Kühlung und Feuchtigkeitsabschluß 5 g Phtalsäureester und läßt das Ganze einige Stunden stehen. Dann preßt man das weiße kristallinische Produkt auf Ton ab und trocknet es neben P_2O_5 .

Der Körper ist bei 104° klar geschmolzen, wird aber schon vorher weich. Er ist leicht löslich in abs. Alkohol, gut löslich in abs. Äther und heißem Benzol. Wasser zersetzt sofort unter Esterabscheidung.

Analyse: 0.3518 g Substanz gaben 0.1074 g SnO_2 und 0.4080 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	24.63	24.06
Cl	29.39	28.67

7. Di-Äther-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Entsteht sofort beim Behandeln von 2 g SnCl_4 unter Kühlung und Feuchtigkeitsabschluß mit 3 g absolutem Äther. — Weißes kristallinisches Pulver, welches an der Luft schnell zerfließt, daher neben P_2O_5 aufbewahrt werden muß. Bei ca. 75° wird der Körper weich, bei etwa 83° ist er geschmolzen; beim Schmelzen lebhaft Bläschenentwicklung. Er ist spielend leicht löslich in abs. Methylalkohol und Äthylalkohol, gut löslich in Benzol. Mit Wasser sofort Ätherabscheidung unter Bildung einer klaren Lösung.

Analyse: 0.3894 g Substanz gaben 0.1420 g SnO_2 und 0.5398 g AgCl .
0.2086 g Substanz gaben 0.0784 g SnO_2 und 0.2908 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:	
Sn	29.09	28.74	29.61
Cl	34.72	34.27	34.45

8. Di-Acetonitril-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Man löst 2 g SnCl_4 in 2 g Acetonitril. Es scheiden sich farblose, durchsichtige Kristalle ab; sie werden zwischen Ton abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet. Sie lassen sich im P_2O_5 -Exsikkator Tage lang unverändert aufbewahren.

Analyse: 0.4160 g Substanz gaben 0.1822 g SnO_2 und 0.6762 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	34.69	34.52
Cl	41.40	40.19

b) Versuche mit SnBr_4 .

1. Di-Zimtsäureester-Zinntetrabromid,

Man löst 2 g SnBr_4 in 1.6 g Ester; es entsteht eine grünstichig-gelbe Lösung, die plötzlich unter starker Wärmeentwicklung erstarrt, so daß man zweckmäßig mit Eis kühlt. Man fügt nun weitere 1.6 g Ester hinzu, erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist und läßt erkalten. Ausscheidung hellgelber Kriställchen, die auf Ton abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet werden.

Schmelzpunkt 70—72°. Gut löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Ligroin. Wasser zersetzt unter Abscheidung von Öltropfen.

Analyse: a) 0.3560 g Substanz gaben 0.3430 g AgBr.
 0.1192 g Substanz gaben 0.0224 g SnO_2 .
 0.2762 g Substanz gaben 0.2628 g AgBr.
 0.1580 g Substanz gaben 0.0302 g SnO_2 .
 b) 0.4009 g Substanz gaben 0.0750 g SnO_2 u. 0.3775 g AgBr.

	Ber.:		Gef.:	
		a)		b)
Sn	15.04	14.81	15.06	14.74
Br	40.45	41.01	40.49	40.07

2. Kohlensäureester-Zinntetrabromid, SnBr_4 , $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Man löst 3.5 g SnBr_4 in 2 g Ester (mol. Verh. ca. 1:2) und stellt die Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß in den Eisschrank. Die abgeschiedenen Kristalle werden auf einer kalten Tonplatte abgepreßt und in einen kalten Exsikkator gebracht. — Außerordentlich leicht zerfließliche, blättchenförmige Kristalle.

Analyse: 0.7069 g Substanz gaben 0.1873 g SnO_2 und 0.9409 g AgBr.

	Ber.:	Gef.:
Sn	21.36	20.88
Br	57.45	56.64

Selbst bei 0° zersetzt sich der Körper allmählich. Nach einigen Tagen haben die im Eisschrank im P_2O_5 -Exsikkator aufbewahrten Kristalle den größten Teil ihres Estergehaltes verloren; sie sehen dann verwittert aus. Die Analyse einer zersetzten Substanzprobe gab folgendes Resultat:

0.2522 g Substanz gaben 0.0825 g SnO_2 und 0.4108 g AgBr .

Gef.: 25.78% Sn 69.32% Br;

hiernach war noch etwa $\frac{1}{6}$ Mol Ester addiert.

3. Malonsäureester-Zinntetrabromid, $\text{SnBr}_4, \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Bildet sich bei der Abkühlung einer heißen Lösung von 1 Mol Zinnbromid in ca. 1.7 Molen Ester. Abpressen auf Ton; Trocknen neben P_2O_5 . — Schwach gelbstichige Nadelchen, welche an der Luft schnell zerfließen. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—65°. Gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol; wenig löslich in Ligroin. Wasser zersetzt unter Abscheidung von Öltropfen.

Analyse: 0.1874 g Substanz gaben 0.0466 g SnO_2 u. 0.2339 g AgBr .
0.2788 g Substanz gaben 0.0682 g SnO_2 u. 0.3426 g AgBr .

	Ber.:	Gef.:
Sn	19.86	19.60 19.28
Br	53.42	53.12 52.29

4. Bernsteinsäuredimethylester-Zinntetrabromid,

Man löst unter schwachem Erwärmen 1 Mol SnBr_4 in 2 Molen Ester; die beim Erkalten abgeschiedenen Kristalle werden zwischen Ton abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet. — Der Körper ist an der Luft ganz außerordentlich leicht zerfließlich. Mit Wasser entsteht eine klare Lösung, die beim Kochen Zinnsäure abscheidet. In absolutem Äther, Benzol und Chloroform ist der Körper gut und klar löslich.

Analyse: 0.6848 g Substanz gaben 0.1723 g SnO_2 u. 0.8566 g AgBr .

	Ber.:	Gef.:
Sn	20.34	19.83
Br	54.70	53.23

5. Di-Acetonitril-Zinntetrabromid, $\text{SnBr}_4, 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Eine Lösung von 4 g SnBr_4 in 2 g Acetonitril gibt beim Abkühlen keine Kristallabscheidung. Aus einer Lösung von 6 g SnBr_4 in 2 g Acetonitril bilden sich im Eisschrank bei Feuchtigkeitsabschluß durchsichtige, hellgelbe, prismatische Kristalle, die zwischen kalten Tonplatten abgepreßt und neben P_2O_5 im Eisschrank getrocknet werden.

Analyse: a) 0.9027 g Substanz gaben 0.2583 g SnO_2 u. 1.2912 g AgBr .
b) 0.5650 g Substanz gaben 0.1632 g SnO_2 u. 0.8164 g AgBr .

	Ber.:	Gef.:	
		a)	b)
Sn	22.84	22.55	22.76
Br	61.42	60.86	61.49

Bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Kristalle schnell ihren Estergehalt. Nach einem Tage war eine neben P_2O_5 bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrte Substanzprobe schon weitgehend zersetzt.

0.6691 g Substanz gaben 0.2118 g SnO_2 und 1.0533 g AgBr.

Gef.: 24.95% Sn 66.97% Br Sn + Br = 91.92%.

Nach 3 Tagen waren die Kristallaggregate fast farblos, nunmehr lag fast reines $SnBr_4$ vor.

0.7225 g Substanz gaben 0.2412 g SnO_2 und 1.2200 g AgBr.

Gef.: 26.31% Sn 71.86% Br Sn + Br = 98.17%.

6. Verhalten von $SnBr_4$ gegen Oxalsäureester.

Eine Lösung von 7 g $SnBr_4$ in 1 g Ester (mol. Verh. ca. 2 : 1) gibt keine kristallinische Ausscheidung. Bei Anwendung von 9 g $SnBr_4$ auf 1 g Ester erhält man eine farblose kristallinische Masse von fast reinem $SnBr_4$.

0.8793 g Substanz gaben 0.2971 g SnO_2 und 1.4781 g AgBr.

Gef.: 26.63% Sn 71.53% Br Sn + Br = 98.16%.

7. Verhalten von $SnBr_4$ gegen Methylmalonsäureester.

Aus 5 g $SnBr_4$ und 2 g Ester, und aus 6 g $SnBr_4$ und 2 g Ester keine kristallinische Ausscheidung. Aus einer heißen Lösung von 8 g $SnBr_4$ in 2 g Ester kristallisierte beim Erkalten fast reines $SnBr_4$ in glänzenden farblosen Blättchen aus. Menge 1 g.

0.5134 g Substanz gaben 0.1735 g SnO_2 und 0.8724 g AgBr.

Gef.: 26.63% Sn 72.31% Br Sn + Br = 98.94%.

8. Verhalten von $SnBr_4$ gegen Bernsteinsäureäthylester.

Aus einer Lösung von $SnBr_4$ in Bernsteinsäureäthylester, welche die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthält, scheiden sich beim Abkühlen allmählich in geringer Ausbeute farblose, glänzende Blättchen aus, die zwischen Ton abgepreßt werden. Es liegt in der Hauptsache $SnBr_4$ vor.

0.2116 g Substanz gaben 0.0710 g SnO_2 und 0.3568 g AgBr.

Gef.: 26.44% Sn 71.76% Br Sn + Br = 98.20%.

9. Verhalten von SnBr_4 gegen Glutarsäureester.

Aus 1 g Glutarsäureester und 2.4 g SnBr_4 (mol. Verh. ca. 1:1) erhält man keine kristallinische Verbindung. Eine Lösung von 3.6 g SnBr_4 in 1 g Ester gibt in der Kälte stark 1 g an farblosen Blättchen von SnBr_4 .

0.6752 g Substanz gaben 0.2282 g SnO_2 und 0.1442 g AgBr .

Gef.: 26.64% Sn 72.10% Br Sn + Br = 98.74%.

10. Verhalten von SnBr_4 gegen Benzoesäureester.

Aus einer Lösung von 4 g resp. 8 g SnBr_4 in 1 g Ester erhält man auch bei 0° keine kristallinische Ausscheidung. Dagegen bilden sich aus einer Lösung von 10 g SnBr_4 in 1 g Ester allmählich feste, durchsichtige, kompakte Kristalle von SnBr_4 .

0.8525 g Substanz gaben 0.2921 g SnO_2 und 1.4270 g AgBr .

Gef.: 27.00% Sn 71.23% Br Sn + Br = 98.23%.

11. Verhalten von SnBr_4 gegen Phtalsäureester.

Eine Lösung von 5 g SnBr_4 in 2.5 g Ester (mol. Verh. 1:1) gibt bei 0° in geringer Menge farblose Blättchen, die sich aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder auflösen. Löst man unter schwachem Erwärmen 1.5 Mole SnBr_4 in 1 Mol Ester, so kristallisieren beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur in guter Ausbeute farblose, glänzende Blättchen von SnBr_4 aus. Gut Abpressen zwischen Ton, da die letzten Spuren des Esters fest haften.

0.2488 g Substanz gaben 0.0814 g SnO_2 und 0.4165 g AgBr .

Gef.: 25.78% Sn 71.24% Br Sn + Br = 97.02%.

12. Verhalten von SnBr_4 gegen Äther.

Eine Lösung von SnBr_4 in möglichst wenig absolutem Äther gibt beim Verdunsten neben Paraffin und P_2O_5 kleine, durchsichtige Kristalle, die beim Trocknen auf Ton neben P_2O_5 nicht verwittern. Es liegt in der Hauptsache unverändertes SnBr_4 vor.

0.4449 g Substanz gaben 0.1508 g SnO_2 u. 0.7492 g AgBr .

Gef.: 26.71% Sn 71.66% Br Sn + Br = 98.37%.

c) Versuche mit SnJ_4 .

SnJ_4 löst sich in heißem Kohlensäureester, Oxalsäureester, Malonsäureester, Bernsteinsäuremethylester, Zimtsäureester und Phthalsäureester gut auf. Läßt man die Lösungen erkalten, so scheiden sich orangefarbene Kristalle aus, die neben P_2O_5 nicht

verwittern. Sie erwiesen sich als unverändertes SnJ_4 . Der meist etwas zu geringe Jodgehalt wird durch kleine Mengen Ester bedingt, die den Kristallen anhaften und sich nicht ganz entfernen lassen. — Der Jodgehalt von SnJ_4 beträgt 80.97%.

1. Kristalle aus Kohlensäureester.

0.1468 g Substanz gaben 0.2212 g AgJ; gef. 81.41% J.

2. Kristalle aus Oxalsäureester.

0.1362 g Substanz gaben 0.1986 g AgJ; gef. 78.79% J.

3. Kristalle aus Malonsäureester.

0.1766 g Substanz gaben 0.2564 g AgJ; gef. 78.44% J.

4. Kristalle aus Bernsteinsäuremethylester.

0.2314 g Substanz gaben 0.3370 g AgJ; gef. 78.69% J.

5. Kristalle aus Zimtsäureester.

0.1258 g Substanz gaben 0.1850 g AgJ; gef. 79.47% J.

6. Kristalle aus Phtalsäureester.

0.2159 g Substanz gaben 0.3155 g AgJ; gef. 78.96% J.

In den folgenden Fällen wurde gepulvertes SnJ_4 mit dem betreffenden Reagens überschichtet; nach 24 Stunden wurde der Bodenkörper auf Ton abgepreßt und sofort analysiert.

7. SnJ_4 behandelt mit Äther.

0.3249 g Substanz gaben 0.4839 g AgJ; gef. 80.47% J.

8. SnJ_4 behandelt mit Acetonitril.

0.6393 g Substanz gaben 0.9570 g AgJ; gef. 80.92% J.

d) Versuche mit $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ (F. = 46°).¹

1. Zimtsäureester-Monomethylzinnchlorid,

Man fügt zu 1.5 g Ester 1 g des Chlorids; es tritt zunächst Lösung ein, dann beginnt die Ausscheidung farbloser Kristalle. Man erwärmt nun das Reaktionsgemisch vorsichtig, bis alles gelöst ist und läßt die Flüssigkeit im geschlossenen Gefäß neben P_2O_5 bei 0°

¹ Darstellung des Chlorids vgl. PFEIFFER u. LEHNARDT, *Ber.* **36** (1903) 3027.

erkalten. Die abgeschiedenen farblosen, fächerartig angeordneten, nadelförmigen Kristalle werden zwischen zwei Tonplatten gut abgepreßt und neben P_2O_5 bei 0° getrocknet. Ausbeute 1.2 g.

Der Körper schmilzt bei $50\text{--}55^\circ$; an der Luft zerfließt er in wenigen Minuten. Wasser zersetzt unter Abscheidung von Öltropfen; in Alkohol und Äther ist er gut löslich.

Analyse: a) 0.4074 g Substanz gaben 0.1426 g SnO_2 ,
 0.2174 g Substanz gaben 0.2170 g $AgCl$.
 b) 0.1380 g Substanz gaben 0.0484 g SnO_2 ,
 0.1030 g Substanz gaben 0.1042 g $AgCl$.
 0.2030 g Substanz gaben 0.2020 g $AgCl$.

Ber.:		Gef.:	
	a)	b)	
Sn	28.57	27.59	27.64
Cl	25.57	24.69	25.01 24.60

2. Verhalten von $CH_3.SnCl_3$ gegen Kohlensäureester.

Aus einer konzentrierten Lösung des Chlorids in Kohlensäureester bei 0° neben P_2O_5 durchsichtige Kristalle vom F. = ca. 46° . Trocknen neben P_2O_5 .

0.1018 g Substanz gaben 0.1722 g $AgCl$; gef. 41.83% Cl.

Ber. für $CH_3.SnCl_3$: 44.24% Cl. — Der etwas zu geringe Cl-Gehalt wird in diesem und den übrigen Fällen dadurch bedingt, daß den Kristallen etwas Ester anhaftet, der schwer ganz zu entfernen ist; ferner auch dadurch, daß das Monomethylzinnchlorid leicht etwas Dimethylzinnchlorid enthält.

3. Verhalten von $CH_3.SnCl_3$ gegen Malonsäureester.

Aus der konz. Lösung von $CH_3.SnCl_3$ in Malonsäureester bei 0° Abscheidung durchsichtiger, kompakter Kristalle. Schmelzpunkt ca. 46° .

0.5497 g Substanz gaben 0.8968 g $AgCl$; gef.: 40.34% Cl.

4. Verhalten von $CH_3.SnCl_3$ gegen Bernsteinsäuremethylester.

Eine Lösung von 1.7 g $CH_3.SnCl_3$ in 0.7 g Ester gab auch bei 0° keine Kristalle. Aus einer warmen Lösung von 2.7 g $CH_3.SnCl_3$ in 0.7 g Ester bei 0° Ausscheidung schöner durchsichtiger Kristalle von unverändertem Ausgangsmaterial.

0.1228 g Substanz gaben 0.2185 g $AgCl$; gef.: 44.02% Cl.

5. Verhalten von $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ gegen Phtalsäureester.

Lösungen von 1 g und von 2 g $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ in 1 g Ester geben bei 0° keine Kristallisation. Aus einer Lösung von 4 g Chlorid in 1 g Ester bei 0° Abscheidung von $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$.

0.1081 g Substanz gaben 0.1836 g AgCl; gef.: 42.02 % Cl.

6. Verhalten von $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ gegen Ather.

Aus einer Lösung von $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ in abs. Äther neben P_2O_5 und Paraffin Abscheidung durchsichtiger Kristalle. Schmelzpunkt ca. 46°.

0.2475 g Substanz gaben 0.4726 g AgCl; gef.: 42.11 % Cl.

7. Verhalten von $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ gegen Wasser.

Aus einer konz. wässerigen Lösung von $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$ scheiden sich neben P_2O_5 allmählich farblose, mehr oder weniger kompakte, durchsichtige Kristalle ab, die neben P_2O_5 nicht verwittern; sie bestehen im wesentlichen aus unverändertem $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3$. Ein Hydrat bildet sich jedenfalls nicht.

0.1382 g Substanz gaben 0.2318 g AgCl.

0.2848 g Substanz gaben 0.1762 g SnO_2 .

	Ber.:	Gef.:
Sn	49.48	48.76
Cl	44.28	41.49

Sn : Cl = 1 : 2.85

e) Versuche mit $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ (F. = 55°).¹**1. Verhalten von $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ gegen Kohlensäureester.**

Aus einer Lösung von 3.5 g Bromid in 2 g Ester (mol. Verh. ca. 1:2) auch bei 0° keine Kristalle. Beim Verdunsten im Vakuum Abscheidung von unverändertem $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$. Schmelzpunkt 54—55°.

2. Verhalten von $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ gegen Oxalsäureester.

Beim Verdunsten der konz. Lösung des Bromids in Oxalsäureester durchsichtige, dicke Prismen vom F. = 53—55°.

0.1694 g Substanz gaben 0.2518 g AgBr.

Gef.: 63.26 % Br; ber. für $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$: 64.18 % Br.

3. Verhalten von $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3$ gegen Malonsäureester.

Aus einer Lösung von 2.5 g Bromid in 1 g Ester (mol. Verh. ca. 1:1) auch bei 0° keine Kristallabscheidung. Im Vakuum bei

¹ Darstellung des Bromids siehe PFEIFFER und LEHNARDT, *Ber.* 36 (1903), 1054. — POPE und PEACHEY, *Chem. News* 87 (1903), 253.

gewöhnlicher Temperatur Bildung langer, glänzender Nadeln vom $F. = 55^{\circ}$, die neben P_2O_5 nicht verwittern und auch mit Wasser keinen Ester geben.

4. Verhalten von $CH_3.SnBr_3$ gegen Bernsteinsäuremethylester.

Aus der konz. Esterlösung des Bromids beim Verdunsten im Vakuum: durchsichtige, glänzende Nadeln vom $F. = 53-55^{\circ}$.

0.2441 g Substanz gaben 0.3664 g AgBr; gef.: 63.88% Br.

5. Verhalten von $CH_3.SnBr_3$ gegen Zimtsäureester.

Aus einer konz. Esterlösung des Bromids beim Verdunsten im Vakuum: lange, durchsichtige, parallelverwachsene Nadeln, die bei $53-54^{\circ}$ schmelzen. Zur Analyse gut abpressen auf Ton.

0.1621 g Substanz gaben 0.2439 g AgBr; gef.: 64.18% Br.

6. Verhalten von $CH_3.SnBr_3$ gegen Phtalsäureester und Äther.

Aus der konz. Lösung des Bromids in Phthalsäureester resp. Äther scheiden sich beim Verdunsten durchsichtige, glänzende Kristalle aus, die bei $53-55^{\circ}$ schmelzen; sie verwittern beim Aufbewahren nicht, geben mit Wasser auch keine Ester- resp. Ätherabscheidung, bestehen also aus reinem $CH_3.SnBr_3$.

7. Verhalten von $CH_3.SnBr_3$ gegen Wasser.

$CH_3.SnBr_3$ ist in Wasser leicht und klar löslich. Läßt man die Lösung zunächst an der Luft, dann neben P_2O_5 verdunsten, so scheiden sich durchsichtige, prismatische bis kompakte Kristalle aus, die bei $51-53,5^{\circ}$ schmelzen und im wesentlichen aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehen.

0.2786 g Substanz gaben 0.4130 g AgBr; gef.: 63.08% Br.

f) Versuche mit $(CH_3)_2SnCl_2$ ($F. = 108^{\circ}$).¹

1. Verhalten von $(CH_3)_2SnCl_2$ gegen Kohlensäureester, Oxalsäureester, Malonsäureester, Zimtsäureester, Phtalsäureester und Äther.

Beim Erkalten heißer konz. Lösungen des Dimethylzinnchlorids in den betreffenden Medien kristallisieren flache Nadeln vom Schmelzpunkt $106-108^{\circ}$ aus, die beim Erhitzen nicht verwittern und mit wenig Wasser keine Abscheidung von Ester resp. Äther geben. Es

¹ Darst. des Chlorids siehe P. PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 111.

lieg also jedesmal unverändertes Ausgangsmaterial vor. — Analysiert wurde eine aus Phthalsäureester umkristallisierte Substanzprobe.

0.1837 g Substanz gaben 0.2324 g AgCl.

Gef.: 31.28% Cl; ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$: 32.27% Cl.

2. Verhalten von $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ gegen Wasser.

In Wasser ist das Chlorid spielend löslich. Neben P_2O_5 kristallisieren aus der Lösung lange, flache, durchsichtige Nadeln aus, die bei 106—107° schmelzen und beim Erhitzen nicht verwittern. Dimethylzinnchlorid bildet also kein Hydrat.

g) Molekulargewichtsbestimmungen von SnBr_4 und SnJ_4 .

1. SnBr_4 in Chloroform.

Menge des Lösungsmittels g	Menge der gelösten Substanz g	Δt in °	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
31.2	0.3908	0.104	440	438 $[\text{SnBr}_4]$
31.6	0.6298	0.175	416	

2. SnJ_4 in Chloroform.

31.1	0.5438	0.094	680	627 $[\text{SnJ}_4]$
31.1	1.0700	0.200	630	

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im April 1914.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1914.