XII.

Verhalten des Zinnoxiduls gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung.

Von

E. Lenssen.

Die Lösung des Zinnchlorürs mit Weinsteinsäure versetzt, giebt sowohl mit Aetznatron als kohlen-saurem Natron eine klare alkalische Zinnoxidullösung. Die ätzend alkalische Zinnoxidullösung stellt das stärkste reducirende Agens auf nassem Wege dar, welches bis jetzt bekannt sein dürfte. Vermag dasselbe doch aus den meisten Metalllösungen die reinen Metalle auszuschcheiden. — Die kohlen-saure alkalische Zinnoxidullösung schlägt meistens die Suboxyde aus den Metalllösungen nieder. — Jedoch von besonderem Interesse ist das Verhalten des alkalischen Zinnoxiduls zu der alkalischen Kupferoxydlösung. Die Wechselwirkung dieser zwei Oxyde giebt nämlich unter Umständen zu dem Entstehen einer neuen Verbindung Veranlassung, welche analog constituirt ist mit derjenigen, welche H. Rose bei der Einwirkung von schwefelsaurem Eisenoxydul auf salpetersaures Silberoxyd erhielt*).

Versetzt man eine kohlen-saure alkalische Zinnoxidullösung mit einer kohlen-sauren alkalischen Kupferoxydlösung**), so erhält man unter allen Umständen sei die Kupfer- oder die Zinnlösung überschüssig, heiss oder kalt, nach einiger Zeit einen schön gelbrothen Niederschlag, welcher immer Kupferoxydul enthält, mehr oder weniger mit den Oxyden des Zinns verbunden. — Ich hegte anfangs die Hoffnung, die Einwirkung des Zinnoxiduls auf das Kupferoxyd würde in kohlen-saurer alkalischer Lösung so regelmässig vor sich gehen, dass darauf unter Zuziehung der

*) Dies. Journ. LXXI, 408.

**) Mit Hülfe von Weinsteinsäure dargestellt.

titrirten Jodlösung eine titrimetrische Bestimmung des Kupfers begründet werden könne. Jedoch liessen die in dieser Hinsicht angestellten Versuche mich erkennen, dass der entstehende Niederschlag variable Mengen von SnO und SnO_2 an sich reisst, also nie eine constante Zusammensetzung besitzt.

Versetzt man eine mit Hülfe von Weinsäure und NaO, CO_2 dargestellte, erwärmte Kupferoxydlösung in kleinen Quantitäten mit einer kohlen sauren alkalischen Zinn oxydullösung, so durchläuft die Flüssigkeit langsam die blaue, grüne und gelbgrüne Farbe. Bei einer gewissen Temperatur beginnt die Ausscheidung eines gelbrothen Niederschlags aus Cu_2O und SnO_2 bestehend, welcher in der überstehenden noch Kupfer haltigen und daher blauen Flüssigkeit von schmutzig gelber Farbe erscheint. Fügt man jetzt noch mehr Zinnlösung zu, so trifft man den Punkt der Ausfällung des Kupfers mit ziemlicher Schärfe.

Versetzt man umgekehrt die erwärmte alkalische Zinnox ydullösung langsam mit alkalischer Kupferlösung, so verschwindet die blaue Farbe des CuO und macht einer gelblichen Färbung Platz. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und ein flockiger Niederschlag scheidet sich aus. Anfangs ist derselbe fleischfarben und enthält überwiegend Zinnox ydul. Mit dem ferneren Zusatz von CuO geht dessen Farbe in ein dunkles Roth über. Eine fortwährende Substitution des Zinnox yduls durch Cu_2O findet statt, bis zuletzt der Niederschlag nur Cu_2O und SnO_2 enthält.

Ganz verschieden ist das Verhalten der Zinnox ydlösung und Kupferoxydlösung zu einander in einer ätzend alkalischen Flüssigkeit. Bringt man die Kupferoxydlösung im Ueberschuss mit der alkalischen Zinnox ydullösung zusammen, so schlägt sich nach und nach Kupferoxydul, verbunden mit mehr oder weniger Zinnsäure, nieder; auch durch Kochen der Flüssigkeit unverändert bleibend. — Wendet man hingegen das Zinnox ydul überschüssig an, so verschwindet die blaue Farbe des Kupferoxyds rasch. Man erhält eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen eine Ausscheidung von

Kupferoxydul beginnt. Erhitzt man diese Flüssigkeit nach und nach zum Sieden, so tritt bald die Ausscheidung eines schwarzen äusserst fein zertheilten Pulvers auf, und das schon ausgeschiedene Kupferoxydul geht sogar in diese dunkelfarbige Verbindung über. Dieselbe besteht aus Zinn, Kupfer, Sauerstoff und Wasser und zwar nach folgenden quantitativen* Verhältnissen:

0,2985 Grm. der lufttrocknen Substanz mit Salpetersäure oxydirt, im Wasserbad zur Trockne gebracht, mit Wasser wieder aufgenommen, das ausgeschiedene Zinnoxid abfiltrirt; im Filtrat das Kupferoxyd durch Aetzkali gefällt und bestimmt, gaben:

0,0644 CuO und 0,2232 SnO₂ = 17,22 p.C. Kupfer und 58,82 p.C. Zinn.

0,5935 Grm. gaben 0,1256 CuO und 0,4424 SnO₂ = 16,89 p.C. Cu und 58,54 p.C. Sn.

0,8068 Grm. in der Kugelhöhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt gaben 0,0960 Grm. Wasser = 11,89 p.C. HO.

Aus der Differenz ergibt sich der Sauerstoffgehalt zu 12,07 p.C.

Diese Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel Cu₂Sn₄O₆ + 5HO.

	Berechnet.			
2Cu	63,4	16,16	17,22	16,89
4Sn	236,0	60,14	58,82	58,64
6O	48,0	12,23	—	—
5HO	45,0	11,47	11,89	—
	392,4	100,00		

Bei 100° C. getrocknet entlässt die Verbindung 2 Aeq. (4,59 p.C.) Wasser (4,73 p.C. erhalten).

Bei höherer Temperatur findet eine Zersetzung statt; unter Feuererscheinung oxydirt sich der Körper und stellt dann eine Verbindung von Zinnsäure mit Kupferoxydul dar. — Ammoniak so wie verdünnte Säuren wirken langsam zersetzend ein. Concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper vollständig unter Abscheidung von metallischem Kupfer in Zinnchlorür, Zinnchlorid und Kupferchlorür. Die Verbindung ist, so lange sie noch feucht, tief schwarz gefärbt, nach dem Trocknen zeigt sich ein leichter Stich

ins Grüne. Die Constitution dieser Verbindung scheint mir ganz analog derjenigen zu sein, welche H. Rose für die schon erwähnte Eisensilberverbindung gefunden:

Eine zweite Formel, die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, ist: $\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{SnO} + \text{SnO}_2 + 5 \text{ aq.}$

Versetzt man eine kochende, ätzend alkalische Zinnoxidullösung, die nicht concentrirt ist, mit einer geringen Menge Kupferoxydlösung, so findet nach längerem Sieden die Abscheidung eines schwarzen Körpers statt, der sich in Form von Flocken ausscheidet, zugleich überziehen sich die Wandungen des Gefäßes mit einem goldfarbigen, metallisch glänzenden Ueberzug.

Die schwarzen Flocken wurden abfiltrirt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Sie stellten ein schweres, schwarzes Pulver dar, was unter dem Mikroskop sich als vollkommen gleichartige Masse zeigte. Die lufttrockne Substanz enthielt kein Wasser. 0,3775 Grm. derselben gaben 0,3740 CuO und 0,0712 SnO₂ = 79,10 p.C. Cu und 14,84 p.C. Sn.

Die Formel $\text{Cu}_{10} + \text{Sn} + \text{O}_3$ entspricht 14,75 p.C. Sn und 79,25 p.C. Cu. Durch Reiben unter dem Polirstahl nimmt dieser Körper den intensivsten Goldglanz an. Durch Erhitzen an der Luft verglimmt der Körper rasch zu CuO und SnO₂.

Die obige Formel $\text{Cu}_{10}, \text{Sn}, \text{O}_3$ lässt keine rationelle Constitution zu; auch gelingt es nicht, die Verbindung immer von constanter Zusammensetzung darzustellen. Ein zweiter Versuch ergab mir einen Körper von 49,32 p.C. Sn und 33,19 p.C. Cu Gehalt. Derselbe zeigte unter dem Polirstahl intensiven etwas gelblichweissen Metallglanz. — Ich vermute daher, dass alle, auf angegebene Weise darzustellenden Verbindungen, nichts als auf *nassem Wege erhaltene Legirungen* von Kupfer und Zinn sind, gemengt mit kleinen Quantitäten von Cu₂O und SnO. Die Zinnkupferverbindung gelingt es nicht, im reinen Zustand dar-

zustellen, da dieselbe in dem äusserst feinpulvrigen Zustande, wie sie erhalten wird, einer fortwährenden Oxydation unterworfen ist.

XIII.

Ueber die Darstellungsarten der Jodsäure.

Von

Hermann Kämmerer aus Mutterstadt in der Pfalz.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Erdmann prüfte ich in dessen Laboratorio die verschiedenen bekannten Methoden zur Darstellung der Jodsäure.

Die einfachste derselben ist die Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure.

Sie lässt sich leicht bewirken, wenn die Säure ein höheres spec. Gew. als 1,5 hat, und nicht untersalpetersäurehaltig (also keine *rothe* rauchende) ist, denn die Untersalpetersäure reducirt die in Salpetersäure gelöste Jodsäure, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. — Wenn man die Operation in einer Retorte ausführt, so gelingt dieselbe leicht und vollständig, so lange man mit kleinen Mengen, wie 5—10 Grm. Jod, arbeitet. Will man jedoch eine grössere Menge Jodsäure gewinnen, so geschieht es nach dieser Methode am leichtesten, wenn man sie nur in so kleinen Portionen, wie angegeben, vertheilt herstellt, weil sonst der Oxydationsprocess ein sehr langwieriger und unangenehmer wird. — Das auf diese Weise erhaltene Product ist meistens nicht ganz jodfrei und enthält überdiess beträchtliche Mengen Salpetersäure eingeschlossen, die man durch mehrmaliges Auflösen der Jodsäurekrystalle in Wasser und zur Trockne verdampfen oder durch wiederholtes Auswaschen derselben im feinpulverisirten Zustande mit absolutem Alkohol oder am besten durch Darüberleiten eines Luftstromes bei 100—130° C. entfernen kann. Ferner ist mit dieser Me-