

Zur Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids.

Von

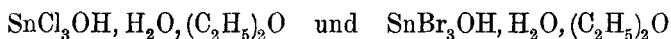
PAUL PFEIFFER

(unter Mitarbeit von E. MÜLLER und E. PROS).

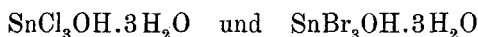
A. Die ersten Stufen der Hydrolyse.

Bringt man die Zinnhalogenide SnCl_4 und SnBr_4 mit wenig Wasser in Berührung, so bilden sich je nach der angewandten Wassermenge und Temperatur verschiedenartige Hydrate, von denen $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die bekanntesten sind. Derartige Hydrate werden auch in den frischen wässrigen Lösungen der Zinnhalogenide vorhanden sein. Läßt man diese Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt man sie kurze Zeit, so tritt bekanntlich weitgehende Hydrolyse ein und es kommt schließlich zur Abscheidung von Zinnsäure. Es ist nun a priori wahrscheinlich, daß zwischen den Zinnhalogenidhydraten und der Zinnsäure hydrolytische Übergangsstufen existieren. Solche lassen sich in der Tat isolieren.

Schüttelt man die frisch bereiteten, nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen der Zinnhalogenide mit Äther aus und läßt dann den Äther verdunsten, so hinterbleiben farblose, kristallinische Krusten. Löst man diese in Äther und versetzt die ätherischen Lösungen mit Ligroin, so scheiden sich durchsichtige kompakte Kristalle von der Zusammensetzung



aus.¹ Zur Gewinnung der entsprechenden ätherfreien basischen Salze, denen die Formeln:



zukommen, kristallisiert man die ätherhaltigen Produkte aus Wasser um. Man erhält so das basische Chlorid in Form sternenförmig angeordneter Kriställchen, das basische Bromid in Form blätteriger bis tafelförmiger Kristalle. Beide Verbindungen lösen sich spielend

¹ Vgl. hierzu: P. PFEIFFER, *Ber.* 38 (1905), 2466.

leicht ohne Trübung in Wasser; auch sind sie in einer ganzen Reihe organischer Lösungsmittel, wie Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton usw. gut löslich.

Um nun diese basischen Salze, die ihrer Zusammensetzung nach als die ersten Stufen der Hydrolyse aufzufassen sind, zu einer Theorie der Zinnsäurebildung verwerten zu können, war es zunächst erforderlich, über die chemische Natur dieser und verwandter Verbindungen, zpeziell auch der Zinntetrahalogenidhydrate, Klarheit zu erhalten.

B. Die chemische Natur der normalen und basischen Zinnhalogenidhydrate.

Von den Zinntetrahalogeniden SnCl_4 und SnBr_4 ist schon längst bekannt, daß sie zu den Nichtelektrolyten gehören, indem sie sich primär ohne elektrolytische Dissoziation in Wasser lösen.¹ Auch wir fanden, daß diese Verbindungen in konzentrierter wässriger Lösung nur eine geringe molekulare Leitfähigkeit besitzen, die, wie die starke Zunahme mit der Verdünnung zeigt, in der Hauptsache durch Hydrolyse bedingt ist.

Es seien hier die Leitfähigkeitswerte von SnCl_4 und LiCl , welches letzteres Salz bekanntlich keine Hydrolyse zeigt, für eine Reihe von Konzentrationen angegeben (φ = Anzahl Kubikzentimeter, in denen ein Grammol Salz gelöst ist; μ = molekulare Leitfähigkeit):²

SnCl_4	φ 214	450	900	1800
bei 3.6°	μ 0.76	18.0	75.6	170.8
LiCl	φ 450	900	1800	
bei 3.6°	μ 31.6	38.5	41.0	

Man erkennt deutlich das grundverschiedene Verhalten der beiden Salze bei wachsender Verdünnung.

Den Zinntetrahalogeniden SnCl_4 und SnBr_4 schließen sich in bezug auf die Größe der elektrolytischen Leitfähigkeit vollständig die Hydrate $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ an. Ihre wässrigen Lösungen zeigen Leitfähigkeiten, die, bei gleicher molekularer Kon-

¹ Vgl. hierzu: GMELIN—KRAUT—FRIEDHEIM, Bd. IV, 1, S. 316. — KOHLRAUSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 257. — v. KOWALEVSKY, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 1.

² Alle Leitfähigkeitsangaben dieser Mitteilung beziehen sich auf frische Lösungen; da es uns nur auf die Größenordnung der Leitfähigkeitswerte ankam, so konnte auf die Bestimmung der zeitlichen Änderung derselben verzichtet werden; über den zeitlichen Ablauf der Hydrolyse von SnCl_4 -Lösungen vgl. KOHLRAUSCH, l. c. und v. KOWALEVSKY, l. c.

zentration, mit denen der wasserfreien Halogenide übereinstimmen¹:

z. B.:	SnCl_4	φ 450 μ 18.0	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	φ 452 μ 17.1
	SnBr_4	φ 480 μ 28.8	$\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	φ 458 μ 25.7

Auch die oben beschriebenen basischen Halogenide $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sind in wässriger Lösung keine normalen Elektrolyte. Ihre molekularen Leitfähigkeiten sind noch kleiner als die der entsprechenden Tetrahalogenide:

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	φ 452 μ 17.1	904 72.8	1808 161.3
$\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	φ 439 μ 15.0	878 57.4	1756 137.0

Hiernach gehören die vier Halogenide:

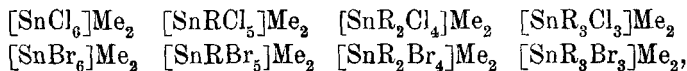


nicht zu den Aquosalzen, sondern zu den reinen Anlagerungsverbindungen, sie müssen also den Verbindungen nichtionogener Natur:

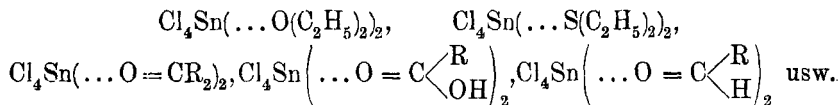


an die Seite gestellt werden; im speziellen ist anzunehmen, daß die freien Koordinationsstellen der Zinnatome in den Halogeniden SnCl_4 , SnBr_4 , SnCl_3OH , SnBr_3OH bei unseren Verbindungen durch Wassermoleküle besetzt sind.

Wie nun aus der Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze der Zinnreihe (R = organisches Radikal):

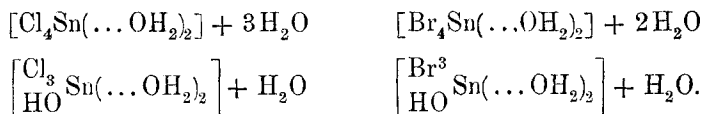


ferner aus den Formeln der Verbindungen der Zinntetrahalogenide mit Äther, Alkylsulfiden, Estern, Säuren, Aldehyden und Ketonen:

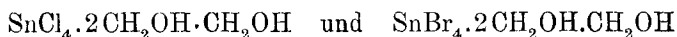


¹ Die Lösungen der wasserfreien Halogenide und der untersuchten Hydrate sind also als identisch anzusehen.

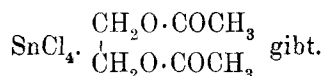
hervorgeht, besitzt Zinn die Koordinationszahl 6. Demnach werden wir die obigen Hydrate folgendermaßen schreiben:



Wie sind nun die überschüssigen Wassermoleküle gebunden? Hierüber orientiert uns die Tatsache, daß „anomale“ Zusammensetzungen bei den Molekülverbindungen der Zinnreihe speziell dann auftreten, wenn die Addenden an Sauerstoff gebundenen, also additionsfähigen Wasserstoff enthalten. So leiten sich vom Glykol die „anormalen“ Verbindungen



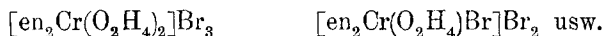
ab, während Glykoldiacetat, bei dem die betreffenden Wasserstoffatome fehlen, das normal zusammengesetzte Additionsprodukt



Wir müssen also annehmen, daß die überschüssigen Wassermoleküle von den H-Atomen der direkt am Zinn befindlichen H_2O -Moleküle gebunden werden, so daß in unseren Verbindungen, ähnlich wie in den Alaunen



den Aquosalzen der Diäthylendiamin-Chromreihe



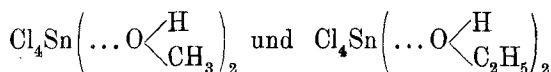
Polywassermoleküle vorhanden sind.¹

C. Theorie der Hydrolyse der Zinnhalogenide.

Zur Ableitung einer Theorie der Hydrolyse der Zinnhalogenide knüpfen wir zweckmäßig an den Vorgang der Alkoholyse dieser Verbindungen an. Die Alkoholyse von SnCl_4 und SnBr_4 verläuft nämlich recht einfach; ihr Schema können wir, unter Zugrundelegung der oben abgeleiteten Konstitutionsformeln der Hydrate der normalen und basischen Zinnhalogenide, ohne weiteres auf die komplizierteren Vorgänge bei der Hydrolyse übertragen.

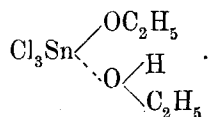
¹ Bei den basischen Salzen kommt für die Bindung des überschüssigen Wassermoleküls auch die Hydroxylgruppe in Betracht.

Läßt man Methylalkohol resp. Äthylalkohol vorsichtig unter guter Kühlung — am besten nimmt man nur einen geringen Überschuß an den beiden Alkoholen — auf Zinntetrachlorid einwirken, so entstehen die normal zusammengesetzten Additionsprodukte $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, denen, in Analogie mit der Ätherverbindung $\text{Cl}_4\text{Sn}(\dots \text{O} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_2$, die Konstitutionsformeln:

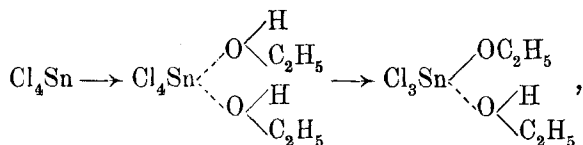


zukommen.¹ Erwärmt man aber SnCl_4 oder auch SnBr_4 mit diesen Alkoholen, so bilden sich Substitutionsprodukte der Formel SnX_3OR , ROH , indem aus den primären Molekülverbindungen ein Molekül Halogenwasserstoff abgespalten wird; ein zweites Molekül HX zu entfernen, gelingt auch bei tagelanger Einwirkung der Komponenten aufeinander nicht.

Diese Alkoholyseprodukte, von denen z. B. $\text{SnCl}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{SnBr}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ isoliert werden konnten, sind offenbar vollständig den primären Hydrolysenprodukten $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an die Seite zu stellen, so daß angenommen werden muß, daß auch hier alle drei Chloratome in direkter Bindung mit dem Zinnatom stehen, entsprechend der Konstitutionsformel



Die Alkoholyse des Zinntetrachlorids läßt sich also durch das folgende einfache Schema wiedergeben:

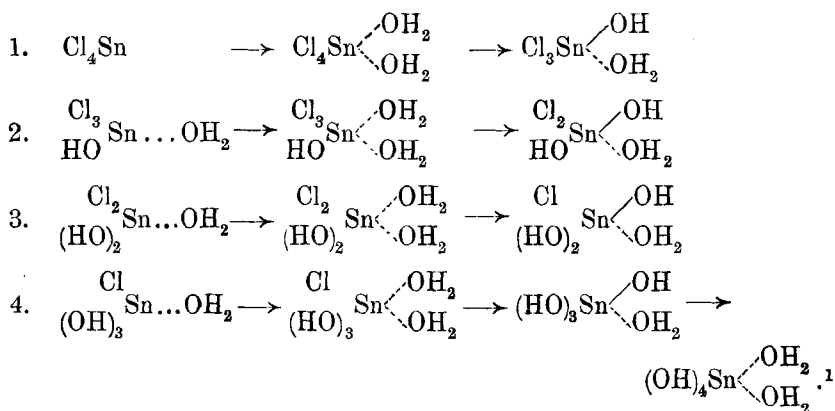


welches uns zeigt, daß der Vorgang in einer primären Addition von Alkohol und einer sekundären intramolekularen HCl -Abspaltung besteht.

Von der Alkoholyse der Zinnsalze unterscheidet sich die Hydrolyse dieser Verbindungen in ihrem Ablauf im wesentlichen nur

¹ Über die Darstellung der Alkoholverbindung vgl. ROSENHEIM u. SCHNABEL, *Ber.* 38 (1905), 2778.

dadurch, daß bei letzterem Vorgang nach und nach sämtliche Halogenatome dem Substitutionsprozeß verfallen. Sehen wir von dem Vorhandensein von Polywassermolekülen in den Zinnhalogenidhydraten ab, so erhalten wir nach alledem folgendes Bild von der Umwandlung des Zinnchlorids in Zinnsäure:



Indem wir so eine rein chemische Auffassung der Alkoholyse und Hydrolyse bevorzugen, gelingt es uns, beide Phänomene von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus aufzufassen. Bei beiden Vorgängen bilden sich zunächst reine Anlagerungsverbindungen, welche dann sekundär in Substitutionsprodukte übergehen.

Wie ich vor kurzem mitgeteilt habe², läßt sich auf Grund dieser Untersuchungen und Betrachtungen eine Theorie der WALDENschen Umkehrung entwickeln, indem man annimmt, daß nicht nur bei den Zinnverbindungen, sondern auch bei den Kohlenstoffverbindungen der Substitutionsvorgang in einer primären Additionsreaktion und einer sekundären Abspaltungsreaktion besteht. Je nach der Stelle des zentralen C-Atoms, an der die Anlagerung erfolgt, wird das Substitutionsprodukt in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entsprechen oder aber die Antipodenkonfiguration besitzen.

Die von mir entwickelte Auffassung ist dann von WERNER³ bekämpft worden, indem er sich vor allem gegen die Annahme einer

¹ Eine etwaige Polymerisation der Zinnsäure ist in diesem Schema nicht berücksichtigt.

² *Ann.* 383 (1911), 123.

³ *Ann.* 386 (1912), 70.

Additionsreaktion am zentralen Kohlenstoffatom wendet. Er faßt seine Kritik in die Worte zusammen: „Ich glaube nicht, daß die von P. PFEIFFER entwickelte Vorstellung geeignet ist, ein richtiges Bild von den Vorgängen bei den Ersatzreaktionen der Kohlenstoffverbindungen und bei den WALDENSchen Umkehrungen zu geben.“

Hierzu möchte ich nun bemerken, daß in dem wesentlichen Punkt der Erklärung der WALDENSchen Umkehrung WERNER und ich vollständig übereinstimmen. Beide nehmen wir nämlich an, daß die einzelnen, von je drei Radikalen begrenzten Teile der Oberfläche des zentralen Kohlenstoffatoms von maßgebender Bedeutung für den Substitutionsvorgang also auch für die Konfiguration des Substitutionsproduktes sind. Abweichend von einander sind unsere speziellen Ansichten über die Art und Weise, wie der Substitutionsprozeß zustande kommt. Während WERNER annimmt, daß sich der reagierende Stoff primär in zweiter Sphäre addiert und dann an das zentrale Kohlenstoffatom wandert, indem gleichzeitig ein dort sitzendes Radikal austritt, bin ich der Ansicht, daß sich der reagierende Stoff an das zentrale Kohlenstoffatom anlagert und daß erst nach dieser Addition die Abspaltungsreaktion einsetzt.

Zwischen diesen beiden speziellen Anschauungen jetzt schon eine Entscheidung zu treffen, scheint mir unmöglich zu sein; vielleicht entsprechen die einzelnen Vorgänge bald mehr der einen, bald mehr der anderen Ansicht.

Experimenteller Teil.

1. Basisches Zinnchlorid, $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Man stellt zunächst durch Ausäthern einer frisch bereiteten wässrigen Zinntetrachloridlösung das ätherhaltige basische Chlorid $\text{SnCl}_3(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ dar.¹ Giebt man diese Verbindung in wenig Wasser, so entsteht neben einer ätherischen Schicht eine farblose, klare Flüssigkeit, aus der sich im Chlorcalciumexsikkator allmählich strahlenförmig angeordnete farblose Kriställchen abscheiden²; sie werden gut auf Ton abgepreßt und neben Chlorcalcium getrocknet.

Der Körper beginnt bei ca. 93° zusammenzusintern; bei 101° bildet er eine klare Schmelze. An der Luft hält er sich einige Zeit lang unverändert, allmählich zerfließt er zu einem dicken Sirup.

¹ P. PFEIFFER, *Ber.* **38** (1905), 2466; die dortigen Angaben über das Verhalten frischer und einige Stunden alter SnCl_4 -Lösungen beim Ausäthern sind dahin zu korrigieren, daß wesentliche Unterschiede in den Ausbeuten an bas. Zinnchlorid nicht bestehen.

² Man braucht die ätherische Schicht nicht abzuheben.

In Wasser ist er spielend leicht ohne Trübung löslich; erwärmt man die wässrige Lösung, so entstehen die charakteristischen Zinnsäureflocken. Außer in Wasser löst sich der Körper gut in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Estern organischer Säuren; in Ligroin und Benzol ist er kaum löslich.

Analyse.

Probe	I.	0.1126 g Substanz gaben	0.0587 g SnO_2 und	0.1628 g AgCl .
		0.1097 g Substanz gaben	0.0566 g SnO_2 und	0.1584 g AgCl .
„	II.	0.2187 g Substanz gaben	0.3234 g AgCl .	
		0.3721 g Substanz gaben	0.1886 g SnO_2 .	
„	III.	0.1794 g Substanz gaben	0.0910 g SnO_2 und	0.2620 g AgCl .
	Ber.:		Gef.:	
	Sn	40.14	I. 41.08	40.66
	Cl	35.92	35.75	35.70
			II. 39.91	III. 39.98
			35.93	36.11
	Ia	Sn:Cl = 1:2.92	II	Sn:Cl = 1:3.02
	Ib	Sn:Cl = 1:2.94	III	Sn:Cl = 1:3.03

2. Basisches Zinnbromid, $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Durch Ausäthern einer frisch bereiteten wässrigen Zinntetrabromidlösung erhält man das gut kristallisierte ätherhaltige Produkt $\text{SnBr}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.¹ Giebt man diese Verbindung in wenig Wasser, so wird Äther abgeschieden und es entsteht eine klare wässrige Lösung, die im Chlorcalciumexsikkator allmählich sirupdick wird und dann eine reichliche Abscheidung farbloser Kristalle gibt²; letztere werden gut auf Ton abgepreßt und neben Chlorcalcium getrocknet.

Das basische Bromid bildet glänzende, farblose, blätterige bis tafelförmige Kristalle, die sich beim Erhitzen zersetzen. In Wasser lösen sie sich spielend leicht ohne Trübung; beim Erwärmen scheiden sich aus der wässrigen Lösung Zinnsäureflocken ab. Außer in Wasser ist der Körper gut löslich in Äther, Methylalkohol, Athylalkohol, Aceton, Eisessig und den verschiedensten Estern, wie Oxalsäureester, Benzoessäureester und Phenylessigsäureester; in Benzol, Ligroin und Chloroform ist er fast unlöslich. An freier Luft hält er sich stundenlang unverändert; beim Umkristallisieren aus wenig Wasser tritt geringe Hydrolyse ein.

Analyse.

Probe	I.	0.1748 g Substanz gaben	0.0634 g SnO_2 und	0.2288 g AgBr .
		0.2474 g Substanz gaben	0.3240 g AgBr .	
„	II.	0.2521 g Substanz gaben	0.0914 g SnO_2 und	0.3281 g AgBr .
	Ber.:		Gef.:	
			I	II
	Sn	27.67	28.58	28.57
	Br	55.81	55.70; 55.73	55.39
	I	Sn:Br = 1:2.90	II	Sn:Br = 1:2.88

¹ Vgl. Anmerk. 1, S. 241. — ² Vgl. Anmerk. 2, S. 241.

3. Di-Äthylalkohol-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.¹

Man gibt zu 1 Mol wasserfreiem Zinntetrachlorid tropfenweise unter guter Kühlung $2\frac{1}{4}$ Mole absoluten Äthylalkohol; Zutritt von Luftfeuchtigkeit ist durchaus zu vermeiden. Es bildet sich eine weiße, kristallinische Masse, die schnell zwischen zwei Tonplatten neben Phosphorperoxyd getrocknet wird.

0.2598 g Substanz gaben 0.1121 g SnO_2 und 0.4139 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	33.71	34.00
Cl	40.23	39.41

$\text{Sn}:\text{Cl} = 1:3.89$.

Als Zinntetrachlorid und Äthylalkohol in absoluter Ligroinlösung zur Reaktion gebracht wurden, entstand ein Niederschlag des Substitutionsproduktes $\text{SnCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Zu einer Lösung von 1.9 g SnCl_4 in wasserfreiem Ligroin wurden unter guter Kühlung, bei Feuchtigkeitsabschluß, tropfenweise 0.7 g absoluter Äthylalkohol gegeben. Es schied sich in geringer Menge ein weißes, kristallinisches Pulver aus, welches zwischen zwei Tonplatten neben P_2O_5 getrocknet wurde.

0.1054 g Substanz gaben 0.0495 g SnO_2 und 0.1420 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	37.60	37.01
Cl	33.65	33.33

$\text{Sn}:\text{Cl} = 1:3.02$.

4. Di-Methylalkohol-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Man gibt bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit zu 4.5 g wasserfreiem Zinntetrachlorid unter guter Kühlung tropfenweise 1.4 g absoluten Methylalkohol. Es bildet sich dann unter heftiger Reaktion ein weißer, pulveriger Niederschlag, der schnell zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und neben P_2O_5 getrocknet wird. Der Körper raucht an der Luft stark.

0.4322 g Substanz gaben 0.2018 g SnO_2 mit 0.7552 g AgCl .

	Ber.:	Gef.:
Sn	36.62	36.80
Cl	43.70	43.23

$\text{Sn}:\text{Cl} = 1:3.94$.

¹ Vgl. hierzu A. ROSENHEIM, l. c.

5. Di-Glykol-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.¹

Man versetzt unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit ein Mol Zinntetrachlorid tropfenweise unter guter Kühlung mit drei Molen trockenem Glykol, oder aber man gibt zu einer Lösung von einem Mol Zinntetrachlorid in wasserfreiem Ligroin zwei Mole Glykol.

Der Körper bildet, auf Ton neben Phosphorpentoxyd getrocknet, ein weißes, kristallinisches Pulver, welches bei 125—130° schmilzt. Es ist leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, weniger leicht löst es sich in Benzol. An der Luft tritt schnell Zersetzung ein.

Analyse.

Probe I (ohne Lösungsmittel dargestellt).

- a) 0.1068 g Substanz gaben 0.0417 g SnO_2 und 0.1578 g AgCl .
 b) 0.1044 g Substanz gaben 0.0406 g SnO_2 und 0.1551 g AgCl .
 0.1157 g Substanz gaben 0.0520 g CO_2 und 0.0380 g H_2O .
 c) 0.0921 g Substanz gaben 0.0361 g SnO_2 und 0.1383 g AgCl .

Probe II (unter Anwendung von Ligroin dargestellt).

- 0.2493 g Substanz gaben 0.3647 g AgCl .
 0.1098 g Substanz gaben 0.0427 g SnO_2 .

Ber.:		Gef.:			
		I			II
		a	b	c	
Sn	30.91	30.77	30.65	30.83	30.65
Cl	36.88	36.53	36.73	37.13	36.17
C	12.47		12.26		
H	3.12		3.67		
Ia	Sn:Cl = 1:3.97		Ib	Sn:Cl = 1:4.02	
Ic	Sn:Cl = 1:4.04		II	Sn:Cl = 1:3.96	

6. Di-Glykol-Zinntetrabromid, $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Man gibt zu 1 g wasserfreiem Glykol 2.4 g Zinntetrabromid mol. Verh. der Komponenten ca. 3:1) und erhitzt das Gemisch unter Feuchtigkeitsabschluß, bis eine einheitliche sirupöse Flüssigkeit entstanden ist. Beim Erkalten scheiden sich dann allmählich farblose Nadelchen ab, die zwischen Ton abgepreßt und neben Phosphor-pentoxyd getrocknet werden.

0.3556 g Substanz gaben 0.0954 g SnO_2 und 0.4754 g AgBr .

Ber.:		Gef.:
Sn	21.14	21.14
Br	56.78	56.89

Sn : Br = 1 : 4.00.

¹ Vgl. hierzu auch R. SCHNABEL, Dissertation, Berlin 1906.

7. Glykoldiacetat-Zinntetrachlorid, $\text{SnCl}_4 \cdot \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \end{matrix}$.

Man läßt unter Feuchtigkeitsabschluß zu einem Mol Zinntetrachlorid langsam, unter Kühlung, drei Mole frisch destilliertes, trockenes Glykoldiacetat fließen. Es scheidet sich sofort ein weißes Pulver ab, welches schnell auf Ton abgepreßt und neben Phosphor-pentoxyd getrocknet wird.

Der Körper bildet ein weißes, an der Luft unbeständiges Pulver, welches sich in absolutem Äther, Alkohol, Chloroform und Wasser leicht löst; in Benzol ist es weniger leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 60°.

Analyse.

0.2161 g Substanz gaben 0.0790 g SnO_2 und 0.2991 g AgCl .
0.3243 g Substanz gaben 0.1167 g SnO_2 und 0.4397 g AgCl .

	Ber.:		Gef.:
Sn	29.24	28.81	28.36
Cl	34.89	34.22	33.52

$\text{Sn}:\text{Cl} = 1:3.98$ (in beiden Fällen).

8. Verhalten der Alkylzinnhalogenide gegen Alkohole.

Wird eine Lösung von Monomethylzinnbromid in absolutem Alkohol eine Stunde lang gekocht und dann verdunsten gelassen, so scheiden sich Kristalle von unverändertem Methylzinnbromid aus; Schmelzpunkt 53—56°.

0.2984 g Substanz gaben 0.4472 g AgBr .

Ber.: 64.18 Gef.: 63.77% Br.

Methylalkohol ist ebenfalls ohne Einfluß auf Monomethylzinnbromid.

Werden Dimethylzinnbromid und Dipropylzinnchlorid mit absolutem Äthyl- oder Methylalkohol gekocht, so tritt keine Veränderung ein; beim Erkalten der Lösungen kristallisieren wieder die reinen Dialkylzinnhalogenide aus.

Die Alkylzinnhalogenide unterscheiden sich also dadurch wesentlich von den entsprechenden alkylfreien Verbindungen, daß sie im Gegensatz zu letzteren keine Alkoholyse erleiden.

9. Leitfähigkeitsversuche.

Zu den Leitfähigkeitsversuchen — Methode KOHLRAUSCH — wurde destilliertes Wasser von einer durchschnittlichen Leitfähigkeit

von 10^{-5} benutzt. Die Elektroden der Arrheniuszelle waren platinisiert. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes betrug bei der Versuchstemperatur von ca. 2.6° : 0.06462.

Die gesuchte molekulare Leitfähigkeit ergibt sich aus der Formel: $\mu = \frac{C \cdot \varphi \cdot a}{r(100 - a)}$; hierin bedeuten C die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes; φ die molekulare Verdünnung, also die Anzahl Kubikzentimeter, in denen ein Grammol gelöst ist; r den eingeschalteten Widerstand des Stöpselrheostaten; a den dem Rheostaten entsprechenden Teil der Meßbrücke.

a) SnCl_4 -Lösungen.

φ	214	450	900	1800	3600
r	20	2	1	1	1
a	52.3	55.3	56.5	59.5	58.8
μ	0.76	18.0	75.6	170.8	332.0

In der konzentriertesten Lösung kommen auf ein Mol SnCl_4 ca. 8 Mole H_2O .

b) SnBr_4 -Lösungen.

φ	346	480	960	1920	3840
r	4	1	1	1	1
a	58.0	48.2	65.4	70.5	69.7
μ	7.7	28.8	117.2	296.3	570.6

In der konzentriertesten Lösung kommen auf ein Mol SnBr_4 ca. 14 Mole H_2O .

c) Lösungen von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

φ	452	904	1808	3616
r	2	1	1	1
a	54.0	55.5	58.0	56.7
μ	17.1	72.8	161.3	305.7

d) Lösungen von $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

φ	458	916	1832	3664
r	1	1	1	1
a	46.5	65.5	69.3	69.0
μ	25.7	112.4	267.2	527.1

e) Lösungen von $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

φ	446	892	1784	3568
r	4	1	1	1
a	40.8	44.5	53.4	54.2
μ	4.9	46.2	132.1	272.6

In der konzentriertesten Lösung kommen auf ein Mol $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ca. 14.6 Mole H_2O .

f) Lösungen von $\text{SnCl}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

φ	450	900	1800	3600
r	2	1	1	1
α	41.7	46.7	54.3	54.9
μ	10.4	50.9	138.2	283.1

g) Lösungen von $\text{SnBr}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

φ	450	900	1800	3600
r	1	1	1	1
α	45.0	63.2	67.7	65.3
μ	23.8	99.8	243.8	437.8

h) Lösungen von $\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

φ	439	878	1756	3512
r	2	1	1	1
α	51.5	50.3	54.7	53.9
μ	15.0	57.4	137.0	247.7

Zürich, Chemisches Universitätsinstitut, im März 1914.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1914.
