

18. Zinn.

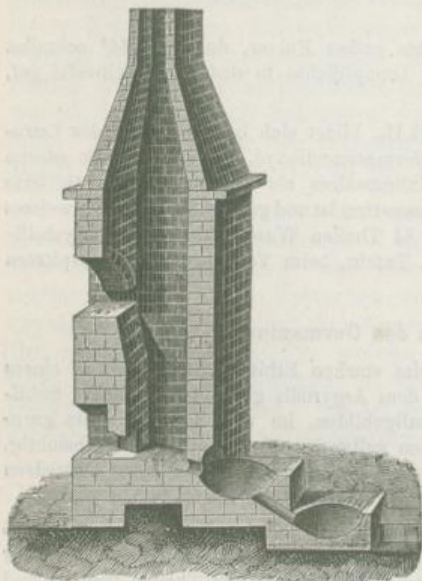
Sn = 119.1.

Das Zinn (stannum) findet sich in der Natur kaum jemals gediegen vor, sondern fast stets als Zinndioxyd oder Zinnstein, SnO_2 , dessen quadratische, gewöhnlich durch Mangan oder Eisen braun bis schwarz gefärbte Zwillingskrystalle oder faserige Massen an verschiedenen Orten in den älteren krystallinischen Gesteinen und deren Zersetzungsproducten auftreten.

Obwohl nicht gediegen vorkommend, gehört das Zinn doch zu den Metallen, die schon den Alten bekannt waren, welche seine Verwendung zu Bronze sehr wohl kannten. Sie holten das Zinn, das im Gegensatz

zu dem Blei oder „plumbum nigrum“, als „plumbum candidum“ bezeichnet wurde, aus seinen Gruben in Cornwallis. Andere Fundstätten des Zinnsteins sind das Erzgebirge, die Inseln Banca und Biliton, sowie Peru und Australien.

Fig. 111.



Zunächst wird das Zinnerz durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Gangart, und hierauf durch Rösten von Schwefel und Arsen möglichst befreit. Letztere Operation nimmt man in Oefen mit rotirendem Heerd vor, wodurch das Umrühren der Masse bewerkstelligt wird und fängt die arsenige Säure in besonderen Kammern auf. Dem Rösten folgt ein nochmaliges Schlämmen mit Wasser, zuweilen auch eine Behandlung mit roher Salzsäure zur Entfernung von Kupfer, Eisen und Wismuth. Hierauf verschmilzt man das vorbereitete Erz unter Zusatz von Holzkohle, welche die Reduction bei hoher Temperatur bewirkt in Schacht- oder Flammöfen ($\text{SnO}_2 + 2\text{C} = \text{Sn} + 2\text{CO}$). (Fig. 111.) Das erhaltene

Rohzinn wird zur Reinigung nochmals bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzen, wobei das reine Metall in ein vor dem Ofen befindliches Reservoir abfließt, während die weniger leichtflüssigen Metalle mit etwas Zinn zurückbleiben. Schliesslich rührt man das geschmolzene Zinn während einer gewissen Zeit mit frischen Holzstangen um: alle leichter oxydirbaren Metalle, deren Anwesenheit Glanz und Festigkeit des Zinns beeinträchtigt, gehen hierbei als Schaum an die Oberfläche, während reines Zinn zurückbleibt. Das Banca-Zinn ist fast chemisch rein, allein auch das deutsche und englische Zinn enthält nach mehr oder weniger sorgfältiger Reinigung 98–99.9 Procent. Weltproduction: Jährlich etwa 70.000 Tonnen.

Das Zinn ist ein lebhaft glänzendes, fast silberweisses Metall, welches bei 233° schmilzt und sich bei etwa 1500° verflüchtigt. Specif. Gew. des geschmolzenen und wieder erstarrten Zinns 7.29 bei 13° . Es

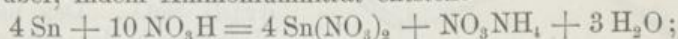
erstarrt krystallinisch und gibt beim Biegen seiner Barren durch Reiben der Krystalltheilchen ein eigenthümliches Geräusch, das „Zinngeschrei.“

Krystalle, vom spec. Gew. 7 durch den galvanischen Strom aus Zinnchlorür abgeschieden, gehören dem quadratischen System an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und dehnbar, sodass man es in Blattform (Stanniol) auswalzen kann; bei 100° lässt es sich noch zu Draht ausziehen, bei 200° dagegen wird es spröde und brüchig. In eine eigenthümliche Modification, das pulverförmige sogenannte graue Zinn, mit dem niedrigeren spec. Gew. 5.8 geht das Zinn vom spec. Gew. 7.29 über, wenn man es einer anhaltenden starken Winterkälte aussetzt oder auch nur seine Temperatur vorübergehend auf — 40° erniedrigt; durch Erwärmen wandelt sich das graue Zinn wieder in solches vom specif. Gew. 7 oder 7.29 um.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Zinn weder in der Luft noch im Wasser, erst nach dem Schmelzen überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht und bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weissem, intensiven Licht zu Zinndioxyd SnO_2 . Heisse Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür



verdünnte kalte Salpetersäure führt es langsam in salpetersaures Zinnoxydul über, indem Ammoniumnitrat entsteht



concentrirte Salpetersäure oxydirt es, ohne es zu lösen, zu weisser, pulveriger Metazinnsäure. Auch Kalilauge bildet beim Erwärmen mit Zinn das lösliche Kaliumstannat.

Zinn dient zu Gefässen für häuslichen und technischen Gebrauch, in Blattform benutzt man es als Stanniol; ferner zum Verzinnen von Kupfer und Messing (die man in das geschmolzene Metall eintaucht), oder von Eisen (Weissblech); endlich zu Legirungen (Bronze).

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Das Zinn bildet zwei wichtige Verbindungsreihen: diejenige des basischen Zinnmonoxyds oder Zinnoxyduls, auch als Stannoverbindungen bezeichnet, und diejenige des Zinnoxyds, welches je nach Umständen als basisches oder saures Oxyd auftritt und die Stanniverbindungen liefert.

Zinnoxydul, SnO . Stannosalze, wie Zinnchlorür SnCl_2 , geben auf Zusatz eines Alkalicarbonats in wässriger Lösung einen schon an der Luft sich rasch oxydirenden weissen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat SnO_2H_2 , der in Ammoniak nicht, aber in Kalilauge leicht als Zinnoxydulkali löslich ist. Aus der verdünnten alkalischen Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul SnO schon bei gewöhnlicher Temperatur bald in dunkeln glänzenden, luftbeständigen Krystallen, Würfeln mit Dodekaederflächen, wieder aus. Ein Theil des gelösten Zinnoxydulhydrats wird jedoch durch den Luftsauerstoff zu zinnsaurem Kali oxydirt. Ueberschreitet aber die Concentration der Kalilauge eine gewisse Grenze (bei 15° ca. 30 Proc., bei höherer Temperatur schon mit

geringerem Kaligehalt), so wird das Zinnoxidul durch das Kali in metallisches Zinn und auskrystallisirendes zinnsaures Kali zerlegt. Aehnlich wie Kali wirken Basen, die wie Natron und Barythydrat das Zinnoxidulhydrat zu lösen vermögen, während Ammoniak die Umwandlung des Oxydulhydrats in wasserfreies Oxyd bewirkt. Das Oxydulhydrat verliert seinen Wassergehalt schon beim Auswaschen mit Wasser unter Luftabschluss, indem es sich bräunt. Beim Erhitzen entzündet sich das Zinnoxidul und verbrennt zu Zinndioxyd.

Die beim Auflösen des Zinnoxiduls oder des Hydrats in Säuren sich bildenden Salze werden theilweise auch durch directes Auflösen

Fig. 112.

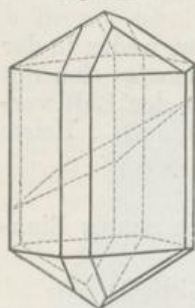
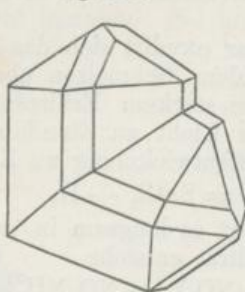


Fig. 113.



von Zinn erhalten, z. B. Zinnchlorür (Stannochlorid) beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Salzsäure: $\text{Sn} + 2\text{ClH} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$; die Stannosalze gehen unter Sauerstoffaufnahme leicht in Stannisalze über und sind daher energisch wirkende Reductionsmittel.

Zinndioxyd (Stannioxyd, Zinnsäureanhydrid), SnO_2 . Das natürliche Vorkommen des quadratischen Zinnsteins (Fig. 112, 113) wurde

oben besprochen. Zweckmässig wird Zinndioxyd dadurch gewonnen, dass man erhitzte Gebläseluft über geschmolzenes Zinn leitet, und das mitgeführte Verbrennungsproduct, SnO_2 , in einer Kammer sammelt. Ebenso erhält man Zinndioxyd, wenn man das Oxydationsproduct des Zinns durch Salpetersäure glüht (quantitative Bestimmung des Zinns). Es bildet ein amorphes, weisses Pulver, specif. Gew. 6.71, nicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, sowie in wässrigen Säuren und Alkalien. Das Zinndioxyd lässt sich in 3 verschiedenen Krystallformen erhalten; es ist „isotrimorph“ mit Titandioxyd. Beim Glühen in einem Chlorwasserstoffstrome nimmt es die Krystallform des quadratischen Zinnsteins an, der isomorph mit dem Rutil ist; durch sehr starkes Erhitzen mit geschmolzenem Phosphorsalz erhält man es in der Form, welche der Anatas hat; die Zersetzung endlich des SnCl_4 mit Wasserdampf liefert Krystalle von der Form des Brookits. Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat führt es in lösliche zinnsaure Salze, SnO_3K_2 und SnO_3Na_2 , über.

Zinnsäure (Zinnoxidhydrat), SnO_2H_2 oder SnO_3H_2 . Setzt man zu der wässrigen Lösung des Zinntetrachlorids Natriumcarbonat oder Ammoniak, so erhält man einen weissen, in Wasser nicht ganz unlöslichen und gegen Lakmus sauer reagirenden Niederschlag von Zinnoxidhydrat. Die Zinnsäure löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in verdünnten Alkalien. Im letzteren Falle entstehen die wasserlöslichen Alkalistannate (zinnsauren Alkalisalze), welche mit anderen Metallsalzen unlösliche Stannate geben. Kaliumstannat, $\text{SnO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in farblosen monoclinen Prismen.

Natriumstannat (Praeparirsalz), $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird entweder aus Zinnstein direct durch Schmelzen mit Natronhydrat, oder aus Zinn ebenso mit Soda und Natronsalpeter dargestellt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man es in grossen hexagonalen Krystallen, die sich in heissem Wasser schwerer lösen, wie in kaltem (welches ein gleichfalls krystallisirbares, an der Luft verwitterndes Hydrat $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ enthält). Dieses Salz wird in der Kattundruckerei benutzt.

Während sich Zinn in verdünnter Salpetersäure zu Stannonitrat löst (s. o.), wird es durch concentrirte Salpetersäure in ein unlösliches Pulver, die „Metazinnsäure“, übergeführt, welche wie die gewöhnliche in Salpetersäure lösliche Zinnsäure je nach Umständen ebenfalls den Hydratformeln SnO_4H_4 oder SnO_3H_2 entsprechen kann, sich aber sonst von der anderen Modification durchaus unterscheidet und mit Alkalien Salze von geringer Krystallisationsfähigkeit bildet. Das Natronsalz wird durch überschüssige Natronlauge wieder abgeschieden, während das Praeparirsalz (s. o.) in Natronlauge löslich ist.

Die Zinnsäure wandelt sich in salzsaurer Lösung langsam in die Metazinnsäure um. Beide Zinnoxidhydrate geben beim Erhitzen Zinndioxyd.

Halogenverbindungen des Zinns.

Man kennt zwei Reihen von Zinnsalzen, welche sich entweder vom Zinnoxidul oder Zinnoxid ableiten.

Zinnfluorür, SnF_2 . Durch Eindampfen von Oxydulhydrat mit wässrigem Fluorwasserstoff, oder direct aus Zinn; bei Luftabschluss kleine, glänzende, monocline Tafeln. Mit anderen Metallfluoriden gibt das Zinnfluorür gut krystallisirende Doppelsalze ($\text{SnF}_4(\text{NH}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Zinntetrafluorid, SnF_4 . Für sich unbekannt; eine Lösung von Zinnsäure in wässrigem FIH coagulirt beim Erhitzen und gibt FIH ab. Dagegen kennt man als gut krystallisirende Doppelsalze die Fluostannate (Zinnfluoride) SnF_6M_2 , welche mit den Silicium- und Titanfluoriden isomorph sind: Kaliumzinnfluorid $\text{SnF}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aus Kaliumstannat SnO_3K_2 und FIH ; Blättchen oder rhombische Pyramiden, in heissem Wasser leicht löslich. Natriumzinnfluorid, SnF_6Na_2 , glänzende Krystallaggregate. Ammoniumzinnfluorid, $\text{SnF}_6(\text{NH}_4)_2$, rhomboëdrische Krystalle. Das Baryumdoppelsalz ist schwer löslich, Strontium- und Calciumsalz krystallisiren monoclin.

Zinnchlorür, SnCl_2 . Nach dem Auflösen von Zinn in heisser conc. Salzsäure, Eindampfen und Erkalten scheidet sich wasserhelles monoclines Zinnsalz, $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ab, in reinem Wasser äusserst löslich und im eigenen Krystallwasser schon bei 40° schmelzend. Es gibt das Wasser im Vacuum über Schwefelsäure ab, indem SnCl_2 zurück bleibt, das man auch direct durch Erhitzen von Zinn in ClH oder mit Quecksilberchlorid erhält. SnCl_2 ist eine weisse, durchscheinende Masse, die bei 249° schmilzt und bei 606° unzersetzt siedet. Der Dampf scheint bei tieferen Temperaturen Molecüle Se_2Cl_4 zu enthalten, ist aber theilweise schon in solche SnCl_2 zerfallen, aus denen er bei höherer Temperatur ausschliesslich besteht. — Die Lösung wirkt energisch reducirend, und nimmt auch aus der Luft Sauerstoff auf, indem sich basisches, in Säuren lösliches Zinnchlorür $2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet: $3\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{SnCl}_4 + 2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; ist

überschüssige Salzsäure zugegen, so entsteht nur Zinnchlorid. — Aus Quecksilberchloridlösung wird durch angesäuertes Zinnchlorür zuerst Quecksilberchlorür gefällt, welches in metallisches Quecksilber übergeht: $2 \text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{Hg} + \text{SnCl}_4$. (Qualitative Reaction auf Zinn, wie auf Quecksilber). Mit anderen Chloriden gibt Zinnchlorür gut krystallisierende Doppelchloride ($\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 + (\text{H}_2\text{O})$).

Zinntetrachlorid, SnCl_4 . Aus Zinn oder Zinnchlorür und Chlorgas. Auch aus Zinnoxid oder -oxydhydrat und Salzsäure. Farblose, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit („spiritus fumans Libavii“), welche von überschüssigem Chlor befreit bei -33° erstarrt und bei 114° siedet. Specif. Gew. 2.234. Mit Wasser bildet das Tetrachlorid krystallinische Hydrate, zunächst $\text{SnCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Zinnbutter), die sämmtlich in Wasser löslich sind. Die sehr verdünnte wässrige Lösung gibt rasch beim Kochen, allmählich beim Stehen, einen Niederschlag von Metazinnsäure: $\text{SnCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2\text{H}_4 + 4 \text{HCl}$. Zinntetrachlorid vereinigt sich mit vielen Chloriden zu krystallinischen Verbindungen z. B. $\text{SnCl}_4 + 2 \text{SnCl}_2$, grosse gelbe Krystalle aus Zinnsulfid und Chlor; $\text{SnCl}_4 + 2 \text{NOCl}$, starkglänzende Octaeder; $\text{SnCl}_4 + \text{POCl}_3$, Krystalle, Schmp. 58° und Siedepunkt 80° ; $\text{SnCl}_4 + 2 \text{NH}_3$ weisses unzersetzt sublimirendes, und in Wasser unzersetzt lösliches Pulver. Zinnchlorwasserstoff $\text{SnCl}_6\text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt als bei 19° schmelzende grossblättrige Krystallmasse aus einer mit Chlorwasserstoff gesättigten, concentrirten Lösung von Zinntetrachlorid. Das Ammoniumzinnchlorid (in der Färberei „Pinksalz“ genannt) $\text{SnCl}_6(\text{NH}_4)_2$, aus Zinntetrachlorid- und conc. Salmiaklösung, bildet kleine, luftbeständige Octaeder.

Entsprechende Verbindungen gibt Zinn auch mit Brom und Jod.

Zinnbromür, SnBr_2 . Aus Zinn und BrH als gelblich durchscheinende Masse Smp. 216° . Siedep. 619° . Zinntetrabromid, SnBr_4 . Aus Zinn und Brom unter Feuererscheinung. Weisse Krystallmasse, Schmp. 33° , Sdp. 203° . Zerfliesslich. $\text{SnBr}_6\text{H}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (Zinnbromwasserstoff) bildet Salze.

Zinnjodür, SnJ_2 . Aus Zinn und Jodwasserstofflösung. Rothgelbe Nadeln. Schmp. 316° . Flüchtig. Zinntetrajodid, SnJ_4 . Aus Zinn und Jod bei 50° . Rothe, sublimirbare Octaeder. Schmp. 146° . Siedep. 295° . Verbindungen desselben mit Metalljodiden wurden nicht erhalten.

Salze des Zinns mit Oxysäuren.

Stannonitrat, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, bildet sich beim Auflösen von Zinn in kalter verdünnter Salpetersäure. Zerfliessliche Krystalle erhält man beim Auflösen des Oxyduls in Salpetersäure (1.20 specif. Gew.) und Abkühlen.

Stannosulfat, SnSO_4 , durch Lösen von Zinn oder SnO in wenig verdünnter Schwefelsäure, in kleinen körnigen Krystallen.

Stanninitrat $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ durch Auflösen von Zinnsäure in mässig concentrirter Salpetersäure. Glänzende Schuppen. Die Lösung coagulirt bei 50° .

Stannisulfat, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich beim Einengen der Lösung von gelatinösem Zinnoxidhydrat in verdünnter Schwefelsäure

krystallinisch aus. Zerfliesslich und in wenig Wasser löslich, wird es durch viel Wasser zersetzt.

Stanniphosphat und -arseniat lösen sich weder in Wasser, noch in Salpetersäure, wovon man zur analytischen Trennung resp. Beseitigung des Phosphors und Arsens aus Analysenproben Gebrauch macht, indem man die betreffende Probe nach Zusatz von granulirtem Zinn mit Salpetersäure auf dem Wasserbad digerirt.

Schwefelverbindungen des Zinns.

Zinnsulfür, SnS . Aus Zinn und Schwefel bei sehr hoher Temperatur; im Aussehen dem Bleiglanz ähnlich, hochschmelzend. Specif. Gew. 4.97. Das geschmolzene Sulfür vergrössert beim Erstarren sein Volum beträchtlich. Bei Hellrothglut gibt es einen grünen Dampf. — Aus den Lösungen der Oxydulsalze fällt es als dunkelbrauner amorpher Niederschlag. Derselbe ist leicht in heisser Salzsäure löslich, das krystallinische Sulfür dagegen nur schwierig. In einfach Schwefelalkalien (K_2S) löst es sich nicht ohne weiteres, wohl aber auf Zusatz von Schwefel zu Sulfostannaten: $\text{SnS} + \text{S} + \text{K}_2\text{S} = \text{SnS}_3\text{K}_2$.

Zinnselenür, SnSe , und Zinntellurür, SnTe , besitzen ähnliche Eigenschaften wie das Sulfür.

Zinndisulfid, SnS_2 . Erhitzt man ein Gemenge gleicher Theile Zinnsphäne, Schwefel und Salmiak (letzterer dient zur Mässigung der Reaction) oder leitet man Zinntetrachloriddämpfe mit Schwefelwasserstoff durch eine glühende Röhre, so erhält man krystallisirtes, goldfarbenes Zinndisulfid (welches als Musivgold zum Bronziren Verwendung findet). Nicht ganz unzersetzt sublimirbar: $\text{SnS}_2 = \text{SnS} + \text{S}$. Amorph (und mit Zinndioxyd gemischt) erhält man es beim Einleiten von H_2S in Zinnoxysalzlösungen. Concentrirte Salzsäure löst das gefällte Disulfid zu Zinntetrachlorid, während dasselbe durch Salpetersäure in unlösliche sogenannte Metazinnsäure übergeführt wird; das krystallisirte Disulfid ist gegen diese Agentien beständig. Mit Schwefelalkalien verbindet es sich direct zu wasserlöslichen Sulfostannaten: $\text{SnS}_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{SnS}_3\text{K}_2$. Kaliumsulfo (thio) stannat, $\text{SnS}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man auch durch Erwärmen einer Kaliumsulfidlösung mit Zinn und Schwefel, leicht lösliche, durchsichtige, kaum gefärbte Prismen. Natriumsulfostannat, $\text{SnS}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, gleicht dem Kaliumsalze vollständig. Die wässrigen Lösungen der Sulfostannate werden durch Säuren unter Abscheidung von SnS_2 zersetzt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Zinns dienen das Sulfür und Sulfid, die sich mittelst ihrer Löslichkeit in Schwefelammonium von den unlöslichen Sulfiden der meisten anderen Metalle trennen lassen; das ähnliche Arsensulfid zieht man eventuell mit Ammoniumcarbonat aus; neben Antimon erkennt man das Zinn, indem man die Metalle aus ihrer Salzlösung durch Zink ausfällt, den Niederschlag möglichst in erwärmter Salzsäure löst, und die erhaltene Lösung auf die Gegenwart von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid prüft, welches von wenig Zinnchlorür in unlösliches Quecksilberchlorür, von einer grösseren Menge des Reagens dagegen in grauschwarzes metallisches Quecksilber übergeführt wird. Zur quantitativen Bestimmung wird das Zinn in der Regel als Zinnoxid SnO_2 gewogen.