

säure, so dass nach dem Abwägen der Substanz im verschlossenen Röhrchen beim Oeffnen desselben ein Ueberdruck wahrzunehmen ist und Nebel von Salzsäure entweichen. Die Chlorbestimmung fiel daher bei unseren Analysen stets zu niedrig aus. Die zur Analyse dienende Substanz war durch Schmelzen einer grösseren Menge der Verbindung, theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen Theiles erhalten worden; die ausgeschiedene Krystallmasse wurde in einem Strome trockener Luft durch Absaugen von anhängender Flüssigkeit befreit und rasch in das zum Abwägen bestimmte Rohr gebracht.

Die Abscheidung des Zinns geschah nach der Methode von Löwenthal durch Ammoniumnitrat, im Filtrate wurde das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

	Berechnet	Gefunden		
	für $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$	I.	II.	III.
Zinn	26.72	26.77	26.77	26.73 pCt.
Chlor	48.34	46.41	46.70	— →

Die Bestimmung des Schmelzpunktes mit controlirtem Thermometer und unter Verwendung einer grösseren Menge Substanz ergab denselben zu 19.2° , übereinstimmend mit Engel's Angabe »gegen 20° «.

Im zugeschmolzenen Rohre hält sich die Zinnchlorwasserstoffsäure unverändert. Sie besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; unter 19° beginnt die Abscheidung der Krystalle an den Wandungen des Rohres und setzt sich schnell durch die ganze Masse fort.

169. Karl Seubert: Ueber Zinnbromwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 16. März.)

Es war zu erwarten, dass durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Zinnbromid eine der Zinnchlorwasserstoffsäure entsprechende Bromverbindung erhalten werden könne, welcher die Formel $H_2SnBr_6 \cdot 9H_2O$ zukommt, entsprechend der von Topsöe dargestellten Platinbromwasserstoffsäure, $H_2PtBr_6 \cdot 9H_2O$.

Das zur Darstellung dieser Zinnbromwasserstoffsäure eingeschlagene Verfahren war analog dem bei der Chlorverbindung angewendeten (vgl. die vorstehende Mittheilung). Geschmolzenes Zinnbromid wurde mit soviel 50 prozentiger Bromwasserstoffsäure versetzt, dass auf ein $SnBr_4 \cdot 9H_2O$ kamen. Auf 100 Theile Zinnbromid sind

hierzu erforderlich 74.1 Theile Bromwasserstoffäsüre von angegebener Stärke; dieselben enthalten auch fast genau die erforderlichen 37.01 Th. Bromwasserstoff.

Die Mischung beider Flüssigkeiten geht allmählich und unter mässiger Erwärmung vor sich, die Flüssigkeit nimmt eine intensiv bernsteingelbe Farbe an und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche rasch wachsen und den ganzen Inhalt des Kolbens zu einer gelben nadeligen Krystallmasse gestehen lassen, die nur wenig Flüssigkeit einschliesst. Durch wiederholtes Schmelzen und theilweises Erstarrenlassen wurde die geringe Menge der Mutterlauge entfernt.

Der zuerst auskrystallisierte Anteil zeigte den Schmelzpunkt 47°.

Die Zinnbromwasserstoffäsüre stellt eine lebhaft bernsteinfarbene, meist in Nadeln krystallisirende Masse dar; beim langsamem Abkühlen einer sehr concentrirten Lösung schied sie sich auch wohl in Form rhombenähnlicher, wahrscheinlich trikliner Tafeln aus. Sie ist wie die Zinnchlorwasserstoffäsüre äusserst zerflüssig und raucht stark an der Luft unter Abgabe von Bromwasserstoff. Diese Eigenschaften erschweren die genaue Ermittelung der Zusammensetzung sehr.

Während das Verhältniss des Zinns zum Brom zweifellos der Formel H_2SnBr_6 entspricht, lassen die Analysen bezüglich des Wasser gehaltes einigen Zweifel. Als wahrscheinlich ist ein Gehalt von 9 Molekülen Krystallwasser vorauszusehen, analog der Platinverbindung, die Analysen haben aber Werthe ergeben, die einer Säure mit 7 Mol. Wasser entsprechen. Unterstützt wird dieses Ergebniss durch die Thatsache, dass bei der Synthese der Säure unter Zugabe von 9 Mol. Wasser stets etwas Flüssigkeit übrig bleibt. Ein mehr oder weniger von einer Molekel Wasser bedingt aber im Zinngehalte nur einen Unterschied von etwa 0.4 pCt., im Bromgehalte einen solchen von etwa 1.5 pCt., während andererseits die Schwierigkeit, die Substanz trocken und dabei unzersetzt zur Wägung zu bringen, erhebliche Abweichungen in den analytischen Ergebnissen veranlassen kann.

Die Methode der Analyse war die gleiche wie bei der Chlorverbindung.

I. 2.7270 g Substanz lieferten 0.5610 g SnO_2 und 4.1712 g $AgBr$.

II. 1.0950 g Substanz gaben 0.2248 g SnO_2 und 1.6785 g $AgBr$.

III. 16.23 pCt. Zinn auf 65.8 pCt. Brom.

IV. 0.9211 g Substanz gaben 0.1880 g SnO_2 .

Ber. für H_2SnBr_6	Gefunden				
9 H_2O	7 H_2O	I	II	III	IV
Zinn	15.46	16.22	16.19	16.15	16.23
Brom	63.00	66.13	65.09	65.23	65.80
		—	—	—	,

Das Material für die Analyse II wurde durch theilweises Umschmelzen der für I benutzten Substanz gewonnen. Wenn auch diese

Zahlen sehr für die Formel $H_2SnBr_6 \cdot 7H_2O$ sprechen, so scheint mir die Frage des Wassergehaltes doch noch nicht völlig entschieden.

Von den Salzen dieser Säure sei hier das bisher noch nicht dargestellte

Natriumzinnbromid, $Na_2SnBr_6 \cdot 6H_2O$,

erwähnt. Dieses Salz wurde durch Zufügen von Natriumcarbonat zu einer Lösung der Säure und freiwilliges Eindunsten in durchsichtigen gelben Nadeln erhalten. Dieselben sind in Wasser äusserst leicht löslich, aber nicht zerfließlich, sondern verwittern an trockener Luft, wobei sie weiss und undurchsichtig werden. Sehr rasch erfolgt diese Veränderung im Trockenschrank schon bei 90°. Sie beruht nicht allein in einem Verluste von Krystallwasser, sondern es entweicht gleichzeitig alles Zinnbromid und es hinterbleibt nur Natriumbromid.

0.9987 g des Salzes verloren bei 90° 0.7378 g oder 73.88 pCt., während sich für $SnBr_4 \cdot 6H_2O$ 72.25 pCt. berechnen. Der Rückstand lieferte 0.4740 g Silberbromid und 0.1800 g Natriumsulfat.

Ber. für $Na_2SnBr_6 \cdot 6H_2O$		Gefunden	
Na	22.37	22.36	pCt.
Br	77.63	77.31	»

Die Analyse des krystallirten Salzes ergab:

0.9299 g Substanz lieferten 0.1900 g SnO_2 und 1.3848 g $AgBr$.

0.9987 g Substanz gaben 0.1800 g Natriumsulfat.

Ber. für $Na_2SnBr_6 \cdot 6H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
Sn	15.66	16.0	— pCt.
Br	63.83	63.40	— »
Na	6.14	—	5.84 »

Dieses Salz ist mithin der Platinverbindung $Na_2PtBr_6 \cdot 6H_2O$ völlig analog zusammengesetzt.

Die Neigung des Natriumsalzes zum Zerfall zeigt sich schon beim freiwilligen Eindunsten der wässerigen Lösung dieses Salzes: zunächst scheiden sich farblose Krystalle von Natriumbromid aus und erst die letzten, die löslichsten Antheile enthaltenden Laugen lassen das Natriumzinnbromid anschliessen. Auch bei der Aufbewahrung dieses Salzes beobachtet man die gleiche Zersetzung; nach einiger Zeit sind die gelben Krystalle verschwunden und an ihrer Stelle eine farblose, halbzerflossene Salzmasse zurückgeblieben.

Ich beabsichtige, diesen Gegenstand in Gemeinschaft mit Hrn. Schürmann, der mich bei dieser Arbeit aufs eifrigste unterstützt hat, weiter zu verfolgen.