

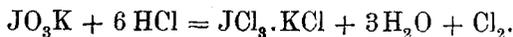
Über Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle.

Von

R. F. WEINLAND und FR. SCHLEGELMILCH.

Doppelsalze des Jodtrichlorids mit Metallchloriden kennt man bis jetzt von den Alkalimetallen, vom Ammonium und von Magnesium. FILHOL,¹ der Entdecker dieser Salze, stellte das Kalium-, Ammonium- und Magnesiumsalz, H. L. WELLS und H. L. WHEELER² stellten das Rubidium-,³ Cäsium-, Natrium- und Lithiumsalz dar.

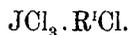
FILHOL beobachtete die Salze, als er auf Jodate starke Salzsäure einwirken liefs:



Auf diese Weise stellte er auch das Magnesiumsalz dar, aber die Methode versagte beim Calcium-, Zink-, Quecksilber- und Silberjodat.

FILHOL konstatierte dann noch, dafs sich das Kalium- und Ammoniumsalz auch direkt aus den Komponenten bilden: Man leitet in die konzentrierte wässrige Lösung des betreffenden Jodids oder in die mit Jod versetzte Lösung des Chlorids Chlor bis zur Sättigung ein. Diesen Weg schlugen auch WELLS und WHEELER ein.

Die Zusammensetzung der Körper entspricht der Formel:



¹ *Journ. Pharm.* 25 (1839), 431 und 506.

² *Z. anorg. Chem.* 2 (1892), 255.

³ Das Rubidiumsals wurde auch von H. ERDMANN (*Arch. Pharm.* 232 [1894], 30) gelegentlich der Untersuchung einiger Rubidiumverbindungen erhalten.

Das Natrium- und Lithiumsalz enthalten noch Krystallwasser, dem Magnesiumsalz legt FILHOL die Formel $2\text{JCl}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹ bei.

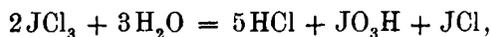
Wir suchten besonders die Frage zu behandeln, ob andere, als die genannten Chloride in der That nicht die Fähigkeit besitzen, sich mit Jodtrichlorid zu verbinden. Es zeigte sich bei dieser Untersuchung, daß außer den Chloriden der Erdalkalimetalle (Beryllium, Calcium und Strontium) auch Chloride zweiwertiger Schwermetalle (Zink, Nickel, Kobalt und Mangan) dazu im stande sind. Dagegen konnten Verbindungen des Jodtrichlorids mit Chloriden dreiwertiger Metalle (Aluminium, Eisen, Chrom, Wismut) nicht beobachtet werden.

Die Zusammensetzung der Doppelsalze entspricht in Beziehung auf das molekulare Verhältnis zwischen den Komponenten der von FILHOL für das Magnesiumsalz aufgestellten Formel:



Zur Darstellung der Salze setzt man zu der gesättigten wässerigen Lösung des betreffenden Chlorids Jod (und zwar um etwa die Hälfte mehr, als die obige Formel verlangt) und leitet bei gewöhnlicher Temperatur so lange Chlor ein, bis alles Jod in Lösung gegangen ist. Hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit; kühlt man sodann unter weiterem Einleiten von Chlor ab, so scheidet sich das betreffende Doppelsalz aus.

Da sich ein Teil des Jodtrichlorids in Jodsäure und Chlorwasserstoff zersetzt:



so führt dieses Verfahren bei denjenigen Metallen, deren Jodate schwer löslich sind, z. B. beim Calciumjodat, nicht zum Ziele, man erhält Jodat und das Jodtrichloriddoppelsalz nur in sehr untergeordneter Menge und vermischt mit Jodat.² In diesen Fällen muß zur Zerstörung der Jodsäure Salzsäure hinzugefügt werden, welche Säure WELLS und WHEELER bei der Darstellung des Cäsiumsalzes aus demselben Grunde mit Erfolg angewandt haben. Fügt

¹ Es sei hier im voraus bemerkt, daß wir bei diesem Körper einen anderen Wassergehalt (8 Mol.) fanden.

² Durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte, mit Jod versetzte Lösung von Baryum- oder Calciumchlorid läßt sich bekanntlich leicht Jodat darstellen. GROSOURDY (*J. chim. méd.* 9, 248; GRAHAM-OTTO, *Lehrb. anorg. Chem.*, 5. Aufl., I, 472).

man aber bei den in Salzsäure schwer löslichen Chloriden zuviel von dieser Säure hinzu, so findet leicht eine Ausscheidung des betreffenden Chlorids statt, wie beim Calcium- und Strontiumchlorid; die Menge der zugesetzten Salzsäure muß daher eine ganz bestimmte sein.¹ An der Schwerlöslichkeit des Chlorids in Salzsäure scheiterten auch die Versuche, das Baryum- und Cadmiumsalz darzustellen; ohne Zusatz von Salzsäure oder bei Gegenwart von wenig Salzsäure schied sich Jodat, bei Zusatz von mehr Salzsäure Chlorid aus.

Die Salze werden durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Doppelsalze zeigen gutes Krystallisationsvermögen. Sie sind aber wenig beständig; die meisten zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator im Laufe eines Tages vollständig: Jodtrichlorid und Wasser verflüchtigen sich und es hinterbleibt das betreffende Metallchlorid. In einer Atmosphäre von Jodtrichlorid, wie sie in einem zum Trocknen der Salze benutzten Exsikkator bald entsteht, sind die Körper etwas weniger zersetzlich. An der Luft werden alle feucht und zerfließen; bei einigen bildet sich dabei allmählich Jodat. Beim Erhitzen verflüchtigen sich Jodtrichlorid und Wasser. Schüttelt man die Salze mit Tetrachlorkohlenstoff, so entzieht ihnen dieser das Jodtrichlorid. Kalilauge wirkt auf die Salze wie auf Jodtrichlorid ein, es bildet sich Jodat unter Ausscheidung von Jod:



Was die Konstitution dieser sehr halogenreichen Körper betrifft, so könnte man dieselben, entsprechend der Auffassung der Alkalisalze als Pentahalogenide, als Polyhalogenverbindungen der betreffenden Metalle ansehen, z. B. das Kobaltsalz als



in welchem Falle das Kobalt zehnwertig wäre. Dieser an sich unwahrscheinlichen Annahme einer so hohen Wertigkeit einiger Elemente scheint uns im Hinblick auf das beschriebene Verhalten der Körper, besonders gegen Tetrachlorkohlenstoff, wobei ihnen Jodtrichlorid entzogen wird, diejenige vorgezogen werden zu müssen, nach welcher sie Doppelsalze des Jodtrichlorids mit den betreffenden Chloriden

¹ Die Einzelheiten der Darstellung s. unten bei den betreffenden Salzen.

vorstellen.¹ So reihen sie sich an die entsprechenden Verbindungen anderer dreiwertiger Elemente an und erscheinen, wie z. B. die Chloraurate oder Fluorborate als Salze einer Säure JCl_4H , das heißt, es sind Chlorjodite. Vom dreiwertigen Jod sind somit die Chlorderivate beständiger, als die Sauerstoffderivate. Auch die Chloride der in Beziehung auf ihre Stellung im periodischen System und in anderer Hinsicht mit Jod vergleichbaren Elemente Antimon und Tellur liefern eine Reihe von Doppelsalzen mit Metallchloriden, z. B. $SbCl_3 \cdot RbCl$; $TeCl_4 \cdot 2KCl$.

Es sei hinzugefügt, daß WELLS und WHEELER² bei ihren Untersuchungen über die Alkalitrihalogenide gleichfalls zu dem Schluss gelangten, daß es sich bei diesen, z. B. bei $KCl \cdot ClJ$, um Doppelsalze, bei genannter Verbindung also um ein Kaliumchlorhypo-jodit handle.

Auch G. ODDO³ fand bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Jodtrichlorid in Phosphoroxychlorid eine Analogie desselben mit Goldchlorid und Eisenchlorid, und auch er stellt die Doppelsalze, die diese Chloride bilden, in Parallele mit denen des Jodtrichlorids.

Endlich sei noch erwähnt, daß außer dem Baryum- und Cadmiumchlorid noch einige andere Chloride unter den oben beschriebenen Bedingungen sich nicht mit Jodtrichlorid zu verbinden scheinen. Es sind dies: Kupferchlorid, Quecksilberchlorid und Bleichlorid. Bei letzterem liegt der Grund wohl an dessen Schwerlöslichkeit in Wasser und Salzsäure, ähnlich, wie bei dem Baryumchlorid; bei dem Kupferchlorid kann dies nicht die Ursache sein, auch Quecksilberchlorid löst sich ziemlich leicht in Salzsäure.

Im folgenden sind die einzelnen Doppelsalze beschrieben.

1. Jodtrichlorid-Kobaltchlorür, $2JCl_3 \cdot CoCl_2 \cdot 8H_2O$.

Man fügt zu einer gesättigten Lösung von 10 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in Wasser 15 g Jod und leitet bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ein, bis alles Jod gelöst ist. Sollte sich hierbei bereits das Doppelsalz oder Kobaltchlorür ausgeschieden haben, so muß man erwärmen, bis alles wieder gelöst ist. Beim Erkalten, wobei fortwährend Chlor

¹ Entsprechend dieser Anschauung haben wir auch die Körper im obigen Doppelsalze genannt.

² *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 85 u. 442.

³ *Chem. Centrbl.* **1901**, II, 905; *Gazz. chim. ital.* **31**, II, 151.

eingeleitet werden muß, scheidet sich dann das Doppelsalz aus; seine Menge kann durch Abkühlen der Lösung mit Eis vermehrt werden.

Das Jodtrichlorid-Kobaltchlorür bildet hygroskopische, dunkel-orangerote Nadeln. Bei seiner Zersetzung in trockener Luft hinterbleibt Kobaltchlorür. Schüttelt man das Salz mit Tetrachlorkohlenstoff, so zerfällt es: Jodtrichlorid löst sich, während Kobaltchlorür ungelöst bleibt.

Analyse.

Zur Bestimmung von Chlor und Jod wurde das Salz (und ebenso die folgenden), um einen Verlust an Halogen zu vermeiden, direkt in wässriger schwefliger Säure in mäßigem Überschuß gelöst, und die Halogenwasserstoffsäuren nach Zusatz von reichlich Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt. Der Gehalt des Niederschlages an Jodsilber wurde auf bekannte Weise durch Überleiten von Chlor bestimmt.

Das Kobalt wurde aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch abgetrennt.

- I. 0.5505 g Salz lieferten 0.0436 g Co = 7.9 % Co.
 0.4387 g Salz lieferten 0.9512 g Halogensilber, wovon 0.9090 g
 0.8046 g AgCl ergaben = 34.5 % J,
 = 37.8 % Cl.
- II. 0.6668 g Salz lieferten 0.0514 g Co = 7.7 % Co.
 0.5766 g Salz lieferten 1.2608 g Halogensilber, wovon 0.9219 g
 0.8156 g AgCl ergaben = 34.9 % J,
 = 38.0 % Cl.
- III. 0.7055 g Salz lieferten 0.0558 g Co = 7.9 % Co.

Berechnet für	Gefunden:		
	I	II	III
2JCl ₃ .CoCl ₂ .8H ₂ O:			
Co 7.98 %	7.9	7.7	7.9
Cl 38.29 „	37.8	38.0	—
J 34.27 „	34.5	34.9	—
H ₂ O 14.46 „	—	—	—
100.00 %			

2. Jodtrichlorid-Nickelchlorür, 2JCl₃.NiCl₂.8H₂O.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man genau, wie bei der Kobaltverbindung (10 g NiCl₂.6H₂O und 15 g Jod).

Es bildet zeisiggrüne, feine Nadeln und verhält sich gegen Tetrachlorkohlenstoff wie das Kobaltsalz.

Analyse.

Das Nickel wurde elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung niedergeschlagen.

Zur Bestimmung des Wassers wurde das Salz in einem Rohre, welches mit einer Kupfer- und Silberspirale beschickt war, mit Bleioxyd erhitzt, und das Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen.

- I. 0.5759 g Salz lieferten 0.0461 g Ni = 8.0 % Ni.
 0.4004 g Salz lieferten 0.8762 g Halogensilber, wovon 0.7851 g
 0.6942 g AgCl ergaben = 35.2 % J,
 = 38.0 % Cl.
- II. 0.7000 g Salz lieferten 0.0560 g Ni = 8.0 % Ni.
 0.7727 g Salz lieferten 0.1653 g H₂O = 21.4 % H₂O.
- III. 0.5797 g Salz lieferten 0.0435 g Ni = 7.5 % Ni.

Berechnet für		Gefunden:		
2JCl ₃ .NiCl ₂ .8H ₂ O:		I	II	III
Ni	7.90 %	8.0	8.0	7.5
Cl	38.32 „	38.0	—	—
J	34.31 „	35.2	—	—
H ₂ O	19.47 „	—	21.4	—
<hr/>				
100.00 %				

3. Jodtrichlorid-Manganchlorür, 2JCl₃.MnCl₂.8H₂O.

Man erhält dieses Salz auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, indem man 12 g MnCl₂.4H₂O, 10 g Wasser und 22 g Jod anwendet.

Das Salz stellt orangefarbene, feine Nadeln dar und ist das beständigste unter den Schwermetalldoppelsalzen.

Analyse.

Das Mangan wurde aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung des Salzes mit Soda heiß gefällt und als Mn₂O₄ zur Wägung gebracht.

- I. 1.0494 g Salz lieferten 0.1080 g Mn₂O₄ = 7.4 % Mn.
 0.6597 g Salz lieferten 1.4442 g Halogensilber, wovon 0.6863 g
 0.6063 g AgCl ergaben = 35.4 % J,
 = 37.9 % Cl.
- II. 1.0178 g Salz lieferten 0.1082 g Mn₂O₄ = 7.7 % Mn.
 0.4996 g Salz lieferten 1.0892 g Halogensilber, wovon 0.8781 g
 0.7768 g AgCl ergaben = 34.9 % J,
 = 37.9 % Cl.

Berechnet für		Gefunden:	
2JCl ₃ .MnCl ₂ .8H ₂ O:		I	II
Mn	7.48 %	7.4	7.7
Cl	38.50 „	37.9	37.9
J	34.45 „	35.4	34.9
H ₂ O	19.57 „	—	—
<hr/>			
100.00 %			

4. Jodtrichlorid-Zinkchlorid, $2\text{JCl}_3 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz erhält man auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, aber man fügt, um die Abscheidung basischer Salze zu verhindern, etwas Salzsäure hinzu. Hat man zu der konzentrierten Lösung des Zinkchlorids denselben Überschuss an Jod zugesetzt, wie bei den beschriebenen Körpern, das heißt im Ganzen auf ein Atom Zink drei Atome Jod, so scheidet sich das Salz in goldgelben Blättchen aus. Bei Anwendung einer weniger konzentrierten Lösung des Zinkchlorids und bei Zusatz eines größeren Überschusses an Jod, etwa auf ein Atom Zink vier Atome Jod, erhält man das gleiche Salz in goldgelben feinen Nadeln.

Analyse.

Das Zink wurde mit Soda als basisches Karbonat gefällt und als ZnO gewogen.

I. Blättchen:

1.2246 g Salz lieferten 0.1398 g $\text{ZnO} = 9.2\%$ Zn.

0.5683 g Salz lieferten 1.2106 g Halogensilber, wovon 0.8256 g
0.7307 g AgCl ergaben = 34.0% J,
= 37.1% Cl.

II. Nadeln:

0.5976 g Salz lieferten 0.0634 g $\text{ZnO} = 8.5\%$ Zn.

III. 0.7315 g Salz lieferten 1.5586 g Halogensilber, wovon 0.9017 g
0.7987 g AgCl ergaben = 33.8% J,
= 37.2% Cl.

Berechnet für	Gefunden:		
$2\text{JCl}_3 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:	I	II	III
Zn 8.75 %	9.2	8.5	—
Cl 37.98 „	37.1	—	37.2
J 33.97 „	34.0	—	33.8
H_2O 19.30 „	—	—	—
100.00 %			

5. Jodtrichlorid-Berylliumchlorid, $2\text{JCl}_3 \cdot \text{BeCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man 5 g $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 g Wasser und 2 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.19 und fügt 13 g Jod hinzu. Diese Mischung stellt man in Wasser von 10° und leitet Chlor ein. Die Lösung wird dann durch eine Kältemischung bis zum Erstarren abgekühlt und das Salz nach Aufstreichen auf kalten Thon sofort in den Exsikkator gebracht. Es bildet goldgelbe, sehr hygroskopische Nadeln, die auch im Exsikkator in einer Atmosphäre von Jodtrichlorid nur wenige Stunden beständig sind.

Analyse.

Das Beryllium wurde durch Ammoniak in sehr geringem Überschufs heiß gefällt und als BeO gewogen.

- I. 0.5291 g Salz lieferten 0.0225 g BeO = 1.5 % Be.
 0.4379 g Salz lieferten 0.9943 g Halogensilber, wovon 0.9752 g
 0.8607 g AgCl ergaben = 37.0 % J,
 = 39.2 % Cl.
- II. 2.1466 g Salz lieferten 0.0814 g BeO = 1.4 % Be.

Berechnet für	Gefunden:	
2JCl ₃ .BeCl ₂ .8H ₂ O:	I	II
Be 1.32 %	1.5	1.4
Cl 41.07 „	39.2	—
J 36.74 „	37.0	—
H ₂ O 20.87 „	—	—
100.00 %		

6. Jodtrichlorid-Magnesiumchlorid, 2JCl₃.MgCl₂.8H₂O.

Dieses (wie in der Einleitung Seite 1 erwähnt) von FIEHOL als einziges Doppelchlorid eines zweiwertigen Metalles beobachtete Salz erhält man leicht, indem man wie bei der Darstellung des Kobalt- oder Mangansalzes verfährt. Es bildet zerfließliche, gelbe Nadeln und ist über Schwefelsäure verhältnismäßig beständig.

FIEHOL schrieb dem Salze auf Grund einer Bestimmung der sich beim Erhitzen desselben verflüchtigen Menge JCl₃ + H₂O fünf Moleküle Krystallwasser zu. Aus den unten angeführten Analysen geht jedoch hervor, daß dasselbe acht Moleküle Krystallwasser enthält.

Analyse.

Das Wasser wurde auf die gleiche Weise, wie bei dem Nickelsalz, bestimmt.

- I. 0.9908 g Salz lieferten 0.1566 g Mg₂P₂O₇ = 3.4 % Mg.
 0.5010 g Salz lieferten 1.1325 g Halogensilber, wovon 0.8048 g
 0.7118 g AgCl ergaben = 36.2 % J,
 = 39.4 % Cl.
- 0.5702 g Salz lieferten 0.1135 g H₂O = 19.9 % H₂O.
- II. 0.7574 g Salz lieferten 0.1214 g Mg₂P₂O₇ = 3.5 % Mg.

Berechnet für	Gefunden:	
2JCl ₃ .MgCl ₂ .8H ₂ O:	I	II
Mg 3.45 %	3.4	3.5
Cl 40.18 „	39.4	—
J 35.95 „	36.2	—
H ₂ O 20.42 „	19.9	—
100.00 %		

7. Jodtrichlorid-Calciumchlorid, $2\text{JCl}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Man löst 3 g wasserfreies Chlorcalcium in 5 g Wasser und 4 ccm Salzsäure von 1.19 spezifischem Gewicht unter Erwärmen, fügt 10 g Jod hinzu und leitet in die heisse Mischung Chlor ein. Man mufs in diesem Falle erwärmen, damit die geringe Menge Salzsäure zur Zerstörung der Jodsäure ausreicht; eine gröfsere Menge Salzsäure würde die Ausscheidung von Chlorcalcium zur Folge haben.

Das Jodtrichlorid-Calciumchlorid bildet goldgelbe Nadeln, welche an der Luft zerfliefsen.

Analyse.

- I. 0.6873 g Salz lieferten 0.0536 g CaO = 5.6 % Ca.
 0.6501 g Salz lieferten 1.4260 g Halogensilber, wovon 1.2174 g
 1.0767 g AgCl ergaben = 35.2 % J,
 = 38.1 % Cl.
- II. 0.8920 g Salz lieferten 0.0720 g CaO = 5.8 % Ca.

Berechnet für		Gefunden:	
$2\text{JCl}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:		I	II
Ca	5.54 %	5.6	5.8
Cl	39.31 „	38.1	—
J	35.17 „	35.2	—
H ₂ O	19.98 „	—	—
	<hr/> 100.00 %		

8. Jodtrichlorid-Strontiumchlorid, $2\text{JCl}_3 \cdot \text{SrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man wie bei der des Calciumdoppelchlorids. Aber es ist viel schwieriger, den Zusatz von Salzsäure so zu treffen, dafs sich weder Jodat, noch Chlorid ausscheidet. Meistens erhält man eine mit etwas Jodat verunreinigte Verbindung.

Das Doppelsalz bildet, wie der Calciumkörper, goldgelbe Nadeln.

Analyse.

Das Strontium wurde aus der Lösung heifs mit Ammonkarbonat gefällt, das SrCO_3 in SrSO_4 verwandelt und als solches gewogen.

- I. 0.5067 g Salz lieferten 0.1151 g SrSO_4 = 10.8 % Sr.
 0.5070 g Salz lieferten 1.0272 g Halogensilber, wovon 0.6175 g
 0.5448 g AgCl ergaben = 33.1 % J,
 = 35.0 % Cl.

Berechnet für		Gefunden:	
2JCl ₃ .SrCl ₂ .8H ₂ O:		I	II
Sr	11.38 %	10.8	11.4
Cl	36.88 „	35.0	35.0
J	32.99 „	33.1	33.4
H ₂ O	18.75 „	—	—
	<hr/> 100.00 %		

*München, Laboratorium für angewandte Chemie der königl. Universität,
3. Januar 1902.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1902.
