

XIX.

Ueber Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger Säure, sowie über ein Selenigsäurehydrat.

Von

Dr. R. Weber.

(Aus d. Ber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.
März 1863.)

Die flüchtigen Chlorverbindungen einiger Metalle können sich direct mit salpetriger und mit chlorsalpetriger Säure zu eigenthümlichen nach einer einfachen Formel zusammengesetzten Verbindungen vereinigen, welche zum Theil unzersetzt flüchtig und krystallisirt sind. Es wurden bis jetzt die Verbindungen des Zweifach-Chlorzinns, des Titanchlorids, des Chloraluminiums und des Eisenchlorids mit den genannten Säuren dargestellt, und es ist zu erwarten, dass auch andere Bichloride und Sesquichloride, vielleicht auch einige Monochloride, ähnliche Verbindungen eingehen werden.

Man erhält die erste Classe dieser Körper, die Verbindungen jener Chloride mit salpetriger Säure, wenn man die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd erzeugten, sorgfältig getrockneten Dämpfe auf die Chloride direct einwirken lässt. Die andere Gruppe von Körpern, welche aus dem Chlormetalle und aus chlorsalpetriger Säure bestehen, bilden sich beim Sublimiren der ersteren; dieselben werden aber am vortheilhaftesten auf die Weise dargestellt, dass man die durch Erhitzen von concentrirtem Königswasser entwickelten, mittelst Chlorcalcium entwässerten Dämpfe, unter Abschluss der feuchten Luft mit den betreffenden Chlormetallen in Berührung bringt; es erfolgt die Absorption der Dämpfe, die Bildung dieser Verbindung, in einigen Fällen unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Die Verbindungen der Chlormetalle mit salpetriger Säure sind sehr leicht zersetzbar, sie werden durch Er-

hitzen unter Abscheidung von Metalloxyd zum Theil zerlegt und sind, da sie im vollkommen reinen Zustand sich nicht herstellen lassen, von constanter Zusammensetzung nicht zu erhalten. Besonders leicht veränderlich ist die Titanverbindung, welche schon durch die bei ihrer Entstehung entwickelte Wärme, selbst bei sorgfältiger Kühlung partiell zersetzt wird.

Stabiler dagegen sind die Verbindungen der Chloride mit der substituirten salpetrigen Säure, dieselben sind unzersetzt flüchtig, sie lassen sich sehr leicht isoliren, sie sind vollkommen krystallisirt und haben eine constante Zusammensetzung, welche sich durch eine einfache Formel ausdrücken lässt. Von Wasser werden diese Körper, wie auch die Glieder der ersten Gruppe, unter Entbindung von Stickoxyd leicht zersetzt, in feuchter Luft zerfliessen sie nach kurzer Zeit. — Im Folgenden sind die bisher dargestellten Verbindungen einzeln beschrieben worden.

Die Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit salpetriger Säure entsteht, wenn man die durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd entwickelten, durch Chlorealcium getrockneten Dämpfe auf Zinnchlorid einwirken lässt. Unter lebhafter Wärmeentwicklung werden die braunen Dämpfe von dem flüchtigen Chloride aufgenommen; es entsteht ein fester gelber Körper, welcher die Wandungen des Gefässes in dem die Einwirkung stattfindet, überkleidet. Der Process ist beendet, wenn die Absorption aufgehört hat, und wenn braune Dämpfe über dem Producte sich erhalten.

Der auf diese Weise gebildete Körper ist schwefelgelb gefärbt, nicht krystallinisch, er ist sehr zerfliesslich, entwickelt beim Erhitzen braune Dämpfe, hinterlässt einen Rückstand von Zinnoxyd und giebt ein gelbes Sublimat, in dem sich Krystalle erkennen lassen, welche aber wahrscheinlich nicht dieser Substanz, sondern der Verbindung von Zinnchlorid mit chlorsalpetriger Säure angehören. Letztere Verbindung entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen des salpetrigsauren Zinnchlorids.

Die Analyse dieses Körpers wurde in folgender Weise ausgeführt; es wurde die Substanz in einem Glasröhrchen mit Stöpsel abgewogen, mit dem Rohre in Wasser gebracht

und aus der erhaltenen Auflösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat wurde nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffgases mittelst schwefelsauren Eisenoxyds das Chlor durch Silberlösung gefällt. Ferner wurde eine directe Bestimmung des an Eisenvitriol übertragbaren Sauerstoffs vorgenommen, und dadurch mit grösserer Sicherheit die Oxydationsstufe des Stickstoffs ermittelt, als diess durch indirecte Bestimmungen erfolgen kann.

Für diesen Zweck wurde in einem Kochfläschchen eine abgewogene Menge Eisenvitriol mittelst Salzsäure unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, dann nachdem die Luft im Kochfläschchen durch Kohlensäure verdrängt war, die Substanz mit dem Glasröhrchen eingebracht, das Kochfläschchen mit einem gut schliessenden Kork rasch verschlossen, hierauf gelinde erwärmt und als Stickoxyd zu entweichen begann, schnell ein durchbohrter Kork aufgesetzt und unter Zuleiten von Kohlensäure das Stickoxyd durch Kochen vollständig entfernt. Der nicht oxydirte Eisenvitriol wurde durch übermangansaures Kali titirt. Die Sauerstoffbestimmungen der übrigen Verbindungen erfolgten in derselben Weise. — Diese Methode liefert genaue Resultate; nur bei dem salpetrigsauren Zinnchlorid weichen die Bestimmungen von einander ab, weil diese Verbindung ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, sie lassen aber den Schluss zu, dass in ihr nicht NO_4 sondern NO_3 enthalten ist.

Es ergaben:

1,607	Substanz	2,522	AgCl	=	38,7	p.C.	Chlor,
1,607	„	0,682	SnO_2	=	33,3	„	Zinn,
2,024	„	3,195	AgCl	=	39,0	„	Chlor,
2,024	„	0,890	SnO_2	=	34,5	„	Zinn,
1,911	„	0,074	O	=	3,9	„	Sauerstoff,
1,745	„	0,065	O	=	3,7	„	„

Hiernach lässt sich die Zusammensetzung näherungsweise durch die Formel $\text{SnCl}_2 + \text{NO}_3$ ausdrücken, nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet:

Chlor 42,4 p.C.

Zinn 34,7 „

Sauerst. (an Eisenv. übertragbar) 4,8 „

Die aus Zinnchlorid und chlorsalpetriger Säure bestehende Verbindung, welche aus Zinnchlorid und den durch Erwärmen von sehr concentrirtem Königswasser erzeugten Dämpfen gebildet wird, ist gelb, sie ist ohne Rückstand flüchtig und krystallisirt beim Sublimiren in diamantglänzenden Octaëdern. Ihre Zusammensetzung wurde in der vorher erwähnten Weise ermittelt. Für das hier an Eisenvitriol übertragbare Chlor wurde die äquivalente Menge von Sauerstoff berechnet.

Es ergaben:

1,940	Substanz	4,190	AgCl = 53,3 p.C	Chlor,
1,940	„	0,727	SnO ₂ = 29,4 „	Zinn,
2,005	„	4,353	AgCl = 53,6 „	Chlor,
2,005	„	0,776	SnO ₂ = 30,4 „	Zinn,
1,732	„	0,075	O = 4,3 „	Sauerst (f. Chlor),
1,960	„	0,077	O = 3,9 „	„ „

Diese Werthe führen zu der Formel $\text{SnCl}_2 + \text{NO}_2\text{Cl}$, welche erfordert:

Chlor 54,6 „

Zinn 29,8 „

Sauerst. (f. Chlor) 4,1 „

Die Titanverbindungen entstehen wie die analogen Zinnverbindungen. Das aus Titanchlorid und aus den Dämpfen des erhitzten salpetersauren Bleioxyds erzeugten Präparat ist gelb, es hinterlässt beim Erhitzen viel Titansäure.

Seine Zusammensetzung ist nicht constant, weil es sich durch die bei seiner Darstellung entbundene Wärme schon partiell zersetzt.

Dagegen ist die Titanverbindung, welche NO_2Cl enthält, sehr leicht im Zustande vollkommener Reinheit zu bereiten, sie bildet tiefgelbe, stark irisirende Krystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{TiCl}_2 + \text{NO}_2\text{Cl}$ ausgedrückt wird. Der analytische Gang weicht von dem für die Zinnverbindungen eingeschlagenen nur dadurch ab, dass zunächst aus der Lösung die Titansäure abgeschieden wurde.

Es ergaben:

1,405	Substanz	3,713	AgCl	=	65,3	p.C.	Chlor,
1,405	"	0,355	TiO ₂	=	15,4	"	Titan,
1,393	"	3,724	AgCl	=	66,1	"	Chlor,
1,393	"	0,352	TiO ₂	=	15,4	"	Titan,
1,286	"	0,065	O	=	5,0	"	Sauerst. (f. Chlor).

Nach der Formel berechnet sich die Zusammensetzung:

Chlor	65,8	p.C.
Titan	15,5	"
Sauerst. (f. Chlor)	4,9	"

Chloraluminium und Eisenchlorid verbinden sich gleichfalls mit den Dämpfen des erhitzten salpetersauren Bleioxyds. Die entstandenen Producte sind nicht unzersetzt flüchtig, sie wurden nicht genauer untersucht. Die Verbindungen dieser Chlormetalle mit chloresalpetriger Säure entstehen leicht, wenn man die betreffenden Chloride in dem trocknen Dampfströme der aus erwärmten Königswasser entwickelten Producte erwärmt. Die Chloride schmelzen, indem sie sich mit den Dämpfen verbinden; es entstehen unzersetzt flüchtige Körper, welche leicht Wasser anziehen, leicht schmelzen und beim Erstarren krystallisiren. In der Chloraluminiumverbindung wurden gefunden:

1,532	Substanz	4,346	AgCl	=	70,0	p.C.	Chlor,
1,532	"	0,410	Al ₂ O ₃	=	14,2	"	Aluminium,
1,202	"	3,443	AgCl	=	70,7	"	Chlor,
1,202	"	0,316	Al ₂ O ₃	=	14,0	"	Aluminium.

Die Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl}$ erfordert:

Chlor	71,2	p.C.
Aluminium	13,7	"

Die Eisenverbindung hat die Formel $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2\text{Cl}$; es wurde gefunden:

1,083	Substanz	2,681	AgCl	=	61,1	p.C.	Chlor,
0,912	"	0,328	Fe ₂ O ₃	=	25,1	"	Eisen,
0,955	"	0,342	Fe ₂ O ₃	=	25,0	"	"
0,954	"	0,034	O	=	3,5	"	Sauerst. (f. Chlor).
1,233	"	0,040	O	=	3,2	"	"

Die nach der Formel berechnete Zusammensetzung ist:

Chlor 62,3 p.C.

Eisen 24,5 „

Sauerst. (f. Chlor) 3,5 „

Diese Verbindung ist der vorhergehenden sehr ähnlich, sie ist krystallinisch, leicht schmelzbar, äusserst zerfliesslich.

Chlorsilicium verbindet sich weder mit salpetriger noch mit chlorsalpetriger Säure; es zeigt sich gegen diese Körper, welche mit dem Chlortitan und Chlorzinn unter so lebhafter Wärmeentbindung sich vereinigen, völlig indifferent und schliesst sich in dieser Beziehung dem Chlorarsen an, welches gleichfalls derartige Verbindungen nicht eingeht.

Selenigsäurehydrat.

Die Existenz eines Hydrates der selenigen Säure wurde von Berzelius vermuthet, jedoch wurde das von ihm dafür gehaltene Product nicht untersucht.

Man erhält das Hydrat sehr leicht, wenn man trockne selenige Säure mit etwa 20 p.C. Wasser befeuchtet und erhitzt. Aus der entstandenen Auflösung scheiden sich nach dem Erkalten wasserhelle Krystalle ab, die man mit Fliesspapier abtrocknet und kurze Zeit über Schwefelsäure bringt. Dieselben ziehen leicht Feuchtigkeit an, verwittern aber im trocknen Raume. Ihre Formel ist $\text{SeO}_2 + \text{HO}$, sie enthalten 14 p.C. Wasser. Es wurde in bekannter Weise der Selengehalt bestimmt. Dabei ergab sich:

Gefunden.	Berechnet.
Selen 60,3 p.C.	61,15 p.C.
„ 60,4 „	