

7. H. von Gerichten: Notizen über die Schwefelverbindungen des Selen.

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nach Berzelius kann das Selen in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Aber besonders zwei Verbindungen hebt er als chemische hervor, nämlich das selenige Sulfid SeS_2 , erhalten durch Zusammenschmelzen in den bestimmten Gewichtsverhältnissen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung seleniger Säure, und zweitens das Selensulfid SeS_3 , erhalten durch Zusammenschmelzen von einem Atom Selen auf drei Schwefel. Selensäure wird durch Schwefelwasserstoff bekanntlich nicht zersetzt. In neuerer Zeit hat sich Rathke¹⁾ mit der Frage, ob die Niederschläge, erzeugt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in selenige Säure und umgekehrt durch Einleiten von Selenwasserstoff in schweflige Säure, als chemische Verbindungen zu betrachten seien, beschäftigt. In dieser äusserst gründlich ausgeführten Arbeit kam Rathke zu dem Resultate, dass der Niederschlag $\text{S} + 2\text{Se}$ nicht reines SSe_2 , sondern als ein Gemenge von Schwefel, dann SSe_2 und SeS_2 zu betrachten sei, der Niederschlag $\text{Se} + 2\text{S}$ dagegen überwiegend aus SeS_2 bestehe, dagegen aber auch SSe_2 und freien Schwefel enthalte.

Die Grenze, welche zwischen mechanischem Gemenge und chemischer Verbindung gezogen werden kann, ist niemals scharf zu fixiren, da sie wesentlich als eine Function der Affinität der zusammensetzenden Atome angesehen werden muss; dagegen kann jedenfalls mit Sicherheit dann ein Körper als chemische Verbindung gelten, wenn auf irgend eine Weise eben eine solche Affinität nachgewiesen ist. Die Intensitäten der verschiedenen Anziehungsrichtungen eines Atoms aber können, wie Michaelis kürzlich nachzuweisen suchte, im Allgemeinen betrachtet werden als eine Function der Temperatur, und wie der Schwefel erst bei ganz niederer Temperatur seine vier Affinitäten zum Chlor zur Geltung zu bringen vermag, so sind die Atombewegungen des Selen noch bei ganz hoher Temperatur so stark, die Anziehungskraft der Atome im Chlormoleküle zu überwinden und diesen gegenüber die eigene Affinität geltend zu machen. Sind also die Intensitäten der einzelnen Affinitäten eines Schwefelatoms so verschieden von denen eines Selenatoms beim Vergleich mit ein und derselben Molekülart, so ergibt sich schon daraus, dass zwar eine Verbindung SeS_2 , aber kaum eine der Zusammensetzung SSe_2 Bestand haben kann²⁾, abgesehen von der Verschiedenheit de

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLII, Heft 2, 1869.

2) Man müsste denn folgende Constitution annehmen $\begin{array}{c} \text{Se} \\ \text{||} \\ \text{||} \\ \text{Se} \end{array} \text{S}$, die doch sel
unwahrscheinlich ist, da wohl kaum die zwei Affinitäten des Schwefelatoms die

Aggregatzustände der betreffenden Chloride und dieser Verbindungen. Nimmt man aber den Aggregatzustand, z. B. den der schwefligen Säure und den der selenigen Säure, als constanten Factor an, so ergibt sich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige schweflige Säure

nur nach dem Schema $S \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$, die selenige Säure aber auch nur in

der Weise $Se \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$ constituirt sein kann. Hätten sie gleiche Con-

stitution, oder besser, wären ihre Atomverhältnisse dieselben, so wäre es schwer, zu erklären, warum das Schwefelsäureanhydrid verhältnissmässig leicht erhalten wird, während das Anhydrid der Selensäure

bis jetzt noch unbekannt ist. Eine Verbindung $Se \begin{array}{c} \diagup S \\ | \\ \diagdown S \end{array}$ kann existiren

bei gewöhnlicher Temperatur, wie die entsprechende Säure desselben Aggregatzustandes, eben weil die vier Affinitäten des Selens und die zwei des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur zur Geltung kommen können; bei der nämlichen Temperatur aber wird wohl ein Produkt SSe_2 immer nur ein Gemenge sein können. — Obgleich derartige theoretische Entwicklungen wenig reellen Werth haben ohne die nöthige auf practischem Wege gefundene Ergänzung, so haben diese vielleicht doch den Zweck, neue Gedanken darzulegen und auf diese Weise der Wissenschaft zu dienen. Soweit diese Ergänzung mir möglich war, will ich sie in Folgendem kurz vorlegen.

Leitet man in eine Lösung von seleniger Säure Schwefelwasserstoff, so erhält man, wie bekannt, zuerst einen citrongelben, allmählig pomeranzengelben, beim Erhitzen schnell feuerroth werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung $Se + 2S$. Die anfangs entstehende citrongelbe Fällung nun wurde rasch abfiltrirt. Auf dem Filter anfangs noch gelb, wurde sie in kurzer Zeit roth gefärbt. Es ist dieses Verhalten nur auf die Weise zu erklären, dass die anfangs jedenfalls chemische Verbindung sich ganz analog der selenigen Säure an der Luft rasch zersetzt und sich roth färbt durch Ausscheidung von Selen. Die zuerst filtrirten anfangs citrongelben Massen wurden analysirt und genau der Zusammensetzung SeS_2 entsprechend gefunden, nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Se	55.42	55.55	55.61
S	44.58	—	—

gewöhnlicher Temperatur im Stande sein werden, das durch vier Affinitäten gebundene Selenmolekül zu zersetzen.

Hr. Rose hält das rothe Produkt demnach mit Recht für keine vollständig chemische Verbindung; aber sie ist es nicht deshalb, weil sie sich nicht, wie die entsprechende Tellurverbindung, in Ammoniak löst; sie ist darum darin unlöslich, weil sich die rein gelbe Fällung in demselben Reagens sehr rasch zersetzt unter Freiwerden von Selen; kocht man sie weiter mit Ammoniak, so tritt eine fast völlige Schwärzung des Niederschlages ein. — Bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von seleniger Säure tritt immer wieder die anfangs citrongelbe, allmählig roth werdende Fällung ein. Die Analyse der zuletzt erzielten Gesamtfällung gab statt 55.48 pCt. Se 55.21 pCt., ein auch für die quantitative Analyse brauchbares Resultat. Zersetzte man dagegen selenige Säure, die mit viel Salpetersäure gemengt ist, durch Schwefelwasserstoff, so schied sich neben SeS_2 Schwefel aus, sodass bei der Analyse verschiedene Resultate, einmal z. B. blos 39 pCt. Se gefunden wurden.

Leitet man in eine stark mit Kalihydrat übersättigte Lösung von seleniger Säure Schwefelwasserstoff, so erhält man keine Fällung, sondern allmählig eine rothbraune Färbung, die dann alles Selen als solches nach und nach fallen lässt. Die selenige Säure wird demnach vollständig reducirt durch Schwefelwasserstoff; es bildet sich Schwefelselen, welches sofort durch das vorhandene freie Alkali zersetzt wird, indem sich Mehrfach-Schwefelkalium bildet und freies Selen sich ausscheidet. Nur oben im Gefässe an den Berührungstellen mit der Luft bildet sich anfangs eine rothe Ausscheidung, die jedoch beim Schütteln sich sehr leicht wieder löst. Leitet man dagegen nicht so viel Schwefelwasserstoff ein, als zur vollständigen Reduction der selenigen Säure nöthig ist, zersetzt dann die rothbraun gefärbte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vollständig, so erhält man hier eine starke Ausscheidung von jedenfalls ungebundenem $\text{Se} + 2\text{S}$. Sie enthielt 54.10 Se. Die nunmehr mit Schwefelsäure gemengte Lösung von selenigsaurem Alkali giebt mit Schwefelwasserstoff wieder eine Fällung, ganz entsprechend der procentigen Zusammensetzung von SeS_2 , nämlich I. 55.70 pCt. Se, II. 56.10 pCt. Se. Setzt man zu seleniger Säure etwas Schwefelammonium, so entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag von der Formel SeS_2 (gefunden wurde 55.91 pCt. Se), leicht löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, jedenfalls eine vollständig zersetzte Verbindung. Kocht man einen der durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erzeugten Niederschläge mit Kalihydrat, so löst sich zuerst aller Schwefel, zuletzt alles Selen, welches letzteres beim Stehen der Lösung in schwarzen, u. d. M. deutlich krystallinischen Massen ausfällt. Gerade dieses letztere Verhalten giebt den directen Beweis, dass die Verbindung SeS_2 eine schon durch Alkali sehr leicht zersetzbare ist, und wenn Rathke den Beweis einer chemischen Bindung durch die Lös-

lichkeitsverhältnisse des Niederschlags im Schwefelkohlenstoff liefert und auf diese Weise zu dem Resultate kommt, dass er grösstentheils zwar aus SeS_2 , aber mit Beimengung von SSe_2 und freiem Schwefel bestehe, so ist dagegen anzuführen, dass die aus seleniger Säure erzeugte Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur wohl wahrscheinlich wenig zersetzt und die angenommene Beimengung von $\text{SSe}_2 + \text{S}$ wohl eher auf freien Schwefel und freies Selen zurückzuführen sein dürfte, besonders da es nicht wahrscheinlich ist, dass hier die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff entscheiden kann, da ja ähnliche Verhältnisse bekannt sind, wie bei Legirung von Platin und Silber u. s. w., wo vielleicht allerdings chemische Bindung, aber doch nicht solche in unserem Sinne vorhanden ist. Dass aber Rathke bei der allmählichen Krystallisation, sowohl der Lösungen des SSe_2 , als des SeS_2 in Schwefelkohlenstoff, zuerst selenreichere und allmählig immer selenärmere Krystalle bekam, wie bei dem Produkte, das erhalten wurde durch Zusammenschmelzen von einem Atomgewicht Se auf zwei Atomgewichte S, und dass er ferner im Stande war, durch Erhitzen der Fällung SSe_2 fast den grössten Theil des vorhandenen Selens in die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification überzuführen, ist ein directer Beweis für das Nichtvorhandensein einer vollständigen chemischen Bindung in beiden Produkten. — Es soll und kann hier in keiner Weise der schönen und gründlichen Arbeit Rathke's der geringste Abbruch gethan werden, da im Gegentheil seine Resultate in anderer Beziehung für die isomorphen Mischungen zweier Elemente von hohem Interesse sind und sicherlich auch Bedeutung haben für die Resultate, die Hr. Topsøe beim Zusammenkrystallisiren von selensaurem und schwefelsaurem Beryllerde erhalten hat.

Es wurden ferner zwei Verbindungen dargestellt auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile genau in den betreffenden Verhältnissen, nämlich ein Arsensulfoselenür As_2SeS_2 und ein Arsenselenosulfür As_2SSe_2 .

Das Arsensulfoselenür stellt geschmolzen eine rothe, durchsichtige, vollständig homogene Masse dar, mit stark glänzendem, tiefschwarzem Bruch. Es löst sich als feines Pulver in der Kälte sehr leicht und vollständig in Ammoniumhydrosulfid, indem es der Lösung eine dunkelbraunrothe Färbung ertheilt. Nach zweitägigem Stehen hat sich alles Selen aus der Verbindung als solches abgeschieden. In kohlsaurem Ammoniak löst es sich mit Hinterlassung von wenig Selen. Beim Zersetzen der Schwefelammoniumlösung mit Säure wurde ein rothgelber Niederschlag erhalten mit 23.10 pCt. S statt 21.91 pCt. S, welches obiger Formel entsprechen würde.

Das Arsenselenosulfür wurde erhalten als undurchsichtige, anscheinend vollständig krystallinische Masse, bei der Destillation unverändert übergehend, löst sich etwas schwerer in Ammoniumhydro-

sulfid als die vorige Verbindung mit schön tiefgelber Farbe, mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes. Bei längerem Stehen wird diese Lösung allmählig roth gefärbt. Beim Zersetzen derselben mit Säure erhält man eine braunrothe Fällung mit ungefähr 11.01 pCt. S statt 9.46 pCt. S. Sie ist demnach wesentlich von der vorigen Verbindung verschieden.

Auch eine dem ersten Produkte ähnliche Antimonverbindung wurde auf nassem Wege erhalten durch Fällung mit der Lösung von SeS_2 in Kalihydrat. Weitere Untersuchungen dieser Verbindung sollen noch vorgenommen werden.¹⁾

Ob man es hier mit wirklich chemischen Verbindungen zu thun hat, und welche Constitutionsformel dieselben haben, muss ich vorderhand unentschieden lassen, da die meisten Anhaltspunkte zur Erledigung dieser Fragen mir zur Zeit fehlen.

Endlich sei noch einer sehr merkwürdigen Reaction Erwähnung gethan, welche zufällig bei der Analyse obiger Körper sich ergab und mir wenigstens vollkommen unbekannt war. Setzt man nämlich zu seleniger Säure jene Magnesiamischung, die zur Fällung der Phosphorsäure und Arsensäure angewandt wird, so entsteht allmählig, nicht sofort, wie bei jenen Säuren, die nämliche ganz charakteristische krystallinische Fällung, besonders beim Reiben der Glaswandungen, mit ganz den gleichen u. d. M. deutlich sargdeckelähnlichen Kryställchen, wie sie für die phosphorsaure und arsensaure Ammonmagnesia so bezeichnend sind. Sie enthalten Ammoniak, selenige Säure und Magnesia. Ob diese Fällung für die quantitative Analyse brauchbar ist, darüber sollen noch Versuche angestellt werden.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, hier öffentlich Hrn. Prof. Hilger für seinen freundlichen Rath bei dieser Arbeit herzlichsten Dank auszusprechen.

Erlangen, Laboratorium für angewandte Chemie von Prof. Hilger.

¹⁾ Ueber den Onofrit, ein natürlich vorkommendes Selenschwefelquecksilber von San Onofre in Mexiko, ist eine Analyse von H. Rose vorhanden = $\text{HgSe} + 4\text{HgS}$; ähnlich ist das Selenmercur von Zorge am Harze nach Marx.

Nach Strohmeyer existirt auch ein Selenschwefel im Salmiak von Lipari. Schweigg. J. XLIII, 452.