

p. 201) habe ich mit Glucose und mit Levulose, die ich aus Inulin dargestellt hatte, wiederholt und im Allgemeinen habe ich dieselben Resultate erhalten, nur scheint es mir im Gegensatz zu Hlasiwetz und Habermann, dass das Chlor auf die Levulose schwieriger einwirkt als auf die Glucose.

Auch ist es mir nicht so wie Fudakowski und Hlasiwetz gelungen, das mit Glucose erhaltene Bariumsalz krystallisiren zu lassen.

Gefunden von Hlasiwetz 26,1 pCt.; von Fudakowski 25,77 pCt.; von mir 26,4 pCt.; berechnet 26 pCt. Ba. Mit der Levulose erhielt ich glycolsauren Kalk als farblose, kugelförmige Körner, die sich nach dem Zertrümmern unter dem Mikroskop aus fest aneinandergeschlossenen, haarförmigen Nadeln zusammengesetzt zeigten.

	Berechnet auf	Gefunden	
	100 Th. Ca (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	von Hlasiwetz	von mir
Ca	21,05	20,9	20,9
H <sub>2</sub> O	27,5	28,8	28,4

Die Menge des erhaltenen Calciumglycolats war aber so gering, dass es mir scheinen will, dass man bei der Annahme, die Levulose liefere drei Moleküle Glycolsäure zu weit gegangen ist.

Haarlem, September 1876.

(Vergleichende Oxydationsversuche mit Glucose und Levulose sind bereits in meinem Laboratorium unternommen.

Leiden, A. P. N. F.)

### 390. L. von Pieverling: Ein Beitrag zur Kenntniss der Selen-Verbindungen.

(Eingegangen am 4. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Nachstehende Beobachtungen, die ich als vorläufige Notiz hier veröffentliche und die später in Liebig's Ann. d. Chem. in weiterer Ausführung zum Abdruck kommen sollen, vervollständigen die Parallele zwischen den verschwisterten Elementen Selen, Tellur und Schwefel, und bringen für die jeweilige Zwei- bzw. Vierwerthigkeit des Selens neue Belege. Sie reihen sich an die Beobachtungen v. Oefele's<sup>1)</sup> und Rathke's<sup>2)</sup> über vierwerthige Verbindungen des Schwefels und an jene Franz Becker's<sup>3)</sup> über analoge Verbindungen des Tellurs an. Jackson's<sup>4)</sup> Arbeit über Methylselenverbindungen war zur Zeit meiner Untersuchungen noch nicht veröffentlicht. —

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, 82.

2) Dieselben Bd. 152, 181.

3) Liebig's Ann. d. Chem. Bd. 180.

4) Liebig's Ann. n. Chem. Bd. 179, 1.

Diaethylmonoseleniet,  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Alle bisherigen Methoden zur Darstellung dieser Verbindung fand ich unvollständig und gaben ein mehr oder weniger mit dem Diaethyldiseleniet,  $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , verunreinigtes Produkt. Chemisch rein erhielt ich die Verbindung, indem ich zunächst nach Rathke's Angabe fünffach Selenphosphor mit äquivalenten Mengen von aethylschwefels. Kali, Kalihydrat und nicht zu viel Wasser der Destillation unterwarf; das weitere Verfahren aber dahin modificirte, dass ich das gewonnene Destillat von Neuem mit der halben Menge aethylschwefels. Kali, Kalihydrat und Wasser unter Zusatz eines kleinen Stückchens gewöhnlichen Phosphors mehrere Stunden digerirte. Die Destillation ergab ein vollkommen farbloses Produkt, frei von dem scheusslichen Geruch des Diseleniets.

Die Analysen desselben entsprachen fast theoretisch genau der Formel  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Diese Verbindung ist ein klares, farbloses Fluidum, leicht beweglich, stark lichtbrechend, von lauchartigem, nicht unangenehmen Geruch. Siedepunkt  $108^\circ$ . —

Triaethylselenjodid,  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ . Diaethylmonoseleniet und Jodaethyl, in molekularen Mengen gemischt, blieben zunächst ohne bemerkbare Einwirkung aufeinander. Nach 24 Stunden befanden sich in der Mischung eine Anzahl farbloser Nadeln, nach etwa 10 Tagen war diese vollständig zu einem Krystallgewirre erstarrt. Zwischen Filtrirpapier stark gepresst und im Vacuum getrocknet resultirten weisse Krystallmassen vom Aussehen des Bittersalzes, schwachem Lauchgeruch, luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich; ebenso in Alkohol, wenig in Aether.

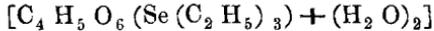
Die Analysen dieser Verbindung ergaben der Formel  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  entsprechende Zahlen.

Die auffallendste Eigenschaft des Triaethylselenjodids ist die, sich bei einer Temperatur von  $80^\circ$  und  $126^\circ$  vollständig zu dissociiren ohne vorher zu schmelzen. Im Destillat wurde ein farbloses, molekulares Gemisch von Diaethylmonoseleniet und Jodaethyl erhalten, das nach wenig Stunden sich wiederum zu der festen Verbindung, aus der es entstanden, vereinigt hatte.

Triaethylselenhydroxyd,  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ . Ich liess feuchtes Silberoxyd auf Triaethylselenjodid, gelöst in wenig Wasser, einwirken. Es wurde eine weingelb gefärbte Lösung erhalten, von gleichen Eigenschaften wie sie die Lösungen der Alkalihydrate zeigen. Durch Abdampfen im Vacuum konnte die Lösung nicht zur Trockne gebracht werden; an der Luft absorbirte die syrupdick gewordene Lösung Wasser und Kohlensäure.

Von den Salzen der Base habe ich das Chlorwasserstoff-, Oxalsäure- und Weinsäure-Salz dargestellt. Alle krystallisirten im Vacuum. An der Luft ist nur das Weinsäure-Salz beständig und deshalb zur Analyse geeignet. Dieses krystallisirt in kleinen, blassrosarothern

Nadeln, besitzt wie die anderen Salze einen lauchartigen Geruch und scharf bitteren, brennenden Geschmack. Die Analyse des Weinsäure-Salzes ergab 2 aeq. Krystallwasser und einen Säuregehalt, welcher dem des sauren Salzes von der Formel

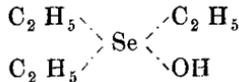


entspricht. —

Triaethylselenchlorid-Platinchlorid. Platinchlorid im Ueberschuss einer Lösung des Chlorwasserstoffsalzes der Selenbase zugesetzt, veranlasste sogleich einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag. Aus der Lösung desselben in viel heissem Wasser schieden sich beim Erkalten prachtvolle, reflectirende, rothe Krystalle aus, spitze Rhomboeder mit gerader Endfläche in vollkommenster Ausbildung. Die Analyse derselben ergab 26,13 pCt. Platin; die Formel  $[\text{Se} (\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{Cl}]_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$  verlangt 26,58 pCt. —

Die Versuche Rathke's, <sup>1)</sup> ein Tetraaethylseleniet,  $\text{Se} (\text{C}_2 \text{H}_5)_4$ , darzustellen habe ich mit meinem sehr reinen Material wiederholt. In der Kälte wirken indess Zinkaethyl und Triaethylselenjodid in keiner Weise aufeinander ein; beim Erhitzen aber der Mischung zum Sieden erfolgt die Dissociation des Triaethylselenjodids; das Material, das zur Umbildung in das Tetraseleniet nöthig erscheint, ist somit gar nicht mehr vorhanden.

Für den Beweis der jeweiligen Vierwerthigkeit des Selen ist indess die Existenz des Triaethylselenhydroxyds gleich entscheidend. Die eminent basische Natur dieses Körpers wäre ohne Erklärung, wäre die Hydroxylgruppe nicht in directer Bindung mit dem Selenatom. Wäre diese Verbindung eine molekulare, etwa ein Alkoholat von der Formel  $(\text{Se} (\text{C}_2 \text{H}_5)_2) \cdot (\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH})$ , so bliebe das Verhalten derselben als einer ebenso starken Base wie Kali und Natron räthselhaft. Ungezwungen aber findet diese Thatsache befriedigende Erklärung, wenn wir die Hydroxylgruppe direct an das Selenatom gelagert annehmen und der Verbindung graphischen Ausdruck geben durch die Structurformel:



Erlangen, Universitätslaborat., August 1876.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 152, 210.