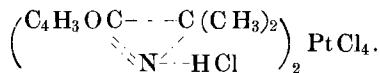


In Salzsäure löst sich die Basis leicht, destillirt aber aus dieser Lösung leicht mit Wasserdämpfen heraus. Fügt man Platinchloridlösung hinzu, so erhält man ein prächtig krystallisirendes Doppelsalz von der Formel:



0.2305 g Substanz hinterliessen 0.066 g Platin.

| Berechnet | | Gefunden | |
|-----------|------|----------|------|
| Pt | 28.6 | 28.6 | pCt. |

Was die Constitution des Additionsproductes anbetrifft, so verschieben wir deren Besprechung auf eine spätere Mittheilung. Die Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Genf ausgeführt.

219. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber Selensulfoxyd.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Kais. Japan. Polytechnikums Tokio.]
(Eingegangen am 17. April.)

Wir zeigten in unserer Abhandlung über Tellursulfoxyd, in diesen Berichten im vorigen Jahre veröffentlicht, dass diese Substanz, TeSO_3 , die zuerst von Rudolph Weber erhalten wurde, in zwei Modifikationen, einer rothen und einer braunen, existirt. Wir geben jetzt das Resultat einer Prüfung des Selensulfoxyds, die wir ausführten, um zu entscheiden, ob auch dieses in zwei Formen existirt, wie uns dies früher erschienen war.

Weber hat das Selensulfoxyd in Poggendorff's Ann. 156, 531 beschrieben.

Wenn man flüssiges Schwefelsäureanhydrid zu pulverförmigem Selen bringt, so tritt sofort Verbindung unter Erwärmung ein. Das Selen verändert sich, sobald man es mit dem Anhydrid befeuchtet, in eine sehr dicke, dunkelgrüne Flüssigkeit, die in dünnen Lagen durchscheinend ist, während der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid ganz farblos und unverändert bleibt. Nach ungefähr 10 Minuten erstarrt die grüne Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche sich beim Erwärmen nicht mehr verflüssigt. Wir bereiteten es zur Analyse genau in derselben Weise vor, wie das Tellursulfoxyd.

Die Analyse der grünen Substanz ergab Zahlen, die mit Weber's Formel SeSO_3 stimmen.

| | |
|--------------------------|----------|
| Selen angewandt | 0.3582 |
| SO ₃ gefunden | . 0.3588 |
| Summe | 0.7170 |

Selensulfoxyd gefunden 0.7165.

In Procenten

| | Gefunden | Berechnet |
|-----------------|----------|------------|
| Se | 49.99 | 49.69 pCt. |
| SO ₃ | 50.07 | 50.31 » |

Das grüne Selensulfoxyd unterliegt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam einer Umwandlung, indem es farblos wird. Es kann jedoch eine Zeit lang auf 35° erwärmt werden, ohne dass eine Veränderung bemerkbar wird. So fanden wir wenigstens in mehreren Fällen und auch Weber bemerkt, dass es durch gelindes Erwärmen nicht zersetzt wird. Aber in einem Falle zersetzte sich die Substanz bei gewöhnlicher Sommertemperatur, ehe sogar noch der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid entfernt war. Wir können uns dieses verschiedene Verhalten nicht erklären, möchten aber bemerken, dass es in Uebereinstimmung ist mit dem von Weber und uns beobachteten Verhalten des Tellursulfoxydes.

Beim Erhitzen des Selensulfoxydes beginnt die Zersetzung bei 40°, indem die grüne Farbe sich in eine braune verwandelt und schweflige Säure entweicht, doch geschieht dies sogar bei 90° noch sehr langsam. Bei 120° jedoch und darüber tritt eine gleichmässige Entwicklung von schwefliger Säure ein, die Farbe ändert sich allmählich in ein helles Gelb und das Volumen der Masse wird etwas geringer. In dem Falle, in welchem schweflige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Menge entwich, entwickelte sich später nur noch wenig, als die Masse bis zum Gelbwerden erhitzt wurde.

Steigert man die Hitze noch weiter, so wird die Farbe erst orange, dann roth und dunkelt schliesslich, bis sie zuletzt der von Selen gleich geworden ist. Es ist dann Selen zusammen mit seinem gewöhnlichen Oxyde vorhanden. Die Versuche, das dem von uns früher beschriebenen Tellurmonoxyde entsprechende Selenmonoxyd zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Wenn man langsam erhitzt und eine mässige Temperatur längere Zeit erhält, so verwandelt sich das Sulfoxyd im Vacuum fast vollkommen in eine amorphe, gelbe Masse. Bei schnellerem Erhitzen wird die Masse roth, ehe sie noch ganz gelb geworden ist und enthält dann eine viel grössere Menge Selen, als wenn die Erwärmung langsam geschieht.

Wir analysirten vier Präparate der gelben Substanz, in derselben Weise, wie wir in unserer Mittheilung über Tellursulfoxyd be-

schrieben haben. II war langsamer erhitzt als I, und III wieder langsamer als II. Die letzte ist diejenige, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzte.

| | I. | II. | III. | IV. |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| Se | 0.5318 | 0.6210 | 0.6700 | 0.3764 |
| SO ₃ | 0.2612 | 0.3295 | 0.4137 | 0.3003 |
| Summe | 0.7930 | 0.9505 | 1.0837 | 0.6767 |
| SeSO ₃ | 0.8256 | 0.9885 | 1.1300 | 0.7040 |
| Differenz | 0.0326 | 0.0380 | 0.0463 | 0.0273 |

Diese Zahlen stimmen nicht unter einander überein und zeigen ausserdem alle einen Ueberschuss von Sauerstoff, welcher durch die Differenz ausgedrückt ist. Trotzdem halten wir es für fast sicher, dass diese Darstellungen Gemische waren von einem gelben Selensulfoxyde mit Selen und Selendioxyd, aus folgenden Gründen.

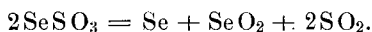
Die gelbe Masse zischt, wenn sie ins Wasser geworfen wird, gerade wie das grüne Sulfoxyd und die Tellursulfoxyde und ist daher eine Sulfurtrioxydverbindung; es erträgt eine Temperatur von 120° und sein Sulfurtrioxyd ist daher gebunden; es enthält kein grünes Sulfoxyd, wodurch seine Eigenschaften erklärt werden könnten und seine gelbe Farbe kann nicht von freiem Selen herrühren. Nach Weber wird das grüne Sulfoxyd beim Zerreiben gelb. Berechnet man ferner der obigen Annahme entsprechend, wieviel Procente Sulfoxyd, Selendioxyd und Selen in den Gemischen vorhanden seien, so erkennt man aus den Beziehungen, die die Resultate unter einander zeigen, ebenfalls, dass jene Annahme wahrscheinlich richtig ist. Schliesslich entsteht, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen werden, bei der Einwirkung von Seleniumselenchlorid auf Schwefelsäureanhydrid eine hellgelbe Substanz, welche augenscheinlich ebenfalls Selensulfoxyd ist.

Wir geben jetzt die berechneten Procente:

| | I. | II. | III. | IV. |
|---------------|------|------|------|------|
| Selensulfoxyd | 62.8 | 66.3 | 72.8 | 84.8 |
| Selendioxyd | 13.9 | 13.5 | 14.3 | 13.3 |
| Selen | 23.3 | 20.3 | 12.9 | 2.0 |

aus welchen sich verschiedenes Bemerkenswerthes erkennen lässt. Je allmählicher erhitzt worden war, desto mehr Sulfoxyd und desto weniger freies Selen enthielten die Darstellungen, während in allen Fällen das Selendioxyd so gut wie constant war.

In der vierten Darstellung muss viel Selendioxyd durch freies Schwefelsäureanhydrid gebildet worden sein, denn aus Selensulfoxyd allein würde ebensoviel Selen frei gemacht werden, als im gebildeten Selendioxyd enthalten ist.

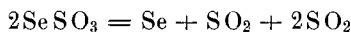


Nun hatte sich gerade beim vierten Experiment schweflige Säure in Menge gebildet, ehe der Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid entfernt war. Bei den anderen Darstellungen, besonders bei der ersten und zweiten, ist das freie Selen in grösserer Menge vorhanden, als der obigen Formel entspricht.

Die Ursache, dass das Selendioxyd in nahezu constanten Mengen vorhanden ist, ist nicht ganz klar und bei der Form, in der wir unsere Resultate dargestellt haben, mag dieser Umstand sogar als ein zufälliges Zusammentreffen erscheinen. Bezieht man aber den Sauerstoff auf eine constante Menge Selen, so bleibt seine Menge immer noch beinahe constant:

| | I. | II. | III. | IV. |
|-----------------|-----|-----|------|-----|
| Se | 100 | 100 | 100 | 100 |
| SO ₃ | 49 | 53 | 62 | 79 |
| O | 6 | 6 | 7 | 7 |

Der grosse Ueberschuss von freiem Selen bei der ersten und zweiten Darstellung zeigt, dass Selensulfoxyd sich, wenigstens theilweise, in Selen und Schwefelsäureanhydrid wieder zersetzen muss. Wir werden dadurch zu der Ansicht gebracht, dass Selensulfoxyd sich nicht sofort nach der Formel



zersetzt, sondern allein in Selen und Schwefelsäureanhydrid und dass ein Theil des letzteren auf noch unzersetztes Selensulfoxyd unter Bildung der beiden Dioxide einwirkt:



gerade so wie der Ueberschuss des Schwefelsäureanhydrides in Versuch IV gewirkt haben muss. Lässt man die Temperatur rasch steigen, so entweicht viel Schwefelsäureanhydrid, bei allmählicher Steigerung aber nur sehr wenig. So scheint beim dritten Versuch, bei welchem Selendioxyd und freies Selen beinahe in äquivalenten Mengen vorhanden sind, nur wenig Schwefelsäureanhydrid ohne vorherige Reduktion entwichen zu sein.

Beim Erhitzen des Sulfoxydes des basischeren Tellurs ist die Reduktion des Schwefelsäureanhydrides vollständig, indem sich ein eigenthümliches Telluroxyd von Anfang an bildet. In unserer Abhandlung über das Tellursulfoxyd führten wir an, dass bei der Zersetzung dieser Verbindung mit Wasser mehr als die Hälfte des Tellurs in freiem Zustande abgeschieden wird, ohne damals eine Erklärung dafür geben zu können. Es liegt jetzt nahe, anzunehmen, dass sich das Tellursulfoxyd mit Wasser in freies Tellur und Schwefelsäure umsetzt.

Resultate. 1. Eine gelbe Modifikation des Selensulfoxydes ist nachgewiesen, aber nicht rein erhalten worden.

2. Selensulfoxyd zersetzt sich in der Wärme wieder in Selen und Schwefelsäureanhydrid.

3. Schwefelsäureanhydrid oxydirt Selensulfoxyd zu Selendioxyd und Schwefligsäureanhydrid.

4. Tellursulfoxyd giebt bei der Zersetzung mit Wasser Tellur und Schwefelsäure und diese reagiren zum Theil auf einander unter Bildung von schwefliger Säure und telluriger Säure.

220. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber die Reaktion zwischen Salzsäure und Selensulfoxyd.

(Eingegangen am 17. April.)

Es ist wohlbekannt, dass sich Selen in geringer Menge in Schwefelsäure unter Grünfärbung derselben löst. Dabei bildet sich ohne Zweifel Selensulfoxyd, SeSO_3 . Auf diese Lösung wirkt gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und Farbenveränderung ein, die Reaktion wird aber bald durch das dabei gebildete Wasser verhindert. Wenn rauchende Schwefelsäure anstatt der gewöhnlichen angewendet wird, so schreitet die Reaktion ohne Störung fort, ausserdem löst sich das Selen auch leicht in der rauchenden Säure.

Lässt man die Salzsäure einwirken, so wird die Lösung langsam dunkelbraunroth und trübe, Tropfen einer dunkelrothen, schweren Flüssigkeit sinken zu Boden und allmählich wird die Lösung heller und schliesslich gelbbraun. Viel Salzsäure entweicht unabsorbirt und führt eine geringe Menge der rothen Flüssigkeit dampfförmig mit sich, im Anfange enthält sie auch beträchtliche Mengen schweflige Säure.

Die schwere, rothe Flüssigkeit ist Selenselenochlorid, Se_2Cl_2 . Die hellgelbbraune, rauchende Mutterlauge reagirt natürlich heftig mit Wasser, wobei etwas Selen niederfällt. Die Mutterlauge reagirt aber ebenfalls heftig mit gewöhnlicher Schwefelsäure und entlässt dabei Ströme von Salzsäuregas, welches nur von Sulfurylhydroxychlorid herkommen kann, denn nach Dewar und Cranston (Chem. News 20 und Watts Dict. 6) bildet Schwefelsäureanhydrid, wenn in genügender Menge in Schwefelsäure gelöst, mit Salzsäure das Hydroxychlorid, während andererseits nach S. Williams (Journ. Chem. Soc. 22) das