

**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.)

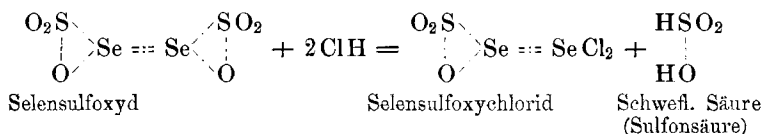
Es ist wohlbekannt, dass sich Selen in geringer Menge in Schwefelsäure unter Grünfärbung derselben löst. Dabei bildet sich ohne Zweifel Selensulfoxyd,  $\text{SeSO}_3$ . Auf diese Lösung wirkt gasförmige Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und Farbenveränderung ein, die Reaktion 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.

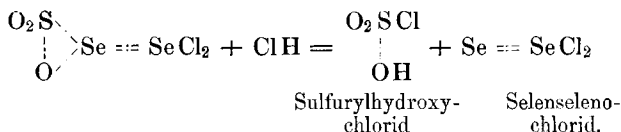
Die schwere, rothe Flüssigkeit ist Selenselenochlorid,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . Die hellgelbbraune, rauchende Mutterlauge reagirt natürlich heftig mit Wasser, wobei etwas Selen niederfällt. Die Mutterlauge reagirt aber ebenfalls heftig mit gewöhnlicher Schwefelsäure und entlässt dabei Ströme von Salzsäuregas, 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

Hydroxychlorid von Schwefelsäure in grossem Ueberschusse zersetzt wird. Beckurts und Otto (diese Berichte II, 2058) drücken Zweifel an der Genauigkeit der Beobachtung von Williams aus, aber unsere eigenen, in dieser Mittheilung enthaltenen Beobachtungen bestätigen sie durchaus. Wir glauben aber, dass die Beständigkeit des Sulfurylhydroxychlorides in Gegenwart von Schwefelsäure weniger von der Menge, wie diese Chemiker annehmen, sondern mehr von der Temperatur abhängt, d. h. in der Kälte zersetzt Schwefelsäure das Hydroxychlorid und in der Wärme zersetzt Salzsäure die Pyroschwefelsäure.

Die Reaktion zwischen der schwefelsauren Lösung des Selensulfoxydes und Salzsäure, welche in zwei Phasen vor sich geht, 1) Umwandlung der grünen Farbe der Sulfoxydlösung in die rothe der Selenochloridlösung und 2) Ausscheidung des Selenochlorides und gleichzeitige Bildung des Sulfurylhydroxychlorids hat uns zu der folgenden Theorie geführt, welche den Thatsachen genau zu entsprechen scheint. Nach Verdopplung der Formel des Selensulfoxydes haben wir die zwei Gleichungen:



und

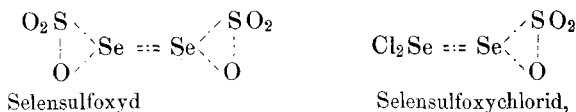


Selenselenochlorid ist in gewöhnlicher Schwefelsäure unlöslich und wird nicht von ihr angegriffen, es wird aber leicht von rauchender Schwefelsäure gelöst. Die Lösung hat eine grüne Farbe. Keine bemerkbare Erwärmung tritt ein und weder schweflige Säure noch Salzsäure werden entwickelt. Salzsäure bewirkt eine Aenderung der Farbe in der Lösung und schlägt daraus das rothe Selenochlorid nieder. Dies geschieht viel rascher, als in einer Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure.

Dies Verhalten des Selenselenochlorids stimmt genau mit der obigen Theorie überein. Die Constitution, die wir für das noch nicht isolirte Selensulfoxychlorid angenommen haben, ist der des Selensulfoxydes sehr nahe verwandt. Seine Zersetzung durch Salzsäure und die Abscheidung des Selenselenochlorids, weil kein Schwefelsäureanhydrid vorhanden ist, mit dem es sich verbinden könnte, folgen ungewungen aus der Theorie.

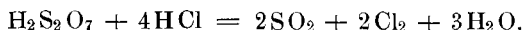
Es scheint 'gewiss, dass, wenn mehr Schwefelsäureanhydrid da ist, als zur Bildung des Selensulfoxyds gebraucht wird, die Salzsäure mit dem Ueberschuss des Anhydrides Hydroxychlorid bildet, nachdem sie alles Selensulfoxyd in Sulfoxychlorid verwandelt hat und ehe sie die letztere Substanz in eine neue Menge Hydroxychlorid und in Selenochlorid verwandelt hat.

Selen und sein Selenochlorid haben in drei Fällen dasselbe Verhalten. Sie sind kaum löslich in gewöhnlicher Schwefelsäure, sie lösen sich reichlich in rauchender Schwefelsäure und ihre Lösungen haben dieselbe grüne Farbe. Eine Erklärung dafür ergibt sich, wenn man den beiden Verbindungen, deren Lösung die grüne Farbe besitzt, analoge Constitution zuschreibt,



woraus sich ferner für Selenochlorid  $\text{Se} \equiv \text{SeCl}_2$  ergibt, analog dem Sulfurthiochlorid  $\text{SSCl}_2$ , welche Formel Michaelis und Schifferdecker (diese Berichte V) für die Schwefelverbindung vorgeschlagen haben und zu welcher auch Thorpe's Forschungen (Journ. Chem. Soc. 37, 389) geführt haben. Da nach dieser Ansicht die Vereinigung des Selenochlorids mit Schwefelsäureanhydrid auf der latenten Affinität des zweiwerthigen Atoms Selen beruht, so sollte man erwarten, dass Sulfurthiochlorid ebenfalls sich mit Schwefelsäureanhydrid verbinden würde, Sulfurmonoxychlorid hingegen nicht. Dies scheint auch nach der Literatur über diesen Gegenstand der Fall zu sein, obgleich das Sulfurthiochlorid als wohlcharakterisirte Verbindung noch nicht beschrieben worden ist, denn die von Rose erhaltene Flüssigkeit kann als solche nicht angesehen werden.

Die hier besprochene Reaction ist sehr interessant als ein Beispiel einer neuen Art von Königswasser, in welcher Pyroschwefelsäure die Salpetersäure vertritt:



Wir können uns nicht als Entdecker dieser eleganten Methode der Bildung von Chloriden aus den Elementen betrachten, da bereits 1882 Heumann und Köchlin nachwiesen (diese Berichte XV, 420), dass Zinn und rauchende Schwefelsäure mit Salzsäure Zinntetrachlorid geben. Sie zeigten ferner, dass Sulfurylhydroxychlorid mit Schwefel Sulfurthiochlorid bildet. Unsere Versuche wurden angestellt, ehe wir ihre Arbeiten kannten.

Die Reaktion zwischen Schwefelsäureanhydrid und Selenselenochlorid. Wir haben einige Versuche über den Verlauf dieser Reaktion bei Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure gemacht. Da jedoch die Resultate derselben abweichend erscheinen von denen von H. Rose und von Clausnizer (diese Berichte XI, 2008), so bedürfen sie sorgfältiger Wiederholung, ehe sie als zuverlässig zu betrachten sind, wozu wir jetzt keine Gelegenheit haben. Wir glauben aber in einigen Monaten diese Arbeit wieder aufnehmen zu können.

Wir beschränken uns jetzt darauf, anzuführen, dass durch diese Reaktion zuerst eine unbeständige, grüne Flüssigkeit erhalten wird, ohne dass sich schweflige Säure entwickelt, und dass dann eine Umsetzung in derselben vor sich geht, wobei sich ein hellgelber, kristallinischer Körper und andere Substanzen bilden, unter Verbrauch von mehr Schwefelsäureanhydrid und Bildung von schwefeliger Säure in einiger Menge.

Die grüne Substanz ist wohl Selensulfoxychlorid,  $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{SO}_3$ , dessen Existenz in dieser Mittheilung angenommen wurde, sie kann aber auch das grüne Sulfoxyd in irgend einer Art von Lösung sein. Wir gehen jetzt nicht auf bereits erhaltene Einzelheiten ein, obgleich wir nicht glauben, dass die spätere Untersuchung dieses unbeständigen Körpers vollständigere Resultate geben wird.

Die Produkte der Umsetzung zwischen der grünen Flüssigkeit und Schwefelsäureanhydrid scheinen nach unseren Analysen aus gelbem Selensulfoxyd oder einer Verbindung desselben, aus Sulfuryloxychlorid,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , und aus dem ihm analogen Sulfoselenoxychlorid,  $\text{SSeO}_5\text{Cl}_2$ , zu bestehen. Aber dann müssen wir im Irrthum sein, wenn unsere Vorgänger Recht haben, denn nach ihnen verbinden sich Selentetrachlorid und Schwefelsäureanhydrid zu  $\text{SO}_3\text{SeCl}_4$ , das dem Sulfuroxytetrachlorid Millon's,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ , analog ist, aber ganz verschieden von ihm darin, dass es beständig ist und daher nicht  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  liefert, besonders aber, dass es keine Selenverbindung liefert, in der das Selen sechswerthig auftritt, wie das in  $\text{SSeO}_5\text{Cl}_2$  der Fall sein würde. Wir finden Schwierigkeiten, ob wir unsere eigenen Schlüsse gelten lassen oder sie verwerfen und wünschen daher sehr, diese Arbeit bald fortsetzen zu können.