

221. Edward Divers und Masachika Shimose: Selen-selenochlorid.

(Eingegangen am 17. April.)

Mit Hülfe der Reaktion zwischen Salzsäure und einer Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure kann nun Selenselenochlorid rein erhalten werden, was bisher nicht möglich war. Dass es in dieser Weise darstellbar sei, hätte man aus den vor Kurzem veröffentlichten Beobachtungen von Heumann und Köchlin über die Bildung von Zinntetrachlorid in ähnlicher Weise und von Sulfurthiochlorid aus Sulfurylhydroxychlorid und Schwefel vorhersehen können.

Berzelius bereitete Selenselenochlorid durch Erhitzen von Selen mit seinem Tetrachlorid und Sacc durch Behandeln von geschmolzenem Selen mit Chlor und Sammeln des flüchtigen Antheils. (Watts, Dict. 6.) Wie man erwarten konnte, gaben die Analysen solcher Darstellungen Zahlen, die nicht mit der Theorie übereinstimmten (Jahresber. 1), denn dieses Chlorid kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, und da es durch Wärme zersetzt wird, so kann es auch durch dieselbe nicht in befriedigender Weise vom Tetrachlorid getrennt werden. Die von ihm gegebenen Beschreibungen zeigen auch, dass es, so erhalten, nichts weniger als rein war.

Leitet man Salzsäuregas durch eine Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure, so fällt das Selenselenochlorid allmählich aus. Nachdem man es so erhalten, wird es gereinigt, besonders von einem Ueberschuss von Selen, indem man die Mutterlauge durch frische rauchende Schwefelsäure ersetzt, in welcher es sich rasch löst, um ein zweites Mal von durchströmendem Salzsäuregas ausgefällt zu werden. (Siehe die vorhergehende Mittheilung.) Man trennt nun von der zweiten Mutterlauge und digerirt mit trockenem Chlorkalium (unter Ausschluss feuchter Luft natürlich), um Spuren von Schwefelsäure zu entfernen. Davon decantirt, ist die Substanz rein.

Es ist eine schwere Flüssigkeit mit einer schönen tiefrothen Farbe, nicht braun, wie die bisherigen Angaben lauten. Es hat einen Geruch, der dem des Sulfurthiochlorid gleicht, aber nicht so stark ist und der nur in feuchter Luft durch Entwicklung von Salzsäure stechend wird.

Es hat die Eigenschaft, die man bei einigen wenigen anderen Flüssigkeiten auch findet, dass es die Oberfläche des Glases nicht berührt, ausgenommen, wenn dieselbe besonders rein ist.

Die Sprengel'sche U-Röhre zur Bestimmung des specifischen Gewichts musste daher etwas abgeändert werden. Die horizontalen Theile des Apparates wurden etwas nach aufwärts gebogen, so aber, dass das Ende der capillaren Röhre mit der Marke in der anderen Röhre gleich hoch blieb. Der Apparat fasste dann 6.924 g und bei

einer Temperatur der Luft von 17.5° ergab sich das specifische Gewicht zu 2.906.

Es ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und sublimirt etwas in einer zugeschmolzenen Röhre bei warmem Wetter. Bei der Temperatur des Wasserbades entwickelt es einen dünnen orange-farbenen Dampf, der sich zu rothen Tropfen condensirt, was beweist, dass die Flüssigkeit zum Theil unverändert destillirt. Doch bewirkt Erwärmung Dissociation, das höhere Chlorid verflüchtigt sich und Selen häuft sich in der noch nicht verflüchtigten Flüssigkeit an.

Chloroform löst das Selenselenochlorid leicht, aber unter eigenthümlichen Umständen. Wenn sich die zwei Flüssigkeiten mischen, erscheint ein reichlicher rother Niederschlag von Selen, der aber beim Schütteln sofort verschwindet. Bei jedem neuen Zusatz von dem Selenchlorid erfolgt ein neuer Niederschlag, um sich sofort wieder aufzulösen. Die Lösung hat die Farbe des Selenselenochlorids und das Chloroform kann weggekocht werden, wobei das Selenchlorid zurückbleibt. Wenn dieses noch einmal mit frischen Mengen Chloroform behandelt wird, so treten dieselben Erscheinungen wieder ein. Behandelt man das Chloroform vorher lange Zeit mit Schwefelsäure, um sicher alle Feuchtigkeit zu entfernen, so wird dadurch in den Erscheinungen nichts geändert.

Wasserfreies Benzol verhält sich wie Chloroform, aber in viel geringerem Maasse. Es löst Selenselenochlorid leicht. Tetrachlorkohlenstoff giebt keinen Niederschlag von Selen. Es löst, ebenso wie Schwefelkohlenstoff, grosse Mengen des Chlorids.

Wir haben keine Erklärung für diese bemerkenswerthe momentane Dissociation des Selenselenochlorids gefunden, wobei ohne Zweifel das Tetrachlorid gebildet wird und welche mit Chloroform, nicht aber mit Tetrachlorkohlenstoff eintritt.

Wasser (und ebenso Alkohol und Aether) zersetzt Selenselenochlorid, jedoch nur langsam, wobei nach einiger Zeit eine zähflüssige Masse von Selen und seinem Chlorid entsteht. Kalilauge wirkt in beinahe derselben langsamen und unvollkommenen Weise. Wenn man aber das Selenochlorid in Schwefelkohlenstoff löst und mit Wasser schüttelt, so tritt vollkommene Zersetzung leicht ein, wobei das Selen, das nicht als Oxyd gelöst bleibt, sich in pulveriger Form abscheidet.

Schwefelsäure löst es kaum und wirkt nicht darauf ein, obwohl rauchende Schwefelsäure es leicht löst, wie schon angegeben wurde. (Sein Verhalten zu Schwefelsäureanhydrid beschreiben wir in einer späteren Mittheilung.) Schwefel löst sich nur sehr wenig und sehr langsam in Selenselenochlorid. Quecksilber und Silber zersetzen es beide, wobei das letztere schwarz wird. Selenselenochlorid muss als dem Sulfurthiochlorid analog constituirt angesehen werden,

wofür wir unsere Beweise in der vorhergehenden Mittheilung gegeben haben.

Wir haben noch die Methode und die Resultate unserer Analysen anzuführen. Die Bestimmung des Selens war eine einfache Sache. Es geschah durch Oxydation mit Salpetersäure, Erhitzen mit Salzsäure, Fällen mit schwefliger Säure, Filtriren, Trocknen und Wägen auf tarirtem Filter.

Die Bestimmung des Chlors hatte einige Schwierigkeiten. Oxydation durch Säuren würde Verlust von Chlor herbeigeführt haben, und Zersetzung sogar durch concentrirte Kalilauge war schwer zu Ende zu führen. Zersetzung durch Wasser allein war ebenfalls sehr unvollständig. Wenn man aber das Chlorid in Schwefelkohlenstoff löst und die Lösung mit Wasser schüttelte, so war die Zersetzung leicht und vollständig. Der Schwefelkohlenstoff und fein vertheiltes unlösliches Selen wurden abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Salpetersäure versetzt und mit Silbernitratlösung versetzt. Die Säure war nöthig, um die selenige Säure zu verhindern, Silber zu fällen. Der Schwefelkohlenstoff und das gefällte Selen hielten keine Spur Chlor zurück.

Von einer Darstellung wurden 0.6522 g zur Selenbestimmung und 0.6983 g zur Chlorbestimmung verwendet, wobei ein Fünftel der entstehenden Lösung zur Titration verwendet wurde. Im zweiten Falle wurden 0.5820 g zur Selen- und 0.8467 g zur Chlorbestimmung verwandt. Die Resultate waren, Se = 79 und Cl = 35.4 angenommen:

	I.	II.	Theorie
Selen	68.66	69.07	69.06 pCt.
Chlor	31.13	30.92	30.94 »
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.79	99.99	100.00 pCt.

222. C. Liebermann: Ueber die Chinovingruppe.

(Zweite Mittheilung.)

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 10. März 1883.]

Seit den Untersuchungen von Giesel und mir¹⁾ über diesen Gegenstand ist nur noch eine Abhandlung von C. A. Oudemans²⁾ jun. bekannt geworden, welcher unsere Versuche zum Theil wiederholt und im Wesentlichen bestätigt hat, ohne denselben viel Neues hinzuzufügen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 926.

²⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Bd. II, S. 160.