

246. Edward Divers, M. D. und Tetsukichi Shimidzu, M. E.: Ueber die Reaktionen von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoff und von schwefliger Säure mit Selenwasserstoff.

[Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen Polytechnikum in Tokio.]

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Natur der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit seleniger Säure, und der von Selenwasserstoff mit schwefliger Säure ist offenbar, wegen der grossen Aehnlichkeit von Schwefel und Selen von grossem Interesse und viele Chemiker, wie Berzelius, Rose, Rathke, Beltendorff, Ditte, v. Gerichten haben sich in Folge dessen mit zum Studium derselben veranlasst gesehen.

Wir haben soeben eine einfache Untersuchung dieser Reaktionen beendet und einige neue Thatsachen von Interesse beobachtet, welche nicht nur frühere Beobachtungen ergänzen, sondern auch die Natur der gegenseitigen Beziehungen in ein klareres Licht stellen.

Schwefelwasserstoff und selenige Säure wirken in doppelter Weise auf einander ein.

Eine sehr kalte, verdünnte Lösung von seleniger Säure giebt mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, bestehend aus zwei Atomen Schwefel auf ein Atom Selen; derselbe ist von gelber Farbe und pulvrig. Dies ist bekannt, ebenso, dass in wärmeren Lösungen der Niederschlag plastisch und roth ausfällt.

Bei warmer Lösung tritt jedoch noch eine andere Reaktion ein, die bis jetzt noch nicht beobachtet worden zu sein scheint. In diesem Falle nämlich bildet sich Schwefelsäure und der Niederschlag enthält jetzt nicht soviel Schwefel als zwei Atomen auf ein Atom Selen entsprechen würde.

Die selenige Säure wirkt also oxydirend nicht nur auf den Wasserstoff, sondern auch auf den Schwefel des Schwefelwasserstoffes. Diese Reaktion tritt immer in genügender Ausdehnung ein, um die gebildete Schwefelsäure nachweisen zu können, ausser wenn die Lösungen nicht erwärmt werden in der kalten Jahreszeit; sie darf deshalb bei analytischen Arbeiten nicht ausser Acht gelassen werden. In heissen Lösungen ist sie sehr bedeutend. So erhielten wir bei einem Versuch beinahe ein Viertel des Sauerstoffs der selenigen Säure in der Gestalt von Schwefelsäure (SO_4H_2). In diesem Falle hielten wir die Lösung kochend und liessen den Schwefelwasserstoff nur über ihre Oberfläche streichen.

Bei einem anderen Versuch, bei welchem wir das Gas durch die heisse Lösung aufsteigen liessen erhielten wir ziemlich ein Sechstel des Sauerstoffs als Schwefelsäure.

Die Niederschläge ergaben bei der Analyse in dem ersten Fall kaum mehr als zwei Fünftel eines Atoms Schwefel auf ein Atom Selen und in dem letzteren Fall nur zwei Drittel eines Atoms Schwefel auf ein Atom Selen.

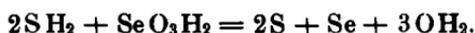
Diese Mengen gefällten Schwefels repräsentiren jedoch durchaus nicht allen unoxydirten Schwefel, da derselbe in Menge mit dem Dampf und Ueberschuss von Gas entwich. Der Rechnung nach muss sogar bei der kochenden Lösung mehr, als ein Atom Schwefel für jedes gefällte Atom Selen verflüchtigt worden sein und fast genau ein Atom für jedes Atom gefällten Selens bei der einfach heissen Lösung. Obwohl der entwickelte Dampf ganz klar war, so enthielt doch das condensirte Wasser viel milchigen Schwefel und in der Voraussetzung, dass dieser Schwefel vielleicht seinen Ursprung der Reaktion zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff verdanken könnte, da die Menge des verflüchtigten Schwefels um so vieles grösser war, als wenn pulveriger Schwefel mit Wasser gekocht wird, prüften wir erst den Dampf, jedoch ohne Erfolg, und dann die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine heisse, concentrirte Lösung von Eisenchlorid, welche letztere eine ähnlich starke Verflüchtigung von Schwefel bewirkte.

Wir untersuchten auch unsere Mutterlauge von den Niederschlägen auf andere Säuren von Schwefel, fanden jedoch nur Schwefelsäure. Die Gegenwart von Salzsäure während des Fällens schien keine andere Einwirkung ausser ein Zusammenballen und Niedersetzen des Niederschlags zu haben.

Die selenige Säure, welche wir bei unseren Versuchen benutzten, wurde im Laboratorium des Polytechnikums aus schwefel- und tellurfreiem, fast reinem Selen hergestellt und wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne eingedampft und bis zur beginnenden Verflüchtigung erhitzt.

Eine Betrachtung ergibt, dass man, da die selenige Säure so leicht schweflige Säure oxydirt, nicht anders erwarten kann, als dass sie unter günstigen Verhältnissen Schwefelwasserstoff vollständig oxydirt.

Wenn man diese Einwirkung eintreten lässt, so wird viermal so viel Selen daraus gefällt, als wenn der Wasserstoff derselben Menge Schwefelwasserstoff durch dasselbe angegriffen wird, wie die folgenden Formeln ergeben:



Selenwasserstoff im Ueberschuss giebt mit schwefliger Säure Selen, Wasser und Schwefelwasserstoff.

Wenn man eine schwache Lösung von schwefliger Säure allmählich und unter Umrühren zu einer concentrirten Lösung von Selenwasserstoff fügt, so dass noch etwas von letzterem unzersetzt bleibt, so wird nur Selen gefällt, ganz frei von Schwefel und anfangs sowie etwas später von schön tiefrother Farbe, gegen Ende von braunrother Farbe, wenn der Selenwasserstoff in Berührung mit dem Niederschlag bleibt.

Die Mutterlauge enthält Schwefelwasserstoff zusammen mit dem übrig gebliebenen Selenwasserstoff.

Wenn man andererseits Selenwasserstoffgas durch eine Lösung von schwefliger Säure leitet, so wird ein orangerother Niederschlag erzeugt, welcher Schwefel enthält. Ein Niederschlag, welcher so in einer Mutterlauge erzeugt wurde, in welcher absichtlich etwas schweflige Säure unzersetzt gelassen worden war, ergab bei der Analyse nur ein — genauer 0.95 — Atom Schwefel auf zwei Selen. Bei einem anderen Experiment, wo keine schweflige Säure unzersetzt gelassen worden war, enthielt die Mutterlauge eine kleine Menge Selen, sogar nach dem Kochen, welches mit Silbernitrat nur langsam einen schwarzen Niederschlag von Selen Silber gab. Wir schliessen daraus, dass sie eine Selenthionsäure, vielleicht eine der bereits bekannten, enthielt.

Wir wollen jetzt noch nicht weiter auf die Natur der Reaction zwischen Selenwasserstoff und schweflige Säure und etwaige sekundäre Reactionen eingehen, weil wir erst weiter unten Versuche beschreiben werden, die weiteres Licht auf die Vorgänge werfen, die bei dem Zusammenkommen der beiden Substanzen eintreten.

Einfachseleneisen und die Herstellung von Selenwasserstoff daraus.

Zur Darstellung des Selenwasserstoffes ahmten wir den gewöhnlichen Weg zur Herstellung von Schwefelwasserstoff nach. Seleneisen wurde zunächst durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspähnen und Selen in einem Graphittiegel im Windofen erzeugt. Bei dieser Operation ging der grösste Theil des Selens als Dampf verloren. Nachdem das Eisen heiss geworden war, wurde mehr Selen zugefügt, welches sich unter sehr geringem Verlust mit dem Eisen unter lebhaften Verbrennungserscheinungen und völliger Schmelzung des Produktes verband. Die Schmelze wurde in eine Form gegossen und abgekühlt. Die auf diese Weise erhaltene feste Masse war im äusseren Erscheinen nicht von auf gleiche Weise dargestelltem Schwefeleisen zu unterscheiden. Da sie nicht sehr empfindlich gegen die Einwirkung

von Säuren war, so wurde sie pulverisirt und dann in dem Gaserzeugungsapparat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erwärmt. Auf diese Weise erhielten wir einen constanten Gasstrom. Das Seleneisen wurde durch Analyse fast genau aus einem Atom Selen auf ein Atom Eisen bestehend gefunden. Es war also Einfachseleneisen. Wie das künstliche Schwefeleisen war es etwas, jedoch nur wenig, verunreinigt. Denn einerseits enthielt das durch Chlorwasserstoffsäure erzeugte Gas einen sehr geringen Bruchtheil seines Volumens freien Wasserstoff, andererseits blieb ein sehr kleiner, aber voluminöser schwarzer Rückstand unlöslich in der Säure zurück, welcher Selen enthielt und zweifelsohne aus Zweifachseleneisen bestand. Unser Präparat enthielt demnach etwas freies Eisen und etwas Doppelseleneisen mit dem Einfachseleneisen gemischt. Das Einfachseleneisen wurde hier zum ersten Male dargestellt.

Schwefel zersetzt Selenwasserstoff.

Eine Lösung von Selenwasserstoff ist viel empfindlicher für die Einwirkung der Luft, als eine von Schwefelwasserstoff und wird nach kurzer Berührung mit Luft schnell roth an der Oberfläche. Da demnach der Sauerstoff das Selen leicht aus seiner Verbindung mit Wasserstoff scheidet, durfte man erwarten, dass Schwefel dasselbe, wenn auch weniger energisch, thun würde; unsere Versuche ergaben, dass der Schwefel diese Einwirkung ausübt, und zwar scheint es, dass er so kräftig als der Sauerstoff wirkt.

Da Schwefelblumen gewöhnlich etwas schwefelige Säure enthalten, so haben wir bei unseren Versuchen nur Stangenschwefel angewandt. Wenn man diesen zu einer Lösung von Selenwasserstoff fügt, oder auch wenn man Selenwasserstoffgas durch Wasser, welches den Schwefel in Stangen oder in Pulver enthält, aufsteigen lässt, so tritt sofort eine Färbung des Schwefels durch gefälltes Selen ein; erst orange, dann tief roth und schliesslich, jedoch nur nach längerer Einwirkung des Gases, dunkel braunroth. Die Einwirkung des Selenwasserstoffs auf den Schwefel ist jedoch eine ganz oberflächliche, so dass viel von letzterem nöthig ist, um wenig Selenwasserstoff völlig zu zersetzen. Gleichzeitig mit dem Niederschlag von Selen wird Schwefelwasserstoff gebildet. Da dieser so leicht durch den Selenwasserstoffstrom fortgerissen wird, ist es besser, um ihn nachzuweisen, den Schwefel in geschlossenem Kolben mit einer Lösung von Selenwasserstoff zu kochen, etwas Salzsäure zuzufügen, um das suspendirte Selen zu sammeln und abzuscheiden, und unter möglichst geringem Luftzutritt schnell zu filtriren. Die Mutterlauge, die man so erhält und die von allem Selenwasser-

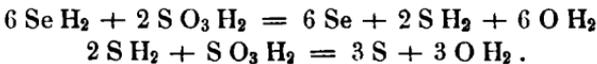
stoff befreit ist, ergibt dann mit voller Evidenz das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff.¹⁾

Der Schwefel mit dem darauf niedergeschlagenen Selen gab nach dem Trocknen und Erhitzen im Vacuum kein Gas ab, so dass das Gas kein Wasserstoffhypersulfid oder Hyperselenid enthält. Der Grund für die braunrothe statt der feurigrothen Farbe des Niederschlags bleibt unerklärt. Man kann seine Farbe in feurigroth durch Kochen in Selenwasserstoff umändern.

Nachdem wir das Vorhandensein einer Reaktion zwischen Schwefel und Selenwasserstoff nachgewiesen hatten, versuchten wir, schwefelfreies Selen darzustellen durch Behandlung des orangerrothen Niederschlages, den man erhält, wenn der Selenwasserstoff zuerst auf die schweflige Säure einwirkt, mit einem Ueberschuss von Selenwasserstoff. Durch diese Behandlung wurde die Farbe des Niederschlages in Tiefroth und schliesslich in Brauroth umgewandelt und eine Untersuchung zeigte, dass er nur Spuren von Schwefel enthielt. Bei Ausführung dieses Versuches beobachteten wir die Vorsicht, um ein Festwerden des Niederschlages zu vermeiden, ihn gleich nach der Fällung und in sehr kaltem Wasser suspendirt zu benutzen.

Wir sind nunmehr besser vorbereitet, als vorher, die Natur der Reaktion zwischen Selenwasserstoff und schwefliger Säure zu betrachten.

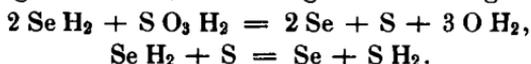
Da Selenwasserstoff im Ueberschuss mit schwefliger Säure Beides, Schwefelwasserstoff und einen nur aus Selen bestehenden Niederschlag liefert, so darf man die Anwesenheit von Schwefel in dem Niederschlag, wenn schweflige Säure im Ueberschuss vorhanden war, auf Rechnung der gegenseitigen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure setzen:



Diese Reaktionen vereinigt geben die 2 Atome Selen auf 1 Atom Schwefel, welche wir fanden und in den Büchern als Doppeltselenschwefel bezeichnet finden. Wenn jene jedoch die wirkliche Reihenfolge der Erscheinungen darstellen, so sollte etwas Pentathionsäure gebildet werden, während wir in der Mutterlauge keine, und statt dessen etwas Selenthionsäure fanden. Ausserdem ist anzunehmen, dass bei Reduktion der schwefligen Säure der Sauerstoff sich vor dem Schwefel mit dem Wasserstoff verbinden wird, und dass deshalb nascirender Schwefel in Gegenwart des Selenwasserstoffes auftritt, auf welchen er einwirken muss.

¹⁾ Wenn Selenwasserstoff durch schwarze vulkanisirte Kautschukröhren geleitet wird, so ändert sich deren Farbe nach kurzer Zeit durch die ganze Masse in Roth, indem der Schwefel durch Selen ersetzt wird.

Die Reihenfolge der Veränderungen wird demnach correcter, als durch die obigen Formeln, durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Der Umstand, dass wir etwas weniger als ein Atom Schwefel auf zwei Selen fanden, wird so erklärt durch die Einwirkung von gefälltem Schwefel auf Selenwasserstoff, während die Abwesenheit von Pentathionsäure nicht mehr zu verwundern und die Gegenwart einer geringen Menge Selenthionsäure zu erwarten ist.

Die einzige Verbindung von Schwefel und Selen, die bisher bekannt ist, besteht aus Einfachschwefelselen.

Insoweit es möglich ist, durch bestimmte Reaktionen Niederschläge zu erzeugen, die in einem Falle die Zusammensetzung von Doppeltschwefelselen und in dem andern von Doppeltselenschwefel haben, mögen diese Niederschläge diesen betreffenden Verbindungen entsprechen.

Die Chemiker haben sich nicht darüber geeinigt, dass sie es thun, aber in systematischen chemischen Lehrbüchern kann man sie häufig so dargestellt finden. Wir selbst halten, abgesehen von irgend welchen hierher gehörigen Thatsachen, welche unsere Arbeit zu den bereits bekannten hinzufügt, dafür, dass kein Beweis dafür vorliegt, dass sie es thun und sind der Ansicht, dass es theoretisch unwahrscheinlich ist, dass Doppeltselenschwefel existirt.

Der Niederschlag, den man zuerst aus seleniger Säure erhält, ist citronengelb und der von schwefliger Säure orangegelb und Ditté hat gezeigt, dass ersterer, wenn man ihn einige Zeit mit Schwefelkohlenstoff angefeuchtet stehen lässt, sich in durchsichtige, orangegelbe Schuppen umwandelt, die sehr genau die Zusammensetzung von Einfachschwefelselen besitzen. Der Ueberschuss von Schwefel in dem ursprünglichen Niederschlag löst sich in Schwefelkohlenstoff. Wenn man anstatt seleniger Säure ein neutrales selensaures Salz zum Fälln benutzt, so kann man dieses Sulfid bei der folgenden Behandlung mit Schwefelkohlenstoff schneller erhalten, es besitzt aber dann eine dunkle, braunrothe Farbe ¹⁾.

¹⁾ Ditté schreibt diese Farbe einer Einwirkung von Schwefelalkali zu, welches sich während der Fällung bildet und wir haben bereits oben erwähnt, dass man dieselbe Farbe bei durch Schwefel gefälltem Selen erhält, wenn dieses lange mit Selenwasserstofflösung gekocht wird und ferner, dass reines Selen gefällt durch schweflige Säure, nicht im Ueberschuss angewandt, aus Selenwasserstoff schliesslich diese Farbe annimmt, wenn es einige Zeit in Selenwasserstofflösung gehalten wird, während es sonst seine brillante, tief rothe Farbe behält.

Diese Substanz, wie sie Ditté anscheinend in zweierlei Gestalt darstellt, die eine ähnlich dem Schwefel in Farbe, die andere dem Selen, ist nicht nur von constanter und einfacher atomischer Zusammensetzung, sondern hat auch eine auffällig geringere Dichtigkeit, als die, welche die Rechnung unter Berücksichtigung der Dichtigkeiten und Proportion der Componenten ergiebt, und macht während der Oxydation viel mehr Hitze frei, als ihre Componenten im unverbundenen Zustande entwickeln würden. Ditté bezeichnet sie deshalb als »explosive« Verbindung. Sie ist ein ausserordentlich unbeständiger Körper.

Die Existenz von Einfachschwefelselen [SeS] ist demnach unbedingt nachgewiesen (es sei denn, dass Ditté's Thatsachen bestritten würden), obwohl es nicht die allgemeine Anerkennung gefunden hat, die es beanspruchen darf.

Niederschläge von Schwefel mit Selen haben keine anderen Eigenschaften, als die von Gemengen dieser einfachen Substanzen¹⁾ und von der zusammengesetzten, dem Einfachschwefelselen.

Wir haben bereits in diesem Aufsatz die beträchtliche Verflüchtigung von Schwefel erwähnt, welche stattfindet, wenn der Niederschlag in heissen Lösungen bewirkt wird, und möchten jetzt darauf aufmerksam machen, dass dies, da bei der Fällung irgend eines wirklichen Metallsulfides aus heisser Lösung keine derartige Verflüchtigung von Schwefel stattfindet — selbst nicht bei Schwefeltellur — den Beweis liefert, dass der nascirende Schwefel nicht mit dem Selen verbunden ist, wenn er gleichzeitig mit ihm gefällt wird.

Man betrachtet gewöhnlich Reaktionen, wie die vorliegenden, als Fälle von doppelter Zersetzung; bedenkt man aber, wie ähnlich Schwefel und Selen sind, so ist man geneigt, die Richtigkeit dieser Annahme in Frage zu ziehen. Die Reaktionen sind genügend bestimmt allein durch die Eigenschaft von Wasserstoff und Sauerstoff, sich miteinander zu verbinden und den Atomen von Selen und Schwefel steht es dann frei sich so zu vereinigen, dass jeder Stoff für sich bleibt, oder so mit einem Theile des andern Stoffes zu verbinden, dass Einfachschwefelselen gebildet wird.

Ausserdem erscheint es wie eine Umstossung der wohlbegründeten electro-chemischen Reihe der Elemente, anzunehmen, das Selen könnte einmal electropositiv und ein anderes Mal electronegativ dem Schwefel gegenüber unter ganz ähnlichen Umständen auftreten. Und doch läuft es darauf hinaus, wenn man die Bildung eines Schwefelselenides durch

¹⁾ Die tiefrothe Farbe von ungemischten Niederschlägen von Selen und die orangerothe Farbe einiger seiner Niederschläge mit Schwefel lässt sich gut vergleichen mit dem Tiefroth des gewöhnlichen Phosphors und dem Orangeroth dieses Stoffes, wenn durch theilweise Verbrennung gewöhnlichen krystallinischen Phosphors erzeugt.

doppelte Zersetzung annimmt. Wenn allerdings Thatsachen die Bildung beweisen, so würde der Einwurf der Unwahrscheinlichkeit nicht viel helfen, und derselbe wird jetzt nur gemacht, um die übliche Ansicht zu bekämpfen und zu zeigen, dass die Analogie dieser Ansicht nicht mehr Vorschub leistet, als die über die Reaktionen bekannten Thatsachen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Schwefelwasserstoff und selenige Säure und auch Selenwasserstoff und schweflige Säure geben einen Niederschlag von Schwefel und Selen, der aus zwei Atomen Schwefel auf ein Atom Selen in dem ersteren Falle und aus einem Atom Schwefel auf zwei Atome Selen in dem letzteren, zum grossen Theil nicht verbunden in beiden Fällen besteht.

Schwefelwasserstoff und selenige Säure reagiren auch ausgiebig in heissen Lösungen auf andere Weise auf einander und bilden dann Schwefelsäure und Selen.

Selenwasserstoff und Schwefel wirken auf einander ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Selen. Demgemäss giebt Selenwasserstoff im Ueberschuss mit schwefliger Säure einen Niederschlag von reinem Selen.

Alles was man bisher über die Fällung von Schwefel in Wechselwirkung mit Selen weiss, liefert keinen Grund für die Annahme einer anderen Verbindung der beiden Elemente als des sehr unbeständigen Einfachschwefelselens, welches 1871 von Ditté beschrieben wurde.

247. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss der China-Alkaloide. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem Cinchonidin $C_{19}H_{23}N_2O$ hatten wir¹⁾ vor Kurzem durch successive Behandlung mit Phosphorchloriden und mit alkoholischem Kali das sauerstofffreie »Cinchoniden« $C_{19}H_{20}N_2$ erhalten. Dasselbe erwies sich in chemischer und krystallographischer Beziehung identisch mit dem Cinchen, welches in derselben Weise früher aus dem Isomeren des Cinchonidins, dem Cinchonin, erhalten worden war.

¹⁾ Diese Berichte XVII (1884), S. 1984.