

Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 69°. Unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Solventien. Unlöslich in Alkalien und Säuren. Durch saure Zinnchlorürlösung schon in der Kälte reducirt.

198. W. Muthmann und J. Schäfer: Untersuchungen über das Selen.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Ueber Alkaliselenbromide.

Bekanntlich vermögen die Tellurtetrahalogenide mit den Alkalihalogeniden Doppelverbindungen vom allgemeinen Typus $\overset{I}{M}_2\text{TeHa}_6$ zu bilden, welche in ihrer Zusammensetzung den Alkalihalogenplatinaten völlig entsprechen. Diese Verbindungen sind mehrfach dargestellt und untersucht worden; eine erschöpfende Beschreibung der interessanten Körper hat vor Kurzem Wheeler¹⁾ gegeben, welcher gezeigt hat, dass dieselben in wasserfreiem Zustande in regulären Oktaedern krystallisiren, also völlig isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der Elemente der Platingruppe sind. Mit denselben Verbindungen hat sich der eine von uns ebenfalls beschäftigt und ist zu ähnlichen Resultaten wie Hr. Wheeler gekommen; einige kurze Ergänzungen zu der Wheeler'schen Publication werden am Schluss dieser Arbeit mitgetheilt werden.

Es lag die Vermuthung nahe, dass das dem Tellur so nahe verwandte Selen gleichfalls derartige Verbindungen geben würde, und haben wir unser Hauptaugenmerk auf die Darstellung dieser Selenverbindungen gerichtet, über die bis jetzt noch nichts bekannt war. Wir möchten die Resultate der noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchung hier kurz mittheilen, mit dem Bemerkten, dass eine ausführliche Abhandlung über den Gegenstand in Kurzem in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen wird.

Bekanntlich erhält man die erwähnten Tellurverbindungen in der Weise, dass eine Lösung von Tellurdioxyd in der betr. Halogenwasserstoffsäure mit dem Alkalihalogenid versetzt und die Mischung, welche einen grossen Ueberschuss von Tellur enthalten muss, eingedampft wird. Es krystallisiren dann die Doppelverbindungen in regulären Oktaedern aus; die Chlorverbindungen sind schön gelb, die Bromverbindungen orange-gelb und die Jodverbindungen schwarz gefärbt; die sämmtlichen Doppelverbindungen zersetzen sich mit Wasser in Tellurdioxyd, Halogenwasserstoffsäure und die Alkalihalogenide.

¹⁾ American Journal of Science [3] 45, 267.

Die Versuche, welche wir angestellt haben, auf analoge Weise eine Chlorverbindung des Selen zu erhalten, waren resultatlos. Es wurde in der Weise verfahren, dass eine Lösung von Selendioxyd in concentrirter Salzsäure mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzt, dies letztere unter Erwärmen aufgelöst, das Ganze eingedampft und durch schnelles Abkühlen zum Krystallisiren gebracht wurde. Es krystallisirte so indessen nur Chlorkalium aus; auch durch langsames Verdunstenlassen einer so hergestellten Lösung erhielten wir nichts anderes. Wurde statt der concentrirten Salzsäure verdünnte angewendet und zugleich ein grosser Ueberschuss von Selendioxyd genommen, so entstanden beim Verdunsten schöne farblose, monosymmetrische Krystalle einer Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $KCl\ 2\ SeO_2\ 2\ H_2O$, die weiter unten näher beschrieben werden soll. Versuche, ein Ammonium- und Rubidiumselenchlorid darzustellen, verliefen gleich resultatlos.

Bessere Resultate wurden mit Brom erhalten. Löst man selenige Säure in Bromwasserstoffsäure auf, so entsteht eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit, welche kein freies Brom enthält, da sich beim Schütteln mit Chloroform das letztere nicht färbt; vielmehr rührt die braune Farbe von Selenetetrabromid her, das nach folgender Gleichung entsteht:



Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine conc. Lösung von Bromkalium hinzu, dampft ein und kühlt ab, so krystallisirt ein prachtvoll dunkel orangeroth gefärbtes Pulver aus, das sich unter dem Mikroskop als aus regulären Oktaedern bestehend erwies und dessen Analyse auf die Formel K_2SeBr_6 führte.

Analyse: Ber. Procente: K 12.24, Se 12.40, Br 75.35.
Gef. » » 12.04, » 12.54, » 74.83.

Es liegt also Kaliumselenbromid vor, welches in seiner Krystallform zweifellos der Tellurverbindung völlig entspricht. Auch in ihrem Verhalten ähnelt die Verbindung dem Kaliumtellurbromid; sie löst sich, trotz ihrer intensiv orangerothern Farbe, in Wasser zu einer völlig farblosen Flüssigkeit, ein Zeichen, dass eine Zersetzung in Selendioxyd, Bromwasserstoffsäure und Bromkalium stattgefunden hat. Beim Einkochen färbt sich die Lösung roth, wenn ein gewisser Concentrationsgrad erreicht ist; beim Abkühlen krystallisirt ein Gemisch der ursprünglichen Verbindung mit Bromkalium aus; umkrystallisiren lässt sich der Körper nur aus concentrirter Bromwasserstoffsäure. Auch das Selenetetrabromid zersetzt sich mit viel Wasser vollständig, während es sich in Bromwasserstoffsäure unverändert löst; es scheint das Vorhandensein von Selenbromid als solches in der Lösung Bedingung zur Bildung der Doppelverbindungen zu sein. Dieser Um-

stand erklärt es auch, dass wir die Chlorverbindungen nicht erhalten konnten; Selentetrachlorid zersetzt sich nämlich schon mit sehr wenig Wasser momentan in Salzsäure und Selendioxyd; eine Lösung von Selenchlorid in Salzsäure ist also nicht zu erhalten, was die Darstellung der Verbindung $K_2 Se Cl_6$ auf diesem Wege unmöglich macht.

Das Ammoniumdoppelsalz wurde in gleicher Weise wie die Kaliumverbindung erhalten, doch entsteht dasselbe noch leichter, da es schwieriger löslich ist als dieses. Löst man Bromammonium und Selendioxyd in wenig Wasser und setzt concentrirte Bromwasserstoffsäure hinzu, so fällt der Körper $(NH_4)_2 Se Br_6$ in Gestalt eines aus Reguläroctaëdern bestehenden Niederschlages aus; die Farbe ähnelt der des Kaliumsalzes, doch ist dieselbe etwas dunkler. Lässt man nach dem Filtriren die Mutterlauge langsam verdunsten, so scheiden sich prachtvolle Oктаëder aus, die untergeordnet Flächen des Würfels zeigen; dieselben erreichen selbst bei Anwendung von verhältnissmässig wenig Flüssigkeit leicht eine Grösse von $\frac{1}{2}$ cm und zeigen in dieser Form eine prächtig granatrothe Farbe und halbmethallischen Glanz.

Eine Selenbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(NH_4)_2 Se Br_6$:

Procente: Se 13.27.

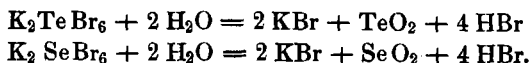
Gef. » » 13.09.

Versuche, das den beschriebenen Verbindungen entsprechende Natriumsalz darzustellen, führten zu keinem Resultate.

Kocht man eine Bromwasserstoff-, Bromnatrium- und selenige Säure enthaltende wässrige Lösung ein, so entweicht Brom und Selenbromür; schliesslich wird die Flüssigkeit farblos und es krystallisirt beim Erkalten nur Bromnatrium aus. Bei langsamem Verdunsten entweicht gleichfalls Brom; die Farbe der Lösung wird heller und schliesslich bleibt ein gelbgefärbter Syrup, der selbst bei monatelangem Stehen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure nicht krystallisirt.

Ebensowenig gelang es eine Silberverbindung zu erhalten. Bromsilber wurde in Bromwasserstoff gelöst, Selendioxyd zugesetzt und die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen. Es entstand schliesslich ein rother Syrup, aus dem sich etwas Bromsilber abgeschieden hatte, aber sonst nichts Krystallisirbares zu erhalten war.

Wir haben in Vorstehendem gezeigt, dass das Selen ebenso gut wie das Tellur Doppelhalogenide mit den Alkalihalogeniden zu bilden vermag und dass diese Selenverbindungen mit den Tellurverbindungen nicht nur isomorph sind, sondern denselben auch in ihrem allgemeinen Verhalten sehr ähneln. Das Verhalten beider Körperklassen gegen Wasser ist dasselbe:



Sogar in der Löslichkeit zeigt sich eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung; das Ammoniumselenbromid ist schwerer löslich, leichter zu erhalten und krystallisirt schöner, als das Kaliumsalz; genau dasselbe ist beim Tellur der Fall¹⁾.

Es ist dies von Wichtigkeit zur Entscheidung der Frage bezüglich der Stellung des Tellurs im periodischen System der Elemente. Bekanntlich hat Hr. Retgers²⁾ vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass, wenn man das Atomgewicht des Tellurs höher annehmen wolle, als das des Jods — und in der That führten ja fast alle bis jetzt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen zu diesem Resultat — man dasselbe in der Platingruppe zwischen dem Ruthenium und Osmium unterbringen könne. Der eine von uns hat in einer kurzen Notiz³⁾ auf das Unwahrscheinliche dieser Annahme aufmerksam gemacht, worauf dann Hr. Retgers später seine Ansicht über den Gegenstand nochmals ausführlich dargelegt hat.⁴⁾ Hr. Retgers hält zunächst die Isomorphie der metallischen Modification des Selen mit dem Tellur nicht für bewiesen. Einen exacten Beweis für das Vorhandensein dieser Isomorphie zu erbringen, ist mir leider bisher nicht gelungen; trotz mehrfacher Versuche konnte das metallische Selen nicht in Krystallen erhalten werden, die eine exacte goniometrische Bestimmung gestatteten. Doch habe ich die Sache noch nicht aufgegeben und beabsichtige gelegentlich meine Versuche zur Darstellung messbarer Krystalle der metallischen Selenmodification in grösserem Maassstabe zu wiederholen. Ich möchte bemerken, dass die von mir erhaltenen mikroskopischen Selenkrystalle nicht nur in ihren Winkeln — soweit Werthe für solche erhalten werden konnten —, sondern auch im Habitus, Farbe, Glanz, Sprödigkeit u. s. w. eine so grosse Uebereinstimmung mit Tellurkrystallen zeigten, dass ich persönlich die Isomorphie der beiden Elemente keineswegs bezweifle. Zudem ist neuerdings wiederum ein Mineral in Tegucigalpa (Honduras) gefunden und von den Herren Dana und Wells⁵⁾ untersucht worden, das neben

¹⁾ Der Eine von uns hat ausser einer Anzahl der von Wheeler (l. c.) beschriebenen Tellurdoppelhalogenide auch das Ammoniumtellurchlorid und -Bromid dargestellt. Beide sind schwerer löslich als die entspr. Kaliumsalze, die Chlorverbindung ist röthlich gelb, die Bromverbindung schön dunkelroth gefärbt. Eine von Herrn A. Schmidt ausgeführte Analyse des Ammoniumtellurchlorides ergab:

Analyse: Ber. Procente: Cl 56.50, Te 33.95.
Gef. » » 56.57, » 34.42.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 72. ³⁾ ebenda 396. ⁴⁾ ebenda 9, 401.

⁵⁾ American Journ. of Science 40, 75.

70.69 pCt. Tellur 29.31 pCt. Selen enthält; die genannten Forscher nennen dasselbe Selentellur und erklären es für eine isomorphe Mischung der beiden Elemente. Da Spaltbarkeit nach einem Prisma von 60° beobachtet wurde, so ist das hexagonale System für das Mineral mehr als wahrscheinlich und spricht dies Vorkommen entschieden für meine Ansicht, dass die beiden Elemente isomorph sind. Als Hauptgründe seiner Ansicht bezüglich der Möglichkeit der Zugehörigkeit des Tellurs zu den tetravalenten Metallen führt Hr. Retgers den Nichtisomorphismus des Kaliumtellurates und Kaliumseleniates und die Isomorphie von Kaliumchlorotellurat mit Kaliumchloroplatinat an. Den letzteren Grund glauben wir durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen beseitigt zu haben; dieselben haben im Gegentheil eine schöne Uebereinstimmung zwischen Selen und Tellur ergeben; dass das Kaliumtellurbromid dem neu dargestellten Kaliumselenbromid ähnlicher ist als dem Kaliumplatinbromid, muss Jeder zugeben.

Was die Nichtisomorphie von Kaliumseleniat und Kaliumtellurat anbetrifft, so ist dieselbe übrigens auch von Hrn. Retgers durchaus nicht bewiesen worden. Hr. Retgers hat Mischversuche mit Kaliumtellurat und Kaliummanganat, sowie Kaliumferrat gemacht unter Bedingungen, unter denen das erstere Salz immer mit zwei resp. fünf Molekülen Krystallwasser, die beiden letzteren Salze immer wasserfrei erhalten werden. Dass so die wasserhaltigen Kaliumtelluratkrystalle kein wasserfreies Kaliummanganat aufnehmen, ist gar nicht zu verwundern, und man muss zugeben, dass immer noch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass Kaliumtellurat in wasserfreiem Zustande sich als isomorph mit dem Sulfat, Seleniat, Manganat und Ferrat erweisen wird. Ich halte das sogar für sehr wahrscheinlich. Keinesfalls ist es gerechtfertigt, von einer Nichtisomorphie der in Frage stehenden Salze zu sprechen, so lange man das Tellurat nicht in wasserfreiem Zustande untersucht hat. Ich beabsichtige, Versuche in dieser Richtung anzustellen und eine ausführliche physikalisch-krystallographische Untersuchung der Tellurate durchzuführen; das Tellurmaterial für diesen Zweck habe ich bereits fertiggestellt und möchte die Fachgenossen bitten, mir das Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

2. Ueber einige Alkalihalogenpyroselenite.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass sich aus einer schwach salzsauren Lösung von überschüssiger seleniger Säure und Chlorkalium bei langsamem Verdunsten schöne, grosse farblose Krystalle ausscheiden. Dieselben gehören dem monosymmetrischen System an, bilden nach einer Fläche der Orthozone taflig ausgebildete Combinationen einer prismatischen mit drei Formen der Hemidomenzone

und sind meist etwas nach der Symmetrieaxe gestreckt. Die Darstellung des Salzes gelingt auch aus rein wässriger Lösung, jedoch schwieriger, da die Verbindung im reinen Wasser bedeutend leichter löslich ist, als in verdünnter Salzsäure; ein grosser Ueberschuss von Selendioxyd ist immer anzuwenden, da dem Körper im anderen Falle leicht Chlorkalium sich beimengt. Die qualitative Analyse der bisher nicht beobachteten Verbindung ergab die Anwesenheit von Kalium, Chlor, seleniger Säure und Wasser; eine quantitative Bestimmung führte auf die Formel $KCl_2SeO_2 \cdot 2H_2O$, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Analyse: Ber. Procente:	K 11.73,	Cl 10.68,	SeO ₂ 66.77,
Gef. » »	11.93, 11.93,	» 10.79, 10.84,	» 66.70, 66.52,
	Ber. Procente: H ₂ O 10.82.		
	Gef. » »	» 10.68, 10.70.	

Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen zunächst in ihrem Krystallwasser, welches bald fortgeht; dann folgt ein Sublimat von Selendioxyd, das durch etwas Selen schwach roth gefärbt ist, und nach genügend langem Erhitzen bleibt reines Chlorkalium zurück. Das Salz ist luftbeständig; durch Einwirkung von Staub und sonstigen organischen Substanzen wird es unter Abscheidung von Selen röthlich gefärbt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; bei der Titration mit Kalilauge bis zum Eintritt neutraler Reaction auf Lakmus werden für ein Molekül KCl_2SeO_2 zwei Moleküle KOH verbraucht; aus der so erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt beim Eindunsten über Schwefelsäure Chlorkalium aus und es hinterbleibt ein Syrup, der primäres Kaliumselenit $KHSeO_3$ gelöst enthält.

In ähnlicher Weise wie das beschriebene Kaliumsalz wurden entsprechende Verbindungen des Ammoniums und Rubidiums dargestellt; dieselben gleichen in jeder Hinsicht dem Kaliumsalze, sind isomorph mit demselben, doch sind sie beide leichter, das Rubidiumsalz sogar bedeutend mehr löslich als die Kaliumverbindung. Man erhält sie beim Eindunsten der Lösung in vollständig wasserklaren, bis zu 1 cm grossen Krystallen vom Habitus des Kaliumsalzes. Die Selenbestimmungen ergaben:

1. Für das Ammoniumsalz:

Analyse: Ber. für $NH_4Cl \cdot 2SeO_2 \cdot 2H_2O$.	
Procente: SeO ₂	71.29.
Gef. » »	» 70.92.

2. Für das Rubidiumsalz:

Analyse: Ber. für $RbCl \cdot 2SeO_2 \cdot 2H_2O$.	
Procente: SeO ₂	58.57.
Gef. » »	» 58.20.

Es wurden auch Verbindungen dargestellt, die statt des Chlors Brom enthalten und die in Bezug auf Krystallwassergehalt, Krystall-

form und die sonstigen Eigenschaften mit den Chlorverbindungen völlig übereinstimmen. Die Verbindung $\text{KBr}_2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich bei längerem Stehen der Mutterlauge von der Darstellung des Kaliumselenbromids im Vacuum über Schwefelsäure ab; sie ist leichter löslich als die Chlorverbindung, gleicht derselben im Uebrigen aber vollkommen.

Analyse: Ber. Procente: K 10.34, Br 21.23, SeO_2 58.88, H_2O 9.54.

Gef. » » 10.26, » 21.63, » 58.45, » 9.66 (Differenz).

Eine Selenbestimmung im Ammoniumsalz, das gleichfalls leichter löslich ist als die Chlorverbindung, ergab:

Analyse: Ber. für $\text{NH}_4\text{Br}_2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: SeO_2 62.35.

Gef. » » 62.14.

Was die Constitution der beschriebenen 5 Salze anbelangt, so sind wir bezüglich derselben zu einem absolut sichern Schluss nicht gekommen. Salze der Schwermetalle, welche den Verbindungen entsprechen, konnten wir nicht erhalten. Versetzt man eine Lösung der Verbindung $\text{KCl}_2\text{SeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der indessen nichts ist als ein Gemenge von Chlorsilber und selenigsaurem Silber; mit Bleiacetat erhielten wir einen schweren, weissen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der [nach sorgfältigem Auswaschen sich als vollkommen frei von Chlor erwies, also als PbSeO_3 anzusprechen ist. Baryumnitrat bringt keine Fällung hervor; nach Zusatz von Ammoniak entsteht ein weisser, kein Chlor enthaltender, nur aus selenigsaurem Baryum bestehender Niederschlag. Die Verbindung wird also von den genannten Schwermetallsalzen zerlegt und scheint daraus hervorzugehen, dass ein Additionsproduct von Chlorkalium an Selendioxyd vorliegt. Dafür spricht auch das oben beschriebene Verhalten des Salzes gegen Kalilauge; neutralisirt man und lässt verdunsten, so entstehen Chlorkalium und saures selenigsaures Kalium.

Andererseits ist es uns aber gelungen, mit Silberoxyd das Chlor aus der Verbindung herauszunehmen und die Hydroxylgruppe dafür einzuführen.

Eine 3 g der Verbindung enthaltende Lösung wurde mit 1 g frisch bereitetem Silberoxyd versetzt, nach Beendigung der Reaction das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Es schied sich ein farbloses Salz in dem rhombischen System angehörigen prismatischen Krystallen aus, welches sich als identisch erwies mit dem von Nilson¹⁾ erhaltenen Kaliumtetraselenit, $\text{KHSeO}_3\text{H}_2\text{SeO}_3$.

¹⁾ Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis Ser. III, Bd. 9 Heft 2, 2. Abhlg. pag. 13.

Analyse: Ber. Procente: SeO_2 75.00, K_2O 15.87.

Gef. » » 74.63, » 16.14.

Nach achtstündigem Erhitzen auf 98° hatte das Salz 5.41 pCt. Wasser verloren, also etwas weniger als $\frac{2}{3}$; dasselbe fand Nilson, und es ist daher wohl die Annahme gerechtfertigt, dass nur $\frac{1}{3}$ des Wassers als Constitutionswasser, der Rest als Krystallwasser in der Verbindung enthalten ist. Die Formel würde dann $\text{KHSe}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ zu schreiben sein und die Constitution wäre $\text{KO} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{SeO}} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{SeO}} \cdot \text{OH}$; denken wir uns nun die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt, so erhalten wir unser Salz: $\text{KO} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{SeO}} \cdot \text{O} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{SeO}} \cdot \text{Cl}$. Die von uns dargestellten Körper wären dann die Alkalisalze eines Monchlorides resp. Bromides der pyroselenigen Säure $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_5$.

Doch dürfen wir nicht verschweigen, dass die Entstehung des Kaliumtetraselenites sich auch ungezwungen erklärt, wenn wir unsere Verbindung als Additionsproduct von KCl und 2 SeO_2 betrachten. Die Componenten wären dann neben einander in der Lösung, das Silberoxyd würde dem Chlorkalium das Chlor entziehen und das gebildete Kaliumhydroxyd mit der in entsprechender Menge vorhandenen selenigen Säure zu Kaliumtetraselenit zusammentreten.

Für besser halten wir aber die gegebene rationelle Auffassung und nennen unsere Verbindungen Alkalihalogenpyroselenite.

3) Zur Bestimmung der selenigen Säure.

Zum Schluss wollen wir noch kurz bemerken, dass es uns gelungen ist, eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung der selenigen Säure zu finden.

Dieselbe zersetzt sich nämlich mit Jodkalium in salzsaurer Lösung geradeauf in Jod, Selen und Wasser; man braucht also blos die Lösung der selenigen Säure zu einer sauren Jodkaliumlösung hinzuzugeben und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung nach bekannter Methode zu titriren. Zu bemerken ist dabei indessen, dass der Endpunkt der Reaction (Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke) ziemlich schwierig zu erkennen ist; das abgeschiedene Selen bleibt nämlich als dunkel violettgefärbter, etwas opalisirender feiner Niederschlag in der Flüssigkeit aufgeschwemmt, und es gehört einige Uebung und grosse Aufmerksamkeit dazu, den Farbenumschlag wahrzunehmen. Doch zeigen die folgenden Resultate die Brauchbarkeit der Methode:

1) reines Selen wurde mit Salpetersäure oxydirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und titirt:

angew. 0.1010 g Se; gef. 0.1014 g Se.

2) Sublimirtes rein weisses Selendioxyd:

angew. 0.1457 g SeO_2 ; gef. 0.1452 g SeO_2 .

3) Die Verbindung $\text{KCl}_2 \text{SeO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde in der angegebenen Weise titirt

Analyse: Ber. Procente: SeO_2 66.77.

Gef. » » 66.96, 66.56.

Zu Selenbestimmungen, bei denen es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, ist demnach die Methode wohl zu empfehlen.

München, Laboratorium des mineralogischen Institutes.

199. W. Muthmann: Eine bequeme Methode zur Darstellung von Baryumpermanganat.

(Eingegangen am 20. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zu einer ausführlichen krystallographischen und physikalischen Untersuchung der Alkalipermanganate, deren Resultat demnächst in der Zeitschrift für Krystallographie erscheinen wird, benöthigte ich grössere Mengen von Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumpermanganat, deren Reindarstellung anfangs einige Schwierigkeit verursachte. Ein Versuch, die genannten Salze durch Umsetzung der betreffenden Chloride mit Silberpermanganat darzustellen, lieferte etwas unreine Producte; dieselben enthalten leicht Silber beigemengt; wegen der Schwerlöslichkeit des Silberpermanganates erhält man grosse Flüssigkeitsmengen, aus denen sich beim Eindampfen, besonders beim Ammoniumsalz, in Folge partieller Zersetzung Braunstein abscheidet. Ich griff daher zum Baryumpermanganat, einem leicht löslichen, sehr beständigen Salz, das mir auch in der That durch Umsetzung mit den betreffenden Sulfaten die gewünschten Alkalipermanganate in durchaus reinem Zustande lieferte. Die von mir angewandte Methode zur Darstellung des Baryumpermanganates möchte ich, da dies Salz von einiger Wichtigkeit ist, den Fachgenossen an dieser Stelle kurz mittheilen.

Rousseau und Bruneau¹⁾ zersetzten Kaliumpermanganat mittels Kieselfluorwasserstoffsäure und stellten aus der abfiltrirten, freie Uebermangansäure enthaltenden Flüssigkeit durch Neutralisiren mit Barytwasser das Baryumpermanganat dar. Doch dürfte man nach dieser Methode nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren das Salz ganz frei von Kalium erhalten, wobei wegen der Leichtlöslichkeit desselben nothwendigerweise ziemliche Verluste entstehen müssen. Da zudem die Anwendung der Methode grosse Vorsicht erheischt — es ist bekannt, wie ausserordentlich leicht die freie Uebermangansäure unter Braunsteinbildung reducirt wird — und ich zudem eine Beimengung von

¹⁾ Compt. rend. 98, 229.