

526. Emerich Szarvasy: Ueber neue arsen-selen- und arsen-selen-schwefelhaltige Verbindungen.

(Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.)

[Vorgelegt der kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 21. October 1895.]

(Eingegangen am 28. October.)

Im Julihefte der »Ungarischen chemischen Zeitschrift«¹⁾ habe ich über diesen Gegenstand eine vorläufige Mittheilung gemacht. Inzwischen ist in der Septemhernummer der »Zeitschrift für anorganische Chemie«²⁾ eine Abhandlung von Clever und Muthmann erschienen, welche theilweise verwandtes Gebiet berührt. In Folgendem möchte ich daher meine bisher erzielten Resultate in aller Kürze mittheilen.

Von Arsenselenverbindungen waren bisher drei bekannt: As_2Se_3 , As_2Se_2 , $AsSe_6$. Arsenriselenid wurde durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile zuerst von Berzelius³⁾, später nach ähnlichem Verfahren von Little⁴⁾ dargestellt; Uelsmann⁵⁾ gelangte zu derselben Verbindung, indem er durch die salzsaure Lösung von arseniger Säure Selenwasserstoff leitete; derselbe stellte auch As_2Se_2 und $AsSe_6$ dar.

Die grosse Aehnlichkeit, welche Selen und Schwefel in ihrem ganzen chemischen Verhalten zeigen, machte es wahrscheinlich, dass auch diejenigen Selenide des Arsens darstellbar wären, deren entsprechende Sulfide schon bekannt sind. Ausgehend von dieser Annahme, stellte ich die folgenden Verbindungen dar: Arsenpentaselenid, Arsenriselendisulfid, Arsendiselentrisulfid, Natriummonoselenarseniat und Natriumselenoarseniat.

Arsenpentaselenid.

Ich gelangte zu dieser Verbindung, indem ich die Bestandtheile im Verhältniss $As_2:Se_5$ — jedoch immer mit geringem Selenüberschuss — in einer mit Stickstoff gefüllten und geschlossenen Kaliröhre zusammenschmolz. Die Vereinigung findet bei ca. 400° statt und es bildet sich eine verhältnissmässig leicht bewegliche schwarze Schmelze. Nach dem Abkühlen resultirt ein schwarzer, lebhaft glänzender, sehr spröder Körper von muscheligen Bruch, der seiner Hauptmenge nach Arsenpentaselenid ist, mit mehr oder weniger Selen verunreinigt. Die zwei Körper wurden mit Hülfe von Vacuumdestillation getrennt.

¹⁾ Magy. Chem. Folyóirat 1, 7.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 1 u. 2.

³⁾ Berzelius, Lehrb. d. Chemie 2, 275.

⁴⁾ On Selenium Dissertation, Göttingen 1859.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 116, 123.

Will man ganz reines As_2Se_5 erhalten, so muss man die Destillation öfters wiederholen. Man kann das überschüssige Selen auch durch Extraction mittels Schwefelkohlenstoffs entfernen, doch ist dieser Weg ein überaus langwieriger. Die Verbindung krystallisirt zu erhalten, ist bisher nicht gelungen.

Analyse: Ber. Procente: As 27.53, Se 72.47.
 Gef. » » 27.87, 27.72, 27.69, » 71.92, 72.01, 71.83.

Die somit nach As_2Se_5 zusammengesetzte Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich; concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure greifen sie nur sehr langsam an; rauchende Salpetersäure oxydirt zu Seleniger- und Arsensäure. Alkalihydrate und sulfhydrate lösen die Verbindung leicht mit gelbbrauner Farbe; diese Lösungen zersetzen sich rasch an der Luft, Selen scheidet sich ab und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure nachweisbar. Säuren scheiden aus der alkalischen Lösung des Pentaselenids einen rothbraunen, flockigen Niederschlag ab, der sich nach der Analyse als As_2Se_5 ergibt. Der auf solche Art dargestellte Körper war nur dann rein, wenn sämtliche Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt und sämtliche Lösungen vom absorbirten Sauerstoff vollkommen befreit wurden. Die Lösung des Arsenpentaselenids in Alkalihydraten erfolgt nach der Gleichung:



Säuren fällen aus der Lösung As_2Se_5 :



Das Arsenpentaselenid ist auch auf nassem Wege darstellbar, indem man das Natriumselenoarseniat durch Säuren zersetzt:



Analyse des so erhaltenen Productes:

Ber. Procente: As 27.53, Se 72.47.
 Gef. » » 26.04, » 73.99.

Den um 1.52 pCt. zu hoch gefundenen Selengehalt schreibe ich der theilweisen Zersetzung des Selenwasserstoffes zu. Diese Darstellungsmethode habe ich bloß ein einziges Mal angewandt, weil die Darstellung des Natriumselenoarseniats mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Behufs Ermittlung der Molekulargrösse des Pentaselenids bestimmte ich die Dichte seines Dampfes nach dem Vorgang von Victor Meyer¹⁾. Ich bediente mich derjenigen Methode, welche auch er bei seinen, bei hoher Temperatur ausgeführten Dampfdichtebestimmungen anwandte. Die zur Verdampfung der Substanz dienende Porzellanbirne wurde in einem Perrot'schen Ofen erhitzt; der ganze

¹⁾ Diese Berichte 12, 1112.

Apparat war mit trockenem, reinem Stickstoff gefüllt. Die Temperatur des Ofens bestimmte ich calorimetrisch.

- I. Versuch. $D_1 = 9.652$, $t = 750-800^\circ$.
 II. » $D_1 = 9.531$, $t = 750-800^\circ$.

Die für As_2Se_3 berechnete Dichte D_1 beträgt 18.84, welcher Werth nahezu das Doppelte des experimentell gefundenen ist; hieraus folgt, dass das Pentaselenid bei dieser Temperatur in zwei Molekeln zerfällt. Die einzig wahrscheinliche Annahme ist, dass in dem Dampfgemische As_2Se_3 und Se_2 enthalten sind; die berechnete Dichte dieses Gemenges ist $D_1 = 9.424$, welche Zahl mit den obigen experimentellen Daten gut übereinstimmt. In diesem Verhalten gleicht das Pentaselenid jenen Arsenverbindungen, in welchen das Arsen fünfwerthig ist und aus welchen sich die beständigeren dreiwertigen Verbindungen leicht bilden. Es ist z. B. bekannt, dass das Arsenpentoxyd schon bei schwacher Rothgluth in Trioxyd und Sauerstoff, das Pentasulfid¹⁾ in Trisulfid und Schwefel zerfällt.

Es schien nothwendig, zu entscheiden, wie sich das Pentaselenid bei noch höherer Temperatur verhält. Ich führte zwei Bestimmungen bei $1050-1100^\circ$ aus und fand die Dichte zu I. $D_1 = 6.161$, II. $D_1 = 6.27$; diese Werthe sind sehr nahe einem Drittel ($18.84 : 3 = 6.28$) der für As_2Se_5 berechneten Dampfdichte. Bei so hoher Temperatur zerfällt daher das Pentaselenid in drei Molekeln. Zwei Fälle sind hier möglich. Entweder findet ein vollständiger Zerfall in seine Bestandtheile statt und es bilden alsdann Arsen- und Selenmolekeln das Dampfgemisch, oder aber die Existenz einer bisher noch nicht beschriebenen Verbindung vorausgesetzt, sind As_2Se , Se_2 , Se_2 (berechnete $D_1 = 6.28$) Molekeln im Dampfe enthalten. In Angriff genommene Versuche sollen entscheiden, welche dieser beiden Annahmen die richtige ist.

Natriummonoselenarseniat.

Das Arsenpentaselenid ist in Alkalihydraten leicht löslich. Es schien interessant, zu untersuchen, was für Verbindungen sich bei diesem Process bilden. Ich bediente mich bei meiner Untersuchung des Natriumhydroxydes, da vorläufige Versuche zeigten, dass die so erhaltenen Producte am leichtesten darstellbar sind. Die Lösung des Pentaselenids in Natronlauge zersetzt sich an der Luft überaus rasch; ich war daher genöthigt, sämmtliche Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre und mit von absorbirtem Sauerstoff möglichst befreiten Lösungen auszuführen. Die entstehenden Salze sind leicht wasserlöslich und ungemein zersetzlich. Erst nach langen, vergeblichen Versuchen gelang es mir, ein Verfahren ausfindig zu machen, mit Hülfe dessen ich von den entstehenden Salzen so viel darstellen konnte, als

¹⁾ Compt. rend. 76, 2, 1205.

zu den Analysen und zur Ausführung einiger Reactionen erforderlich war. Am vortheilhaftesten ist das folgende Verfahren: in ca. 100 ccm 20—25 procentiger Natronlauge löst man unter Erwärmen 5—8 g Pentaselenid und fügt zu der Lösung so viel Methylalkohol, dass die hierdurch entstehende Trübung eben verschwindet; man lässt diese Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre ruhig stehen; bereits nach 12 Stunden beginnen sich Krystalle abzuschneiden; diese sind zweierlei Art: Farblose und lebhaft rubinrothe; ich vermochte dieselben durch fractionirte Krystallisation zu trennen, da die rothen Krystalle leichter löslich sind und sich daher erst später abscheiden. Die farblosen Krystalle sind prismatisch, öfters nadelförmig; einmal bildete sich ein 4 cm langer Krystall. Der physikalischen und krystallographischen Untersuchung steht die überaus grosse Zersetzlichkeit des Salzes im Wege. An der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz im Laufe einiger Minuten, werden undurchsichtig, Krystallwasser entweicht und sie röthen sich in Folge von Selenabscheidung. In Wasser lösen sich die Krystalle sehr leicht, die Lösung ist farblos, doch trübt sie sich bald von frei werdendem Selen. Fügt man zur Wasserlösung dieses Salzes Säuren, so scheidet sich das gesammte Selen als rother Niederschlag ab und in der Flüssigkeit ist arsenige Säure nachweisbar. Das Salz enthält: Arsen, Selen, Natrium, Sauerstoff und Krystallwasser; letzteres entweicht vollständig in vacuo über Schwefelsäure. Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt: 0.4—0.6 g wurden mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydirt, dieselbe verjagt und aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung das Selen durch Schwefeldioxyd niedergeschlagen, im Gooch'schen Tiegel getrocknet und gewogen. Im Filtrate wurde, nach Vertreiben der schwefligen Säure, das Arsen durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und nach dem von mir¹⁾ beschriebenen Verfahren bestimmt; in der von Arsentrisulfid filtrirten Flüssigkeit das Natrium als Sulfat.

Analyse: Krystallwasserhaltige Substanz.

Ber. Procente: Na 14.19, As 15.41, Se 16.22, O (Diff.) 9.85, H₂O 44.33.
Gef. » » 14.18, » 15.72, » 15.86, » » 10.23, » 44.01.

Analyse: Krystallwasserfreie Substanz.

Ber. Procente: Na 25.49, As 27.68, Se 29.14, O (Diff.) 17.69.
Gef. » » 25.59, » 27.88, » 28.62, » » 17.91.

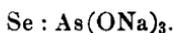
Aus diesen analytischen Daten ergibt sich die Molekularformel: $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 12\text{H}_2\text{O}$ und die Benennung: Natriummonoselenarseniat. Eine analog zusammengesetzte Verbindung ist das Kaliumsulfoxyarseniat von Bouquet und Cloëz²⁾ und das diesem Salze entsprechende Säurehydrat, welches de Roy Mc Cay³⁾ darstellte.

¹⁾ Magy. Chem. Folyóirat I, 2, 24.

²⁾ Annales de Chimie et de Physique 13, 44.

³⁾ Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 27, 632.

Eine wahrscheinliche Schlussfolgerung bezüglich der chemischen Constitution des Natriummonoselenarseniats zu ziehen, berechtigen die folgenden Reactionen. Aus seiner Wasserlösung fallen lösliche Metall-(Ag, Pb) salze momentan das entsprechende Selenid; hieraus folgt, dass das Selen in der Molekel nicht an Sauerstoff gebunden ist. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung das gesammte Selen und arsenige Säure ist in der Flüssigkeit enthalten, die Bindung des Selens kann somit nur eine sehr schwache sein. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Constitution zu:



Man kann daher diese Verbindung als arsensaures Natrium auffassen, in welchem ein Sauerstoff- durch ein Selenatom ersetzt ist.

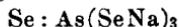
Natriumselenoarseniat.

Zugleich mit dem Natriummonoselenarseniat scheidet die Lösung des Pentaselenids in Natronlauge auch rubinrothe nadelförmige Krystalle ab. Diese werden an der Luft alsbald undurchsichtig und zersetzen sich unter Krystallwasserverlust. In Wasser lösen sie sich sehr leicht mit gelblich-brauner Farbe; nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung Selen ab. Säuren fällen aus der wässrigen Lösung dieses Salzes unter Selenwasserstoffentbindung As_2Se_5 in Form eines röthlich-braunen flockigen Niederschlages. Auch dieses Salz verliert in vacuo über Schwefelsäure vollständig sein Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente:	Na 11.11,	As 12.06,
Gef. »	» 11.23, 11.30,	» 12.31, 12.21,
Ber. Se	50.80,	H ₂ O 26.03.
Gef. »	50.11, 50.26,	» 25.40, 25.62.

Hiernach ergibt sich die Formel: $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$; das ist: Natriumselenoarseniat. Wir kennen bereits ähnlich zusammengesetzte Salze, als da sind: Na_3AsS_4 , $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{SbSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Die Structurformel ergibt sich nach Analogie:



Bemerkenswerth scheint mir die Eigenschaft des Salzes, dass es, in krystallwasserfreiem Zustande an der Luft auf 95—100° erhitzt, Sauerstoff bindet und zwar successive immer mehr und mehr, bis sein Gewicht endlich constant wird. Der so entstandene Körper ist vom abgeschiedenen Selen dunkelroth, doch sind die Umriss der Krystalle erhalten; in Wasser löst sich dieser Körper unter Zurücklassung von Selen und in der Lösung ist Arsensäure nachweisbar. Das Gewicht von 0.1359 g krystallwasserfreiem Natriumselenoarseniat nahm um 0.019 g zu; das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs ist somit nahezu gleich demjenigen (0.0188), welches erforderlich ist, um das Selen im Natriumselenoarseniat vollständig zu substituiren.

Arsentriselendisulfid.

Arsendisulfid und Selen wurden im Gewichtsverhältnisse $\text{As}_2\text{S}_3 : 3\text{Se}$ in einer mit Stickstoff gefüllten Glaröhre zusammengeschmolzen und das Product durch öftere Vacuumdestillation gereinigt. Es wurde so ein schwarzer, lebhaft glänzender Körper von muschelartigem Bruche erhalten, welcher in dünner Schicht mit purpurrother Farbe durchscheinend ist.

Analyse: Ber. Procente: As 33.26, Se 52.54, S 14.20.
Gef. » » 33.00, 33.45, » 52.03, 52.16, » 14.37, 14.29, 14.11.

Aus der procentischen Zusammensetzung folgt somit die Formel: $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$. Sowohl in ihren physikalischen, als auch chemischen Eigenschaften ist diese Verbindung dem Arsenpentaselenid sehr ähnlich. Sie ist in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Alkalihydrate und Sulphydrate lösen sie leicht mit gelber Farbe. Aus ihrer Lösung in Natronlauge scheiden Säuren einen rothen flockigen Niederschlag ab, welcher in vacuo über Schwefelsäure zu einem rothen Pulver zerfällt; dieses schwärzt sich um 100° und schmilzt bei 240° ; nach dem Erkalten erstarrt, nimmt es ein der Ausgangssubstanz ähnliches Aeussere an und ist nach der Analyse mit derselben auch identisch.

Analyse des rothen Pulvers:

Ber. Procente: As 33.26, Se 52.54, S 14.20.
Gef. » » 33.51, » 52.13, » 14.01.

Die Lösung des Arsentriselendisulfids in Natronlauge zersetzt sich an der Luft, indem sich Selen abscheidet, doch findet diese Zersetzung nicht so rasch wie beim Pentaselenid statt. Aus der Lösung scheidet sich ein Gemenge orangerother und weisser Krystalle ab. Der Lösungsvorgang ist voraussichtlich durch eine der folgenden Gleichungen ausdrückbar:



In Angriff genommene Versuche sollen entscheiden, welche Gleichung die richtige ist.

Die Dampfdichte des Arsentriselendisulfids wurde auf ähnliche Weise, wie beim Pentaselenid, bestimmt. Temperatur des Ofens $550-600^\circ$; gefunden $D_1 = 11.35$. Die für $\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ berechnete Dichte ist $D_1 = 15.59$; es ist somit klar, dass ein Zerfall der Molekel stattgefunden; per analogiam ist es am wahrscheinlichsten, dass sie in As_2Se_3 und S_2 dissociirt, indem das Selen mit dem Arsen verbunden bleibt; diese Voraussetzung wird durch Potilitzin's¹⁾ Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht; dieser Forscher untersuchte die Wirkung

¹⁾ Diese Berichte 12, 697.

des Selen auf Metallsulfide bei hoher Temperatur und fand, dass das Selen — von höherem Atomgewicht — den Schwefel verdrängt. Die für ein Dampfgemenge As_2Se_3 und S_2 berechnete Dichte ist $D_1 = 7.79$; die experimentell gefundene Zahl ist jedoch höher; hieraus folgt, dass im Dampfgemische Bestandtheile von grösserer Dichte enthalten waren. Wir wissen aus den Untersuchungen von Dumas¹⁾, Mitscherlich²⁾ und Victor Meyer³⁾, dass die Schwefelmolekel um 550° sechsatomig ist; berechnet man nun die Dampfdichte für ein Gemenge von $3(\text{As}_2\text{Se}_3)$ und S_6 so ergibt sich dieselbe zu, $D_1 = 11.697$, welcher Werth mit der experimentell gefundenen Zahl gut übereinstimmt. Es ist daher wahrscheinlich, dass in dem Dampfgemische Arsentriselenid und sechsatomige Schwefelmolekeln enthalten sind. Diese experimentellen Daten rechtfertigen daher die Benennung dieser Verbindung als Arsentriselenidisulfid, obwohl ihre Darstellungsmethode die Benennung: Arsendisulfotriselenid nahelegen würde.

Arsendiselentrisulfid.

Arsentrisulfid und Selen wurden im Gewichtsverhältnisse As_2S_3 :
 Se_2 in einer mit Stickstoff gefüllten Röhre zusammengeschmolzen und das Product durch öfters wiederholte Vacuumdestillation gereinigt. Diese Verbindung unterscheidet sich von der Vorhergehenden äusserlich nur dadurch, dass sie auch in dickerer Schicht mit rubinrother Farbe durchscheinend ist.

Analyse: Ber. Procente: Ag 37.13, Se 39.09,
Gef. » » 37.34, » 38.63, 38.71, 38.75,
Ber. S 23.78.
Gef. » 23.61, 23.85, 23.88.

Hieraus ergibt sich die Molekularformel zu: $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$, das ist: Arsendiselentrisulfid. Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich genau wie Arsentriselenidisulfid. Alkalihydrate und Sulphydrate lösen die Substanz mit lichtgelber Farbe; aus ihrer Lösung in Natriumhydroxyd scheidet Salzsäure sie als orangerother Niederschlag wieder ab. Aus der Lösung des Arsendiselentrisulfids in Natronlauge stellte ich citronengelbe und weisse Krystalle dar. Der Lösungsvorgang in Alkalihydraten kann ebenfalls auf zweierlei Art vor sich gehen.



Die Untersuchung der Krystalle wird entscheiden müssen, welche Gleichung die richtige ist. Ich habe das Arsendiselentrisulfid auch auf nassem Wege dargestellt, indem ich As_2S_3 in Natronlauge löste

¹⁾ Annal. chim. phys. [2] 1832, 50, 172.

²⁾ Annal. Phys. Chem. 1833, 29, 193. Annal. d. Chem. 1834, 12, 137.

³⁾ Diese Berichte 11, 2256.

und dann noch so viel Selen eintrug, als die Formel $As_2Se_2S_3$ verlangt; Säuren scheiden aus dieser Lösung einen orangeröthen Niederschlag ab, welcher nach der Analyse

Ber. Procente: As 37.13, Se 39.09, S 33.78.

Gef. » » 37.21, » 38.70, » 23.66.

$As_2Se_2S_3$ ist. Interessant ist, dass das Selen, welches sich in Natronlauge nur nach langem Kochen löst, von der alkalischen Arsentrisulfidlösung mit grosser Leichtigkeit aufgenommen wird.

Die Dampfdichte dieses Körpers bestimmte ich bei ca. 750° und wurde $D_1 = 6.402$ gefunden; die berechnete Dampfdichte ist $D_1 = 13.964$, also nahezu das Doppelte der experimentell gefundenen Zahl; es ist daher wahrscheinlich, dass die Molekel in 2 Theile zerfällt und der Dampf entweder aus As_2Se_2S und S_2 oder aus As_2S_3 und Se_2 Molekeln besteht. In Anbetracht, dass das Selen bei hoher Temperatur den Schwefel aus seinen Metallverbindungen verdrängt, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Dampf ein Gemenge von $As_2Se_2S^{-1}$ und S_2 -Molekeln ist.

Die Nomenclatur ist daher aus ähnlichen Gründen wie bei der vorhergehenden Verbindung berechtigt.

527. Victor Valentin: Ueber $\alpha\alpha$ - β -Trihalogenbuttersäuren aus den geometrisch-isomeren α -Halogenocrotonsäuren.

(Eingegangen am 26. October.)

[Aus der Dissertation des Verf. mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

1. $\alpha\alpha$ - β -Trichlorbuttersäure aus den α -Chlorcrotonsäuren.

Die beiden α -Chlorcrotonsäuren (99.2° und 66.5° Schmp.) nehmen, wenn in ihre Schwefelkohlenstofflösung Chlorgas eingeleitet wird, dasselbe schnell auf und verwandeln sich dabei in die gleiche Trichlorbuttersäure. Da letztere in Schwefelkohlenstoff beträchtlich leichter löslich ist als die Ausgangsverbindungen, so ist es nicht notwendig, dieselben vollständig zu lösen, sondern es genügt, sie mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff zu übergiessen und nun trocknes Chlor hinzutreten zu lassen. Ist der Gasstrom ein schneller, so erwärmt sich die Flüssigkeit beträchtlich und wird zweckmässig von aussen gekühlt.

Sobald das Chlor unabsorbirt hindurchgeht, unterbricht man den Strom und lässt die tief grügelbe Flüssigkeit 12 Stunden im Dunkeln stehen. Erscheint sie dann nahezu entfärbt, so wird noch einmal mit Chlor gesättigt und schliesslich Lösungsmittel und Chlorüberschuss.

¹⁾ As_2Se_2S wurde von Gerichten dargestellt. Diese Berichte 7, 26.