

Mittheilungen.

143. Carl Messinger: Ueber Selen-Arsenate¹⁾.

[Mittheilung aus dem allgem. chemischen Laborat. d. kgl. techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Durch Selen substituirte Arsenate wurden von Szarvasy, von Weinland und Rumpf, und von Clever und Muthmann dargestellt. Szarvasy²⁾ stellte die Salze $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ durch Lösen von Arsenpentaselenid (As_2Se_3) in Natriumhydroxyd dar; Weinland und Rumpf³⁾ erhielten ebenfalls das Salz $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{Se} + 12\text{H}_2\text{O}$, aber abweichend von Szarvasy's Darstellungsweise, indem sie Selen mit der berechneten Menge Natriumarsenit kochten⁴⁾; Clever und Muthmann⁵⁾ stellten einige Doppelsalze durch Lösen von Arsenpentaselenid in Alkalihydroxyd und -sulfhydrat dar, und zwar: das Kaliumoxydselenoarsenat ($\text{K}_6\text{As}_2\text{Se}_3\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$), das Natriumoxydselenoarsenat ($3\text{Na}_2\text{Se}, 3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$) und die Kalium- resp. Natrium-Sulfoselenoarsenate ($3\text{K}_2\text{S}, \text{As}_2\text{Se}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Na}_2\text{S}, \text{As}_2\text{Se}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$).

Zweck vorliegender Arbeit war theils die Untersuchung der von Szarvasy⁶⁾ dargestellten Verbindungen Arsen-triselen-disulfid ($\text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$) und Arsen-diselen-trisulfid ($\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$) auf ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd und -sulfhydrat, theils Darstellung solcher Selenosulfarsenate, welche mit wachsendem Selengehalt einen Uebergang zwischen Natriumselenoarsenat und -sulfarsenat bilden.

Sämmtliche, zur Darstellung dieser Verbindungen benutzten Ausgangsmaterialien, — wie Arsenpentaselenid, -triselenid, -diselen-trisulfid, -triselen-disulfid, Selen, Realgar etc. — wurden durch Vacuumdestillation gereinigt und fein zerrieben zu den Versuchen verwendet. Da die entstehenden Verbindungen mehr oder minder zersetzlich sind,

¹⁾ Vorgelegt der kgl. ungar. Akad. d. Wissensch. in der Sitzung vom 15. März 1796.

²⁾ Diese Berichte 28, p. 2654.

³⁾ Diese Berichte 29, p. 1007.

⁴⁾ Das nach der Methode von Weinland und Rumpf erhaltene Product ist weit beständiger, als das nach der Art von Szarvasy dargestellte; Ursache dieser verschiedenen Zersetzlichkeit derselben Verbindung ist, dass das nach Szarvasy's Arbeitsweise dargestellte Product sich in weit kleineren Krystallen ausscheidet, also der Luft eine viel grössere Oberfläche zur Oxydation darbietet, auch schwieriger zu trocknen ist, als das auf die andere Weise erhaltene Salz.

⁵⁾ Ztschrft. f. anorg. Ch. X. p. 117.

⁶⁾ loc. cit.

wurden alle Versuche in Wasserstoffstrome ausgeführt. Die Reactionproducte wurden auf Thonplatten und zwischen Filtrirpapier getrocknet und sofort analysirt, wobei folgende Methode angewandt wurde:

Man wagt die Krystalle in einem Porzellanschiffchen ab und trocknet sie in einer engen Röhre im Wasserstoffstrome bei 100 bis 120° bis zur Gewichtsconstanz; das entweichende Wasser wird in einer zu der Trockenröhre geschliffenen Chlorcalciumröhre absorbirt und gewogen; da die meisten Selenoarsenate bei raschem Erhitzen auf 100° etwas Selen- und Schwefel-Wasserstoff frei machen und im Krystallwasser schmelzen, darf man, um Verluste zu vermeiden, das Trocknen bei nur 30—35° anfangen und die Temperatur erst steigern, wenn bei diesem Hitzegrad kein Wasser mehr entweicht. Das getrocknete (oder auch krystallwasserhaltige) Salz wird in einem engen und hohen Becherglase mit rauchender Salpetersäure oxydirt — wobei wegen der energischen Einwirkung rathsam ist, zuerst nur die Dämpfe von einigen, auf die Wände des Gefäßes vertheilten Tropfen Säure auf die Substanz einwirken zu lassen —, die überschüssige Säure durch öfteres Eindampfen mit verdünnter Salzsäure verjagt, und nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit einigen ccm verdünnter Salzsäure der Schwefel auf übliche Weise bestimmt. Nach dem Abscheiden der überschüssigen Chlorbaryumlösung mittels Schwefelsäure wird durch das auf 200 ccm eingengte und mit Salzsäure stark angesäuerte Filtrat während 6 Stunden ein lebhafter Strom Schwefligsäure getrieben, nach 24-stündigem Stehen die absorbirte schweflige Säure durch Erhitzen der Flüssigkeit auf 60—70° verjagt und das abgeschiedene Selen im Gooch'schen Tiegel gewogen. Aus einem aliquoten Theile des Filtrates bestimmt man das Arsen nach Szarvasy's Methode¹⁾, welche in kurzer Zeit ausführbar und sehr genau ist. Das Natrium wird als Natriumsulfat aus der von dem Arsentrisulfid abfiltrirten Lösung durch Eindampfen und schwaches Glühen erhalten.



50 ccm 25-procentiges Natriumhydroxyd wurden zum Vertreiben der absorbirten Luft im Wasserstoffstrome gekocht; nach dem Abkühlen wurden 5 g Arsentriselendisulfid eingetragen und auf 40—50° C. erhitzt. Wenn die Substanz vollständig gelöst ist, — was nach ungefähr 2 Stunden erfolgt — wird zur dunkelrothen Lösung so viel Methylalkohol gegeben, dass der bei dem Zusetzen von Methylalkohol entstehende krystallinische Niederschlag noch eben in Lösung geht. Nach 24 Stunden entsteht ein aus weissen verfilzten Krystallnadeln

¹⁾ Diese Berichte 29, 2900.

bestehender Brei, welcher stellenweise rothe kugelige Krystalle enthält. Die Lösung wurde von den Krystallen abgesssen, neuerdings mit Methylalkohol vermengt und der weiteren Krystallisation überlassen, die Krystallmasse wurde mit wässrigem Methylalkohol gewaschen, auf Thonplatten und zwischen Filtrirpapier getrocknet und analysirt.

Die Analyse ergab die Formel: $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{SSe} + 10\text{H}_2\text{O}$.

Analyse Ber. Procente:	Na	14.78,	As	16.06,	S	6.85,	Se	16.92,	O (a. d. D.)	6.85,	H ₂ O	38.54.						
Gef. »	Na	14.92,	14.69,	As	15.92,	15.81,	S	6.95,	6.70,	Se	15.79,	16.80,	O (a. d. D.)	8.09,	7.80,	H ₂ O	38.33,	38.20.

Eine ähnliche Zusammensetzung hat das von Preis¹⁾ dargestellte Disulfoxyarsenat: $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Die Krystalle verlieren an der Luft schnell ihren Glanz und färben sich roth von ausgeschiedenem Selen; in Wasser sind sie leicht löslich, doch zersetzt sich die Lösung sehr rasch. Mit verdünnter Säure entsteht ein aus Selen und Schwefel bestehender Niederschlag, die filtrirte Lösung giebt die Reaction der arsenigen Säure.

Nachdem die von den Krystallen abgessene Mutterlauge nur Natriumselenid enthält, verlief die Reaction nach der Gleichung:



Durch Lösen von Arsendiselentrisulfid in Natriumhydroxyd, bei Innehaltung der für voriges Salz angegebenen Vorschrift, erhielt man eine, aus radial-faserig angeordneten, farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse, deren Analyse die Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_3\text{SeO}_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ ergab.

Analyse Ber. Procente:	Na	15.56,	As	16.91,	S	10.82,	Se	8.90,	O (a. d. D.)	7.21,	H ₂ O	40.59.						
Gef. »	Na	15.41,	14.97,	As	16.95,	16.81,	S	11.03,	10.83,	Se,	8.79	9.04,	O (a. d. D.)	6.90,	7.40,	H ₂ O	40.92,	40.95.

Die Krystalle sind an trockener Luft ziemlich beständig, ihre Lösung giebt mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, welcher in heissem Wasser wenig löslich ist und dieselben Reactionen zeigt, wie die ursprüngliche Solution; es scheint also ein Baryumsalz der Trisulfoselenoxydiarsensäure vorzuliegen. Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung der Krystalle ein Gemenge von Selen und Schwefel ab; aus dem Filtrat können durch Kochen weitere Mengen Schwefel ausgeschieden werden, wobei arsenige Säure in der Lösung zurück-

¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 178.

bleibt. Wahrscheinlich entsteht auf Zusatz von Säure eine Sulfoxyarsensäure, welche die Trisulfoselenoxydiarsensäure an Beständigkeit übertrifft und durch Kochen in Schwefel und arsenige Säure zerlegt wird.

In der Mutterlauge der Krystalle wurde nur wenig Arsen neben viel Natriumselenid gefunden; die Reaction können wir also durch folgende Gleichung ausdrücken:



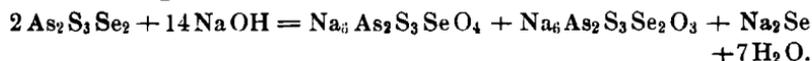
Bei einem ähnlichen Versuche concentrirte ich die Mutterlauge in vacuo bis zur Syrupconsistenz und setzte dann von Neuem absoluten Methylalkohol zu; beim Abkühlen auf -8° wurden farblose Nadeln erhalten, deren Analyse folgende Formel ergab:



Analyse:	Ber. Procente	Na 14.53,	As 15.78,	S 10.10,	Se 16.63.
	Gef.	« 14.72,	« 15.91,	« 10.26,	« 10.80,
	Ber. Procente	O (a. d. D.)	5.06,	H ₂ O	37.89.
	Gef.	«	4.79,	«	37.52.

Wegen der kleinen Menge (0.3 g) der ausgeschiedenen Krystalle konnte zur Untersuchung der Eigenschaften keine Substanz erübrigt werden.

Bei diesem Versuche verlief die Reaction wahrscheinlich nach der Gleichung:



5 g Arsendiselentrisulfid wurden in 30 cm 25-procentiger, frisch bereiteter Natriumsulfhydratlösung anfangs bei Zimmertemperatur, gegen Ende der Reaction bei $50-70^\circ$ im Wasserstoffstrome gelöst, wobei grosse Mengen Schwefelwasserstoff entwichen; die entstehende klare Lösung wurde auf -5° abgekühlt und die ausgeschiedenen, goldgelben, prismatischen Krystalle getrocknet und analysirt. Aus den Analysen berechnet sich die Formel: $\text{Na}_6 \text{As}_2\text{S}_7\text{Se} + 16 \text{H}_2\text{O}$.

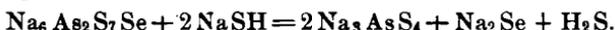
Analyse:	Ber. Procente:	Na 15.70,	As 17.07,	S 25.48.	
	Gef.	»	« 15.58,	« 16.90,	« 25.32, 25.29, 25.60.
	Ber. Procente:	Se 8.99,	H ₂ O	32.76.	
	Gef.	»	» 8.93, 8.02,	« 32.45, 33.25.	

Die Krystalle sind an trockener Luft beständig, leicht wasserlöslich. Die gelbe wässrige Lösung giebt mit verdünnter Säure erst einen rothen Seleniederschlag, dann einen gelben, aus Arsentrisulfid und Schwefel bestehenden.

Nachdem die von den Krystallen abgegossene Lösung nur Natriumselenid enthielt, war der Verlauf der Reaction:



Wenn man — um das Auflösen zu beschleunigen — den Versuch bei 90—100° ausführt, so entsteht, je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger Sulfarsenat, welches schwerlöslicher ist, als das Natriumsemiselenosulfarsenat, daher beim Abkühlen der Lösung früher auskrystallisirt, als dieses. Die Bildung des Sulfarsenates kann folgendermaassen gedeutet werden:



Diese Verbindung entsteht durch Lösen von Arsentriselenidulfid in Natriumsulfhydrat; aus der auf — 7° abgekühlten Lösung kann dieselbe in braungelben, gut ausgebildeten Prismen erhalten werden.

Analyse:	Ber. Procente:	Na	14.90,	As	16.19,	S	20.73,
	Gef.	»	» 14.79,	»	» 16.03,	»	» 20.58, 20.78,
	Ber.	»	Se	17.06,	H ₂ O	31.10.	
	Gef.	»	» 16.70,	»	» 32.13, 31.00,	31.33.	

Folgende Gleichung erklärt das Entstehen des Salzes:



Um die Bildung von Sulfarsenat und Semiselenosulfarsenat zu vermeiden, welche nach den Gleichungen:



entstehen, darf die Temperatur der Lösung während des Versuchs nicht über 60—70° steigen.

Das Natriummonoselenosulfarsenat ist an trockener Luft ziemlich beständig, durch Feuchtigkeit zerfließt es bald unter gleichzeitiger Zersetzung. Die wässrige Lösung entwickelt mit verdünnter Säure Schwefelwasserstoff und fällt einen rothbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{S}_3\text{Se}_2$.



Eine aus reinem Arsentriselenid, Schwefel und Selen bereitete Schmelze¹⁾ von der Zusammensetzung As_2Se_3 : Se: S wurde in überschüssigem Natriumsulfhydrat bei Zimmertemperatur gelöst, die Lösung abgekühlt und die ausgeschiedenen, rothgelben, prismatischen Krystalle analysirt:

¹⁾ Die Schmelze ist keine Verbindung. denn in vacuo erhitzt, destilliren — statt $\text{As}_2\text{Se}_4\text{S} - \text{As}_2\text{Se}_3\text{S}_2$ und $\text{As}_2\text{Se}_2\text{S}_3$ über.

Analyse: Ber. Procente: Na 13.06, As 14.20, S 12.12, Se 29.92,
 Gef. » » 13.29, » 14.40, » 12.31, » 30.10, 29.05.
 Ber. Procente: H₂O 30.68.
 Gef. » » 30.49, 30.12, 29.61.

Die Reaction verlief nach der Gleichung:



Verdünnte Säuren entwickeln aus der Lösung Schwefel- und Selen-Wasserstoff und scheiden ein braunes Gemenge von Schwefel, Selen, Arsentrisulfid und -triselenid aus.

Wenn man während des Lösens der Schmelze die Flüssigkeit kocht, erhält man neben obigem Salze auch Natriumselenid und Natriummonoselenosulfarsenat, welches weniger löslich ist, als das Natriumdiselenosulfarsenat, daher aus der Lösung früher krystallisirt. Während des Kochens vollzieht sich folgende Reaction:



Diese Verbindung wurde neben Natriummonoselenosulfarsenat, durch Lösen von Arsentriselenid in einer Solution von Natriumthioselenid und Natriumsulfid, erhalten. Zur Darstellung der Natriumthioselenidsulfidlösung kocht man Selen in 25-procentigem Natriumsulfhydrat im Verhältniss 2 Se : 6 NaSH bis zum vollständigen Lösen. Das Arsentriselenid wird im Verhältniss $\text{As}_2\text{Se}_3 : \text{Na}_2\text{Se}_2\text{S} : 2 \text{Na}_2\text{S}$ zur Lösung verwendet, es ist aber zur Gewinnung eines reinen Productes zweckmässig, zuerst nur die Hälfte desselben zu lösen, wobei die Reaction nach der Gleichung:

$\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Na}_2\text{Se}_2\text{S} + 3 \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_3\text{AsS}_3\text{Se} + \text{Na}_3\text{AsSe}_3\text{S} + \text{Na}_2\text{Se}$
 verläuft, das entstandene Natriummonoselenosulfarsenat durch vorsichtiges Abkühlen zu entfernen, der Mutterlauge den zweiten Theil des Arsentriselenids zuzusetzen und bis zum vollständigen Lösen zu kochen; die zweite Phase der Reaction ist:



Man erhält auf solche Weise eine rothe klare Lösung, aus welcher bei -10° rothe Prismen krystallisiren, deren Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{AsSe}_3\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Analyse: Ber. Procente: Na 12.01, As 13.04, S 5.56, Se 41.22, H₂O 28.17.
 Gef. » » 11.83, » 13.20, » 5.73, » 40.82, » 28.49,

Die Krystalle sind hygroskopisch, in trockener Luft ziemlich beständig, durch Feuchtigkeit zerfallen sie bald. Verdünnte Säuren scheiden aus der wässrigen Lösung Arsentriselenid und Selen, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefel- und Selen-Wasserstoff.



Schwefel, Selen und Arsenitrioxyd wurden in Natriumhydroxyd im Verhältnisse 2S : 2Se : As_2O_3 unter starkem Kochen gelöst, die dunkel-

rothe Lösung abgekühlt, und die ausgeschiedenen weissen, grossprismatischen Krystalle analysirt. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $\text{Na}_3\text{As}_3\text{S}_3\text{Se}_2\text{O}_8 + 36\text{H}_2\text{O}$.

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.56,	As 15.82,	S 4.50,	Se 10.54,
	Gef. •	• 14.41,	» 15.65,	» 4.19,	» 9.88,
	Ber. »	O (a. d. D.) 9.00,	H_2O 45.42.		
	Gef. »	»	10.49,	» 45.38.	

Die Lösung dieser sehr beständigen Krystalle giebt mit verdünnter Säure einen rothen Niederschlag von Schwefel und Selen, in der Lösung bleibt eine sulfoxyarsenige Säure zurück, welche erst bei längerem Kochen in Schwefel und arsenige Säure zerfällt.



Aus der Mutterlauge obiger Krystalle schieden sich bei stärkerem Abkühlen abermals Krystalle aus, deren Zusammensetzung der Formel $\text{Na}_6\text{As}_2\text{S}_2\text{SeO}$ + $24\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.79,	As 16.08,	S 6.86,	Se 8.47,
	Gef. »	» 14.71,	» 15.82,	» 7.26,	» 7.73,
	Ber. »	O (a. d. D.) 8.57,	H_2O 46.22.		
	Gef. »	»	7.87,	» 46.61.	

Diese Verbindung verhält sich wie die obige, nur ist sie in Wasser leichter löslich.



Wurde in braungelben Prismen aus Natriumdiselenosulfarsenat durch Kochen mit der berechneten Menge Natriumsulphydrat dargestellt, um zu ermitteln, wie viel Moleküle Natriumsulphydrat zu der Substitution von einem Atom Selen durch Schwefel nöthig sind.

Analyse:	Ber. Procente:	Na 14.19,	As 15.42,	S 16.44,	Se 24.35,	H_2O 29.59.
	Gef. »	» 14.00,	» 15.40,	» 16.15,	» 24.02,	» 29.33.

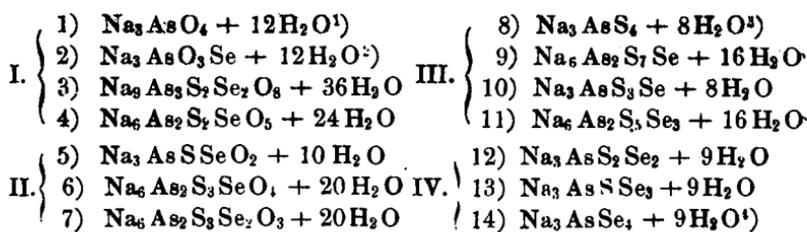
Verhält sich gegen Reagentien, wie das Natriumdiselenosulfarsenat; es ist schwerlöslicher, als dieses.

Da in der Mutterlauge der Krystalle nur Natriumselenid nachzuweisen war, ist die Reaction durch folgende Gleichung zu erklären:



Es sind also zur Substitution eines Selenatoms zwei Moleküle Natriumsulphydrat nöthig.

Zur Vergleichung der wichtigsten Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen, erscheint es zweckmässig, dieselben mit einigen bereits bekannten Arsenaten in Gruppen zusammenfassen:



Bei Vergleich dieser Gruppen ist die Gesetzmässigkeit auffallend, welche zwischen der Zusammensetzung der Salze und der Zahl der Krystallwassermoleküle besteht. Wenn im normalen Arsenat oder Sulfarsenat ein Atom Sauerstoff oder Schwefel durch Selen substituiert wird, verändert sich der Krystallwassergehalt nicht⁵⁾ (siehe Gruppe I und III.) Dieselbe Regel gilt auch für das Selenarsenat, wenn in demselben ein Atom Selen durch Schwefel substituiert ist. (Salz 13).

Die Zahl der Krystallwassermoleküle verändert sich, wenn im Arsenat zwei Atome Sauerstoff, oder im Sulfarsenat zwei Atome Schwefel durch Selen, (respective bei dem Arsenat durch Selen und Schwefel) ersetzt werden; in diesem Falle bildet die Zahl der Krystallwassermoleküle annähernd die Mitte zwischen den Zahlen der Krystallwassermolekel des Arsenates und des mit dem substituierenden Amphid gebildeten Arsenates, (z. B. $\text{Na}_3\text{AsS}_2\text{O}_2$ ⁶⁾ hat $10\text{H}_2\text{O}$, bildet also die Mitte zwischen $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{AsS}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$; siehe auch Gruppe II).

Zur Vergleichung der Löslichkeitsverhältnisse sind besonders die Glieder der III. und IV. Gruppe geeignet, da von diesen oft zwei in einer Reaction entstanden sind. Die in der Abhandlung stellenweise erwähnten Vergleiche ergeben die Regel: Ein Selensulfarsenat ist um so löslicher, je mehr Selen es enthält. Da die Sulfoxyarsenate bei wachsendem Schwefelgehalt leichtlöslicher werden, und das Natriumsulfarsenat zwischen diesen und den Selensulfarsenaten einen Uebergang bildet, indem es leichtlöslicher ist, als die Sulfoxyarsenate, doch schwerer löslich, als die Selenosulfarsenate, — kann man aus den Sulfoxyarsenaten und den Selenosulfoarsenaten eine neue Gruppe bilden, deren Glieder folgende Regel beobachten: Ein Arsenat ist

¹⁾ Gmelin, Hdb. 2, 720.

²⁾ Diese Berichte 28, 2654.

³⁾ Ann. d. Chem. 240, 222.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2654.

⁵⁾ Dieser Regel entspricht das von Clever und Muthmann dargestellte Natriumoxyselenoarsenat ($3\text{Na}_2\text{Se}, 3\text{Na}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_3 + 50\text{H}_2\text{O}$) nicht. Wahrscheinlich hat dasselbe nur $48\text{H}_2\text{O}$; die Differenz von $2\text{H}_2\text{O}$ kann durch einen Mehrgehalt von nur 4 mg entstehen, was bei einem feinkrystallinischen und zersetzlichen Salze leicht zu erklären ist.

⁶⁾ Preis, l. c.

um so löslicher, je grösser das Molekulargewicht des in dem Salze enthaltenen Säurerestes ist. (Ebenso verhalten sich die Alkalisalze der Halogensäuren).

Unter den Arsenaten sind die Selenosulfarsenate am meisten, die Selenoxyarsenate am wenigsten zersetzlich; dementsprechend kann in den meisten dieser Salze durch Kochen mit Natriumhydroxyd oder Sulfhydrat das Selen durch Schwefel respective Selen und Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, und so die Salze in beständigere Verbindungen übergeführt werden.

Die Farbe der Salze wird mit wachsendem Selengehalt röther; die sauerstoffhaltigen Arsenate sind farblos.

144. Carl Messinger: Ueber Natriumthioselenid¹⁾.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laborat. d. königl. techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Um die Einwirkung von Selen auf Natriumhydrosulfid zu untersuchen, wurden 10 g in vacuo destillirtes und fein zerriebenes Selen mit einer 25-procentigen, frisch bereiteten Natriumsulfhydratlösung so lange gekocht, bis alles Selen in Lösung gegangen war. Da die bei der Reaction entstehende Verbindung ungemein zersetzlich ist, muss während der ganzen Dauer des Versuches ein lebhafter Wasserstoffstrom durch das Lösungsgefäss (eine 400 ccm fassende Proberöhre mit Stopfen und Gasleitungsröhren) streichen. Nach zweistündigem Kochen, während dessen viel Schwefelwasserstoff entwich, erhielt man eine klare, dunkelrothe Lösung, aus welcher sich nach dem Versetzen mit 300 ccm absolutem Alkohol und Abkühlen auf -8° eine aus dunkelrothen sechseckigen Schuppen bestehende Krystallmasse abschied. Durch Abspülen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit, wurde dieselbe auf Thonplatten und zwischen Filtrirpapier möglichst getrocknet (die grosse Zersetzlichkeit und Hygroscopicität verhindert das vollständige Trocknen) und sofort analysirt. Das Salz hatte die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SSe}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

Analyse: Ber. Procente: Na	14.11,	S	9.81,	Se	48.47.
Gef. » »	13.85, 14.03,	»	9.57, 9.67,	»	47.91, 47.52.
	Ber. Procente: H_2O	27.61			
Gef. » »	28.27, 28.59.				

¹⁾ Vorgelegt d. kgl. ungarischen Akad. d. Wissensch. in der Sitzung vom 15. März 1897.