

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.)

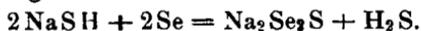
Um die Einwirkung von Selen auf Natriumhydrosulfid zu untersuchen, wurden 10 g in vacuo destillirtes und fein zerriebenes Selen mit einer 25-procentigen, frisch bereiteten Natriumsulfhydratlösung so lange gekocht, bis alles Selen in Lösung gegangen war. Da die bei der Reaction entstehende Verbindung 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 ausschied. 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.

Die Verbindung ist ungemein hygroskopisch und zersetzlich, riecht nach Schwefelwasserstoff und zerfällt in einigen Tagen in Natriumsulfid und Selen. Bei dem Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Säure entweicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff, und ein rother, aus Selen bestehender Niederschlag fällt aus.

Die Reaction zwischen Selen und Natriumsulhydrat verläuft nach folgender Gleichung:



Diese Verbindung entsteht auch bei Anwendung der doppelten Menge von Natriumsulhydrat, sie ist also kein einfaches Additionsproduct; das Natriumsulhydrat verwandelt sich während des Kochens in Natriumsulfid und Schwefelwasserstoff.

Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen sind das Kaliumtriselenid¹⁾ ($\text{K}_2\text{Se}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) und das Natriumtrisulfid²⁾ ($\text{Na}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$), dessen Constitution nach Böttger: $\text{S} : \text{Na} . \text{S} . \text{Na} : \text{S}$ ist; die Möglichkeit der Formel $\text{Na}_2 : \text{S} \ddagger \text{S}_2$ wird von Böttger durch Versuche widerlegt; wenn wir die Constitution des Natriumthioselenides ähnlich der des Natriumtrisulfides auffassen:



erscheint die zweite Formel wahrscheinlicher, da diese das rasche Ausscheiden des Selens und das Entweichen von Schwefelwasserstoff beim Versetzen der wässrigen Lösung des Salzes mit Säure besser erklärt, als die erstere, nach welcher die Möglichkeit des Entstehens von Selenwasserstoff nicht ausgeschlossen ist.

145. Emerich Szarvasy: Ueber das Magnesiummethylat³⁾.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 6. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid⁴⁾ schien es nothwendig, zu untersuchen, wie sich dieser Alkohol metallischem Magnesium gegenüber verhalten würde, da das zur Reaction verwandte Nitrid stets magnesiummetallhaltig ist.

Ich liess den Alkohol unter denselben Bedingungen einwirken, wie ich dies beim Nitrid beschrieben habe, das heisst: bei hoher

¹⁾ Clever u. Muthmann, Ztschrift f. anorg. Chem. 10, 117.

²⁾ Ann. d. Chem. 223, 335.

³⁾ Vorgetragen in der Sitzung vom 30. März der chem. Section des k. ung. Naturwissenschaftlichen Vereines zu Budapest.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 305.