

94. Fritz v. Konek: Über eine neue Sauerstoffverbindung des Selens¹⁾.

[Aus dem III. Chem. Institut der Universität und dem Technol. Labor. der Chem. Zentr.-Vers.-Stat. Budapest.]

(Eingegangen am 22. Februar 1918.)

Bei meinen vergleichenden Studien über Schwefel- und Selenchlorür — bzw. über die aus diesen Haloiden synthetisch darstellbaren organischen Sulfide und Selenide — gelangte ich unter anderem auch in den Besitz schön krystallisierter, konstant zusammengesetzter und beständiger Organoselenide, welche mir zu quantitativen Versuchen über die Bestimmung dieses Elementes in organischen Verbindungen vorzüglich geeignet schienen²⁾. Nachdem ich mich in Gemeinschaft mit O. Schleifer³⁾ überzeugt hatte, daß H. Meyers Behauptung, daß wir bis heute eine absolut einwandfreie Selen-Bestimmungsmethode nicht besitzen, so ziemlich richtig ist und auch mein Natrium-superoxyd-Verfahren, welches sich für organischen Schwefel gut bewährt hatte, im Falle des Selens sich als unbrauchbar erwies, stellte ich auch Versuche über das Verhalten organischer Selenide in der Berthelotschen Bombe an. Es stand zu hoffen, daß das Selen unter einem Sauerstoffdruck von 25—30 Atmosphären in seine höchste Oxydationsstufe, nämlich in das Selensäureanhydrid, übergeführt würde, welches mit dem Verbrennungswasser Selensäure, H_2SeO_4 , liefern mußte, deren quantitative Bestimmung in dem Bombeninhalte auf verschiedenen Wegen denkbar und möglich wäre. Zu diesen Versuchen bediente ich mich einer Bombe, deren Tiegel eine Kapazität von ca. 280 ccm hat und ganz mit Platinmetall ausgekleidet ist. Den Boden des Tiegels schützte ich mit einer genau passenden Scheibe aus starkem Platinblech und auch in dem zur Aufnahme der zu verbrennenden Substanzpastille dienenden Verbrennungstiegelchen benutzte ich einen solchen Bodenbelag. Diese Vorsichtsmaßregel ist in diesem Falle geboten, nachdem sich das im Zündungsmomente metallisch abgeschiedene Selen, noch ehe es vollständig oxydiert ist, spurenweise auch dem Platinmetalle legiert. Es scheint sich eine Platin-Selen-Legierung zu bilden, die selbst noch nach stundenlangem, heftigstem Glühen Selen hartnäckig zurückhält und das Edelmetall mit der Zeit brüchig und rissig macht. Bei solcher Anordnung wer-

¹⁾ Vorgelegt der Akad. d. Wissensch., Budapest.

²⁾ Siehe die Mitteilung von v. Konek und Schleifer: »Über Selenderivate des Antipyrins« auf S. 842 ff. dieses Heftes.

³⁾ l. c.

den nur die Bodenbeläge in Mitleidenschaft gezogen und können ja schließlich und endlich ausgewechselt werden. Wahrscheinlich würde sich auch Bergkrystall oder Glimmer als Bodenschutzplatte verwenden lassen. Als ich nun in der solcherart geschützten Bombe die schönen, gelben Krystalle des Antipyrinselenoselenids¹⁾ unter üblichem Sauerstoffdruck verbrannte, bemerkte ich beim Öffnen — zu meiner nicht geringen Überraschung —, daß sowohl Boden als auch Innenseite des Bombentiegels mit einem weißen — äußerlich an Metaantimonsäure erinnernden — festen Niederschlag bedeckt waren, der sich in Wasser, selbst beim Kochen, kaum löste und auch in Alkohol unlöslich war. Im ersten Augenblicke dachte ich, es wäre mir gelungen, das seit Berzelius gesuchte, bisher aber noch nicht gefundene Selensäure-anhydrid zu entdecken, und der feste, weiße Körper also »SeO₃«! Das festhaftende Verbrennungsprodukt wurde mit dem Platinspatel unter Zuhilfenahme eines Alkoholstrahles von seiner Grundlage entfernt, auf ein gehärtetes Filter gesammelt und mit Weingeist ausgewaschen, darauf vorsichtig bei 100—105° getrocknet. Aus mehreren Versuchen, bei denen insgesamt 1 g Biselenid verbrannt wurde, erhielt ich schließlich 100 mg dieses festen Produktes. In trockenem Zustande ist es reinweiß, pulvrig-amorph. Mit reiner Natronlauge übergossen, tritt momentan Schwarzfärbung ein, indem der Körper einen Teil seines Selengehaltes als schwarzes Selen abscheidet, während die Hauptmenge, wahrscheinlich als Selenid, in Lösung geht. Auf dieses Verhalten basierte ich auch die Analyse der Verbindung, indem ich eine genau gewogene Menge mit überschüssiger, aus Metall hergestellter Natronlauge einige Minuten kochte, das abgeschiedene schwarze Selen auf ein 105° trocknes Filter brachte und das anhaftende Alkali mit heißem Wasser quantitativ herauswusch. Das Filtrat wurde etwas konzentriert, mit Salzsäure übersättigt, mit einer SO₂-Bombe verbunden und in der Kälte mit Schwefligsäuregas gesättigt. Die Hauptmenge des Selens scheidet sich hierbei zuerst als weißer, doch bald rot werdender Niederschlag ab, der beim Kochen gut zusammenbackt und schwarz wird. Nach mehrstündigem Stehen wurde auch dieser zweite Selenniederschlag am 105° trocknen, gewogenen Filter gesammelt und mit kochendem Wasser das Kochsalz aus ihm vollständig herausgewaschen; dann bei 105° bis Gewichtskonstanz getrocknet. Die Filtrate vom zweiten Selenniederschlag wurden eingedampft, wieder mit Salzsäure gekocht und mit Schwefligsäuregas gesättigt. Für gewöhnlich scheidet sich bei längerem Stehen kein Selen mehr aus; der Sicherheit halber dampft man jedoch die Lösung voll-

¹⁾ Vergl. die vorangehende Abhandlung von v. Konek und Schleifer.

ständig zur Trockne; war das Selen vollkommen abgeschieden, so muß reinweißes Kochsalz zurückbleiben; andernfalls ist der Rückstand von Selen Spuren bräunlich oder rötlich gefärbt, so muß wiederum gelöst und die Ausfällung des Selen wiederholt werden.

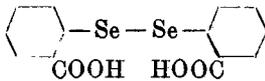
1. 0.1340 g trockn. Sbst. gaben I. mit NaOH 0.0295 g Selen; II. mit SO_2 0.0756 g; zusammen 0.1051 g Selee. — 2. 0.0860 g, 105° trockn. Sbst. (aus anderen Versuchen) gaben I. 0.0153 g, II. 0.0517 g, zusammen 0.0670 g Selen.

Gef. Se: nach 1. = 78.43 %, nach 2. = 77.91 %.

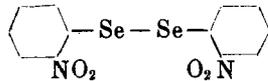
Daß es sich in diesem Falle nur um eine Sauerstoffverbindung des Selen handeln kann, folgt schon aus den Umständen seiner Bildung. Die Ergebnisse der mit großer Sorgfalt ausgeführten Analysen, sein charakteristisches Verhalten gegen Natronlauge, sowie seine übrigen Eigenschaften berechtigen zu dem Schlusse, daß es sich hier um ein Selenoxyd handelt, welches mit den bisher dargestellten und beschriebenen nicht identisch ist, und welches in seinem Molekül mindestens zwei oder mehr Selenatome enthält, nachdem Natronlauge ungefähr nur den dritten Teil seines Gesamtselen abspaltet, während der Rest als säurebildender Komplex in alkalische Lösung geht. Schaltet man die Eventualität des Vorliegenden eines mechanischen Gemenges verschiedener Oxydationsstufen aus, so wäre es die empirische Formel Se_3O_4 , die mit einem Gehalte von 78.78 Proz. Selen, den vorliegenden Verhältnissen und Tatsachen noch am ehesten entsprechen würde. Indem ich diese empirische Zusammensetzung vorläufig nur mit Vorbehalt mitteile, kann ich auch bezüglich des inneren Baues, der Struktur, noch kein endgültiges Urteil abgeben. Soviel konnte ich bisher auf experimentellem Wege feststellen, daß sich dieses neue und unlösliche Selenoxyd nur aus dem Diantipyrylselenoselenid in der Bombe erhalten ließ, während das so naheliegende Monoselenid des Antipyrins — unter vollkommen gleichen Umständen in der Bombe verbrannt — auch nicht die Spur der schwerlöslichen Selen-sauerstoffverbindung liefert. — Nachdem der leichte Übergang des Antipyrilbisenid durch Abspaltung eines Selenatoms mit Salzsäure — in das Monoselenid¹⁾ die Strukturformel $\text{A}.\text{Se}(:\text{Se}).\text{A}$, eines Selenoselenids beweist, mit anderen Worten diese Verbindung zwei doppelt gebundene Selenatome enthält, so lag der Gedanke nahe, daß zwischen dieser Struktur und der Entstehung des unlöslichen Selenoxyds irgend ein kausaler Zusammenhang bestehe, und scheint mir die Annahme berechtigt, daß sich dieses Oxyd

¹⁾ Vergl. die zitierte Abhandl.: »Über neue Selenderivate« von v. Konek und Schleifer.

nur aus solchen organischen Seleniden — in der Bombe — zu bilden vermag, die einen aus zwei doppelt verketteten Atomen bestehenden Selenkomplex in ihrem Moleküle enthalten. Hieraus würde weiterhin folgen, daß man auch in dem neuen Oxyd eine ähnliche Struktur voraussetzen könnte, und daß es vielleicht gerade dieses eine, locker (symbolisch doppelt) gebundene Selenatom ist, welches in Berührung mit Natronlauge sofort abgetrennt und in Gestalt von schwarzem Selen abgeschieden wird. Zur weiteren experimentellen Prüfung dieses interessanten hypotbetischen Zusammenhanges, unternahm ich Versuche mit anderen, und zwar mit solchen organischen Seleniden, welche gleichfalls zwei Atome Selen in ihrem Molekül enthalten, diese aber in symmetrischer Anordnung und in nur einfacher Bindung zueinander sich befinden. Von solchen, R.Se.Se.R konstituierten Seleniden standen vorläufig zwei zu meiner Verfügung, nämlich das von R. Lesser¹⁾ in Berlin-Charlottenburg dargestellte *o,o'*-Dicarboxy-diphenyldiselenid (I), aus welchem der Entdecker den dem Friedländerschen Thio-indigo entsprechenden Selen-indigo darstellte, und das von H. Bauer²⁾ im Ehrlichschen Laboratorium zu Frankfurt a. M. synthetisierte *o,o'*-Dinitro-diphenyldiselenid (II). Es ist mir



I.



II.

eine angenehme Pflicht, genannten Forschern für ihre freundliche Bereitwilligkeit, mit der sie mir einige Gramme ihrer kostbaren Verbindungen zu Versuchszwecken überließen, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Werden nun von diesen Seleniden, deren angeführte Struktur ihrer synthetischen Bildungsweise nach absolut feststeht, und die somit zwei untereinander nur einfach gebundene Selenatome enthalten — 0.5—1 g schwere Pastillen in der calorimetrischen Bombe unter genauer Einhaltung der eingangs erwähnten Bedingungen verbraunt, so findet man nach dem Öffnen an den Innenwandungen und am Boden des Tiegels nur die feinen Tröpfchen des Verbrennungswassers, welches infolge der darin gelösten selenigen- bzw. Selensäure stark sauer reagiert — von dem weißen, festen Selenoxydbelage, von dem weiter oben die Rede war, ist auch keine Spur vorhanden. Dieser experimentelle Befund scheint also gleichfalls für die von mir vertretene Annahme zu sprechen, daß

¹⁾ R. Lesser: B. 45, 1835 [1912].

²⁾ H. Bauer: B. 46, 92 [1913].

nämlich zur Bildung des von mir aufgefundenen, weiter oben beschriebenen, festen, weißen, schwerlöslichen und unter der Einwirkung von Natronlauge schwarzes Selen abscheidenden Selenoxyds erforderlich sei, daß das verbrannte organische Selenid den Komplex: $R \cdot Se(:Se) \cdot R$ enthalten müsse.

Diese Versuche mußten vor mehreren Jahren wegen Materialmangels und anderer Umstände unterbrochen werden, doch hoffe ich, bald weiteres experimentelles Material über die Formel Se_2O_4 beibringen zu können, und möchte mir die Versuche über das Verhalten organischer Selenverbindungen in der calorimetrischen Bombe noch für einige Zeit vorbehalten.

Zum Schlusse soll hier noch eine kurze Zusammenstellung der bis heute dargestellten und mit mehr oder weniger Sicherheit feststehenden Selen-Sauerstoff-Verbindungen Platz finden:

1. SeO , Gas?, sein Bestehen ist unsicher. Konnte auf Grund Berzeliuscher Angaben von späteren Forschern nicht wieder erhalten werden. Nach Chabrie, Bl. [3] 2, 788 [1889], kein Gas, sondern ein fester Körper. Nach Peince: Amer. Journ. Science (Sill.) [4], 2, 163 [1896], Z. a. Ch. 13, 121 [1897], existiert diese Verbindung nicht. — Lehner: Am. Soc. 20, 555 [1898]; C. 1898, II, 657, negiert sie gleichfalls.

2. Se_2O_3 , Selensesquioxid?; Cameron und Macallan: Proc. Roy. Soc. 46, 13 [1890], Chem. N. 59, 267 [1889], Monit. scient. [4], 3, 1036 [1889], J.-B. 1889, 388. — Die Existenzberechtigung dieser Verbindung steht gleichfalls nicht einwandfrei fest.

3. SeO_2 , Selendioxyd. Berzelius. — Thomsen: B. 2, 598, [1869]; Hinsberg: A. 260, 40 [1890], B. 22, 862 und 2895 [1889]; B. 23, 1393 [1890]; B. 24, R. 5 [1891]. — Nach seinen in der Literatur angeführten, oft gänzlich widersprechenden Eigenschaften, sowie auch nach seinem Selengehalte, nicht identisch mit dem von mir beschriebenen Selenoxyd.

4. SeO_3 , Selentrioxyd oder Selensäure-anhydrid? Seine Darstellung ist bis jetzt noch nicht gelungen. — Gerichten: A. 168, 214 [1873]; J.-B. 1873, 212. — Cammeron und Macallan: Proc. Roy. Soc. 46, 32 [1890]; Monit. Scient. [4] 3, 1889; J.-B. 1889, 391. — Metzner: C. r. 123, 1061 [1896]; C. 1897, 1220; A. ch. [7] 15, 228.