

85. Julius Meyer und Walter Wagner: Nitrosyl-selensäure.

[Aus d. Anorg. Abteil. d. Chem. Instituts d. Univ. Breslau]

(Eingegangen am 9. Februar 1922.)

Da die Selensäure sich in fast allen Beziehungen der Schwefelsäure sehr ähnlich erwiesen hat¹⁾, so ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß auch sie mit salpetriger Säure eine anhydrische Verbindung einzugehen vermag, die der Nitrosyl-schwefelsäure $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O.NO})$ an die Seite zu stellen ist. Nachdem man nun diese Nitrosyl-selensäure bisher vergeblich darzustellen versucht hat, wie die Versuche von V. Lenher und J. H. Mathews²⁾ zeigen, haben wir jetzt einen sehr einfachen Weg zu ihrer Gewinnung gefunden. Lenher und Mathews war es gelungen, durch Einwirkung von N_2O_4 auf ca. 83-proz. Selensäure unter Kühlung mit festem Kohlendioxyd eine blaue, leicht zersetzliche Verbindung zu erhalten, die sie als $\text{SeO}_2(\text{O.NO})_2$ ansprechen, und die nur unter -13° beständig ist. Allerdings ist die blaue Farbe sehr überraschend und steht nach unseren bisherigen Erfahrungen mit der angegebenen Konstitutionsformel der Dinitrosyl-selensäure durchaus nicht im Einklang.

Daß zwischen salpetriger Säure und Selensäure eine neue Verbindung sich zu bilden vermag, zeigt sich, wenn man festes NaNO_2 in ca. 95-proz. Selensäure unter Eiskühlung einträgt. Das Nitrit wird ohne Gasentwicklung und ohne Verfärbung der Selensäure aufgelöst. Beim Verdünnen der farblosen, dicken Flüssigkeit mit Wasser entweichen aber reichliche Mengen von Stickoxyden, ein Verhalten, das an die Zersetzung der Bleikammerkrystalle durch Wasser erinnert.

Zur Darstellung der Nitrosyl-selensäure hat sich am besten die Einwirkung von flüssigem N_2O_3 auf wasserfreie Selensäure bewährt, die wir nach dem einfachen Verfahren von Jul. Meyer und H. Moldenhauer³⁾ in größeren Mengen hergestellt hatten. Im Gegensatz zum SO_2 , das mit Salpetersäure sehr leicht unter Bildung von Nitrosyl-schwefelsäure reagiert, scheint SeO_2 mit HNO_2 keine Verbindung einzugehen. Unsere Versuche in dieser Richtung blieben bisher ergebnislos.

Zur Darstellung der Nitrosyl-selensäure ließen wir flüssiges N_2O_3 unter Eiskühlung auf wasserfreie Selensäure einwirken, so daß N_2O_3

¹⁾ Jul. Meyer, Z. a. Ch. 118, 1 [1921].

²⁾ V. Lenher und J. H. Mathews, Am. Soc. 28, 516 [1906].

³⁾ Jul. Meyer und H. Moldenhauer, Z. a. Ch. 116, 193 [1921].

zuerst im großen Überschuß vorhanden war. Bei energischem Rühren verdampft dann der größte Teil des Stickstoffsquioxids, während sich aus der verflüssigten, grünbraunen Schmelze allmählich eine weiße krystallinische Masse ausscheidet. Wenn dieser Krystallbrei nur noch schwach N_2O_2 -Dämpfe ausstößt, wird er bei möglichst niedriger Temperatur auf einen Tonteller gestrichen und in einem leeren Vakuum-Exsiccator von den letzten Mengen überschüssiger Stickoxyde befreit. Man erhält so eine schneeartige, krystallinische, farblose Masse, die der Nitrosyl-schwefelsäure ähnlich ist. Sie wird abgeschabt und im verschlossenen Glase aufbewahrt, wo sie, vor allem bei höheren Temperaturen, leicht noch etwas rote Stickoxyde entwickelt. Diese krystallinische Masse, die gesuchte Nitrosyl-selensäure, ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und wird durch Wasser unter Ausstoßung roter Stickoxyde zersetzt. In der klaren Lösung läßt sich durch $BaCl_2$ -Lösung die Selensäure als $BaSeO_4$ nachweisen. Auf die Haut wirkt sie ätzend ein.

Zur Analyse wurden im Meyer-Jannekschen Selen-Bestimmungsapparate¹⁾ abgewogene Mengen des Stoffes mit Wasser zersetzt, worauf die Selensäure durch Kochen mit konz. Salzsäure in selenige Säure übergeführt wurde, die dann mittels Hydrazinhydrats zu elementarem Se reduziert wurde. Es ergaben

0.0593 g Sbst.: 0.0267 g Se = 45.0 % Se. — 0.0945 g Sbst.: 0.0421 g Se = 44.5 % Se.

Für $SeO_2(OH)(O.NO)$ berechnen sich 45.3 % Se.

Zur Bestimmung des Gehaltes an salpetriger Säure wurden abgewogene Mengen Substanz in einem verschließbaren Stöpselglase mit überschüssiger Natronlauge geschüttelt, bis die entwickelten Stickoxyde wieder absorbiert waren. Die entstandene Nitrit-Lösung wird dann mit einer bestimmten, aber überschüssigen Menge Permanganat-Lösung versetzt, so daß die angesäuerte Lösung nach der Oxydation des Nitrits zu Nitrat mit Oxalsäure zurücktitriert werden kann. Die Reaktionsgleichung lautet:



Es verbrauchten:

0.0940 g Sbst.: 9.55 ccm 0.1-n. Permanganat = 7.3 % N. — 0.1152 g Sbst.: 12.20 ccm 0.1-n. Permanganat = 7.4 % N.

Für Nitrosyl-selensäure berechnet sich 8.0 % N. In Anbetracht des nicht sehr genauen Nitrit-Bestimmungsverfahrens ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung als gut zu bezeichnen. Es liegt also die gesuchte Nitrosyl-selensäure $SeO_2(OH)(O.NO)$ vor.

Die Nitrosyl-selensäure wird durch Wasser sofort zersetzt. In konz. Selen- und Schwefelsäure löst sie sich leicht auf, ebenso wie

¹⁾ Jul. Meyer und J. Jannek, Z. a. Ch. 83, 51 [1913].

sich Nitrosyl-schwefelsäure in beiden Flüssigkeiten aufzulösen vermag. In absolutem Alkohol sind beide Stoffe ebenfalls löslich, während Äther ohne Einwirkung ist. Bei 80° schmilzt die Nitrosyl-selensäure unter Zersetzung, also bei fast derselben Temperatur wie die Nitrosyl-schwefelsäure. Sie ist außerordentlich reaktionsfähig und tritt z. B. mit organischen Aminen sofort in Umsetzungen ein, die wir aber noch nicht vollständig aufgeklärt haben.

86. Wilhelm Prandtl: Dichte und Molekularvolumen des Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Samarium- und Europiumoxyds.

[Aus d. Chem. Laboratorium d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 1. Februar 1921.)

Die physikalisch-chemischen Konstanten auch der leichter zugänglichen seltenen Erden und ihrer Verbindungen sind noch recht mangelhaft bekannt. Man sucht in den Handbüchern z. B. vergeblich nach der Dichte der Praseodymoxyde, des Neodymoxyds oder des Europiumoxyds; der abnorme Wert für die Dichte des Samariumoxyds, den Abeggs Handbuch angibt, dürfte wohl durch einen Druckfehler verursacht sein. Nur für das Lanthanoxyd ist ein von Muthmann und Weiß¹⁾ bestimmter zuverlässiger Wert vorhanden. Und doch müßten die Dichten der Erdoxyde eigentlich den Forschern, welche die Atomgewichte der Erdmetalle aus dem Verhältnis Me_2O_3 : $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ bestimmt haben, zur Reduktion ihrer Wägungen auf den leeren Raum bekannt gewesen sein.

Ich habe im Laufe der letzten Jahre Lanthan-, Praseodym-, Neodym- und Samariumoxyd in ziemlich erheblichen Mengen und von sehr hohem Reinheitsgrade hergestellt; auch das von mir gewonnene Europiumoxyd ist, wenn es auch seiner kleinen Menge (13 g) wegen nicht so weitgehend gereinigt werden konnte wie die übrigen genannten Cererden, doch einerseits völlig frei von den benachbarten gefärbten Cererden (Samarium und Neodym), andererseits von Terbinerde, von der sich schon sehr kleine Mengen durch die Färbung des Oxyds bemerkbar machen. Als Verunreinigung meines Europiumoxyds kommen lediglich kleine Mengen von Gadoliniumoxyd in Betracht, die jedoch ohne Einfluß auf die Dichte des Europiumoxyds sind, da die Dichten beider Oxyde nahezu gleich groß sind. Der Wunsch mehrerer Fachgenossen, die Dichte der genannten Erdoxyde kennen zu lernen, konnte deshalb von mir leicht erfüllt werden, und

¹⁾ A. 331, 28 [1904].