

171. Julius Meyer und Anton Pawletta: Über die Darstellung des Selentrioxys.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März 1927.)

In der Triade S—Se—Te nimmt das Selen eine ähnliche besondere Stellung ein wie das Brom in der Triade Cl—Br—J. Ebenso wenig wie man bisher ein Bromoxyd und eine Überbromsäure hat darstellen können, war bisher auch mit Sicherheit die Darstellung einer Überselensäure und des Selentrioxys, SeO_3 , gelungen. Insbesondere hatte das SeO_3 schon seit Jahren ein erhebliches Interesse für uns, da es uns als Ausgangsmaterial für andere, bisher noch nicht dargestellte Verbindungen des sechswertigen Selen, z. B. der Fluorselensäure $\text{F} \cdot \text{SeO}_3\text{H}$, dienen sollte. Auf Grund von Hinweisen in der Literatur schien die Möglichkeit der Herstellung von SeO_3 nicht ausgeschlossen. So glaubte von Gerichten¹⁾ diese Verbindung einmal beim Überleiten von SeO_2 -Dampf mit Sauerstoff über rotglühendes Platin in Spuren erhalten zu haben. Möglicherweise hat es sich auch einmal beim Erhitzen von Selensäure mit Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade in Form kleiner Krystalle gebildet. Mit Sicherheit ist aber seine Existenz bisher nicht nachgewiesen worden. Das ist um so auffälliger, als die Bildung des Selentrioxys aus den Elementen mit einer sehr beträchtlichen Wärmetönung verbunden ist. Metzner²⁾ berechnet die molekulare Bildungswärme des Selentrioxys zu +42000 cal, Mixer³⁾ sogar zu +48000 cal, Cameron und Macallan⁴⁾ nehmen an, daß SeO_3 bei niedrigen Temperaturen unbeständig ist und bereits unterhalb 75° in Selendioxyd und Sauerstoff zerfällt, ohne daß sie aber ihre Annahme irgendwie begründen können. Immerhin wäre es möglich, daß sich das gesuchte Selentrioxyd aus den Elementen bei hohen Temperaturen, z. B. in einer heiß-kalten Röhre, bilden könnte, vielleicht aber auch in Verkopplung mit einer stark exothermen Reaktion. Daß man SeO_3 nicht durch Erhitzen von Selensäure erhalten kann, ist lange bekannt. Es tritt unter Sauerstoff-Abspaltung Bildung von seleniger Säure und schließlich von Selendioxyd ein. Aber auch die Einwirkung wasser-entziehender Mittel, wie P_2O_5 oder Essigsäure-anhydrid, bei niedrigeren Temperaturen führt nicht zu dem gewünschten Ziel, wie Hinsberg⁵⁾ gefunden hat. Die Einwirkung von Ozon auf elementares Selen war ebenfalls wirkungslos und führte nur zum Dioxyd, wie Jul. Meyer und J. Jannek⁶⁾ fanden, obwohl beim Zerfall des Ozons sehr viel Energie frei wird.

Es war daher für uns von besonderem Interesse, daß es nach unseren vielfältigen vergeblichen Versuchen jüngst Worsley und Baker⁷⁾ gelungen zu sein schien, das gesuchte Selentrioxyd endlich darzustellen, und zwar ebenfalls mit Hilfe von Ozon. Die Einwirkung des Ozons erfolgte allerdings

¹⁾ von Gerichten, A. 168, 214 [1873].

²⁾ Metzner, Compt. rend. Acad. Sciences 123, 1061 [1896].

³⁾ Mixer, Sill. Amer. Journ. Science [4] 29, 488 [1910].

⁴⁾ Cameron und Macallan, Proc. Roy. Soc. 46, 32 [1890].

⁵⁾ Hinsberg, B. 52, 1860 [1919].

⁶⁾ Jul. Meyer und Jannek, Ztschr. anorgan. Chem. 83, 57 [1913].

⁷⁾ Worsley und Baker, Journ. chem. Soc. London 123, 2870 [1923].

nicht auf trocknes, elementares, sondern auf in Selenoxychlorid gelöstes Selen. Baker und Worsley erhielten so ein Produkt, das in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Schwefeltrioxyd äußerst ähnlich war, das sich in Wasser mit Zischen zu Selensäure löste, das mit Chlorwasserstoff die bisher unbekannte Chlor-selensäure und mit Wasserstoffperoxyd die bisher vergeblich gesuchte Über-selensäure, $H_2Se_2O_8$, lieferte.

Mehrere Punkte dieser Untersuchung sind uns nicht ganz verständlich gewesen: 1. die Tatsache, daß es Jul. Meyer und Jannek bei der Einwirkung von trockenem und feuchtem Ozon auf Selen nicht gelungen war, SeO_3 oder H_2SeO_4 zum mindesten in Spuren zu gewinnen; 2. die Baker-Worsleysche Beobachtung der Bildung von Chlor-selensäure aus SeO_3 und HCl , obwohl Selensäure auf Chlorwasserstoff doch sonst sehr energisch oxydierend einwirkt; 3. das Fehlen jeglicher Angabe über blaue oder grüne Färbungen der Selen-Selentrioxyd-Lösung, da man doch bei der weitgehenden Ähnlichkeit zwischen Schwefel- und Selenverbindungen unter den vorliegenden Umständen die Bildung eines Produktes $SeSeO_3$, entsprechend dem grünen $SeSO_3$ und dem blauen SSO_3 , erwarten muß; 4. die Benutzung eines Verfahrens zur Selen-Bestimmung, das sich bisher für quantitative Zwecke als ungenau erwiesen hat. Baker und Worsley kochten ihr Selentrioxyd und die davon abgeleiteten Verbindungen 1 Stde. mit Salzsäure. Nun hat Jul. Meyer⁸⁾ schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, daß sich aus erhitzten Lösungen von Chlorwasserstoff mit seleniger und damit auch mit Selensäure erhebliche Mengen Selentetrachlorid verflüchtigen. Es ist daher leicht möglich, daß die von Baker und Worsley nach diesem Verfahren gefundenen Se-Werte zu klein sind und nur zufällig mit den berechneten übereinstimmen, daß aber tatsächlich andere Produkte vorlagen, deren Se-Gehalt etwas größer war.

Diese verschiedenen Bedenken veranlaßten uns, die Baker-Worsleyschen Versuche zu wiederholen, indem wir Selen in scharf getrocknetem Selenoxychlorid auflösten und dann mit Ozon behandelten. Unsere Ergebnisse wichen von denen Bakers und Worsleys erheblich ab. Zwar können wir das Auftreten eines weißen Niederschlages und die Bildung von Spuren eines farblosen Sublimates bestätigen. Aber es war keine Spur von SeO_3 darin nachzuweisen. Trotz eingehender, sich auf mehrere Monate erstreckender Arbeit und trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es uns nicht, Selentrioxyd oder auch nur Selensäure selbst auf diesem Wege zu erhalten. Ein unmittelbarer Vergleich unserer Reaktionsprodukte mit den Baker-Worsleyschen Stoffen war leider nicht möglich, da die letzte Probe Bakers sich nach dem Öffnen des zugeschmolzenen Röhrchens als Selendioxyd erwies, während ein Gas entwich, das nach brieflicher Mitteilung Bakers „undoubtedly“ Sauerstoff gewesen ist. Demnach hätte sich das eingeschmolzene Selentrioxyd vollständig in Selendioxyd und Sauerstoff zersetzt, wäre also sehr unbeständig. Es ist uns bisher nicht möglich gewesen, die Ursachen für diese verschiedenen Ergebnisse der Baker-Worsleyschen und unserer Versuche aufzufinden.

Wir haben die von Baker und Worsley angegebene Apparatur benutzt, bei der mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknete Luft oder Sauerstoff ozonisiert und durch eine

⁸⁾ Jul. Meyer, Ztschr. analyt. Chem. **53**, 145 [1914].

Auflösung von Se in SeOCl_2 geleitet wurde. Unser Ozon-Apparat bestand aus 10 Ozonisierungszellen und ergab bei großer Durchströmungs-Geschwindigkeit an Sauerstoff einen O_3 -Gehalt von ungefähr 9%. Das Selenoxychlorid wurde nach Lenher⁹⁾ aus SeCl_4 und SeO_2 hergestellt und nach Baker und Worsley durch vielfache Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und getrocknet. Unter 16 mm Druck siedete es bei 76° , unter 20.5 mm bei 87.5° . Die Destillationen erfolgten in zusammengeschmolzenen Glasgefäßen unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, da das Gelingen der Oxydation hiervon abzuhängen scheint. Indessen ist zu bedenken, daß sich SeOCl_2 wohl selbst von Feuchtigkeit befreit, da es mit H_2O unter Bildung von HCl und SeO_2 reagiert. Der Chlorwasserstoff wird dann durch die hindurchperlende Luft entfernt, während sich das Selendioxyd im überschüssigen SeOCl_2 auflöst. Das etwa gebildete SeO_3 kommt also mit H_2O gar nicht in Berührung.

Wir haben 6 Versuchsreihen angesetzt, ohne daß wir den geringsten Erfolg hatten, und haben dabei rotes, amorphes Selen, käufliches und selbst gereinigtes Selen, geschmolzenes, pulverisiertes und Stangen-Selen zur Anwendung gebracht. Es wurden ferner ungesättigte und gesättigte Lösungen von Se in SeOCl_2 und Suspensionen von Se ozonisiert. Auch das Selenoxychlorid wurde aus verschiedenen Se-Arten hergestellt und einer verschiedenen Anzahl von Reinigungs-Destillationen unterworfen, ohne daß ein Erfolg eintrat.

Die äußeren Erscheinungen des Reaktionsverlaufes waren aber dabei dieselben, die Baker und Worsley beobachtet haben. Nachdem das Ozon längere Zeit auf die rotbraune Se- SeOCl_2 -Lösung eingewirkt hatte, begann sie sich zu entfärben und schied einen weißen Niederschlag aus; ferner zeigte sich in dem Rohre hinter dem Reaktionsgefäß ein hauchdünnes, weißliches Sublimat. Während die Entfärbung bei Baker und Worsley nach 35 Stdn. begann, dauerte es bei unseren Versuchen nicht ganz so lange, was vielleicht durch die höhere O_3 -Konzentration zu erklären ist. Der weiße Niederschlag in der Selenoxychlorid-Lösung, der nach Baker und Worsley das gesuchte SeO_3 sein sollte, wurde nach ihrer Vorschrift durch Waschen mit CCl_4 (über P_2O_5 getrocknet und destilliert), sowie mit Äther (über Na getrocknet) vom SeOCl_2 befreit und untersucht. Er war nach dem Trocknen sehr schwach gelblich gefärbt und etwas hygroskopisch. Indessen konnten wir darin keine Spur von sechswertigem Se feststellen, z. B. weder durch Fällung mit Ba-Salzen, noch durch Behandlung mit konz. Salzsäure. Auf Zusatz von KJ-Lösung fiel allerdings Jod aus, was jedoch ebensogut auf selenige Säure wie auf Selensäure hindeutet. Baker und Worsley geben nicht an, in welcher Weise sie den qualitativen Nachweis des Selentrioxyds bzw. der Selensäure geführt haben, so daß ein Urteil über die Eindeutigkeit ihres Nachweises nicht möglich ist.

Wir möchten hier aber auf eine Fehlerquelle hinweisen, durch welche bei diesen und ähnlichen Versuchen leicht das Vorhandensein von SeO_3 bzw. von H_2SeO_4 vorgetäuscht werden kann: Das im Handel befindliche Selen ist selten vollständig schwefel-frei. Jedes Se, das aus dem Dioxyd mittels schwefliger Säure ausgefällt ist, hält außerordentlich hartnäckig Schwefel fest. So ist leicht zu erklären, daß das mit HNO_3 gewonnene SeO_2 beim Versetzen mit Bariumsalz-Lösungen in saurer Lösung fast immer einen schwachen weißen Niederschlag gibt, den man für Bariumselenat gehalten hat, der aber Bariumsulfat ist. Eine eingehende Prüfung der weißen Trübungen, die wir auf Zusatz von Ba-Salz-Lösungen zu SeO_2 -Lösungen aus Handels-Selen erhielten,

⁹⁾ Lenher, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2498 [1920], **43**, 29 [1921].

ergab tatsächlich das Vorhandensein von BaSO_4 , niemals von BaSeO_4 . So veränderten unsere Niederschläge beim Abrauchen mit Schwefelsäure ihr Gewicht so gut wie gar nicht, während BaSeO_4 unter diesen Umständen einen Gewichtsverlust von 16.48% aufweist. Ferner enthielt unser Ba-Niederschlag nur 1.6% Se, anstatt 28.2% Se, wie es BaSeO_4 verlangt. Als wir jedoch andererseits ein Selen 3-mal über Selendioxyd mit Hydrazin-Hydrat ausgefällt hatten und dann in schwefelsäure-freier Salpetersäure zum Dioxyd auflösten, trat auf Zusatz von Ba-Salz keine Spur einer Trübung auf. Wir schließen daher, daß die älteren Angaben über die Bildung von Selenensäure bei der Oxydation von Selen mit Salpetersäure unzutreffend und durch einen geringen Gehalt von Schwefel vorgetäuscht worden sind. Selen wird hierbei nur zum Selendioxyd verbrannt.

In Übereinstimmung mit unserem qualitativen Befunde, daß in dem weißen Niederschlage der Ozonisierung kein sechswertiges Selen enthalten ist, steht auch das Ergebnis unserer quantitativen Untersuchung, da wir im Gegensatz zu Baker und Worsley fast immer erheblich mehr Selen fanden als dem SeO_3 mit 62.3% Se entspricht. Wir haben unsere Bestimmungen in der Apparatur von Jul. Meyer und Jannek¹⁰⁾ ausgeführt, in der das Entweichen von flüchtigem SeCl_4 mit Wasserdämpfen verhindert wird. Die Selen-Gehalte verschiedener Ozonisierungs-Produkte lagen bei 66.2% und 66.5% Se und nur in einem Falle bei 62.3% Se. Wir fanden fast immer erheblich zu viel Selen. Da Baker und Worsley zur Bestimmung des Se ein nicht einwandfreies Verfahren benutzt haben, dürfte der tatsächliche Se-Gehalt ihrer Produkte wohl etwas höher gewesen sein, als sie analytisch gefunden haben. Unsere Ozonisierungs-Produkte enthielten auffallenderweise stets Chlor, von dem wir sie auch trotz sorgfältigsten Auswaschens nach Baker und Worsley nicht befreien konnten. Die Chlor-Mengen waren erheblich und betragen in den obenerwähnten Produkten 6.0%, 4.9% und 10.0% Cl. Nach Baker und Worsley sind ihre Produkte stets chlor-frei gewesen; indessen geben die beiden Forscher nicht an, auf welchem Wege sie die Abwesenheit von Chlor festgestellt haben, so daß eine Nachprüfung ihres Verfahrens uns nicht möglich war.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß bei unseren Versuchen zur Darstellung von Selentrioxyd nach dem Ozonisierungs-Verfahren von Baker und Worsley kein SeO_3 entstanden ist, sondern daß der weiße Niederschlag ein Gemisch von Selendioxyd und einem Selenchlorid gewesen ist.

Daß eine SeO_3 -Bildung unter den vorliegenden Umständen auch wohl kaum zu erwarten ist, zeigt vielleicht folgende Überlegung: Selen löst sich in Selenoxychlorid nicht als solches, sondern setzt sich mit diesem um. Ebenso wie sich Selenoxychlorid nach Lenher¹¹⁾ mit Metallen nach der Gleichung:



umsetzt, reagiert es nach Lenher und Kao¹²⁾ auch mit Selen selbst:



Das eintretende Ozon reagiert also kaum mit gelöstem Selen, sondern höchstens mit den beiden Reaktionsprodukten Selendioxyd und Selenchlorür. Das Dioxyd aber wird durch O_3 nicht angegriffen, so daß nur

¹⁰⁾ Jul. Meyer und Jannek, Ztschr. analyt. Chem. **52**, 534 [1913].

¹¹⁾ Lenher, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 29 [1921].

¹²⁾ Lenher und Kao, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1550 [1926].

das Chlorür in Frage kommt, und hier scheint die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich zu gehen:



Das Selentetrachlorid bildet mit einem Teil des Dioxyds dann wieder Oxychlorid: $\text{SeCl}_4 + \text{SeO}_2 = 2 \text{SeOCl}_2$. Zum Schluß hat sich also nur Selendioxyd gebildet, während Sauerstoff entweicht. Dieses SeO_2 muß allmählich ausfallen und adsorbiert dabei Selenchloride. Daß das Selenoxychlorid sehr reaktionsfähig ist und leicht Sauerstoff abgibt, beweist z. B. die Umsetzung: $3 \text{SeOCl}_2 + 3 \text{PCl}_3 = \text{SeCl}_4 + \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{POCl}_3$.

Unsere Behauptung, daß sich das gelöste Selen mit dem Oxychlorid umsetzt, läßt sich auch experimentell wahrscheinlich machen. Wir lösten in 100 g SeOCl_2 durch 16-stdg. Schütteln bei 18° 2.726 g Se auf. Beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser fielen aber nur 2.488 g aus, so daß zum mindesten der fehlende Rest mit dem Lösungsmittel sich umgesetzt haben muß.

Ein weiteren Beweis für unsere Annahme, daß sich beim Auflösen von Se in SeOCl_2 Selenchlorür bildet, und daß dieses mit Ozon Selendioxyd liefert, das dann mit Chlorselenverbindungen zusammen ausfällt, konnten wir durch die Ozonisierung von Se_2Cl_2 erbringen: Beim Hindurchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch Se_2Cl_2 beobachteten wir dieselben Erscheinungen wie vorhin bei der Ozonisierung der Se- SeOCl_2 -Lösungen. Die Analyse der weißlichen Niederschläge ergab 66.9% Se und 5.8% Cl. Auch hier war keine Spur von SeO_3 entstanden.

Das weiße minimale Sublimat schließlich, das sich hinter dem Reaktionsgefäß niederschlägt, und das Baker und Worsley ohne analytische Begründung für SeO_3 halten, erwies sich bei unseren Versuchen als chlor-haltig. Er ist aus den weißen Nebeln entstanden, die beim Hindurchperlen der Gase durch die Oxychlorid-Lösung auftreten und Chlorselenverbindungen enthalten. Denn nach Divers und Shimose¹³⁾ ist z. B. Se_2Cl_2 schon bei warmem Wetter deutlich flüchtig. In guter Übereinstimmung mit dieser Tatsache steht die Beobachtung, daß sich beim Kühlen des Reaktionsgefäßes erheblich weniger Sublimat bildet, während es bei höheren Temperaturen weiterwandert.

Da wir mit Selenoxychlorid als Lösungsmittel keine Erfolge hatten, haben wir noch andere Lösungsmittel, wie Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, benutzt, aber ebenfalls ohne die gewünschten Erfolge. Es konnte niemals sechswertiges Selen nachgewiesen werden, und die Ozonisierung führte niemals über die vierwertige Oxydationsstufe des Selens hinaus. Unsere Versuche, Selentrioxyd, Chlor- und Fluor-selensäure, sowie Überselensäure darzustellen, sind also ebenso erfolglos geblieben, wie frühere Versuche anderer Forscher, die Oxyde und die Übersäure des Broms zu gewinnen, das im natürlichen System der Elemente ja eine ganz entsprechende Stellung einnimmt.

Hrn. Prof. Fritz Straus danken wir auch hier bestens für die Bereitwilligkeit, mit der er uns die Ozon-Anlage seines Institutes zur Verfügung gestellt hat.

¹³⁾ Divers und Shimose, B. 17, 666 [1884].