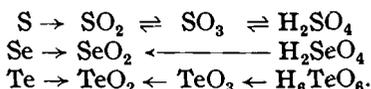


**279. Heinrich Rheinboldt, Alfred Hessel und Karl Schwenzer: Zur Synthese von Selentrioxyd<sup>1)</sup>. II. Mitteil. über Untersuchungen im Hochfrequenzfeld<sup>2)</sup>.**

(Eingegangen am 5. Juni 1930.)

In der Triade der Elemente Schwefel, Selen, Tellur kennen wir als normale Maximaloxyde die Verbindungen  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  und  $\text{TeO}_3$ . Während Schwefeltrioxyd sowohl synthetisch über Schwefeldioxyd, wie aus der Schwefelsäure zugänglich ist, konnte Tellurtrioxyd nur durch Wasser-Entzug aus Tellursäure erhalten werden. Die Beziehungen der drei Elemente zu ihren Oxyden und Oxosäuren zeigt nachstehende Zusammenstellung:



Das dem Schwefel- und Tellurtrioxyd entsprechende Selentrioxyd blieb unbekannt. Obwohl seine Bildungswärme aus den Elementen als stark exotherm berechnet wurde<sup>3)</sup>, konnte Selentrioxyd weder aus den Elementen<sup>4)</sup>, noch aus dem Dioxyd<sup>5)</sup> erhalten werden. Auch durch Wasser-Entzug aus Selensäure, sei es durch Erhitzen oder mittels wasser-entziehender Mittel bei niedriger Temperatur, gelang die Darstellung von Selentrioxyd nicht<sup>6)</sup>. Das Erhitzen von Selenaten liefert ebenfalls kein Trioxyd<sup>7)</sup>.

In neuerer Zeit glaubten allerdings Worsley und Baker<sup>8)</sup> das lange gesuchte Oxyd erhalten zu haben durch Einwirkung von Ozon auf eine Lösung von Selen in Selenoxychlorid. Jul. Meyer und Pawletta<sup>9)</sup> wiesen jedoch nach, daß auf diesem Wege kein Selentrioxyd entsteht, sondern Gemische von Selendioxyd und Selenchloriden. Hoffmann und Lenher<sup>10)</sup> bestätigten kürzlich ebenfalls, daß nach dem Verfahren von Worsley und Baker kein höheres Oxyd als  $\text{SeO}_2$  zu erhalten ist.

Jul. Meyer<sup>11)</sup> betont in seiner bereits erwähnten Mitteilung ausdrücklich, indem er auf frühere Versuche zurückgreift, „daß es bei der Einwirkung

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Bonner Chem. Gesellschaft am 6. Februar 1930 (Rh.); vergl. Ztschr. angew. Chem. **43**, 373 [1930].    <sup>2)</sup> I. Mitteil.: B. **63**, 84 [1930].

<sup>3)</sup> R. Metzner, Compt. rend. Acad. Sciences **123**, 1062 [1896], Ann. Chim. Phys. [7] **15**, 229 [1898]. — W. G. Mixter, C. **1910**, II 370.

<sup>4)</sup> A. Figuiet, Compt. rend. Acad. Sciences **98**, 1577 [1884] [ $\text{O}_3$ ] — J. Jannek u. J. Meyer, B. **46**, 2878 [1913] [ $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ ].

<sup>5)</sup> E. von Gerichten, A. **168**, 217 [1873], Jahresber. Chem. **26**, 212 [1873]; Ch. A. Cameron u. J. Macallan, Jahresber. Chem. **42**, 391 [1889]. Die Bildung von  $\text{SeO}_3$  aus  $\text{SeO}_2$  verläuft nach Metzner endotherm, vergl. Anm. 3).

<sup>6)</sup> R. Anschütz u. J. Kallen, B. **52**, 1860 [1919]; R. Metzner, Compt. rend. Acad. Sciences **123**, 1062 [1896], C. **1897**, I 220; Ann. Chim. Phys. [7] **15**, 231 [1898].

<sup>7)</sup> Ch. A. Cameron u. J. Macallan, Jahresber. Chem. **42**, 390, 391 [1889].

<sup>8)</sup> R. R. le G. Worsley u. H. B. Baker, Journ. chem. Soc. London **123**, 2870 [1923]; C. **1924**, I 542.

<sup>9)</sup> Jul. Meyer u. A. Pawletta, B. **60**, 985 [1927]; C. **1927**, I 2524.

<sup>10)</sup> G. F. Hoffmann u. V. Lenher, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3177 [1929]; C. **1930**, I 1109.

<sup>11)</sup> B. **60**, 986 [1927]. Auch A. Figuiet erhielt nur selenige Säure, Compt. rend. Acad. Sciences **98**, 1577 [1884]. Diesen Beobachtungen steht eine ältere Angabe von Mailfert gegenüber, wonach die Ozonisierung des Selens bei Gegenwart von Wasser Selensäure liefert, ohne daß selenige Säure nachweisbar wäre, Compt. rend. Acad. Sciences **94**, 1186 [1882], Jahresber. Chem. **35**, 225 [1882].

von trockenem und feuchtem Ozon auf Selen nicht gelungen war,  $\text{SeO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  zum mindesten in Spuren zu gewinnen.“

Diesen Versuchs-Ergebnissen gegenüber beobachteten wir, daß Selen leicht in die sechswertige Oxydationsstufe verwandelt wird, wenn man es in der von uns beschriebenen Apparatur<sup>12)</sup> dem Sauerstoff-Hochfrequenz-glimmlicht aussetzt.

Verwandt wurde reinstes, völlig schwefel-freies, graues Selen, das aus Handels-Selen über Selendioxyd und Reduktion der selenigen Säure mittels Hydrazin-Hydrats gewonnen und bei  $110^\circ$  getrocknet war. Der Sauerstoff wurde zumeist einer Bombe<sup>13)</sup> entnommen, passierte ein Kontaktrohr zur Entfernung etwa beigemischten Wasserstoffs und darauf ein System von Trockenapparaten, die mit konz. Schwefelsäure, Ätzkali, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gefüllt waren. Durch einen Feinstellhahn für Hochvakuum gelangte das Gas in das Reaktionsgefäß. Dieses bestand aus einem 10 ccm langen und 1 cm weiten reagensglas-artigen Rohre mit übergeschliffener Kappe, die die Zu- und Ableitungsröhrchen für den Sauerstoff trug. Das Zuleitungsrohr für den Sauerstoff endete etwa 1 cm über dem Selen, das sich auf dem Boden des Gefäßes befand. Das Gasableitungsrohr führte über zwischengeschaltete Trockenröhren zu einer Wasserstrahl-Pumpe. Sämtliche Teile der Apparatur waren miteinander verblasen. Das Reaktionsgefäß wurde in senkrechter Stellung zwischen die Kondensatorplatten des Resonanzkreises gebracht, die sich in einem Bade von Paraffinöl befanden, dessen Temperatur während des Versuches durch Innenkühlung und intensives Rühren auf  $20^\circ$  gehalten wurde. Hierdurch wurde erreicht, daß die Reaktionsprodukte der hohen Temperatur der Glimmlichtzone entzogen wurden. Die Gaszufuhr wurde so geregelt, daß durch die Zählflasche pro Minute 25–30 Blasen hindurchgingen und im Reaktionsgefäß ein Druck von 15–20 mm Hg herrschte.

Die Oxydation des Selens setzt im Glimmlicht sofort ein. Es bildet sich auf dem Selen und an der Gefäßwand unmittelbar oberhalb des Selens ein weißes, kreide-artiges Produkt; eine Sublimation in die oberen Teile des Rohres erfolgt nicht. Wird das Oxydationsprodukt während der Reaktion durch Klopfen an dem Rohre mit dem metallischen Selen vermischt, so färbt es sich tiefgrün. Diese Erscheinung mag auf die Bildung einer dem  $\text{SeSO}_3$  (grün) oder  $\text{SSO}_3$  (blau) analogen Verbindung, oder auf eine kolloid-disperse Verteilung von Selen in dem Reaktionsprodukt hinweisen.

Das Reaktionsprodukt ist außerordentlich hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Zischen. Die farblose Lösung enthält selenige Säure und Selensäure; der Anteil an Selensäure schwankte bei verschiedenen Versuchen zwischen 20 und 36%.

Die Selensäure wurde identifiziert durch Analyse ihres Bariumsalzes, das aus schwach salzsaurer Lösung mittels Bariumchlorids gefällt, mit warmem Wasser ausgewaschen und bei  $120^\circ$  getrocknet wurde. Jede der nachstehenden Analysen bezieht sich auf ein Präparat gesonderter Darstellung. Ein analog dargestelltes Bleisalz enthielt 40.73%  $\text{PbSeO}_4$  und 59.27%  $\text{PbSeO}_3$ .

I. Bestimmung des Bariumgehaltes durch Fällung mit Schwefelsäure aus stark salzsaurer Lösung: 0.1390 g Sbst.: 0.1152 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1454 g Sbst.: 0.1207 g  $\text{BaSO}_4$ .

<sup>12)</sup> B. 63, 84 [1930].

<sup>13)</sup> Aus Kaliumbichromat oder Mangandioxyd mittels Wasserstoffperoxyds dargestellter Sauerstoff lieferte dasselbe Resultat.

II. Analyse des Bariumselenats durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure: 0.1238 g Sbst.: 0.1036 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1422 g Sbst.: 0.1188 g BaSO<sub>4</sub>.

BaSeO<sub>4</sub> (280.56). Ber. Ba 48.96. Gef. Ba I. 48.77, 48.85, II. 49.24, 49.16.

III. Selenbestimmung des Bariumselenats: Die Substanz wurde in heißer starker Salzsäure gelöst, die Lösung dann verdünnt, mit Ammoniak abgestumpft und unter Beachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen zu der bis fast zur Siedetemperatur erhitzten Lösung vorsichtig Hydrazin-Hydrat zugegeben. Das ausgefallene schwarze Selen wurde mit heißem Wasser, darauf mit Alkohol ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2824 g Sbst.: 0.0795 g Se. — 0.5152 g Sbst.: 0.1455 g Se.

Ber. Se 28.23. Gef. Se 27.97, 28.24.

IV. Bestimmung des Oxydationswertes und Vollanalyse von Bariumselenat: Der Oxydationswert wurde nach der Vorschrift von Gooch und Evans<sup>14)</sup> bestimmt, aus der Lösung das Selen mittels Hydrazin-Hydrats wie bei III. gefällt und darauf das Barium als Bariumsulfat ausgefällt, das sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen wurde.

0.3512 g Sbst. verbraucht. 24.38 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gaben 0.0988 g Se. — 0.2436 g Sbst. verbraucht. 16.63 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gaben 0.0688 g Se. — 0.2316 g Sbst. verbraucht. 16.19 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gaben 0.0654 g Se und 0.1916 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5348 g Sbst. verbraucht. 37.96 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gaben 0.1514 g Se und 0.4426 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. Se 28.23. Gef. Se 28.13, 28.24, 28.24, 28.31.

„ O 5.70. „ O 5.55, 5.46, 5.59, 5.68.

„ Ba 48.96. „ Ba — — 48.68, 48.70.

Se:O:Ba. Ber. 1:1:1. Gef. 1:0.98, 1:0.96, 1:0.98:0.99, 1:0.99:0.99.

Da selenigsaures Blei ebenfalls schwerlöslich ist, wird durch Fällung einer heißen, ganz schwach salpetersauren Lösung des Reaktionsproduktes mit Bleinitrat ein Gemisch von Bleiselenit und Bleiselenat erhalten.

0.4388 g Sbst. verbraucht. 10.20 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gaben 0.1020 g Se und 0.3910 g PbSO<sub>4</sub>.

Aus dem Oxydationswert folgt, daß das Gemenge 40.73% PbSeO<sub>4</sub> enthält. Für ein Gemisch von 40.73% PbSeO<sub>4</sub> und 59.27% PbSeO<sub>3</sub> ergibt sich:

Ber. Se 23.24. Gef. Se 23.25.

„ O 1.86. „ O 1.86.

„ Pb 60.81. „ Pb 60.88.

Vorstehende Analysen liefern den Beweis, daß im Sauerstoff-Hochfrequenz-glimmlicht eine Oxydation von elementarem zu sechswertigem Selen erfolgt. Versuche zur Isolierung von Selentrioxyd sind mit einer abgeänderten Apparatur im Gange.

Chem. Inst. d. Universität Bonn, Anorgan. Abteil.

<sup>14)</sup> F. A. Gooch u. P. S. Evans, Ztschr. anorgan. Chem. 10, 253 [1895].