

196. Hellmuth Stamm und Martin Richter: Über die vermeintliche Selendioxyd-oxalsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 2. Juni 1933.)

Vor einer Reihe von Jahren berichtete Th. Gaßmann¹⁾ über die Darstellung und die Eigenschaften einer Selendioxyd-oxalsäure, der er die Zusammensetzung $\text{SeO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)_2$ und eine Konstitution analog der des Selendioxyd-chlorwasserstoffes $\text{SeO}_2 \cdot 4\text{HCl}$ von Ditte²⁾ zuschrieb. Wir haben die Gaßmannschen Untersuchungen wiederholt und ergänzt. Dabei sind wir zu dem Ergebnis gelangt, daß eine Selendioxyd-oxalsäure nicht existiert. Die Verbindung ist aus der Literatur zu streichen.

Gaßmann gibt folgende Vorschrift für die Darstellung³⁾: „2 g weißes Selendioxyd werden... in konz. Chlorwasserstoffsäure... gelöst und... annähernd zur Trockne eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit wenigen Tropfen verd. Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, mit 25 ccm Kaliumoxalat-Lösung (1:3) aufgenommen, wiederholt umgeschwenkt, wobei sich ... die gewünschte Selendioxyd-oxalsäure aus der klaren Lösung als feiner, blättchen-artiger, weißer Niederschlag abscheidet. Letzterer wird nach 6 Stdn. auf ein Filter gebracht, abgesogen und mit Äther gut ausgewaschen. Die auf dem Filter bleibende weiße... Masse wird auf eine Tonplatte gebracht und... im Exsiccator getrocknet...“

Nach dieser Vorschrift erhielten wir tatsächlich einen Körper, der so aussah, wie Gaßmann sein Präparat beschreibt. Zur Analyse bestimmten wir zuerst das Äquivalent-Gewicht der Substanz. Für ein Produkt von der Zusammensetzung $\text{SeO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)_2$ berechnet sich das Äquivalent-Gewicht zu $291.24/4 = 72.81$ oder für den Fall, daß in wäßriger Lösung vollständige Addenden-Dissoziation eintritt, zu $291.24/6 = 48.54$. Für unser Präparat aber fanden wir durch Titration mit Lauge im Mittel 129.5.

Dieser Wert paßt in keiner Weise für Selendioxyd-oxalsäure, recht gut jedoch für saures Kalium-oxalat KHC_2O_4 (ber. 128.1). Dem entspricht auch der Permanganat-Verbrauch unserer Substanz: je 0.1821 g verbrauchten 28.08 bzw. 28.09 ccm $n/_{10}$ - KMnO_4 -Lösung. (für KHC_2O_4 ber.: 28.42 ccm).

Bei einem zweiten Präparat, das vor dem Auswaschen mit Äther einmal aus wenig Wasser umkrystallisiert worden war, wichen das Äquivalent-Gewicht und der Permanganat-Verbrauch nur um rund 1/2 % von den für reines KHC_2O_4 berechneten Werten ab. Mit dieser Substanz ausgeführte K-Bestimmungen ergaben fast genau die für KHC_2O_4 zu erwartende K-Menge.

Der Zusatz von (noch dazu HCl enthaltender) konz. seleniger Säure zu einer wäßrigen Kalium-oxalat-Lösung (1:3) läuft also einfach darauf hinaus, daß man eine bei Zimmer-Temperatur ungefähr gesättigte $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung ansäuert, wobei KHC_2O_4 ausfällt, da es wesentlich schwerer in Wasser löslich ist als das neutrale Oxalat. Danach war zu erwarten, daß unsere Substanz höchstens anhaftende Spuren von SeO_2 enthalte, die durch das von Gaßmann vorgeschriebene Auswaschen mit Äther gar nicht restlos entfernt werden konnten, da sich SeO_2 nicht in Äther löst. Es zeigte sich denn auch beim Aufkochen mehrerer Proben von je etwa 0.5 g mit Hydrazin-sulfat-Lösung jeweils nur eine minimale Trübung von Selen. Damit ist erwiesen, daß auf dem

¹⁾ Th. Gaßmann, Ztschr. physiol. Chem. **100**, 209 [1917] (C. **1918**, I 76).

²⁾ A. Ditte, B. **9**, 1130 [1876].

³⁾ Th. Gaßmann, l. c., S. 211.

von Gaßmann eingeschlagenen Wege eine Verbindung aus SeO_2 und Oxalsäure nicht entsteht.

Was die quantitativen Bestimmungen betrifft, die Gaßmann selbst mit seiner vermeintlichen Selendioxyd-oxalsäure ausführte, so ist darauf hinzuweisen, daß seine Analysen-Methoden weder mit den Eigenschaften der Oxalsäure, noch mit denen des SeO_2 vereinbar sind. Den Gehalt an SeO_2 wollte Gaßmann in der Weise bestimmen, daß er die Substanz, unter Befeuchten mit Salpetersäure, bis zu konstantem Gewicht schwach glühte. Er glaubte dann das SeO_2 in reiner Form zurück zu behalten, berücksichtigte aber nicht, daß SeO_2 bereits bei ca. 315° einen Dampfdruck von 760 mm besitzt⁴⁾. Zur Abtrennung der Oxalsäure behandelte Gaßmann seine Substanz mit absol. Alkohol. Dabei sollte nur SeO_2 in Lösung gehen, die Oxalsäure dagegen ungelöst bleiben⁵⁾. Nun lösen aber bereits bei 15° 100 Tle. absol. Alkohols 23.73 Tle. Oxalsäure⁶⁾. Dagegen löst sich KHC_2O_4 kaum in Alkohol. Daß Gaßmann sowohl beim Glühen seiner Substanz wie auch beim Extrahieren mit Alkohol überhaupt einen Rückstand behielt, ist nur so zu erklären, daß seine vermeintliche Selendioxyd-oxalsäure in Wirklichkeit KHC_2O_4 war.

Wir haben noch einige Versuche angestellt, um auf anderen Wegen zu Verbindungen von Oxalsäure mit SeO_2 zu kommen, ohne daß uns dies gelungen wäre. Insbesondere haben wir untersucht, wie sich bei 17° die Löslichkeit der Oxalsäure in Wasser ändert, wenn man der Lösung steigende Mengen von SeO_2 zusetzt. Wir fanden, daß diese Änderung nur geringfügig ist, auch bei Anwendung von 10-mal so viel SeO_2 wie Oxalsäure. Jedenfalls ist kein Anhaltspunkt dafür vorhanden, daß in der Lösung eine Verbindung der Komponenten anzunehmen sei, oder daß der Bodenkörper ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) sich ändere.

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über den Einfluß des Lichtes auf das System Oxalsäure/Selenige Säure gemacht. Gaßmann fand, daß seine Substanz sich im Tageslicht bräunlichgelb färbte (unser Präparat verhielt sich ebenso). Er meinte, daß dies nicht auf Reduktion von SeO_2 durch Oxalsäure zu Se zurückzuführen sei, weil er keine Gewichts-Änderung beobachtete. Der letztere Umstand wird nun hinreichend dadurch erklärt, daß eben auch in Gaßmanns Produkt nur sehr wenig (anhaftendes) SeO_2 vorhanden war. Im übrigen hat Dhar⁷⁾ gefunden, daß das Selenit-Ion durch Oxalsäure bei 25° schon ohne Belichtung reduziert wird, wenn man der Lösung KMnO_4 als Inductor zusetzt. Wir konnten feststellen, daß eine Lösung, die selenige Säure neben Oxalsäure enthält, sich im Dunkeln nicht verändert, im Sonnenlicht oder unter der Quarzlampe aber langsam rotes Se ausscheidet und CO_2 abgibt; durch Zusatz von etwas Eisen (II oder III)-salz-Lösung läßt sich die Reaktion sehr stark beschleunigen.

⁴⁾ J. Jannek u. J. Meyer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **83**, 64 [1913].

⁵⁾ Auf die Unmöglichkeit einer solchen Trennung hat bereits R. Fritsch, Ztschr. physiol. Chem. **104**, 64 [1918], hingewiesen; doch hat Th. Gaßmann, Ztschr. physiol. Chem. **108**, 41 [1919], demgegenüber seine Ansichten voll aufrecht erhalten.

⁶⁾ E. Bourgoïn, Bull. Soc. chim. France [2] **29**, 243 [1878].

⁷⁾ N. Dhar, Journ. chem. Soc. London **111**, 700 [1917].