

Salzsäure vom Aluminium befreit und wog nach dem Trocknen 15 g, während die Theorie 15.05 g erfordert. Die Ausbeute an reinem Ameisensäureäthylester betrug 4.5 g = 80 % der Theorie. Die Analyse wurde in der von Diels<sup>1)</sup> bei der Analyse des Kohlensuboxyds angegebenen Weise durch Kondensation des Esters in einem U-förmig gebogenen Rohr, welches zwischen Gasstrom und Verbrennungsrohr eingeschaltet wird, ausgeführt.

0.1248 g Sbst.: 0.2224 g CO<sub>2</sub>, 0.0927 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (74.05). Ber. C 48.61, H 8.17.

Gef. » 48.60, » 8.31.

### 376. Josef Jannek und Julius Meyer: Die Darstellung von reinem, wasserfreiem Selendioxyd und das Atomgewicht des Selens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau].

(Eingegangen am 21. Juli 1913.)

Bei einer Untersuchung über die Bestimmung des Atomgewichts des Selens, der die Feststellung des Verhältnisses Se:SeO<sub>2</sub> zugrunde lag, hatten wir außerordentliche Schwierigkeiten, absolut wasserfreies Selendioxyd darzustellen. Die einzige bisher bekannte, für gewöhnliche Zwecke brauchbare Methode besteht in der Oxydation des Selens mit Hilfe von Salpetersäure zu seleniger Säure, die dann durch wiederholtes Umsublimieren zum Dioxyd entwässert wird. Mehrere quantitative Versuche sowie ein Vergleich der Dampfdruck-Kurven des Selendioxyds und der selenigen Säuren, die wir gemessen haben und demnächst ausführlich veröffentlichen werden, lehrten uns jedoch, daß es nicht möglich ist, auf diese Weise ohne sehr großen Zeit- und Materialverlust ein absolut wasserfreies Dioxyd zu gewinnen. Bei 100° beträgt die Tension der selenigen Säure etwa 130 mm, die Dehydratation ist also nicht sehr groß. Andererseits hat aber das Dioxyd bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von bereits 21 mm. Steigert man die Temperatur der selenigen Säure soweit, daß ihre Tension 1 Atm. erreicht, so geht das Dioxyd schon in großen Mengen fort, denn seine Tension erreicht schon bei etwa 315° den Wert einer Atmosphäre. In diesem Sublimationsgebiete hängt die Tensionskurve ungemein stark von der Temperatur ab. Versucht man daher die selenige Säure durch Erhitzen zu entwässern, so müßte man bei ge-

<sup>1)</sup> B. 39, 694 [1906].

wöhnlicher Temperatur absolut trockne Luft darüber leiten, wozu aber Monate erforderlich wären und auch dann noch keinen einwandfreien Erfolg hätten oder aber man muß mehrfach umsublimieren. Die ersten Sublimationsprodukte vereinigen sich aber dabei immer wieder mit dem Dehydratationswasser und müssen beseitigt werden, so daß man einen sehr großen Substanzverlust mit in Kauf nehmen muß und trotzdem dürfte das so gewonnene Selendioxyd noch immer nicht absolut wasserfrei sein. Auf diesen Fehler scheint man bei den bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Selens keinen Wert gelegt zu haben.

Wir haben nun zur Darstellung des absolut wasserfreien und reinsten Selendioxyds eine Methode ausgearbeitet, die sich leicht ausführen läßt und die Gewinnung größerer Mengen Dioxyd gestattet. Versuche, festes oder geschmolzenes Selen in geeigneten Gefäßen mit Sauerstoff direkt zu oxydieren, waren ohne genügenden Erfolg. An der Luft läßt sich Selen nicht entzünden. In reinem Sauerstoff bei ziemlich hoher Temperatur verbrennt es allerdings mit bläulicher Flamme unter Bildung von  $\text{SeO}_2$ . Indessen ist die erforderliche Temperatur so hoch, daß das Selen zu sublimieren beginnt und die mitgerissenen Selendämpfe das Dioxyd rötlich bis schwärzlich färben. Die Beobachtungen, die M. F. Sacc<sup>1)</sup> bei dem Versuch  $\text{Se}$  direkt mit  $\text{O}_2$  zu oxydieren gemacht hat, können wir im vollen Umfange bestätigen. Pulverförmiges Selen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes mittels  $\text{O}_2$  zu oxydieren, ist überhaupt nicht möglich. Das beim Oxydieren im  $\text{O}_2$ -Strom bei höheren Temperaturen erhaltene Produkt läßt sich selbst durch mehrmaliges Umsublimieren nicht absolut rein weiß erhalten.

Erfolgreicher war die Anwendung von Ozon. Schon bei schwach ozonhaltigem Sauerstoff, ungefähr 1 %, war eine deutliche Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur zu bemerken. Ein 10-proz. Sauerstoff-Ozon-Strom, der von 5 Ozonröhren geliefert und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wurde, oxydierte das pulverförmige Selen bei Zimmertemperatur zu einer grauweißen Masse; bei höheren Temperaturen begann das gebildete Dioxyd nach den oberen Teilen des Oxydationsapparates zu sublimieren, während das unten befindliche Selen allmählich vollständig in  $\text{SeO}_2$  verwandelt wurde. Das ursprünglich noch etwas rötlich gefärbte Produkt läßt sich durch Umsublimieren im  $\text{O}_2$ - $\text{O}_3$ -Strom vollständig weiß erhalten. Obwohl also Ozon ein nicht ungeeignetes Mittel zur Darstellung absolut wasserfreien Selen-

<sup>1)</sup> A. ch. [3] 21, 121 [1847].

dioxyds zu sein scheint, haben wir uns noch nach anderen Oxydationsmitteln umgesehen, die schneller wirken und weniger umständlich und kostspielig zu handhaben sind.

Im flüssigen Stickstofftetroxyd und noch besser in einem  $\text{N}_2\text{O}_4$ - $\text{O}_2$ -Gemisch haben wir dann für unsern Fall ein geradezu ideales Oxydationsmittel gefunden. Bei der Anwendung dieses Stoffes sind aber einige Vorsichtsmaßregeln notwendig, um einen schnellen Verlauf der Oxydation zu ermöglichen. Als Ausgangsmaterial benutzten wir zuerst ein durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf glasige, arsenige Säure dargestelltes Präparat<sup>1)</sup>, später ein von den Höchster Farbwerken in größerer Menge zur Verfügung gestelltes Produkt, das durch Überleiten über schwach glühendes Kupferoxyd, Behandeln in der Kälte mit Sauerstoff, Schütteln mit festem Silbernitrat und Aufbewahren über Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet worden war.

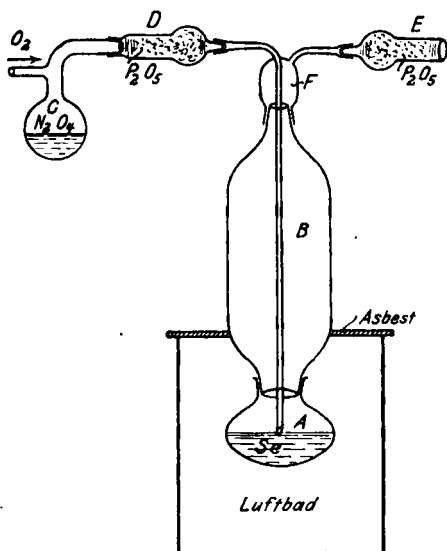
Einige Vorversuche zeigten, daß die  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Dämpfe beim Überleiten über trocknes, pulverförmiges Selen bereits bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunkts des Selens, auf dieses stark oxydierend einwirken und dabei selbst zu  $\text{NO}$  reduziert werden. Bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich dann  $\text{N}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{NO}_2$  zurück, und man hat es mit einem Vorgange zu tun, der dem Bleikammerprozeß an die Seite zu stellen ist. Das Stickstoffdioxyd wirkt nur als Sauerstoff-Überträger. Während aber beim Schwefel sich die Schwefelsäure bildet, resultiert hier nur das Dioxyd im Gegensatz zum Verhalten der Salpetersäure, die bekanntlich immer etwas Selensäure entstehen läßt. Wie mehrere Versuche lehrten, bildet sich bei dieser Oxydation mittels  $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{O}_2$  nicht die geringste Spur des sowieso hypothetischen  $\text{SeO}_3$ , und da wir bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit arbeiten, natürlich auch keine Selensäure.

Als am besten geeignet hat sich folgende Versuchsanordnung erwiesen.

In einen kleinen Kolben A von 30—40 ccm Inhalt gibt man 20 g pulverförmiges, mehr oder weniger reines Selen und leitet bei einer Temperatur von 200—215° im langsamen Strome getrockneten Sauerstoff durch die Capillare darauf. Der Sauerstoff nimmt aus dem Kugelgefäß C etwas  $\text{NO}_2$ -Dampf mit und wird im Phosphorpentoxyd-Röhrchen nochmals getrocknet. Wenn die Selenmasse ein glitzerndes, graues Aussehen bekommen hat, wozu ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde erforderlich ist, steigert man die Temperatur des Luftbades bis auf 400°, wodurch das entstandene Selendioxyd in das obere Gefäß B, das

<sup>1)</sup> H. und W. Biltz, Übungsbeispiele aus der anorgan. experimentellen Chem., 51.

mit dem unteren durch einen Schliff verbunden ist, 'hinaufsublimiert. Ist das Selen fast völlig verschwunden, so läßt man abkühlen und ersetzt das untere Gefäß durch ein neues, entfernt die  $\text{NO}_2$ -Dämpfe mittels Luftdurchsaugen und sublimiert nochmals um, um die okkludierten Stickoxyde zu entfernen, was sich quantitativ machen läßt, wie einige Kontrollversuche an dem sublimierten, schneeweißen Dioxyd zeigten. Nach dem Abkühlen ersetzt man den Aufsatz *F* durch eine aufgeschliffene Glaskappe, die das stark hygroskopische Dioxyd vor der Einwirkung von Feuchtigkeit und Staub schützt. Das so erhaltene Präparat behält seine weiße Farbe beliebig lange Zeit unverändert bei. Der Verbrauch an  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist ein minimaler. Mit wenigen Kubikzentimetern lassen sich viele Gramme Se in  $\text{SeO}_2$  verwandeln.



Obwohl sich das Dioxyd zwischen  $400^\circ$  und  $500^\circ$  unzersetzt umsublimieren läßt, scheint es durch noch höhere Temperaturen zersetzt zu werden. Denn beim Umsublimieren eines in jeder Beziehung einwandfreien Präparates in einem Quarzapparate mit freier Flamme bildet sich in dem Sublimate ein rötlicher Selenring, der nur von der Zersetzung  $\text{SeO}_2 = \text{Se} + \text{O}_2$  herrühren konnte. Ob die grüngelbe Farbe des Selendioxyd-Dampfes mit dieser Zersetzung in Verbindung steht, wollen wir noch nicht behaupten, ist aber nicht ausgeschlossen.

Die hier von uns angewendete Oxydationsmethode zur Darstellung absolut wasserfreien und reinen Selendioxyds läßt sich auch bei andern Elementen anwenden und dürfte sich, wie einige Versuche gelehrt haben, auch bei dem pulverförmigen Tellur mit Erfolg bewähren.

Die im Vorhergehenden geschilderte Methode der Selen-Oxydation unter völligem Ausschluß von Wasser ermöglichte es uns, eine neue Atomgewichtsbestimmung des Selen auszuführen. Ein Bedürfnis schien uns dafür vorzuliegen, da die Atomgewichtswerte selbst der letzten Untersuchungen sehr erheblich von einander abweichen. Nach

der Zusammenstellung von F. W. Clarke<sup>1)</sup> findet Lenher in verschiedenen Versuchsreihen die Werte 79.288, 79.328 und 79.25. Jul. Meyer<sup>2)</sup> hatte die Zahl 79.21 erhalten. Eine Untersuchung von Kuzma und Krehlik ergibt nach B. Brauner<sup>3)</sup> den Wert 79.27, auf das Vakuum bezogen 79.26. Ganz kürzlich fanden P. Bruylants und A. Bytebier<sup>4)</sup> durch Bestimmung der Dichte des Selenwasserstoffes die Zahl 79.18.

Bei unsern Versuchen gelangten mehrere Selenproben verschiedener Herkunft zur Verwendung, die auf ganz verschiedenen Wegen mehrmals gereinigt worden waren.

Das Rohselen (Kahlbaum und Giuliani) wurde in der üblichen Weise durch Oxydation mit Salpetersäure und durch wiederholtes Umsublimieren des entstandenen Dioxyds vorgereinigt. Dann wurde ein Teil der wäßrigen Auflösung dieses Dioxyds durch schwellige Säure, ein anderer Teil durch Hydroxylaminchlorhydrat und ein dritter durch Hydrazinhydrat reduziert, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Die Hälfte jeder Portion des so erhaltenen reinen Selens wurde nochmals mit reinsten Salpetersäure, die aus Quarzgefäßen destilliert war, oxydiert und dann nach dem Umsublimieren durch dasselbe Reduktionsmittel wie vorhin wieder in Selen übergeführt. Es gelangten so sechs Selenproben zur Untersuchung, die aber bei der Überführung in Selendioxyd nicht den geringsten Unterschied aufwiesen. Die Löslichkeit dieser Selenproben, die in der grauen, kristallinischen Modifikation vorlagen, in heißem Wasser ist so gering, daß sie durch Wägung bis auf die fünfte Dezimale nicht nachgewiesen werden konnte. Der Dampfdruck in der Höhe des Schmelzpunktes (217°) kann ebenfalls vernachlässigt werden, so daß ein längeres Trocknen bei Temperaturen bis zum Schmelzpunkte keine Verluste zur Folge hat.

Die Oxydation des Selens durch das Sauerstoff-Stickstofftetroxyd-Gemisch erfolgte in einem Quarzglas-Apparate, der ähnlich dem beschriebenen Glasapparate war; nur war er erheblich kleiner. Außerdem passierte der Gasstrom beim Eintritt in den Apparat einen »Staubfänger«, beim Austritt aber zwei derartige Vorrichtungen, die einen Verlust an Material infolge Aufwirbelns, Sublimierens oder dergl. unmöglich machen sollten und sich gut bewährt haben<sup>5)</sup>. Die Oxydationstemperatur wurde dicht unterhalb der Schmelztemperatur des

<sup>1)</sup> The Constants of Nature; A Recalculation of the atomic Weights, 381.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 31, 391 [1902]; B. 35, 1591 [1902].

<sup>3)</sup> Ch. Z. 36, 1381.

<sup>4)</sup> Bull. Acad. roy. Belge, Classe des sciences 1912, 856.

<sup>5)</sup> s. Jos. Jannek, Dissert., Breslau 1913.

Selens (217°) gehalten. Wenn die Selenmasse durchoxydiert war, wurde die Temperatur gesteigert, bis das entstandene, schneeweiße Selendioxyd nach oben sublimiert und kein Rückstand auf dem Boden übrig war. Dann wurde das Sauerstoff-Stickstofftetroxyd durch Luft verdrängt und das Selendioxyd mehrere Male in dem Quarzapparate umsublimiert, um absorbierte Stickoxyde zu entfernen. Die Reinheit des Selendioxyds wurde an der schneeweißen Farbe und an der Konstanz des Gewichts vor und nach dem Sublimieren erkannt.

Um zu kontrollieren, ob bei der Oxydation des Selens und bei dem mehrfachen Umsublimieren etwa Verluste eingetreten waren, wurde das Selendioxyd aus dem Quarzapparate mit reinstem Wasser herausgespült und in einem besonders konstruierten Apparate, der die Fortführung auch von Spuren Selen und Selendioxyd verhinderte, durch Hydrazinhydrat in der Siedehitze zu Selen reduziert, das in die graue, krystallinische Form verwandelt, in einen Neubauer-Tiegel abfiltriert und zur Wägung gebracht wurde. Ein Vergleich der erhaltenen und der angewendeten Selenmenge zeigte dann, ob der Versuch wirklich einwandfrei verlaufen war. Von den zehn ausgeführten Oxydationsversuchen konnten indessen nur vier durch die Reduktionsversuche kontrolliert werden, da bei den übrigen sechs kleine Verluste durch Verspritzen der Lösungen beim Umgießen usw. eintraten.

Die sechs Selenpräparate lieferten für die Atomgewichte keine unterschiedlichen Werte, sind demnach von gleicher Reinheit gewesen.

Tabelle.

Nr.	Gewicht des Selens			Gewicht des Selendioxyds		Atomgewicht des Selens	
	angewendet		wieder- erhalten in Luft	in Luft	im Vakuum	in Luft	im Vakuum
	in Luft	im Vakuum					
	g	g	g	g	g	g	g
1	2.32292	2.32307	—	3.26204	3.26249	79.152	79.132
2	2.00141	2.00162	—	2.81063	2.81083	79.144	79.151
3	2.14159	2.14178	2.14153	3.00740	3.00789	79.152	79.132
4	3.29608	3.29634	3.29610	4.62876	4.62932	79.145	79.135
5	2.10428	2.10447	—	2.93504	2.93522	79.167	79.152
6	4.82514	4.82540	—	6.77549	6.77635	79.168	79.148
7	5.91480	5.91515	—	8.30545	8.30670	79.172	79.146
8	2.43466	2.43479	2.43463	3.41893	3.41935	79.154	79.135
9	2.95204	2.95206	2.95206	4.14520	4.14583	79.172	79.133
10	3.27460	3.27487	—	4.59851	4.59907	79.150	79.140

Als Mittel aus diesen zehn Bestimmungen ergibt sich **Se = 79.158**, bezogen auf Luft, und **Se = 79.141**, bezogen auf den leeren Raum.

Dieser Wert ist erheblich niedriger als der von Lenher und von Kuzma und Krehlik gefundene, steht aber im Einklang mit dem von Bruylants und Bytebier nach der gasometrischen Methode gefundenen Wert 79.18.

**377. Friedrich Meyer und Hans Kerstein:  
Über die Reduktion der Zinnchloride durch Wasserstoff  
und eine neue Reduktionsmethode<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Reduktionswirkung sogenannter umgekehrter Flammen<sup>2)</sup> haben wir berichtet, daß die Reduktion des Zinntetrachlorids mit Wasserstoff bis dahin noch nicht ausgeführt worden ist. Wir hatten nun die Absicht, eine der Reaktionen, die wir in unseren Flammen untersucht hatten, auf den üblichen Wegen zu studieren, einmal um festzustellen, ob die Methode der umgekehrten Flammen etwas andres brächten, als die früheren und um gleichzeitig Schlüsse ziehen zu können über das, was wir bei den weiteren Arbeiten nach der neuen Methode<sup>3)</sup> wohl zu erwarten hätten. Zur Untersuchung wählten wir einerseits wegen seiner leichten Zugänglichkeit und relativ leichten Handhabbarkeit, andererseits weil seine Reduktion bis dahin unbekannt war, das Zinntetrachlorid. Bei der Gelegenheit machten wir noch die Beobachtung, daß auch die Reduktion des wasserfreien Dichlorids durch Wasserstoff noch nicht ausgeführt worden war.

Bei der großen Wärmetönung des Zinntetrachlorids vermuteten wir zunächst, daß zu seiner Reduktion eine hohe Temperatur not-

<sup>1)</sup> H. Goerges und A. Stähler haben in einer Publikation »Über den Verlauf der Reduktion von Titan-tetrachlorid durch Wasserstoff«. B. 42, 3200 [1909], die Absicht ausgesprochen, ähnliche Gleichgewichtsmessungen auch bei der eventuellen umkehrbaren Reaktion  $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl}$  ausführen zu wollen. Wir haben daher messende Untersuchungen in dieser Richtung unterlassen und uns damit begnügt festzustellen, daß für die von uns angestrebten präparativen Zwecke die Reaktion unter Bildung von Dichlorid quantitativ verläuft.

<sup>2)</sup> B. 45, 2548 [1912].

<sup>3)</sup> Die Arbeiten sind inzwischen fortgesetzt worden, und wir werden in kurzem darüber berichten.