Krystallisirtes fluomolybdänsaures Kali ($K_2MoF_4O_2 + aq.$) ist mit dem entsprechenden Fluoxywolframat isomorph. Das Zinksalz hat nicht die Form des Fluowolframates, sondern des Fluostannates, Fluotitanates und Fluozirkonates von Zink und Nickel. Wir haben also hier ein neues Beispiel von Verbindungen, in welchen Fluor Atom für Atom durch Sauerstoff ersetzt ist.

XIII.

Verbindungen des Selenacichlorids mit Chlormetallen.

Von

Dr. Rud. Weber.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.
April 1865.)

Das Selenacichlorid, eine der selenigen Säure analog zusammengesetzte, Selen, Chlor und Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche von dem Verf. *) durch Einwirkung von Chlorselen auf trockne selenige Säure dargestellt wurde, verbindet sich mit mehreren Chlormetallen zu krystallisirenden Verbindungen. Aus dieser Reihe neuer Körper sind bis jetzt von dem Verf. die nachstehend beschriebenen, welche Zinnchlorid, Titanchlorid und Antimon-superchlorid enthalten, untersucht worden. Unzweifelhaft ist, wie vorläufige Versuche angedeutet haben, die Anzahl der Verbindungen, welche das Selenacichlorid bildet, erheblich grösser; hierüber werden weitere Untersuchungen entscheiden.

Selenchlorid-Chlorzinn.

Fügt man zu Zinnchlorid tropfenweise Selenacichlorid, so tritt Erwärmung des Gemisches ein, und es sondern sich, wenn Zinnchlorid vorwaltet, zwei nicht mischbare Flüssigkeiten aus, von denen die untere die Zinnselenverbindung.

*) Pogg. Ann. 108, p. 615.

die obere das unverbundene Zinnchlorid ist. Lässt man das Glasrohr, in dem man die Flüssigkeit vermischt hat, langsam erkalten, so verwandelt sich die untere Flüssigkeit nach kurzer Zeit in ein Aggregat von Krystallen; das darüber stehende Zinnchlorid, welches von der Verbindung etwas gelöst enthält, kann dann abgegossen und die erhaltene Verbindung von Zinnchlorid mit Selenacichlorid leicht isolirt werden.

Die Verbindung erscheint in weissen, halb durchsichtigen Krystallen, über deren Form, wegen der Aggregation der Individuen, sich mit Sicherheit nichts aussagen lässt; sie ist leicht schmelzbar und zerfliesst an der Luft äusserst schnell. In Wasser ist sie vollkommen auflöslich. Behufs der Ermittlung ihrer Zusammensetzung wurde eine gewogene Menge in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, das Selenvermittelst schwefligsauren Ammoniaks aus der heissen Lösung abgeschieden und das Zinn als Schwefelzinn gefällt. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit Wasser, dem etwas Weinsteinsäure zugesetzt worden, gelöst und daraus das Chlor, nach Beseitigung des Sells und Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, als Chlorsilber gefällt. Folgendes sind die erhaltenen Versuchsergebnisse:

Substanz.	Selen.	Zinnoxid.
1,502	0,402	0,380
1,645	0,435	0,431
Substanz.	Chlorsilber.	Zinnoxid.
1,422	2,673	0,348
1,382	2,692	0,324

Hiernach berechnet sich der Procentgehalt an Selen, Zinn und Chlor:

Selen	26,76	26,44		
Zinn	19,89	19,23	20,59	19,15
Chlor	46,37	48,05		

Diese Zahlen führen zu der Formel:

nach welcher die Menge der genannten Bestandtheile sich folgendermaassen berechnet:

Selen	26,58 p.C.
Zinn	19,93 „
Chlor	48,06 „

Selenacichlorid-Titanchlorid.

Das Chlortitan vereinigt sich mit dem Selenacichloride unter Wärmeentwicklung. Die Verbindung beider Stoffe scheidet sich als ein gelblicher, anfangs weicher Körper ab, wenn man in Chlortitan Selenacichlorid tröpfelt. Nach dem Erkalten wird die Masse spröde. Man bringt sie, um sie vom überschüssigen Chlortitan zu befreien, auf einen getrockneten Ziegelstein unter eine Glocke neben Schwefelsäure und Kalk. Die Verbindung bildet nach Entfernung des überschüssigen Chlortitans ein gelbes, an der Luft nicht rauchendes Pulver, welches durch atmosphärische Feuchtigkeit sich schnell zersetzt. Vom Wasser wird es nicht klar aufgelöst, es bildet sich vielmehr ein weisser, unlöslicher Rückstand. Durch Erhitzen wird es unter Bildung von Titansäure grösstentheils zersetzt.

Behufs der Analyse wurde die Verbindung mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches selenige Säure und Salzsäure aufnimmt, die Titansäure zurücklässt. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurden nach erfolgter Neutralisation mit reiner Salpetersäure das Selen als Schwefelselen und das Chlor als Chlorsilber gefällt. Folgende Versuchsergebnisse wurden erhalten:

Substanz.	Titansäure.	Chlorsilber.
0,737	0,112	1,570
1,220	0,189	—
Substanz.	Schwefelselen.	Chlorsilber.
1,025	0,567	2,180
1,212	0,662	—

Daraus folgt der Procentgehalt der Substanz an:

Titan	9,12	9,30
Selen	30,43	30,10
Chlor	52,55	52,46

Diese Werthe rechtfertigen die Annahme der Formel:

nach welcher sich folgende Zahlen für die in Rede stehenden Bestandtheile der Verbindung berechnen:

Titan	9,33 p.C.
Selen	30,06 „
Chlor	54,44 „

Selenacichlorid-Antimonsuperchlorid.

Auch diese Verbindung erzeugt sich durch directe Vereinigung beider Stoffe und scheidet sich nach dem Erkalten des Gemisches in feinen, nadelförmigen Krystallen aus, welche von dem Ueberschusse der denselben anhaftenden flüssigen Substanz in gleicher Weise wie die vorige Verbindung befreit wird.

Dieselbe bildet weisse Krystalle, sie ist schmelzbar, an der Luft schnell zerfliessend. Die Analyse der Substanz, welche nach der für die Zinnverbindung zur Anwendung gebrachten Methode erfolgte, ergab Folgendes:

Substanz.	Selen.	Schwefelantimon.
0,670	0,108	0,293
0,884	0,154	—
1,064	0,184	0,442
Substanz.	Chlorsilber.	
1,014	2,150	

Die procentische Zusammensetzung ergibt sich hier nach:

Selen	16,12	17,41	17,29
Antimon	26,24	24,93	
Chlor	52,28		

und ist durch die Formel $\text{SbCl}_3 + 2\text{SeClO}$ ausdrückbar, welche erfordert:

Selen	16,95 p.C.
Antimon	25,95 „
Chlor	53,63 „

Die Acichloride des Schwefels bilden mit Chlormetallen ähnliche Verbindungen; der Verf. ist mit deren Untersuchung beschäftigt.

XIV.

Bemerkungen zu A. Schrötter's Mittheilungen über die Zerlegung des Lepidoliths.

Von

Carl Ritter v. Hauer.

Im 93. Bande, p. 275 dieses Journals erschien ein aus den Sitzungsberichten der Wiener Akademie abgedruckter