Über Strukturisomerie: Darstellung von asymmetrischen Seleniten.

Von

L. MARINO.¹

Die Theorie von WERNER hat den Begriff der Isomerie in die Betrachtung anorganischer Verbindungen eingeführt; sie gestattet die Existenz einer beträchtlichen Anzahl von Isomeren vorauszu-
sehen und zu klassifizieren, die größtenteils den Typus der stark komplexen Verbindungen angehören. Unter den mannigfachen Isomeriearten — Polymerie, Stereoisomerie, Salzisomerie, Koordinationsisomerie, Hydratationsisomerie — ist jedoch die Strukturisomerie, die gerade die einfacheren, zum Studium der Molekularumwandlungen sehr geeigneten Fälle umfaßt, bisher weniger berücksichtigt worden.

Meines Erachtens liegt der Grund für die mangelhafte Entwicklung gerade dieses Gebietes in der irrigen Auffassung, daß bei der Bildung anorganischer Verbindungen das Reaktionsprodukt strukturell unabhängig sein soll von der Natur seiner Komponenten. Bariumsulfat soll zum Beispiel dieselbe Zusammensetzung und Struktur besitzen, gleichgültig, ob es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bariumoxyd oder von Schwefeldioxyd auf Bariumsuperoxyd entsteht; oder mit VAN'T HOFFS Worten: „Es fehlt bei anorganischen Verbindungen die eigentümliche Starrheit, welche dem Produkt die Merkmale seines Ursprunges aufzwingt, fast ganz.“² — Die folgenden Ausführungen lassen aber erkennen, daß auch bei der Bildung gewisser anorganischer Verbindungen eine gewisse Abhängigkeit besteht und daß es wahrscheinlich nur an der Unvollkommenheit unserer Untersuchungsmethoden und an der Schwierig-

¹ Aus dem Italienischen übersetzt von R. J. MEYER.

² VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoret. u. physikal. Chemie II, S. 79, Braunschweig 1903.

keit die Bildungsbedingungen ausfindig zu machen liegt, wenn der Nachweis der Verschiedenheit chemischer Individuen häufig unmöglich erscheint.

Behufs experimenteller Prüfung dieser Erwägungen habe ich eine Untersuchung unternommen, deren erste Resultate in vorliegender Abhandlung gegeben werden. Sie sind geeignet die oben entwickelten Ideen zu bestätigen und lehren auch einen bemerkenswerten Fall von Isomerie kennen.

Aus den beim Studium der Reaktion:¹

erhaltenen Resultaten im Zusammenhange mit den damals entwickelten Betrachtungen schloß ich, daß das so erhaltene Bleisulfat asymmetrische Struktur haben müsse. Es ist nun bekannt, daß gewisse einfache Säuren, zum Beispiel salpetrige, schweflige und vielleicht auch phosphorige Säure² tautomer auftreten; sie können daher isomere Derivate geben, die sich beispielsweise von folgenden Strukturformeln ableiten lassen:

Nun kennt man zwar die entsprechenden Alkylderivate dieser Substanzen, dagegen lassen sich von ihnen keine isomeren Metallsalze darstellen, vielleicht aus dem Grunde weil, wie HANTZSCH³ annimmt, die meist stark positiven Metalle das Bestreben haben die tautomere Säure energisch im Sinne der negativen Atomgruppierung umzuwandeln. Ist dies richtig, so müßte man, ebenso wie ich es für die schweflige Säure gezeigt habe, auch von der selenigen Säure ausgehend, zu einem asymmetrischen Selenit kommen. Da nun die nach den gewöhnlichen Darstellungsmethoden gewonnenen Metallselenite symmetrische Struktur besitzen, da sie alle zu demselben Ester führen, so müssen sich in diesem Falle Isomere darstellen lassen, die der tautomeren Formel II entsprechen:

¹ MARINO, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 234.

² HANTZSCH, *Z. f. Elektrochem.* **8**, 484.

³ HANTZSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2717.

Einwirkung von seleniger Säure auf Bleidioxyd.

Läfst man selenige Säure auf Bleidioxyd einwirken, so ist das Ergebnis ein verschiedenes, je nach den Versuchsbedingungen. Wendet man verdünnte Säure an, so findet auch bei langem Kochen keine Reduktion des Dioxyds statt. Bei mittlerer Konzentration vollzieht sich zwar die Reduktion schnell, doch erhält man das gewöhnliche, symmetrische Selenit neben kleinen Mengen von Seleniat. Bei starker Säurekonzentration bildet sich ein Gemisch des gewöhnlichen Selenits mit einem gelben Salz, das nach der weiter unten beschriebenen Methode rein dargestellt werden kann. Die Reduktion wurde analog wie früher im Falle der schwefligen Säure bei Gegenwart von Natriumbiselenit vorgenommen, um die Selen-säure in dem Masse, als sie sich bildet, zu binden. Man wendet feuchtes Dioxyd an, weil dasselbe trocken nur äußerst langsam bei stärkster Konzentration der Säure reagiert. Um mit einiger Sicherheit die angewandte Menge PbO_2 bestimmen und danach die SeO_2 berechnen zu können, liefs man das Dioxyd auf Filtrierpapier liegen, bis es eben noch feucht war. In einer kleinen Quantität wurde der Gehalt an PbO_2 in der üblichen Weise bestimmt, worauf sofort die für die verschiedenen Versuche anzuwendenden Mengen abgewogen wurden. Das Selenigsäureanhydrid wurde zweimal sublimiert, nachdem vorher die vorhandenen Spuren von Schwefelsäure mit Baryt entfernt worden waren.¹

Die Reaktion wurde folgendermaßen ausgeführt: In einem Gläschen wurde die selenige Säure in wenigen Kubikzentimetern Wasser gelöst und hierzu in kleinen Portionen soviel krystallisierte Soda zugefügt, dafs der grösste Teil der Säure als Biselenit gebunden wurde. Nach Zusatz des feuchten Dioxyds wurde unter fortwährendem Rühren zum Sieden erhitzt, bis das braune Oxyd verschwunden war. Hierzu genügen im allgemeinen 10—15 Minuten. Das erhaltene Produkt (A) wurde nach dem Erkalten abfiltriert und im Filtrat (B) die Selensäure bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung mit Essigsäure angesäuert, worauf die selenige Säure durch Sättigen mit H_2S entfernt wurde. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages wurde zur Verjagung der Essigsäure und des Schwefelwasserstoffs gekocht und dann mit Salzsäure und Jodkalium nach den Angaben von GOOCH und PEIRCE² behandelt.

¹ THOMSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 2, 598.

² GOOCH und PEIRCE, *Z. anorg. Chem.* 11 (1896), 249.

Aus der gewogenen Menge Selen berechnete man die vorhandene Selensäure.

In dem Produkt (A) wurde ebenfalls die in der Form von Bleiseleniat vorliegende Selensäure bestimmt. Man kochte zu diesem Zwecke mit einer Lösung von Kaliumcarbonat und behandelte nach dem Erkalten die mit Wasser verdünnte und filtrierte Lösung wie oben.

Tabelle.

PbO₂: 0.92 g: SiO₂: 1.6 g. — Nr. 1 u. 2 bei Gegenwart von 1.3 g Na₂CO₃. 10H₂O. Nr. 3 u. 4 ohne Alkalizusatz. — Nr. 5 bei Gegenwart von 0.52 g Ammoniumcarbonat.

	H ₂ O ccm	Produkt A in g	Se-Selen- säure B	Se-Selen- säure A	Sauerstoff in %	100 PbO ₂ geben O	Bemerkungen
1	4	1.292	0.1895	0.0203	4.6	6.69	Direkt erhitzt. — Produkt gelblich Auf Wasserbad erhitzt. — Pro- dukt gelblich
2	6	1.2432	0.1864	Spur.	4.1	6.69	
3	8	1.2260	0.1729	„	3.80	6.69	Direkt erhitzt. — Produkt gelblich
4	16	1.2361	0.0545	0.1789	5.13	6.69	Direkt erhitzt. — Produkt weiß, mit gelblichen Punkten
5	15	1.228	0.1698	0.0709	5.29	6.69	Direkt erhitzt. — Produkt völlig weiß

Die Tabelle zeigt, daß die frei werdende Menge Sauerstoff geringer ist als die Rechnung für den Zerfall von PbO₂ in PbO + O ergibt. Es zeigt sich ferner, daß sie sich um so mehr dem berechneten Werte nähert, je weniger das Reaktionsprodukt gelb gefärbt ist. Es ergibt sich aus dem Folgenden und aus der Tatsache, daß man in einigen Fällen die Entwicklung geringer Spuren von Sauerstoff beobachten konnte, wie sich diese kleine Differenz erklären läßt. Durch qualitative Analyse lassen sich im Produkte A drei verschiedene Verbindungen nachweisen, nämlich das gewöhnliche Bleiselenit PbSeO₃, Bleiseleniat PbSeO₄ und ein gelbes Salz Pb₂Se₂O₇, welches nach folgender Methode isoliert und gereinigt wurde:

In einem Becherglas von ungefähr 100 ccm fügte man zu einer Lösung von 25 g SeO₂ in 25 ccm H₂O allmählich 20 g Na₂CO₃. 10H₂O und dann 30 g feuchtes PbO₂ zu (2 g = 0.94 g PbO₂); man erwärmte vorsichtig mit direkter Flamme bis zum Sieden,¹ indem

¹ Da ich über Verletzungen bei Einwirkung konzentrierter Lösungen von H₂SeO₃ auf die Haut keinerlei Angaben finde, so möchte ich anführen, daß

man das Oxyd mit einem Glasstabe zerdrückte und zerteilte, bis die Masse gleichmäßig schön gelb war. Nach dem Absetzen wurde wiederholt dekantiert, bis die Hauptmenge der selenigen Säure entfernt war. Das gelbe Produkt wurde dann in der Kälte ungefähr 1 Stunde lang mit 250 ccm verdünnter HNO_3 (7—8 %) unter häufigem Rühren digeriert, worauf man noch zweimal mit 100 ccm HNO_3 dekantierte und die Salpetersäure mit Wasser auswusch. Auf diese Weise wird sowohl das gewöhnliche Selenit als auch eventuell vorhandenes Seleniat aus dem gelben Produkt entfernt. Schließlich wird letzteres abgesaugt und bei 100° getrocknet.

Zur Bestimmung des Selen löste ich ungefähr ein Gramm des Salzes in HCl , verdünnte mit 400 ccm H_2O und kochte nach Zufügung eines Überschusses von Jodkalium. Nach Fortkochen des in Freiheit gesetzten Jods wurde die Flüssigkeit siedend filtriert und das abgeschiedene Selen nach Auswaschen mit siedendem Wasser auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde das Blei nach dem Eindampfen zur Trockene bestimmt, indem das Jod mit HNO_3 (1:1) und die Salpetersäure mit HCl verjagt wurde. Der trockene Rückstand wurde mit soviel Wasser aufgenommen, daß das Bleichlorid in Lösung blieb, worauf man mit einigen Tropfen HCl ansäuerte und das Blei bei Gegenwart von Natriumacetat als Chromat ausfällte und letzteres auf getrocknetem Filter wog. In einigen Fällen wurde das Blei zur Kontrolle auch als Sulfat bestimmt. Man erhielt so folgende Resultate:

I. 0.7334 g Substanz ergaben Gramm Se: 0.1710 und Gramm PbCrO_4 : 0.6875.

II. 0.9630 g Substanz ergaben Gramm Se: 0.2231 und Gramm PbCrO_4 : 0.9070 (neue Darstellung).

III. 0.8800 g Substanz ergaben Gramm Se: 0.2045 und Gramm PbCrO_4 : 0.8290 (neue Darstellung).

IV. 0.9472 g Subst. ergaben Gramm Se: 0.2180 } Darst. III.
 1.1276 g „ „ „ PbSO_4 : 0.9962 }

ich nach einem versehentlichen einige Minuten dauernden Eintauchen der Spitze des kleinen Fingers in eine Lösung von H_2SeO_3 (30 %), die 8 % H_2SeO_4 enthielt, allgemeine Vergiftungserscheinungen an mir beobachtete, die mit Schwindelanfällen und sehr heftigen lokalen Schmerzen auftraten. Die Gefühls-empfindlichkeit stellte sich in dem verbrannten Finger erst langsam nach ungefähr 2 Monaten wieder her. Lokal schied sich rotes Selen ab.

Berechnet für		Gefunden:			
$\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$:		I.	II.	III.	IV.
$\text{Pb}_2 = 413.8$	60.43	60.54	60.32	60.29	60.35
$\text{Se}_2 = 158.2$	23.10	23.31	23.16	23.23	23.01
$\text{O}_7 = 112.0$	16.47	—	—	—	—
	<hr/> 684.0				
	100.00				

Diese Verbindung ist ein sehr feines krystallinisches Pulver von schwefelgelber Farbe, praktisch unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. In Chlorwasserstoffsäure mittlerer Konzentration löst es sich schnell unter Chlorentwicklung; konzentrierte Salpetersäure verwandelt es bei fortgesetztem Kochen in gewöhnliches Selenit, welches sich beim Zufügen von Wasser klar löst. Aus einer sauren Lösung von Jodkalium wird — auch beim Ansäuern mit ganz verdünnter Essigsäure — sofort Jod frei gemacht. Beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat entsteht Bleidioxyd. Alkalilauge löst vollständig auf. H_2S fällt Bleisulfid, wobei sich gleichzeitig das Selen als Selenulfid abscheidet, während sich in der Flüssigkeit keine Spuren von Selen-säure finden. Gegen eine Lösung von Oxalsäure verhält sich die Verbindung als kräftiges Oxydationsmittel, indem sie sich in der Siedehitze unter Kohlensäureentbindung löst. Sie ist frei von Krystallwasser und verliert bei mehrstündigem Erhitzen auf 200 bis 250° kaum geringe Spuren von seleniger Säure. Diese Reaktionen zeigen, daß es sich hier um eine einheitliche Verbindung und nicht um ein Gemisch von Bleiselenit und Seleniat handelt. Daß letzteres nicht zugegen ist, wird auch durch folgende Versuche bestätigt:

Man löste 1.00 g PbSeO_4 in wenigen Minuten in 40 ccm Ammoniak (2.7%) unter Zusatz von 6 g Ammoniumtartrat, während bei gleicher Behandlung von 1.00 g $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ nur geringe Spuren in Lösung gingen, wahrscheinlich infolge beginnender Zersetzung des Salzes. Das ungelöste Produkt hatte nach dem Auswaschen und Trocknen dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Kaliumcarbonat auf $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$.

Zur quantitativen Bestimmung des bei der Einwirkung von Alkalicarbonaten entstehenden Dioxyds wurde ungefähr 1 g des Salzes 4—5 Stunden lang mit einer Lösung von 2 g K_2CO_3 in 50 ccm Wasser digeriert. Das abgeschiedene Dioxyd wurde ausgewaschen und das aus einer Jodkaliumlösung abgeschiedene Jod

in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat titriert. Das aus 1.0583 g $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ abgeschiedene PbO_2 verbrauchte 28.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat.

Gefunden PbO_2 :	Berechnet:
32.8 %	36.25

Das heißt: Jede Molekel $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ergibt bei der Spaltung je eine Molekel PbO_2 und PbO . — Auch die Einwirkung von Natriumhydroxyd bestätigt dieses Resultat:

$\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ löst sich vollständig in einer 15%igen Lösung von NaOH . Die klare Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung von Bleisesquioxid¹ gefällt, so daß also die Spaltung nach dem Schema

Verwandlung von $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ in sein Isomeres.

Die Verbindung $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ bleibt beim Erhitzen bis 140° unverändert, nur die Färbung wird etwas intensiver. Von 180° an verblaszt die gelbe Färbung langsam und bei ungefähr sechsstündigem Erhitzen auf 200° entsteht eine weiße Verbindung von gleicher prozentischer Zusammensetzung:

Angew. Subst.: 0.8330 g ergab 0.1908 g Se und 0.7890 g PbCrO_4 .

Berechnet für $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$:	Gefunden:
60.43 %	60.67 %
23.10	22.91

Das so erhaltene weiße Salz unterscheidet sich, abgesehen von der Farbe, auch durch folgende Reaktionen von seinen Isomeren: Es löst sich in verdünnter Salpetersäure in der Kälte. Beim Kochen mit Alkalicarbonaten entsteht nicht Bleidioxid. Filtriert man die erhaltene Lösung und leitet man in das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat Schwefelwasserstoff, so fällt nur ein Teil des Selen aus, während der Rest in der Lösung als Selensäure verbleibt.

0.9804 g $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ — völlig weißes Salz — ergaben Selen (entsprechend der vorhandenen Selensäure) 0.1078 g, entsprechend 48.63 % PbSeO_4 . Berechnet 51.17 %.

¹ Über die Zusammensetzung und Struktur dieses Sesquioxids werde ich in einer folgenden Abhandlung berichten.

Es ist danach klar, daß in diesem Falle jede Molekel $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$, 1 Molekel Bleiselenit und 1 Molekel Bleiseleniat liefern wird. — Mit Oxalsäure entwickelt das weiße Salz keine Kohlensäure; es hat also die oxydierenden Eigenschaften des gelben Salzes verloren. Daß es sich hier nicht um ein durch Zersetzung entstandenes Gemisch aus Selenit und Seleniat handelt, beweist der folgende Versuch:

0.9863 g des weißen, auf 200° erhitzten, Salzes wurden 72 Stunden mit 6 g Ammoniumtartrat und 40 ccm Ammoniak (2.7%) digeriert. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Ammoniumtartrat-lösung gewaschen und in HCl gelöst und die Lösung mit einem Überschuß von Jodkalium gekocht. Man erhielt so 0.170 g Se = 17.23% ; berechnet 23.10% .

Löst man die Verbindung 4—5 Stunden in Berührung mit ammoniakalischem Ammoniumtartrat und verfährt dann in derselben Weise, so erhält man 22.2% Se; berechnet 23.10 . — Unter gleichen Bedingungen gibt ein äquimolekulares Gemenge von Selenit und Seleniat sofort das ganze vorhandene Seleniat ab. Die Differenz wird man daher eher dem Beginne einer Zersetzung als einer partiellen Löslichkeit zuschreiben müssen, die durch die Alkalität der Flüssigkeit hervorgerufen wird. Tatsächlich findet man in der Lösung mehr selenige Säure, als der geringen Löslichkeit des gewöhnlichen Selenits entspricht.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die beiden Isomeren.

Um die konstitutionellen Schlüsse, die man aus den beschriebenen Reaktionen ziehen kann, zu bestätigen, wurde die Sauerstoffmenge bestimmt, die das Salz bei der Oxydation aufnimmt. Hierzu eignet sich sehr gut die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Bei Anwendung von 0.8—0.95 g Substanz wurden konstante Werte unter folgenden Bedingungen erhalten: 0.825 g des weißen Salzes in 150 ccm Wasser und 9 ccm konzentrierter Schwefelsäure suspendiert, wurden ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde bei $40\text{--}50^\circ$ unter häufigem Umrühren mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganat digeriert. Man gab dann 50 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Oxalsäure zu und titrierte im Filtrat den Überschuß derselben mit Permanganat zurück. Man verbrauchte so 26 ccm KMnO_4 , woraus sich 2.52% O ergaben. (Berechnet 2.34% .)

Das gelbe Salz wird dagegen unter diesen Bedingungen nicht angegriffen; wenn man aber längere Zeit mit KMnO_4 und H_2SO_4

bei 80° erhitzt, so wird H_2SeO_3 in Freiheit gesetzt, die dann zur Oxydation 2 Atome Sauerstoff verbraucht.

Gefunden $\text{O}_2 = 4.20\%$. Berechnet $= 4.67\%$.

Die Differenz dürfte durch kleine Mengen unersetzer Substanz verursacht sein.

Über die Konstitution der beiden Isomeren.

Die Gesamtheit aller dieser qualitativen und quantitativen Reaktionen macht folgende Konstitutionsformeln hinreichend wahrscheinlich:

Dieselben stehen gut im Einklang mit der Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte, die bei Einwirkung von Alkali, Alkalicarbonat, Schwefelwasserstoff und Kaliumpermanganat beobachtet wurden. Sie bringen die Ursache für die Isomerie der beiden Salze und den Zusammenhang zwischen ihrer Bildung und der asymmetrischen Struktur der selenigen Säure deutlich zum Ausdruck. Die Reaktionen des gelben Salzes mit Alkalilauge sowie des weißen mit Kaliumpermanganat verdienen ein besonderes Interesse, weil man durch Vermittelung der ersteren die Gegenwart des Atomkomplexes Pb_2O_3 nachweisen kann, wodurch — da nur selenige Säure zugegen ist — im Zusammenhange mit der Gesamtheit der anderen Umsetzungen, auch die Gruppierung — $\text{SeO}_2 - \text{SeO}_2$ — hinreichend wahrscheinlich wird, während die zweite die intramolekulare Wanderung eines Atoms Sauerstoff und die relative Wertigkeitsabnahme des Selens bei der Umwandlung des gelben in das weiße Salz deutlich macht. Berücksichtigt man ferner, daß sich Pb_2O_3 ebenso wie selenige Säure in HCl löst, ohne daß Chlor frei wird,¹ und daß das gelbe Produkt kein Seleniat enthält, so ist es leicht einzusehen, daß man die beobachteten oxydierenden Eigenschaften ausschließlich der Gegenwart einer asymmetrischen selenigen Säure zuschreiben muß. Man muß also die beiden untersuchten Salze als ein erstes Beispiel wahrer an-

¹ SEIDEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **20**, 200; siehe auch DAMMER II, 2. S. 577.

organischer Strukturisomerie betrachten. Dasselbe verdient um so mehr Interesse, als es sich um Derivate von zwei isomeren Formen derselben Säure handelt. Fälle dieser Art waren bisher in der anorganischen Chemie nicht bekannt, wenigstens, wenn man absieht von den Isomeren:¹

Verbindungen die HANTZSCH² als stereoisomer auffaßt:

Diese Hypothese von HANTZSCH ist — worauf schon ANGELI³ hingewiesen hat — deshalb wenig wahrscheinlich, weil das Nitramid mit Diazomethan als Hauptprodukt das Dimethylnitramid $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{NO}_2$ ⁴ gibt, und da es andererseits ein Derivat der Salpetersäure ist, so müssen die beiden Sauerstoffatome an dasselbe Stickstoffatom gebunden sein.

Der von mir studierte Fall regt noch zu einer anderen interessanten Betrachtung an: Läßt man Bleidioxyd auf eine nicht sehr konzentrierte Lösung von H_2SeO_3 einwirken, so entsteht als Hauptprodukt das gewöhnliche Bleiselenit, zusammen mit Seleniat und daneben eine geringe Menge $\text{Pb}_2\text{Se}_2\text{O}_7$. Die Einwirkung ist demnach analog der der schwefligen Säure auf PbO_2 , wodurch die

Strukturformel $\text{Pb} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ eine neue Bestätigung findet.⁵ Wenn dagegen

die Umsetzung mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von H_2SeO_3 bei Gegenwart von Natriumselenit erfolgt, so wird aus 2 Mol. Dioxyd nur 1 Atom Sauerstoff frei und es bindet sich mit der selenigen Säure die Atomgruppierung:

¹ WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, Braunschweig 1905, S. 176.

² HANTZSCH, *Lieb Ann.* **291**, 317.

³ ANGELI, Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs AHRENS, Sammlung chem. Vortr. (1908), S. 43.

⁴ HEINKE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 1395.

⁵ MARINO, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 243.

Dieses Verhalten läßt an die Möglichkeit der Existenz von Doppelmolekülen PbO_2 denken und man könnte das angeführte Beispiel ohne weiteres als einen experimentellen Beitrag für die Isomerie der Dioxyde ansehen, auf die bereits LUTHER und SCHILOW¹ in ihrer sehr interessanten Arbeit: „Zur Systematik und Theorie gekoppelter Oxydations-Reduktionsvorgänge“ hingedeutet haben.

Es erscheint deshalb auch der Nachweis interessant, wie die Stabilitätsgebiete der beiden isomeren Formen durch die Konzentration und das Reduktionsvermögen der Säure begrenzt werden, so als ob in konzentrierter Lösung nur Doppelmoleküle Pb_2O_4 , in verdünnterer dagegen einfache Moleküle PbO_2 in Reaktion treten könnten.² — Ich bin mit weiteren Versuchen beschäftigt, die diese Verhältnisse noch anschaulicher beleuchten und das in dieser Mitteilung behandelte Gebiet auf neue Fälle ausdehnen.

¹ LUTHER und SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 810.

² Bei der Unlöslichkeit aller derartigen Verbindungen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, habe ich ihre Molekulargröße noch nicht bestimmen können, wodurch jedenfalls die beste Aufklärung über die hier behandelten Reaktionen geschaffen werden könnte.

Firenze, Istituto di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori, Juni 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 1908.