Die Darstellung der Selsensäure.

VON JULIUS MEYER UND HANNS MOLDENHAUER.

Zur Darstellung größerer Mengen von Selsensäure, die zur Durchführung gewisser, teilweise bereits abgeschlossener Versuche notwendig waren, hatten JUL. MEYER und K. HEIDER¹⁾ bereits im Jahre 1914 eine Reihe von Oxydationsversuchen mit Na_2O_2 , H_2O_2 und mit anodisch entwickeltem Sauerstoff an seleniger Säure angestellt, die aber kein befriedigendes Ergebnis hatten und nicht über frühere Darstellungsverfahren hinausführten. Wir haben diese Untersuchungen jetzt wieder aufnehmen können und haben das gesteckte Ziel erreicht. Für die Gewinnung der Selsensäure gibt es eine Reihe von Vorschriften, die aber einerseits sich merklich widersprechen und die andererseits recht umständlich und kostspielig sind. Die Prüfung der verschiedenen Verfahren zeigte uns, daß sie ohne Ausnahme erhebliche Nachteile in sich tragen und zur Darstellung größerer Mengen reiner H_2SeO_4 nicht geeignet sind. Das Verfahren von J. THOMSEN²⁾, das später von DOUGHTY³⁾ wieder aufgenommen worden ist, und das in der Behandlung von Silberselenit mit Brom in wäßriger Lösung besteht, erwies sich heute wegen der beträchtlichen Silbernitratmengen als zu kostspielig. Die Behandlung der selenigen Säure mit Perhydrol nach JUL. MEYER und K. HEIDER⁴⁾ dauert lange und ist dennoch nicht quantitativ. Das Zusammenschmelzen von Se mit Na_2O_2 nach BLUMENTHAL⁵⁾ oder von SeO_2 mit Na_2O_2 nach JUL. MEYER und K. HEIDER⁶⁾ liefert ein mit Natriumsulfat verunreinigtes Natriumselenat bei mangelhafter Ausbeute. Die freie Selsensäure ist hieraus erst wieder auf umständlichem Wege zu gewinnen. Dasselbe läßt sich von der ursprünglichen Oxydationsschmelze des BERZELIUS⁷⁾ sagen, bei der Se oder

¹⁾ JUL. MEYER und K. HEIDER, *Berl. Ber.* 48 (1915), 1154.

²⁾ JULIUS THOMSEN, *Berl. Ber.* 2 (1869), 598.

³⁾ DOUGHTY, *Journ. Amer. Soc.* 51 (1909), 329.

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ BLUMENTHAL, *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 161.

⁶⁾ l. c.

⁷⁾ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 7 (1826), 242; 8 (1826), 423.

SeO_2 mit NaNO_3 zusammengeschmolzen und in Na_2SeO_4 übergeführt wird. In der Literatur werden noch einige andere Oxydationsmittel erwähnt, mit deren Hilfe selenige Säure in Selensäure verwandelt werden kann. BALARD¹⁾ verwendet unterchlorige Säure. Aber abgesehen davon, daß freie HOCl nur auf umständlichem Wege herzustellen ist, verläuft hierbei die Oxydation unvollständig. Denn wie wir weiter unten sehen werden, reduziert der Chlorwasserstoff, der während des Oxydationsvorganges durch Reduktion der unterchlorigen Säure entsteht, die gebildete Selensäure wieder zu seleniger Säure. Die Oxydationsmittel, welche WOHLWILL²⁾ vorgeschlagen hat, nämlich CrO_3 , MnO_2 und PbO_2 , sind ebensowenig zu empfehlen wie die von METZNER³⁾ vorgeschlagene Übermangansäure. In allen Fällen erhält man Produkte, die mehr oder weniger verunreinigt sind, so daß die entstandene Selensäure noch mühevoll gereinigt werden muß; außerdem sind die Ausbeuten mangelhaft. Mit gutem Erfolge zur Oxydation der H_2SeO_3 ist das KBrO_3 in Gegenwart von HNO_3 benutzt worden.⁴⁾ Dies dürfte bisher die beste von allen Methoden gewesen sein. Jedoch ist Kaliumbromat heute so im Preise gestiegen, daß ein billigeres Oxydationsmittel erwünscht ist. Dazu kommt noch, daß man auch bei diesem Verfahren die entstandene Selensäure durch umständliche Operationen über das Bleisalz mittels Schwefelwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch herausarbeiten muß. Hierdurch wird dies Verfahren recht umständlich und sehr zeitraubend. Als ein billiges und energisches Oxydationsmittel wäre wohl das Chlor zu empfehlen, das auch schon von E. MITSCHERLICH⁵⁾ bereits angewendet worden ist. Indessen scheinen die Erfolge mit diesem Stoffe nicht zufriedenstellend gewesen zu sein, da das Chlor in späterer Zeit kaum noch zur Darstellung der Selensäure herangezogen wird. TREADWELL⁶⁾ gibt allerdings die Chlorierungsmethode noch an, scheint sie aber wohl kaum selbst erprobt zu haben.

Mehrere Versuche, die wir angestellt haben, um eine wäßrige Lösung von seleniger Säure durch längeres Einleiten von Chlor bei Zimmertemperatur zu oxydieren, waren erfolglos verlaufen. Ältere

¹⁾ BALARD, *Ann. Chim.* 57, 225; *Lieb. Ann.* 14, 167, 298.

²⁾ WOHLWILL, *Lieb. Ann.* 114 (1860), 169.

³⁾ METZNER, *Compt. rend.* 123 (1896), 236.

⁴⁾ R. ANSCHÜTZ, *Berl. Ber.* 52 (1919), 1860.

⁵⁾ E. MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.* 9 (1826), 623.

⁶⁾ TREADWELL, *Lehrb. der analyt. Chemie*, IV. Aufl., I., 456.

Erfahrungen über das stark reduzierende Verhalten von Chlorwasserstoff gegen Selensäure mußten dies auch erwarten lassen. Es ist ja ein bekanntes Verfahren, die Selensäure zu ihrer gewichtsanalytischen Bestimmung zuerst durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure zu reduzieren, wobei Chlor frei wird. Der Chlorwasserstoff, der bei der Oxydation der H_2SeO_3 durch Chlor entstehen müßte, müßte auch die entstandene H_2SeO_4 sofort wieder reduzieren. Eine Oxydation der selenigen Säure mit Chlor ist demnach auf diesem einfachen Wege scheinbar nicht auszuführen.

Indessen lieferte uns ein Chlorierungsversuch, der zufällig in Gegenwart von Bleinitrat in stark salpetersaurer Lösung vorgenommen wurde, nicht unbeträchtliche Mengen von weißem, schwerlöslichem Bleiselenat, so daß die Anwendung des billigen Chlors als Oxydationsmittel unter gewissen, näher zu erforschenden Versuchsbedingungen nicht aussichtslos zu sein schien. Wenn nun also selenige Säure durch Chlor tatsächlich zu Selensäure oxydiert und diese andererseits durch Chlorwasserstoff wiederum zu H_2SeO_3 und Cl_2 reduziert wird, so muß unzweifelhaft ein Gleichgewicht

vorliegen, das sich vielleicht beeinflussen und leicht verschieben läßt. Daß die Gleichgewichtskonstante

$$K = [\text{H}_2\text{SeO}_4][\text{HCl}]^2 / [\text{H}_2\text{SeO}_3][\text{Cl}_2][\text{H}_2\text{O}]$$

sehr klein ist, zeigen unsere bisherigen Erfahrungen ganz zweifelsfrei. Denn Selensäure kann neben Chlorwasserstoff im Gleichgewichte nicht in analytisch nachweisbarer Menge bestehen. Andererseits haben wir Versuche angestellt, bei denen wäßrige Lösungen von seleniger Säure in der Kälte mit Chlor gesättigt und im zugeschmolzenen Rohr dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur des siedenden Wassers aufbewahrt wurden. In keinem Falle konnte aber durch Barium- oder Bleinitrat in salpetersaurer Lösung ein merklicher Niederschlag der schwerlöslichen Selenate dieser Metalle beobachtet werden. Daß sich aber aus seleniger Säure durch Behandlung mit Chlor in Gegenwart von Bleinitrat und Salpetersäure Bleiselenat bilden kann, wie wir es bei dem oben erwähnten Versuche zufällig beobachteten, läßt sich folgendermaßen erklären. Entsprechend dem oben dargelegten Gleichgewicht wird die Chlorierung der selenigen Säure weiter vorschreiten, wenn die in sehr geringen Mengen auftretenden Reaktionsprodukte HCl und H_2SeO_4 dauernd entfernt werden. In Gegenwart von Bleisalzen

kann sich die Selensäure als sehr schwer lösliches PbSeO_4 ausscheiden. Die entstandene HCl wiederum kann durch anwesende starke Salpetersäure zu Chlor oxydiert werden. Einige orientierende Versuche im Reagenzglase stellten es außer Zweifel, daß die Entfernung der gebildeten Selensäure aus dem Reaktionsgemisch nicht so von Bedeutung ist, wie die Beseitigung des entstandenen Chlorwasserstoffs, dessen Konzentration auf die Gleichgewichtskonstante ja im Quadrate einwirkt.

Auf Grund dieser Erkenntnis war es daher unser Bestreben, die bei der Chlorierung auftretende HCl so vollständig als möglich zu beseitigen. Es ist nicht ohne Interesse zu bemerken, daß auch der von METZNER¹⁾ empfohlene Zusatz von CuO zu dem Chlorierungsgemisch auf eine Beseitigung der HCl hinausläuft, indem sich CuCl_2 und CuSeO_4 bilden. Aus dem isolierten Kupferselenat scheidet METZNER die freie Selensäure dann durch Elektrolyse ab. Wir wählten als Oxydationsmittel zur Beseitigung der Chlorwasserstoffsäure zuerst starke Salpetersäure. Um zugleich die gebildete Selensäure dem Angriff der Salzsäure zu entziehen, wurde in Gegenwart von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gearbeitet. Es wurden 200 g rotes Selen in Salpetersäure auf dem Wasserbade zu seleniger Säure gelöst, mit dem gleichen Raumteile konzentrierter HNO_3 vermischt und dann mit soviel kaltesättigter Bleinitratlösung versetzt, als der zu erwartenden Selen säuremenge entsprach. Beim Einleiten von Chlor in diese kalte Lösung schied sich nach kurzer Zeit ein schweres, weißes Pulver ab, das sich als PbSeO_4 erwies. Nach 24 Stunden schien sich der Niederschlag nicht mehr zu vermehren, weshalb er abgesaugt wurde. In die Lösung wurde von neuem Chlor eingeleitet. Neben neu abgeschiedenem Bleiselenat trat jetzt auch reichlich Bleichlorid auf, ein Zeichen, daß der gebildete Chlorwasserstoff durch die HNO_3 nicht mehr vollständig oxydiert wurde. Erneutes Hinzufügen von konzentrierter HNO_3 änderte nur wenig an dem Ergebnis. Die gesammelten Bleiselenatmengen waren durch PbCl_2 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ verunreinigt und wurden daher mit heißem salpetersaurem Wasser behandelt, bis die Filtrate nur noch eine geringe Trübung mit AgNO_3 gaben. Dann wurde das PbSeO_4 in Wasser aufgeschlämmt und so lange mit gasförmigem H_2S behandelt, bis die Lösung dauernd danach roch. Hierzu waren mehrere Tage erforderlich. Nach dem Abfiltrieren vom schwarzen PbS wurde eingedampft, vom aus-

¹⁾ METZNER, l. c.

geschiedenen Schwefel abfiltriert und im Vakuum bei 40—60 mm Druck bis 200° konzentriert. Es ergab sich schließlich eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, die 170 g wog und sich als hochkonzentrierte Selensäure von ungefähr 85% erwies. Die Ausbeute betrug nach diesem Verfahren also nur gegen 40%. Immerhin ist aber durch dieses Verfahren der Beweis erbracht, daß selenige Säure durch Chlor zu Selensäure oxydiert werden kann, daß aber dieser Darstellungsweise die reduzierende Wirkung der auftretenden Chlorwasserstoffsäure im Wege steht. Neben der mangelhaften Ausbeute steht diesem Verfahren auch noch der große Aufwand an Zeit, Arbeit und Reagenzien entgegen, so daß wir uns nach einer besseren Darstellungsweise umgesehen haben.

Es war uns klar geworden, daß die HCl auch durch stärkste HNO_3 nicht ausreichend fortoxydiert wurde. Ein stärkeres Oxydationsmittel ist nun die Chlorsäure, die den Chlorwasserstoff quantitativ zu Chlor oxydiert. Einige kleine Versuche im Reagenzglas bestätigten unsere Annahme, daß sich HClO_3 erheblich besser als HNO_3 für unsere Zwecke eignete. Nun war es nur noch ein Schritt, daß wir das Chlor als Oxydationsmittel ganz und gar durch Chlorsäure ersetzen und die Selensäure nicht mehr auf dem umständlichen Wege über das Bleiselenat, sondern auf direktem Wege in einem Zuge darstellten. Daß Chlorsäure ein sehr starkes Oxydationsmittel ist, ist schon lange bekannt. Wir überzeugten uns z. B., daß sowohl rotes amorphes, wie auch graues metallisches Selen von einer 10—12%igen Chlorsäurelösung beim gelinden Erwärmen leicht gelöst wird. Die bei dieser Oxydation sich bildende HCl wird durch überschüssige HClO_3 sofort zu Cl_2 oxydiert, so daß diese störende Verbindung hier vollständig fortfällt. Es fragte sich nun noch, ob die Oxydation des Se oder des SeO_2 von der Chlorsäure quantitativ bis zu Selensäure durchgeführt wird und ob die Zersetzungsprodukte der Chlorsäure, nämlich Chloroxyde und Überchlorsäure, nicht störend wirken. Daß Selen und Selendioxyd durch HClO_3 quantitativ zu Selensäure oxydiert werden, ließ sich leicht dadurch erweisen, daß eine Probe der oxydierten Lösung mit BaCl_2 -Lösung von Selensäure befreit und das Filtrat mit Hydrazinhydrat behandelt wurde. Wenn noch selenige Säure vorhanden gewesen wäre, hätte diese durch das Hydrazinhydrat zu rotem Selen reduziert werden müssen, was aber nicht eintrat. Die Chloroxyde ferner haben sich bei unseren vielfachen Versuchen niemals störend bemerkbar gemacht. Nur in einem Falle, als wir eine stark salpetersaure Lösung von

seleniger Säure mit einem reichlichen Überschuß von Chlorsäure in einer Porzellanschale auf offenem Feuer eindampften und in gelindem Sieden erhielten, entwichen aus der schwach grün gefärbten Lösung Gasbläschen, die aus Chloroxyden bestanden und sich über der Flüssigkeit mit knatterndem Geräusch und mit kornblumenblauer Flamme zersetzten. Beim Eindampfen im Vakuum jedoch werden diese Chloroxyde gefahrlos abgesogen und weiter zersetzt. Was schließlich die bei der Zersetzung der Chlorsäure auftretende Überchlorsäure anbetrifft, so ist diese sehr beständig und vermag keine Oxydationswirkung mehr auszuüben. Indessen ist sie in der Wärme erheblich flüchtiger als die Selensäure und kann so quantitativ aus dieser abdestilliert werden. Mehrere Versuche haben diese Annahme auch bestätigt. Wenn man die durch Oxydation mit Chlorsäure entstandene und möglicherweise durch HClO_4 verunreinigte Selensäure im Vakuum allmählich auf 200° erhitzt, so läßt sich in dem öligen, wasserklaren Rückstande Überchlorsäure nicht mehr in merklichen Mengen nachweisen. Die so erhaltene Selensäure ist also für präparative Zwecke meistens genügend rein. Indessen geben wir weiter unten noch einen Weg zur möglichst vollständigen Reinigung an.

Um die teure Chlorsäure nach Möglichkeit zu sparen, haben wir bei unserem endgültigen Darstellungsverfahren das Selen zuerst mit Salpetersäure zu seleniger Säure oxydiert und diese dann in der salpetersauren Lösung mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge HClO_3 versetzt, die wir durch Behandeln einer Bariumchloratlösung mit der nicht ganz zureichenden Menge Schwefelsäure erhielten. Als beste Vorschrift haben wir folgendes Verfahren nach vielen Versuchen ausgearbeitet.

100 g rotes oder gepulvertes graues Selen werden in einer Porzellanschale von 0,50—0,75 Liter Inhalt mit 100 ccm Wasser angerührt und unter allmählichen Zusatz von 150 ccm konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren vorsichtig erwärmt. Das Selen löst sich unter Entwicklung von Stickoxyden allmählich zu seleniger Säure auf. Wenn die Stickoxydentwicklung vorzeitig nachläßt, gibt man noch etwas Salpetersäure nach, bis sich das Se gelöst hat und nur noch ein geringer trüber Rückstand übrig ist. Dann dampft man auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 100 ccm ein und versetzt mit einer wäßrigen Chlorsäurelösung, die ungefähr 50 g HClO_3 enthalten soll und die man bekommt, indem man 95 g Bariumchlorat unter gelindem Erwärmen

in 400 ccm Wasser auflöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Umrühren eine abgekühlte Mischung von 27 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser. Nach dem Absitzen des BaSO_4 -Niederschlags wird nun vorsichtig solange noch verdünnte H_2SO_4 in kleinen Portionen hinzugefügt, bis das Barium fast vollständig ausgefällt ist. Ein Überschuß von freier Schwefelsäure in der Chlorsäurelösung ist aber auf jeden Fall strengstens zu vermeiden und durch Zusatz geringer Mengen von Bariumchlorat zu beseitigen. Ein geringer Überschuß von Bariumsalz in der Chlorsäurelösung ist erforderlich, weil dadurch die meist vorhandenen Spuren von Schwefelsäure in der Selensäurelösung beseitigt werden. Die so dargestellte und vom BaSO_4 abfiltrierte Chlorsäurelösung wird nun portionsweise unter dauerndem Rühren zu der salpetersauren Lösung von seleniger Säure gegeben und die gesamte Flüssigkeit auf freier Flamme bis auf ungefähr 300 ccm eingedampft, wobei reichlich Chlor und Chloryde aus der grünlichen Flüssigkeit entweichen. Dann wird vom Niederschlage, der aus geringen Mengen Bariumselenat und -sulfat sowie aus Verunreinigungen besteht, durch ein Asbestpolster abfiltriert und das Filtrat in einem Destillierkolben von 0,5—0,75 Liter Inhalt im Vakuum auf dem Wasserbade weiter konzentriert. Als Vorlage wird ein zweiter Destillierkolben benutzt, der an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Durch die Flüssigkeit wird mittels einer Kapillare ein schwacher Luftstrom geleitet. Der Druck beträgt 50—60 mm. Wenn die Chlor- und Chloryd-gase ausgetrieben sind und die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird im Ölbad bis auf 150 weiter konzentriert, wobei der Druck bis auf 30—40 mm sinkt. Man konzentriert so lange, bis schwache Nebelbildung eintritt. Das Gewicht der hochkonzentrierten 85—90%igen Selensäure in dem tarierten Destillierkolben beträgt 190—200 g. Da diese Säure häufig noch Spuren von Chlorverbindungen sowie von saurem Bariumselenat enthält, so wird sie zur weiteren Reinigung nach dem Abkühlen mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt, wobei starke Erhitzung eintritt und sich meistens eine geringe Trübung von BaSeO_4 zeigt, die am nächsten Tage abfiltriert wird. Das Filtrat wird dann von neuem im Vakuum konzentriert und bis auf 150° erhitzt. Man erhält so eine Ausbeute von 180—190 g einer reinen 85—90%igen Selensäure, d. h. 90—95% der theoretischen Ausbeute. In der Winterkälte erstarrt diese Selensäure ziemlich leicht unter Ausscheidung des Monohydrates H_4SeO_6 . Die Darstellung von wasserfreier Selensäure ist uns bisher nicht ge-

lungen. Die üblichen Verfahren durch Erhitzen auf 200° und höher im luftverdünnten Raume hatten jedesmal eine Abspaltung von Sauerstoff aus einem Teile der Selensäure zur Folge, so daß die sich ergebende hochkonzentrierte H_2SeO_4 stets durch selenige Säure verunreinigt war, die beim Abkühlen der Flüssigkeit häufig eine Trübung zur Folge hatte. Eine Reihe von Entwässerungsversuchen, die wir mit Herrn STATECZNY angestellt haben, haben uns gezeigt, daß Selensäure bei Temperaturen über 160° allmählich unter Sauerstoffabspaltung in selenige Säure übergeht.

Nach dem hier angegebenen Verfahren läßt sich jetzt Selen säuremonohydrat leicht und schnell in fast beliebigen Mengen herstellen. Ohne Schwierigkeiten können wir in 2 Tagen bis zu 0,5 kg H_4SeO_6 gewinnen, was gegenüber den bisherigen umständlichen Verfahren wohl ein erheblicher Fortschritt ist. Auch die Unkosten unseres Verfahrens sind gegenüber denjenigen der älteren Methoden gering.

Die uns jetzt verhältnismäßig leicht und reichlich zur Verfügung stehende Selensäure haben wir zu verschiedenen Untersuchungen benutzt, über die wir demnächst berichten werden. Wir haben mit ihrer Hilfe Komplexsalze des Chroms¹⁾ und des Kobalts in größerer Anzahl dargestellt, untersuchen jetzt die Einwirkung auf Schwefelsäure, Chromsäure usw., sowie auf organische Verbindungen.

Mit Hilfe der Selensäure läßt sich jetzt auch selensaures Natrium leicht und rein darstellen. Abgesehen von der Neutralisation reiner Natronlage mit Selensäure läßt sich das Verfahren von JUL. MEYER und K. HEIDER²⁾ gut vervollständigen, indem man das Reaktionsprodukt aus SeO_2 und Na_2O_2 in Wasser auflöst und mit Selensäure neutralisiert. Es kristallisiert dann reines $\text{Na}_2\text{SeO}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ aus.

¹⁾ LEONHARD SPEICH, Dissertation Breslau 1920.

²⁾ JUL. MEYER und K. HEIDER, *Berl. Ber.* 48 (1915), 1154.

Breslau, Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität, 15. Januar 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1921.