

Ueber ein neues Verfahren zur Bereitung von kolloidem Selen.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrolysemethoden.¹⁾

Von A. Gutbier und F. Engeroff²⁾. (Eingegangen am 6. Sept. 1914)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

Einleitung.

Bei ihren Untersuchungen über die Hexabromoseleneate, Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $[R.NH_3]_2SeBr_6$, waren A. Gutbier und W. Grünwald³⁾ bezüglich des Verhaltens dieser Bromosalze Lösungsmitteln gegenüber zu den folgenden Ergebnissen gelangt:

„Das einzige Lösungsmittel, von dem die Bromosalze ohne Zersetzung aufgenommen werden, ist konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

Wasser bewirkt weitgehende Zersetzung und Bildung farbloser klarer Flüssigkeiten, die sich beim Aufkochen nicht verändern und beim Eindampfen, wie auch schon W. Muthmann und J. Schäfer⁴⁾ fanden, sich rot färben. Beim Abkühlen derartiger eingekochter Lösungen scheiden sich einheitliche Kristallisationen nicht aus.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich. Sie bildet je nach dem Grade ihrer Verdünnung schwach gelbe bis farblose Lösungen, die beim Eindampfen rot werden und dann beim Abkühlen ebenfalls einheitliche Kristallisationen liefern.

96prozentiger Alkohol löst die aliphatischen Derivate zu gelben Flüssigkeiten auf, die durch Wasser sofort vollständig entfärbt werden.“

Bei der Fortsetzung dieser Studien haben wir⁵⁾ nun neuerdings diese Angaben im großen und ganzen bestätigt gefunden, aber konstatiert, daß sie betreffs einiger von uns neu gewonnener Bromosalze nach verschiedenen Richtungen ergänzt werden mußten, so daß wir unsere neuen Erfahrungen folgendermaßen zusammenfaßten:

¹⁾ Vgl. die Klassifikation von The Svedberg in „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe“ (Dresden 1909).

²⁾ Auszug aus der Dissertation von Ferdinand Engeroff (Tübingen 1914).

³⁾ A. Gutbier und W. Grünwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] 85, 321 (1912).

⁴⁾ W. Muthmann u. J. Schäfer, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 26, 1008 (1893).

⁵⁾ A. Gutbier und F. Engeroff in einer demnächst in der Zeitschr. f. anorg. Chem. erscheinenden Abhandlung.

„In Wasser löste sich ein Teil unserer neuen Präparate ziemlich leicht zu klaren Flüssigkeiten, von denen einige vollkommen farblos, andere auch schwach gelb waren. Ein zweiter Teil der Anlagerungsverbindungen zeigte aber ein gänzlich verschiedenes Verhalten insofern, als die zersetzende Wirkung des Wassers zu kräftigen Ausscheidungen von rotem Selen führte⁶⁾, das unter besonderen Umständen große Neigung besitzt, im kolloiden Zustande zu verharren.

96prozentiger Alkohol zeigt ein dem Wasser vollkommen analoges Verhalten, indem er mit einigen Bromosalzen meist farblose Lösungen bildet, mit anderen unter Abscheidung von rotem Selen reagiert, das sich dann schnell in feinsten Verteilung absetzt. In absolutem Alkohol erwiesen sich die Verbindungen als bei gewöhnlicher Temperatur äußerst schwer löslich.

Konzentrierte Bromwasserstoffsäure löst die Präparate ohne Zersetzung ziemlich leicht auf und auch mäßig verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich. Enthält das Lösungsmittel aber etwas mehr Wasser, so entstehen bei gewöhnlicher Temperatur farblose, mitunter auch schwach gelbe Flüssigkeiten. Werden die bromwasserstoffsäuren Lösungen mit Wasser verdünnt, so scheidet sich wiederum augenblicklich rotes Selen in reichlichen Mengen aus.

Salzsäure löst diese Anlagerungsverbindungen unter Zersetzung, besonders leicht beim Erwärmen. Die erhaltenen Flüssigkeiten sind gelb bis dunkelgelb und scheiden auf Zusatz von Wasser ebenfalls rotes Selen aus.

Alkalien bilden farblose Flüssigkeiten und setzen die Basen in Freiheit. Ebenso verhält sich Ammoniak, unter dessen Einwirkung manchmal Niederschläge auftreten, die aber sogleich wieder in Lösung gehen.

Aufmerksam zu machen ist schließlich noch auf die Wirkung von konzentriertem

⁶⁾ „Wir betonen, daß diese Erscheinung bisweilen ausbleiben kann, wenn man nämlich eine Probe der Substanz sogleich mit sehr viel Wasser zusammenbringt. Sie tritt aber immer mit Sicherheit auf, wenn man die Zersetzung zunächst mit wenig Wasser einleitet und dann durch fortschreitende Verdünnung der Flüssigkeit vervollständigt.“

Hydrazinhydrat, das die Bromosalze unter heftigem Aufschäumen und starker Erwärmung zu tief dunkelbraunen Flüssigkeiten löst, die zähflüssig sind und beim Eingießen in Wasser kolloides Selen⁷⁾ liefern.“

Wir haben dem noch hinzuzufügen, daß diejenigen Präparate, welche unter dem Einfluße von Wasser rotes Selen abschieden, äußerst labiler Natur waren und sich, wie aus verschiedenen Erscheinungen hervorging, bereits im Stadium der Zersetzung befanden. Das äußerte sich z. B. schon darin, daß man mit unbewaffnetem Auge die Bildung feiner Oeltröpfchen an den an und für sich kristallinen Substanzen zu beobachten vermochte. Da gerade solche Produkte mit Wasser unter Abscheidung von Selen bzw. unter Bildung von kolloidem Selen reagierten, lag der Gedanke nahe, daß die Anlagerungsverbindung selbst bzw. die organische Komponente keine besondere Rolle bei dieser merkwürdigen Reaktion spielen könne, sondern daß der Zersetzungsprozeß nur in einer, und zwar allen diesen Derivaten gemeinsamen Richtung und unter Entstehung gleichartiger Zersetzungsprodukte erfolgt sein müsse. Diese Vermutung fand ihre Bestätigung in den Ergebnissen, die wir bei der Bestimmung derartiger Präparate erhielten, denn wir fanden bei allen diesen Analysen immer zuviel Selen und zuwenig Brom. Da gegen das Ausgangsmaterial — Wasserstoffselenbromid H_2SeBr_6 — Bedenken irgend welcher Art nicht geltend gemacht werden konnten, schien es klar zu sein, daß die hygroskopischen Substanzen durch Wasseraufnahme mehr oder weniger weitgehende Zersetzung unter Verlust von Brom und Bromwasserstoff und unter Rückbildung einer Selenbrom-Verbindung erlitten haben mußten, welche letzterer dann die so merkwürdige Reaktion zukommen müßte.

Daß es uns tatsächlich gelungen ist, diese Vermutung experimentell zu bestätigen und in der Zersetzung von Wasserstoffselenbromid durch Wasser eine neue⁸⁾ Hydrolyseme-

⁷⁾ Vgl. Julius Meyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46**, 3089 (1913), sowie A. Gutbier und R. Emslander, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **47**, 466 (1914).

⁸⁾ Wir haben wenigstens in der uns zur Verfügung stehenden Literatur keinen Hinweis darauf finden können, daß ein derartiges Verfahren bereits beschrieben worden wäre, obwohl sicher anzunehmen ist, daß die älteren Forscher auf diesem Gebiete unbedingt schon das Auftreten von kolloidem Selen gesehen haben müssen.

thode zur Herstellung von kolloidem Selen aufzufinden⁹⁾, werden die folgenden Seiten lehren.

I. Die Verbindungen von Selen und Brom.

Die Richtung, die unsere Untersuchung gleich von Anfang an nahm, erheischte ein Studium der Verbindungen von Selen und Brom, namentlich in Bezug auf ihr chemisches Verhalten, zumal über diese Produkte — abgesehen von den kurzen Mitteilungen von Serullas¹⁰⁾, A. Ditte¹¹⁾, W. Muthmann und J. Schäfer¹²⁾ und Ernst Beckmann und Rud. Hanslian¹³⁾ — bisher eigentlich nur eine einzige größere Arbeit, und zwar von R. Schneider¹⁴⁾ ausgeführt worden ist. Im vorigen Jahre hat dann noch R. Glauser¹⁵⁾ eine Mitteilung über das Selenoxybromid veröffentlicht, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen werden.

Aus den soeben angeführten Arbeiten ist bekanntlich zu entnehmen, daß Selen und Brom zwei Verbindungen, Se_2Br_2 und $SeBr_4$, miteinander bilden. Wir haben beide nach den Angaben von R. Schneider leicht bereiten können.

1. Se_2Br_2 . — Man gewann bei der direkten Einwirkung von Brom auf granuliertes oder auf in Schwefelkohlenstoff¹⁶⁾ suspendiertes pulver-

⁹⁾ Wir zweifeln nicht, daß die zuerst von Berzelius, Ann. Chim. Phys. **9**, 225 (1818), aufgefunden und jüngst von Ernst Beckmann u. Rud. Hanslian, Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 1 (1909), bestätigte Zersetzung von Selenchlorür durch Wasser, die sich nach der Gleichung: $2 Se, Cl_2 + 2 H_2O = SeO_2 + 3 Se + 4 HCl$ vollzieht, und bei der das Ausfallen von Selen beobachtet wurde, sich unter geeigneten Versuchsbedingungen ebenfalls zur Bereitung von kolloidem Selen verwenden lassen wird. Wir beabsichtigen, diesbezügliche Versuche demnächst anstellen zu lassen.

¹⁰⁾ Serullas, Ann. Chim. Phys. **35**, 349 (1827).

¹¹⁾ A. Ditte, Compt. rend. **83**, 56 u. 223 (1876).

¹²⁾ W. Muthmann und J. Schäfer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 1008 (1893).

¹³⁾ Ernst Beckmann und Rud. Hanslian, Zeitschr. f. physik. Chem. **70**, 1 (1909).

¹⁴⁾ R. Schneider, Pogg. Ann. **128**, 327 (1866); **129**, 450 und 634 (1866).

¹⁵⁾ R. Glauser, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 277 (1913).

¹⁶⁾ Uns erscheint die Bromierung von pulverförmigem oder gefälltem Selen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vorteilhafter als das erste Verfahren, da das hygroskopische Bromid so etwas mehr vor Zersetzung geschützt werden kann. Man ist in der Lage, die für die einzelnen Versuche erforderlichen Mengen des Produktes jederzeit durch möglichst schnelle Abdunstung des Schwefelkohlenstoffs bei niedriger Temperatur gewinnen zu können.

förmiges Selen eine tief dunkelrote, öltartige Flüssigkeit, deren physikalische Eigenschaften mit den von R. Schneider ermittelten vollkommen übereinstimmen.

Was das Verhalten dieser Verbindung gegen Wasser anbetrifft, so hat R. Schneider gefunden, daß sie schon durch die Feuchtigkeit der Luft unter Bildung von seleniger Säure und Bromwasserstoff, sowie unter Abscheidung von Selen zersetzt wird, und daß sie im Wasser untersinkt und langsam Zerlegung im Sinne der Gleichung: $2 \text{Se}_2\text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Se} + \text{SeO}_2 + 4 \text{HBr}$ erleidet.

Unsere eigenen Versuche ergaben unter weitgehender Bestätigung dieser Befunde das folgende:

Bringt man eine Probe der vom Schwefelkohlenstoff sorgfältig befreiten Flüssigkeiten mit Wasser zusammen, so sinkt sie ölig zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit zunächst vollständig klar und farblos bleibt. Die zersetzende Wirkung des Wassers tritt erst allmählich ein und läßt sich an dünnen Häutchen von Selen erkennen, die das ursprüngliche Produkt bedecken und so vor weiterer Zersetzung ziemlich weitgehend schützen. Steigert man dagegen den Einfluß des Wassers, indem man das Reaktionsgemisch kräftig schüttelt, so erfolgt die Umsetzung bedeutend schneller, da durch die Erschütterung die schützende Haut von Selen immer wieder weggerissen wird. Das so gebildete Selen geht nur zum Teil kolloid in das Wasser über; weitaus der größte Teil ist schnell in irreversibles Gel verwandelt und setzt sich daher schnell wieder zu Boden. Es scheint, als ob die durch das Abreißen des zunächst gebildeten Häutchens entstehenden Seleneteilchen als Koagulationskeime schnell zerstörend auf das System während seines Entstehens einwirken, denn die so entstehenden kolloiden Lösungen waren nur etwa 3 bis 5 Minuten haltbar und ließen sich kaum filtrieren.

Dieselben Versuche wurden auch mit heißem Wasser angestellt. Man fand, wie vorauszu- sehen war, daß Wärme den Zersetzungsprozeß erheblich beschleunigt.

In der überstehenden Flüssigkeit konnten in allen Fällen sowohl selenige Säure als auch Bromwasserstoff mit unbedingter Sicherheit nachgewiesen werden: Die von R. Schneider aufgestellte Zersetzungsgleichung: $2 \text{Se}_2\text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Se} + \text{SeO}_2 + 4 \text{HBr}$ besteht also zu Recht.

Da über das Verhalten dieses Bromides gegen Bromwasserstoff noch nichts in der Lite-

ratur bekannt geworden ist, haben wir diesbezügliche Versuche ebenfalls angestellt.

Uebergießt man Se_2Br_2 mit Bromwasserstoffsäure, so tritt augenscheinlich keinerlei Zersetzung ein, und auch beim vorsichtigen Erwärmen ist keine Veränderung zu bemerken. Trennt man nach dem Erkalten die Bromwasserstoffsäure ab und verdünnt sie mit Wasser, so wird die Bildung von kolloidem Selen beobachtet. Daraus geht hervor, daß das Bromid, wenn auch nur schwer, so doch immerhin löslich in Bromwasserstoff ist.

2. SeBr_4 . — Des weiteren haben wir uns eingehend mit dem zweiten, bereits bekannten Bromid SeBr_4 beschäftigt.

Dieses Produkt wird unseren Erfahrungen nach am vorteilhaftesten durch direkte erschöpfende Bromierung von gefällttem oder von pulverförmigem Selen bereitet, sofort zerkleinert und durch einen schnellen, sorgfältig getrockneten Luftstrom von überschüssigem Brom befreit¹⁷⁾. Die hierbei erhaltene rotbraune Masse wurde sogleich und zwar mit folgendem Ergebnisse analysiert¹⁸⁾:

0,5230 g Substanz gaben:	0,1009 g Se
0,8455 g „ „	0,1671 g Se
Berechnet für SeBr_4 :	Gefunden:
Se 19,86 Proz.	19,29; 19,76 Proz. ¹⁹⁾

¹⁷⁾ Aus diesen unseren Befunden, die vollkommen mit den Angaben von R. Schneider übereinstimmen, geht hervor, daß 1. keine bromreichere Verbindung erhalten wird als SeBr_4 , selbst wenn man einen erheblichen Ueberschuß von Brom auf Selen wirken läßt, und daß man 2. in der Bemessung der Brommenge nicht zu ängstlich zu sein braucht, da der Ueberschuß des Halogens durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom vollkommen wieder entfernt werden kann. Allerdings haben wir auch beobachtet, daß durch den Luftstrom neben dem Brom auch Bromid mit fortgenommen wird. Ob das rein mechanisch erfolgt, oder durch die oben erwähnte Flüchtigkeit des Bromids schon bei gewöhnlicher Temperatur bedingt ist, konnte unmöglich entschieden werden. Wir neigen nach unseren Erfahrungen zu der letzteren Annahme.

¹⁸⁾ Die Analysen wurden durch Reduktion der in verdünnter Salzsäure gelösten Substanz mittelst Hydraziniumsulfat ausgeführt. Vgl. P. Jannasch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 2377 (1898) und A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 297 (1904). Siehe auch Julius Meyer, Zeitschr. f. anal. Chem. 53, 145 (1914).

¹⁹⁾ Wir möchten darauf hinweisen, daß diese Analysen zum ersten Male die einzigen, bisher mitgeteilten Bestimmungen R. Schneider's — wenigstens verzeichnet Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters' Handbuch der anorganischen Chemie Bd. I, Abt. 2, 281 (1909), keine weiteren Analysen — bestätigen, und daß somit die Angabe von Serullas, Ann. Chim. Phys. 35, 349 (1827), nach der die am meisten be-

Die Präparate, die wir nach diesem empfehlenswerten Verfahren gewannen, sind rotbraun und meist auch kristallinisch, oft aber so fest zu Knöllchen vereinigt, daß sie den Eindruck amorpher Massen erwecken. Es ist recht schwer, diese Produkte in Kristallform zu halten, denn sie sind schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig²⁰⁾ und lassen sich auch im Exsikkator nicht unzerstört aufbewahren, da sie selbst in trockener Atmosphäre ziemlich schnell und reichlich Brom abgeben und sich beim Aufbewahren im Exsikkator im Verlaufe einiger Tage in eine fein kristallinische, metallisch glänzende, graue Masse verwandeln, deren Selengehalt schnell ansteigt und etwa 10 bis 14 Tage später bereits 7 Proz. mehr beträgt, als der Formel SeBr_4 entspricht. Pumpt man den Exsikkator, in dem sich das Bromid befindet, luftleer, so beobachtet man, wie die Wände des Gefäßes sich nach und nach mit einer rotbraunen Schicht überziehen, die, wie der eine von uns einwandfrei nachweisen konnte, aus unverändertem Bromid besteht. Die Präparate erwiesen sich ferner als stark hygroskopisch. Läßt man sie an der Luft liegen, so geben sie Brom ab und verwandeln sich, wie schon R. Schneider fand, in Se_2Br_2 .

Ueber das Verhalten dieses Bromides gegen Wasser hat schon R. Schneider berichtet. Er fand, daß das Produkt von wenig Wasser zu einer gelben, von mehr Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen wird, die dann selenige Säure und Bromwasserstoff enthält, daß also der Zersetzungsprozeß sich nach der Gleichung: $\text{SeBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HBr}$ vollzieht.

Wir konstatierten das gleiche und eine mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit verlaufende Zersetzung, bei der nichts von der Bildung von kolloidem Selen zu bemerken war, aber nur bei frischen und reinen Präparaten des Bromides. Hatten die Produkte einige Zeit an der Luft gelegen oder waren sie in gewöhnlichen, mit Glasstöpseln verschlossenen Gefäßen einige Zeit lang aufgehoben worden, so konnte man beim Einrühren dieser Substanzen in viel Wasser immer die Bildung von roten Schlieren, durch die sich das Auftreten von kolloidem Selen zu erkennen gibt, beobachten. Da weiter unten gezeigt werden wird, daß Wasserstoffselenbromid,

ständige Verbindung zwischen Selen und Brom ein Teil des ersteren auf fünf Teile des letzteren enthalten soll, nummehr endgültig widerlegt ist.

²⁰⁾ Vgl. Fußnote 17.

H_2SeBr_6 , in hohem Maße befähigt ist, unter der Einwirkung von Wasser kolloides Selen zu liefern, scheint aus unseren Befunden hervorzugehen, daß die einfache, von R. Schneider angenommene Reaktionsgleichung: $\text{SeBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HBr}$ den Mechanismus der Zersetzung doch nicht vollständig wiederzugeben vermag, sondern daß für den Fall der gelagerten Präparate noch Reaktionsgleichungen heranzuziehen sind, wie wir sie später entwickeln werden. Jedenfalls steht fest, daß man es hier mit recht verwickelten Prozessen zu tun hat.

Dasselbe Bromid wurde von F. Engeroff noch nach einem anderen Verfahren analysenrein erhalten. W. Muthmann und J. Schäfer²¹⁾ haben bekanntlich gefunden, daß Selendioxyd sich in Bromwasserstoffsäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit auflöst, die kein freies Brom enthält, sondern ihre Farbe dem nach der Gleichung: $\text{SeO}_2 + 4\text{HBr} = \text{SeBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gebildeten Bromid verdankt²²⁾. Sie bewiesen das dadurch, daß ihnen die Bereitung von Ammonium- und Kaliumhexabromoseleneat, $(\text{NH}_4)_2\text{SeBr}_6$ und K_2SeBr_6 , mit Hilfe einer solchen Lösung und der entsprechenden Alkalibromide gelang. F. Engeroff versuchte, aus einer derartigen in größeren Mengen hergestellten Flüssigkeit das Bromid zu isolieren, was ihm auch dadurch gelang, daß er sie im luftleer gepumpten Exsikkator über Schwefelsäure eindunstete und den Rückstand nach mehrmaligem Durchfeuchten mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure schließlich im Exsikkator zur Trockene brachte. Die Analysen dieses Präparates lieferten folgende Zahlen:

0,2450 g Substanz gaben:	0,0483 g Se
0,1974 g „ „	0,0387 g Se
Berechnet für SeBr_4 :	Gefunden
Se 19,86 Proz.	19,71; 19,60 Proz.

Sie zeigten also, daß durch eine so einfache Behandlung an Stelle der erwarteten komplexen Bromsäure das einfache Bromid erhalten wurde.

Das rotbraune, so gewonnene Präparat löste sich wiederum in wenig Wasser zu einer klaren, gelblichen, in viel Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit.

Was das Verhalten dieses Bromides gegen Bromwasserstoffsäure²³⁾ anbetrifft, so fanden

²¹⁾ W. Muthmann und J. Schäfer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 26, 1008 (1893).

²²⁾ Diese Gleichung dürfte wohl richtiger durch die folgende: $\text{SeO}_2 + 6\text{HBr} = \text{H}_2\text{SeBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu ersetzen sein.

²³⁾ Hierzu ist zu bemerken, daß darüber in Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters' Handbuch

wir, daß es sich in dieser Säure glatt und ohne die geringsten Zersetzungserscheinungen löst. Die Flüssigkeiten sind braun, entsprechen also in der Farbe ganz den soeben erwähnten von Selen-dioxyd in Bromwasserstoffsäure und verhalten sich Wasser gegenüber auch ganz genau wie diese: denn beim Eingießen solcher Lösungen in Wasser wird sicher und mit größter Leichtigkeit die Bildung von kolloidem Selen bewirkt. Es mag daher hier schon ausdrücklich betont werden, daß der Eintritt dieser merkwürdigen Zersetzung von der Anwesenheit von Bromwasserstoff abhängig ist.

3. SeOBr_2 . — R. Schneider beobachtete, daß ein Gemenge von gleichen Molekülen Selen-tetrabromid und Selendioxyd beim Erhitzen unter Bildung einer braunen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt. In diesen nahm er das Oxybromid an. Oben wurde schon erwähnt, daß in jüngster Zeit R. Glauser²⁴⁾ Beweise für die Existenz dieser Verbindung, deren Analyse ihm sogar gelang, erbracht hat. R. Glauser beobachtete bei der Destillation von Selenoxychlorid mit Natriumbromid unter geringem Unterdrucke in der Vorlage eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur erstarrte. Das gereinigte Produkt bildete lange, gelbliche Kristalle. Sie zerfließen an feuchter Luft schnell zu einer rotbraunen Flüssigkeit, der man im Exsikkator das Wasser wieder entziehen kann, wobei scheinbar größtenteils das unzersetzte Produkt wieder erhalten wird. Auch aus dem mit wenig Wasser zersetzten Oxybromid wurde zum größten Teile das unveränderte Präparat zurückerhalten. Die Kristalle bildeten mit konzentrierter Schwefelsäure leicht klare Lösungen, die auf Zusatz von wenig Wasser eine intensiv hellgelbe, bei weiterem Wasserzusatz sich wieder lösende Fällung liefert.

Wir können über das Oxybromid keine sicheren Angaben machen, da uns seine Bereitung in analysenreinem Zustande trotz zahlreicher dahin zielender Versuche nicht gelungen ist. Die Präparate, die wir bisher gewonnen haben, waren immer dunkelbraun, äußerst un-

der anorganischen Chemie Bd. I, Abt. 2, 281 (1909), nichts referiert ist. Wir fanden in der uns zur Verfügung stehenden Literatur nur eine kurze Angabe, nach welcher James F. Norris, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 490 (1898), eine Lösung dieses Bromides in Bromwasserstoffsäure zur Bereitung von Hexabromoseleneaten des Di- und Trimethylammoniums benutzt hat.

²⁴⁾ R. Glauser, Zeitschr. f. anorg. Chem. 80, 277 (1913).

beständig und verwandelten sich schon nach kurzem Stehen an der Luft in eine Flüssigkeit zurück. Mit Wasser übergossen, reagierten die von uns dargestellten Produkte sogleich unter Bildung dichter kolloider Lösungen von Selen, während sich gleichzeitig das Bromid Se_2Br_2 in Form öligem, schwerer Tropfen am Boden des Gefäßes ansammelte. Von einer lösenden und nicht zersetzenden Wirkung von Wasser, wie sie R. Glauser beobachtete, konnten wir nichts bemerken.

Fassen wir schließlich die Ergebnisse unserer in diesem Abschnitt mitgeteilten Untersuchungen kurz zusammen, so können wir folgendes sagen:

Das Bromid Se_2Br_2 wird von Wasser unter normalen Umständen nur ganz unvollständig zersetzt. Entfernt man das bei dieser Zerlegung entstehende, schützende Häutchen von Selen, so kann man das Bromid weitgehend zerstören. Hierbei scheidet sich ein Teil des Selens irreversibel aus, während ein anderer Teil kolloid in Lösung verharrt. Das Bromid ist in Bromwasserstoffsäure schwer löslich, aber doch nicht unlöslich, denn die erhaltene Flüssigkeit scheidet beim Verdünnen mit Wasser Selen aus, das ebenfalls in kolloider Form gewonnen wird.

Das Bromid SeBr_4 löst sich in reinem, unzersetztem Zustande in Wasser zunächst zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit, die auf weiteren Zusatz von Wasser farblos wird. In Bromwasserstoffsäure löst es sich leicht mit brauner Farbe, und diese Flüssigkeiten scheiden beim Verdünnen mit Wasser kolloides Selen aus.

Die von uns erhaltenen, allerdings, wie erwähnt, nicht ganz reinen Präparate des Selenoxybromids, SeOBr_2 , waren in Wasser und in Bromwasserstoffsäure unlöslich und wurden von beiden Reagentien zersetzt.

Alles in allem: die reinen Bromide des Selens werden ohne Ausnahme von Wasser in selenige Säure und Bromwasserstoff zerlegt. Die durch Bromwasserstoff in Lösung gebrachten Anteile der Bromide scheiden beim Verdünnen mit Wasser unter günstigen Konzentrationsverhältnissen kolloides Selen aus. Eine ausgesprochene Neigung zu diesem Verhalten weist das Wasserstoffselenbromid, H_2SeBr_6 , auf.

II. Wasserstoffselenbromid, H_2SeBr_6 , und seine Zersetzung durch Wasser.

Zur Bereitung von Wasserstoffselenbromid erwies sich das folgende Verfahren als besonders brauchbar:

Reines Selen wird zunächst so gewonnen, daß man das käufliche Material²⁵⁾ feinst gepulvert in mäßig verdünnte, erwärmte Salpetersäure einträgt, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene bringt und den Rückstand öfters mit Wasser abdampft. Man nimmt dann das Dioxyd in Wasser auf, verdampft das Filtrat zur Trockene und sublimiert den Rückstand, nachdem man ihn vorher durch Erhitzen wasserfrei erhalten hat. Hierauf wird aus der wässrigen Lösung des Sublimats nicht mehr als höchstens 85 Proz. des angewandten Selens mittels Hydraziniumsulfats²⁶⁾ in der Siedehitze ausgefällt, das schwarze Pulver mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und nochmals in Dioxyd übergeführt, das man mehrere Male mit Wasser abdampft, bis nahe zur Sublimation erhitzt und dann nach dem Vorschlage von J. Thomsen²⁷⁾ in wässriger Lösung mit reinem, frisch bereitetem Barytwasser behandelt. Das Filtrat wird zur Trockene verdampft und der entwässerte Rückstand dreimal sublimiert. Aus diesem reinen Dioxyd bereitet man Selen durch Reduktion mittelst Hydraziniumchlorids²⁸⁾. Die Niederschläge werden mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen, bei 110° getrocknet und äußerst fein zerrieben.

Zur Ueberführung in Wasserstoffselenbromid wird dieses fein verteilte Selen in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit starker Bromwasserstoffsäure (D. 1,45) überschichtet und nun unter Wasserkühlung mit ein wenig mehr als der berechneten Menge Brom²⁹⁾, das man langsam und unter Umschwenken zutropfen läßt, versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und findet am andern Morgen eine braune, mit prachtvoll dunkelroten Kristallen durchsetzte Flüssigkeit vor. Die Kristalle lösen sich in Bromwasserstoffsäure leicht zu einer klaren, braunen Flüssigkeit, die man durch

²⁵⁾ Wir bezogen das Selen sowohl von C. A. F. Kahlbäum-Berlin als auch von E. Merck-Darmstadt.

²⁶⁾ P. Jannasch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 2377 (1898); A. Gutbier, G. Metzner u. J. Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 297 (1904).

²⁷⁾ J. Thomsen, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **2**, 598 (1869).

²⁸⁾ A. Gutbier, G. Metzner u. J. Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 294 (1904).

²⁹⁾ Bei der Bereitung des Wasserstoffselenbromids muß man einen erheblichen Ueberschuß von Brom vermeiden, denn dieser läßt sich aus der Flüssigkeit nur unter erheblichen Verlusten an H_2SeBr_6 durch einen trockenen Luftstrom wieder entfernen. Vgl. auch Fußnote 17.

Glaswolle filtriert und vor Licht geschützt in Glasstöpselflaschen aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen kann die Lösung lange Zeit aufbewahrt werden, ohne irgendwelche Veränderungen aufzuweisen.

Eine so erhaltene Flüssigkeit eignet sich trefflich zur Anstellung folgender Versuche:

a) Verdünnt man eine Probe von 2 ccm im Reagensglas mit Wasser, so entsteht augenblicklich hochrotes kolloides Selen, das beim Erhitzen des Reaktionsgemisches dunkler wird, ohne jedoch vollständig zu koagulieren.

b) Kehrt man den Versuch um und gießt 2 ccm der Lösung in ein Reagensglas voll Wasser, so verteilt sich das Selen ebenfalls augenblicklich wolkig und bildet ein hellrotes Dispersoid mit schwachem Schimmer in der Aufsicht. Wenn man dann die Konzentration an Selen durch weiteren Zusatz von Wasserstoffselenbromid erhöht, so nimmt die kolloide Lösung eine bläulichrote Farbe an und zeigt in der Aufsicht einen roten Schimmer. Beim Filtrieren durch Papier wird das disperse System weitgehend zerstört.

c) Dieser Reagensglasversuch läßt sich auch ohne weiteres mit beliebigen Mengen als interessantes Vorlesungsexperiment anstellen, z. B. in der Weise, daß man in ein geräumiges Becherglas von etwa 300—500 ccm Inhalt etwas Wasserstoffselenbromidlösung gibt und dann unter lebhaftem Umrühren Wasser aufgießt, oder in der Art, daß man in das mit Wasser gefüllte Becherglas die Versuchslösung unter Umrühren einfließen läßt. Unter beiden Bedingungen findet die Bildung des kolloiden Selens augenblicklich statt. Der Versuch, den wir schon öfters vorgeführt haben, macht einen geradezu verblüffenden Eindruck, denn schneller und einfacher dürfte man wohl kaum zu kolloidem Selen gelangen können.

So wenig kompliziert dieser Vorgang auf den ersten Blick erscheint, so wenig leicht war es andererseits, alle Reaktionsprodukte zu fassen und eine befriedigende Erklärung für den Mechanismus dieser merkwürdigen Umsetzung zu finden, denn im Verlaufe der Reaktion trat weder eine Gasentwicklung, noch eine merkliche Wärmetönung auf und das Wasserstoffselenbromid wurde vollkommen rückstandslos zersetzt.

Es sind daher zunächst größere Mengen von kolloidem Selen nach dem unter c) soeben beschriebenen Verfahren bereitet worden, indem man in Kolben von etwa 200 ccm Fassungsvermögen je fünf Tropfen der Versuchslösung gab und dann unter lebhaftem Umrühren je

100 ccm Wasser hinzufügte. Daß die so bereiteten dispersen Systeme von nur geringer Beständigkeit waren, konnte nicht überraschen, wenn man die hohe Elektrolytkonzentration bedachte, die die Flüssigkeiten auf Grund ihrer Darstellung haben mußten. Die geringe Stabilität des Dispersoids geht z. B. aus der folgenden Versuchszusammenstellung hervor:

Direkt nach der Herstellung waren die Sole hellrot und zeigten in der Aufsicht einen schwachen Schimmer. Nach einer halben Stunde waren sie dunkelrot bzw. bläulichrot geworden und schimmerten rot. Nach einer Stunde lagen blautichtig³⁰⁾ rote Sole vor, aus denen sich schon etwas Bodensatz abgeschieden hatte, der sich immer mehr vermehrte, so daß die Systeme schon nach zwei Stunden grob dispers erschienen und nach sechs Stunden ziemlich vollständig koaguliert hatten.

Da die Systeme in Uebereinstimmung mit diesen Erscheinungen bei dem Versuche, sie durch Dialyse zu reinigen, schon innerhalb kürzester Zeit irreversibel koagulierten, war es ausgeschlossen, bei derartigen, in Gegenwart von Wasser allein erzeugten Hydrosolen die in das Außenwasser übertretenden Stoffe aufsuchen zu können. Andererseits war es aber unbedingt nötig, die Dialyse eines nicht koagulierenden Systems genau zu verfolgen, wollte man Aufschluß über den Reaktionsmechanismus erhalten.

Wir entschlossen uns daher, das kolloide Selen durch ein zweites, geeignetes Kolloid zu schützen und zersetzten daher fünf Tropfen unserer Wasserstoffselenbromidlösung unter Umrühren mit 100 ccm 1prozentiger Gummiarabicumlösung. Erhalten wurde zunächst eine gelbliche Flüssigkeit, deren Farbe bei lebhaftem Umrühren sich vertiefte, und schließlich lag, nachdem das Wasserstoffselenbromid vollständig zersetzt war, ein prachtvoll rotes disperses System vor. Es ließ sich ohne Zersetzung und rückstandslos in einen Pergamentpapierschlauch filtrieren und in diesem gegen Wasser dialysieren.

Wir richteten unser Augenmerk zunächst bei diesem Versuche ausschließlich auf die Selenverbindungen, die während der Reinigung in das Außenwasser hinüberdiffundierten, und

konnten schon nach kurzer Zeit ziemlich viel selenige Säure im Diffusat nachweisen, deren Menge zunächst mit der Dauer der Dialyse zunahm und sich dann langsam verringerte, bis nach dem Verlaufe von zehn Tagen keine Spur mehr davon in das Außenwasser übertrat. Selenige Säure war also als erstes Reaktionsprodukt bei der Zersetzung des Wasserstoffselenbromids durch Wasser mit Sicherheit festgestellt und damit die erste Teilgleichung der komplizierten Reaktion in dem folgenden Sinne: $\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 6\text{HBr}$ bzw.: $\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{HBr}$ ermittelt, denn Bromion konnte als zweites Reaktionsprodukt ebenfalls mit allergrößter Leichtigkeit neben der selenigen Säure im Außenwasser nachgewiesen werden.

Um Anhaltspunkte für das Verhalten des geschützten Dispersoids zu haben, untersuchten wir den Dialysatorinhalt nach der zehntägigen Dialyse und konstatierten dabei folgendes: Das Kolloid hatte nur wenig Bodensatz abgeschieden und bildete eine rote, in der Aufsicht dunkelrot schimmernde Flüssigkeit, die man bequem durch Filtration durch Papier von der geringen Menge des irreversiblen Bodensatzes befreien konnte. Das Filtrat ließ sich unzersetzt kochen und über freier Flamme sogar weit über die Hälfte eindampfen, ehe es spurenweise koagulierte. Es wird dabei tiefer rot und bildet, wenn es dann mit Wasser wieder soweit verdünnt wird, daß der Oberflächenschimmer gerade mit demjenigen der nicht eingekochten Flüssigkeit übereinstimmt, infolge des Verlustes an irreversiblen Kolloid eine etwas heller rote Flüssigkeit als zuvor. Eine Probe der dialysierten Lösung wurde mit dem gleichen Volum n/10-Salzsäure versetzt und wies zunächst auch beim Kochen nicht die geringste Veränderung auf. Das Reaktionsgemisch konnte bis fast zum letzten Tropfen über freier Flamme eingedampft werden, ehe Koagulation eintrat, die dann allerdings zu einem vollkommen irreversiblen Produkte führte. Das Sol zeigte auch alle anderen typischen Eigenschaften der Kolloide, auf die wir hier unmöglich näher eingehen können, und glich in seinem Aussehen so ganz den nach anderen Methoden hergestellten Präparaten von kolloidem Selen, daß es naheliegender war, wenn man es, bevor noch ein exakter analytischer Beweis vorlag, als kolloides Selen ansprach. Die nachfolgende Untersuchung der dispersen

³⁰⁾ A. Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 106 (1902), hat schon früher darauf hingewiesen, daß die beginnende Koagulation von kolloidem Selen sich dadurch ankündigt, daß die Flüssigkeiten im durchfallenden Lichte blautichtig werden.

Phase hat die Richtigkeit dieser Auffassung dann auch tatsächlich bestätigt.

In der unter c) oben angegebenen Art und Weise wurde eine größere Menge des dispersen Systems bereitet und durch weiteres Hinzufügen von Wasserstoffselenbromidlösung absichtlich möglichst schnell zur irreversiblen Ausflockung bei gewöhnlicher Temperatur gebracht. Man ließ absitzen und dekantierte den Bodensatz mit Wasser solange, bis das abgegossene Waschwasser sich als frei von seleniger Säure erwies und auch keine Reaktion auf Bromion mehr gab. Eine mit großer Sorgfalt ausgeführte qualitative Analyse ließ in dem Reaktionsprodukt nicht den geringsten Gehalt von Brom erkennen und die quantitativen Bestimmungen³¹⁾ von zwei, auf die gleiche Weise erzeugten und im Exsikkator über Schwefelsäure getrockneten Präparaten ergab das folgende Resultat:

0,0901 g Substanz gaben: 0,0877 g Se,
enthielten also: 97,33 Proz. Se.

0,0594 g Substanz gaben: 0,0575 g Se,
enthielten also: 96,80 Proz. Se.

Da die Präparate nur im Exsikkator getrocknet worden waren, sind die Differenzen der Analysen leicht erklärlich, und wir sind zu dem Ausspruche berechtigt, daß die disperse Phase der vorliegenden Systeme tatsächlich Selen ist.

Somit war also Selen als drittes Reaktionsprodukt neben seleniger Säure und Bromwasserstoff bei der Zersetzung des Wasserstoffselenbromids durch Wasser mit Sicherheit festgestellt, aber eine neue Teilgleichung konnte auf Grund dieses Befundes allein noch nicht aufgestellt werden, da man erst noch die übrigen bei dieser komplizierten Reaktion sich bildenden Produkte zu fassen versuchen mußte.

Wir konstatierten ferner, daß unter gewissen Bedingungen die Zersetzung der Wasserstoffselenbromidlösung in der Weise erfolgen kann, daß keine Ausscheidung von Selen und somit auch keine Bildung des uns interessierenden dispersen Systems erfolgt. Das tritt z. B. immer ein, wenn man die Zersetzung der Versuchslösung in Gegenwart von viel überschüssiger Bromwasserstoffsäure vor sich gehen läßt. Unter diesen Umständen erhält man klare, zunächst gelbliche, dann farblose Lösungen, die ausschließlich selenige Säure und Bromwasser-

stoff enthalten, so daß dieser Prozeß zwanglos durch die schon oben erwähnten Gleichungen:

$$\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 6 \text{HBr}$$
 bzw.:

$$\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 6 \text{HBr}$$
 erklärt sein dürfte.

Ein Teil des Wasserstoffselenbromids wird immer nach dieser Art zerfallen. Die Ausscheidung von kolloidalem Selen muß infolgedessen auf einem anderen Zersetzungsprozesse beruhen, der sich gleichzeitig mit dem ersteren abspielt.

Es war für uns sehr wichtig, daß es uns gelang, freies Brom unter den Zersetzungsprodukten, die Wasserstoffselenbromidlösung unter dem Einflusse von Wasser bildet, nachweisen zu können. Fügt man dem Wasser Chloroform und eine Lösung von Kaliumjodid hinzu und rührt man dann die Versuchslösung ein, so nimmt das Chloroform Jod auf, dessen Bildung wohl nur auf die Entstehung von Brom zurückgeführt werden kann.

Somit war also Brom als viertes Reaktionsprodukt neben Selen, seleniger Säure und Bromwasserstoff bei der Zersetzung des Wasserstoffselenbromids durch Wasser mit Sicherheit festgestellt worden. Als weitere Teilgleichung für den Zersetzungsprozess kam als einfachste daher vorläufig die folgende in Betracht:

$$\text{H}_2\text{SeBr}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{Se} + \text{Br}_2 + 3 \text{HBr} + \text{HOBr}.$$

Wir wünschten nach allen diesen Ergebnissen unserer Einzelversuche einen weiteren Beweis und damit eine einwandfreie Erklärung für den Mechanismus dieser Reaktion dadurch erbringen zu können, daß wir die einzelnen Zersetzungsprodukte im Verlaufe einer längere Zeit fortgesetzten Dialyse einzeln im Außenwasser zu identifizieren versuchten. Wir haben uns daher erneut sehr eingehend mit dem Reinigungsprozesse dieser dispersen Systeme beschäftigt, unseren Wunsch aber leider nur teilweise erfüllt gesehen, da wir wohl selenige Säure und Bromion im Außenwasser, aber kein freies Brom — wenigstens nicht mit der uns erwünschten Sicherheit — im Diffusat nachweisen konnten. Wir mußten uns also mit dem oben erwähnten Nachweis zufrieden geben, fanden aber noch eine Tatsache auf, die uns in der Annahme bestärkte, daß die zuletzt erwähnte Teilgleichung den Tatsachen entspricht. Es ergab sich nämlich, daß bei der Dialyse zunächst selenige Säure und Bromwasserstoff mit annähernd gleicher Geschwindigkeit diffun-

³¹⁾ Vgl. Fußnote 18.

dieren, bis das Außenwasser nach Verlauf von etwa acht Tagen eine Reaktion auf Selen nicht mehr gibt; ungefähr zur gleichen Zeit läßt auch die Bromreaktion sehr bedeutend nach und verschwindet fast ganz, um nach weiteren 24 — 48 Stunden wieder zuzunehmen, erneut sehr deutlich zu werden und dann langsam abzunehmen, und nach abermals 2—3 Tagen endgültig zu verschwinden. D. h. wir fanden, daß die Befreiung des Systems vom Bromium durch Dialyse sich in zwei verschiedenen Zeitabschnitten vollzieht, und so schlossen wir, daß die sogleich auftretende Bromreaktion im Außenwasser von dem bei der Zersetzung des Wasserstoffselenbromids entstehenden und von dem in der Versuchslösung bereits vorhandenen Bromwasserstoff herrührt, während die später bemerkbare Reaktion durch die Reaktion zwischen Brom und Wasser, die im Sinne der Gleichung: $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{HOBr}$ verlaufen müßte³²⁾, bedingt ist.

Auf Grund von Allem, was wir gefunden haben, kommen wir daher zu der Annahme, daß der Vorgang bei der Zersetzung des Wasserstoffselenbromids sich durch die Teilgleichungen:

1. $\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{HBr}$;
2. $\text{H}_2\text{SeBr}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{Se} + \text{Br}_2 + 3\text{HBr} + \text{HOBr}$;
3. $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBr} + \text{HOBr}$;

bezw. durch eine Gesamtgleichung: $2\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Se} + \text{H}_2\text{SeO}_3 + 10\text{HBr} + 2\text{HOBr}$ wiedergeben läßt.

Unter diesen Gesichtspunkten ist auch die Bildung von kolloidem Selen verständlich, die man beobachtet, wenn man die Lösung von trockenem Selendioxyd in Bromwasserstoffsäure mit Wasser verdünnt. Oben wurde schon erwähnt, daß, wie zuerst W. Muthmann und J. Schäfer³³⁾ gefunden haben, Selendioxyd sich in Bromwasserstoffsäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit auflöst, die kein freies Brom

³²⁾ Ob eine derartige Gleichung, wie sie für Chlor sichergestellt ist — vgl. die Untersuchungen von F. Schönbein, Pogg. Ann. 72, 450 (1847), A. Millon, Compt. rend. 28, 42 (1849), A. Balard, Ann. Chim. Phys. [2] 57, 220 (1834), A. A. Jakowkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 613 (1899) und A. Richardson, Proc. Chem. Soc. 19, 39 (1903) — ohne weiteres auch für Brom übernommen werden kann, scheint noch nicht festzustehen. Doch hat Löwig, „Das Brom und seine chemischen Verhältnisse“ (Heidelberg 1829), zitiert nach Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters' Handbuch der anorganischen Chemie Bd. I, Abt. 2, 233 (1909), gefunden, daß die Lösung von Brom in Wasser beim Aufbewahren unter Bildung von Bromwasserstoff saure Reaktion annimmt.

³³⁾ W. Muthmann und J. Schäfer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 26, 1008 (1893).

enthält, sondern ihre Farbe dem nach der Gleichung: $\text{SeO}_2 + 4\text{HBr} = \text{SeBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ gebildeten Bromide SeBr_4 verdanken solle. Da aber eine solche Lösung mit Bromiden in glatter Umsetzung Hexabromoseleneate liefert, da ferner die Zersetzung des Bromides SeBr_4 durch Wasser, also die Umkehrung des Prozesses, wie wir oben bereits bewiesen haben, bei dem einen Produkte ausschließlich nach: $\text{SeBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HBr}$ verläuft und also Veranlassung zur Bildung einer farblosen klaren Flüssigkeit gibt, und da schließlich beim Eingießen der bromwasserstoffsäuren Lösung von festem Selendioxyd in Wasser kolloides Selen auftritt, genau wie bei der auf andere Weise erzeugten Lösung von Wasserstoffselenbromid, so folgt daraus, daß die von W. Muthmann und J. Schäfer aufgestellte Reaktionsgleichung: $\text{SeO}_2 + 4\text{HBr} = \text{SeBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ durch die schon angegebene umfassendere³⁴⁾ Gleichung: $\text{SeO}_2 + 6\text{HBr} = \text{H}_2\text{SeBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu ersetzen ist. Aber auch ein solcher Reaktionsverlauf würde den Eintritt eines chemischen Gleichgewichts nicht ausschließen, denn, daß Wasserstoffselenbromid durch Wasser immer — wenn auch unter den Umständen, unter denen wir arbeiten, nur teilweise — nach der Gleichung: $\text{H}_2\text{SeBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 6\text{HBr}$ zerlegt wird, haben wir einwandfrei nachgewiesen. Das Gleichgewicht wird somit nur durch einen bestimmten Mehrgehalt an Bromwasserstoff zugunsten des Wasserstoffselenbromids verschoben, und dieser Gehalt an Bromwasserstoff begünstigt zu gleicher Zeit die Bildung von kolloidem Selen. Das Verfahren zur Bereitung von kolloidem Selen mit Hilfe solcher Flüssigkeiten beruht also auf dem gleichen Prinzipie wie das, bei dem direkt von Wasserstoffselenbromid ausgegangen wird. In seiner Ausführung ist es nur etwas sauberer und schließlich auch noch eleganter, doch darf nicht übersehen werden, daß es wohl nur eine ziemlich beschränkte experimentelle Verwendbarkeit besitzen wird, die hauptsächlich in der immerhin langwierigen Herstellung von reinem Selendioxyd und in der verhältnismäßig geringen Ausbeute an Wasserstoffselenbromid, die aus Selendioxyd und Bromwasserstoffsäure erzielt wird, ihren Grund hat. Unseren Erfahrungen nach dürfte die Bereitung der Versuchslösung durch direkte Bromierung von Selen in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure bei weitem vorzuziehen sein.

³⁴⁾ Vgl. Fußnote 22.