

576.2 66.093

SYNTHESA ČISTÉHO CHLORIDU SELENIČITÉHO A JEHO HYDROLYSA NA OXYCHLORID SELENIČITÝ

4. 1. 1954

Z. VAVŘÍN, R. REŠL

Ústav anorganické chemie Masarykovy university v Brně

Přípravou chloridu seleničitého se první zabýval Berzelius [1]. Od té doby pak vznikla celá řada syntetických metod, využívajících jako výchozích látek nejrozmanitějších sloučenin selenu a chloru. Přímým sloučením elementárního selenu a elementárního chloru bez použití reakčního prostředí vyrobili chlorid seleničitý Dumas [2], Clausnizer [3], Beckmann a Hanslian [4], Heath a Semon [5], Morgan a Drew [6], Wildish [7], Simons [8], Yost a Kircher [9] a posléze Meyer a Aulich [10]; působením elementárního chloru na suspensi elementárního selenu v prostředí kapalném (chloroform, chlorid uhličitý, benzen ap.) získali chlorid seleničitý Lenher [11], Nelson, Degering a Bilderback [12]; působením ozonu na selen v prostředí selenoxychloridu Meyer a Pawletta [13]; reakcí mezi selenem a thionylchloridem vyrobili chlorid seleničitý Lenher a North [14]; reakcí mezi selenem a pyrosulfurylchloridem získali addiční sloučeninu $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_2$ Clausnizer [15] a později Prandtl a Borinski [16]; přímým působením sulfurylchloridu na elementární selen získali chlorid seleničitý Lenher a North [14] a později Silberrad a Parke [17]; podobným způsobem, avšak působením par sulfurylchloridu ve směsi s kyslíčkem uhličitým za vzniku chloridu selenného a dodatečným jeho chlorováním vyrobili chlorid seleničitý Danneel a Schlottmann [18]; vzájemnou reakcí chlorovodíku a elementárního selenu v prostředí kyseliny sírové vyrobili rovněž chlorid selenný a rovněž chlorováním převedli na chlorid seleničitý Voigt a Biltz [19] a Divers a Shimose [20]. Další v literatuře popisované metody vycházejí z různých sloučenin selenu. Podobně jako v posledně uvedených třech pracích [18, 19, 20] získali i Evans a Ramsay [21] chlorid seleničitý chlorováním chloridu selenného. Pomocí elementárního chloru vyrobili dále chlorid seleničitý Ives, Pittman a Wardlaw [22], působíce na selenouhlik CSe_2 , Briscoe, Peel a Robinson [23], působíce na síroselenouhlik CSeS v roztoku chloridu uhličitého, a posléze Strecker a Claus [24] chlorováním selenodusíku. Reakcí mezi selenoxychloridem a acetylchloridem vznikl chlorid seleničitý Nelsonovi, Degeringovi a Bilderbackovi [12]; sloučeninu SeCl_4SO_2 získali reakcí selenoxychloridu se sulfurylchloridem Clausnizer [15] a Rose [25]. Dále v několika případech sloužil za výchozí selen obsahující látku kyslíčnick seleničitý; jeho reakcí s thionylchloridem Lenher a North [14], reakcí s chloridem fosforečným Michaelis [26] a posléze reakcí se směsí kyseliny chlorovodíkové a sírové Lenher a Kao [27] rovněž získali chlorid seleničitý. Vzájemnou reakcí mezi kyselinou selenovou a acetylchloridem získal chlorid seleničitý Lamb [28]. Posléze pyroreakcí selenidu olovnatého a chloridu fosforečného resultoval chlorid seleničitý Baudrimontovi [29].

Prohlížíme-li pozorně uvedené práce, zjišťujeme, že pro přípravu velmi čistého chloridu seleničitého mohou jen málokteré být prohlášeny za vhodné. U značné řady popsanych reakcí vzniká totiž tuhá, resp. kapalná vedlejší reakční zplodina, takže konečná čistota chloridu seleničitého je závislá na vhodnosti postupu, jímž byl chlorid seleničitý od znečišťujících látek oddělen. Totéž — byť i v menší míře — platí i o postupech, kde vedlejší zplodinou je málo těkavý produkt plynný, který by mohl zůstat částečně naadsorbován na chloridu seleničitém. Dále je nutno vyloučit i ony způsoby přípravy, kde vzniká jakákoliv addiční sloučenina chloridu seleničitého (na př. $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_3$); posléze pak i ony, kde reakce probíhá v kapalném prostředí indiferentní tekutiny (benzenu, chloroformu ap.), a to rovněž z důvodů právě uvedených.

Další potíží, která ztěžuje přípravu čistého chloridu seleničitého, je jeho vysoká citlivost vůči vlhkosti. Není-li dbáno přísně toho, aby vlhkost byla naprosto vyloučena, znečišťuje se chlorid seleničitý svými hydrolytickými produkty.

K získání čistého chloridu seleničitého mohou nás tedy dovést pouze ony způsoby přípravy, které jsou založeny na reakci mezi čistým a suchým elementárním selenem a čistým a suchým elementárním chlorem, u nichž je velmi přísně dbáno toho, aby byl během synthesy zamezen přístup byť i jen stop vlhkosti. Z celého uvedeného výčtu prací dbalí těchto podmínek pouze Simons [8] a Yost a Kircher [9]. V práci Simonsové [8] není však uveden ani náskres aparatury, v níž byla synthesa prováděna, ani není aparatura zevrubněji popsána v textu; z práce Yostovy a Kircherovy [9] pak vyplývá, že se jim podařila synthesa jen velmi malých množství chloridu seleničitého (několik desítek miligramů).

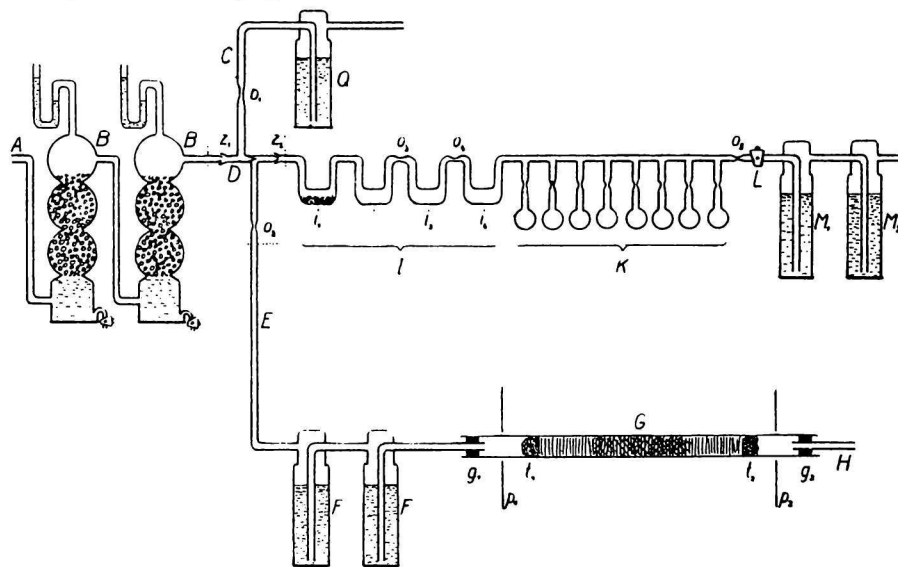
I když byl, jak vysvítá z předešlého, synthese chloridu seleničitého věnován již značný zájem, přece chybí dodnes přesný návod, jak jej lze připravit ve větším množství a současně ve formě značně čisté, t. j. neznečištěný hlavně hydrolytickými produkty. Splnit tento požadavek bylo prvním úkolem naší práce.

Druhým úkolem bylo pokusit se o přípravu dobře definovaného oxychloridu seleničitého SeOCl_2 , a to přímou hydrolysou chloridu seleničitého. O tom, že se chlorid seleničitý hydrolysuje na kyselinu chlorovodíkovou a kyselinu seleničitou, zmiňuje se rovněž již Berzelius [1]. V jeho práci však není ještě konstatováno, že intermediárním produktem hydrolysy je oxychlorid seleničitý. Tento fakt uvádí až Weber [30]. O synthese oxychloridu seleničitého hydrolysou pevného chloridu seleničitého a jeho roztoků v chloridu uhličitém, chloroformu a jiných rozpouštědlech referuje Lenher [11]. Celkem lze říci, že úplná hydrolysa chloridu seleničitého v nadbytku vody probíhá tak rychle, že je ukončena téměř okamžitě. Naším úkolem bylo provést hydrolysu v tako-

vém vhodném uspořádání, aby bylo lze zachytit dobře definovaný meziprodukt — oxychlorid seleničitý.

Experimentální část

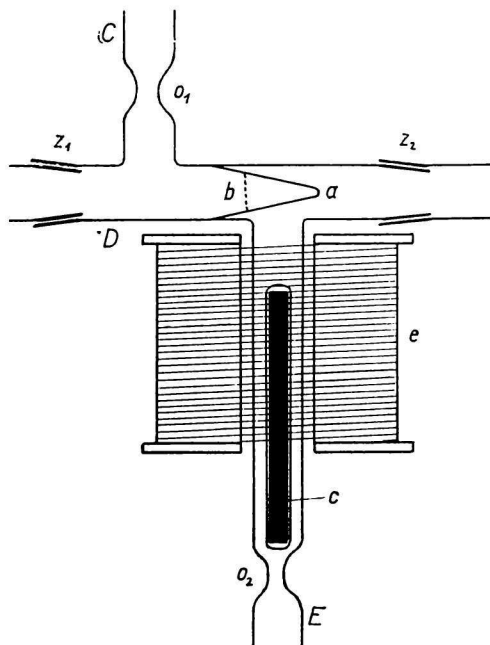
Příprava čistého selenu. Prodejný selen byl podle Thomsena [31] nejprve převeden oxydaci kyselinou dusičnou na kysličník seleničitý, jeho vodný roztok byl pak redukován kysličníkem siřičitým zpět na elementární selen; celý tento postup byl opakován celkem třikrát. Po čtvrté vodný roztok kysličníku seleničitého byl odpařen do sucha a získaný pevný kysličník seleničitý po malých dávkách přesublimován z křemenné jednoduché aparatury. Protože postup Thomsenův [31] neskýtá selen prostý síry, byl posléze získaný přesublimovaný kysličník seleničitý čištěn podle Meyera a Pawletty [13] redukcí jeho vodného roztoku mírně nadbytečným množstvím hydroxylamoniumchloridu za stálého míchání v zabroušené baňce opatřené zpětným chladičem. Jakmile vyredukován červený selen přešel v černou modifikaci, byl promýván destilovanou vodou tak dlouho, až filtrát nedával reakci na chloridy. Hydroxylamoniumchlorid používaný k redukcí byl před použitím čištěn krystalisací z destilované vody, až vyhovoval zkouškám na čistotu podle Mercka [32].



Obr. 1. Aparatura k synthese chloridu seleničitého.

Aparatura použitá k synthese chloridu seleničitého je schematicky znázorněna na obr. 1. Přívodní trubice *A* spojená s jedné strany s chlorovou bombou a vedoucí přes dvě sušicí věže *B*, naplněné skleněnými kuličkami a opatřené sifony k vyměňování sušící kapaliny (H_2SO_4 konc.) za pokusu, končila se zábrusem z_1 ; na ni navazovala trubice *D*, dvakrát rozvětvená, jednak na větev *C* zaškrcenou v místě o_1 a ústící přes promývačku *Q* s kyseli-

nou sírovou do odtahu digestoře, jednak na větev E pokračující dále přes dvě Drechslerovy promývačky F do trubice z těžko tavitelného skla G , která byla naplněna měděnými drátky upevněnými na koncích prostupnými asbestovými zátkami t_1 a t_2 . Trubice G byla uložena v plynové peci a na svém opačném konci byla připojena trubicí H k dusíkové bombě. Kaučukové zátky g_1 a g_2 byly chráněny proti žáru plynové pece asbestovými čely p_1 a p_2 . Trubice D navazovala zábrusem z_2 na systém I čtyř trubic tvaru U; spojovací trubičky mezi druhou, třetí a čtvrtou U-trubicí byly zúženy v místech o_3 a o_4 kvůli snazšímu zatavení za synthesy. Na poslední U-trubicí i_4 byl přitaven systém osmi baniček K , zakončený skleněným kohoutkem L ; před ním byla trubička rovněž zúžena v místě o_5 . Na počátku synthesy ústila trubice za kohoutkem L přímo do odtahu digestoře. Detail naznačený na obr. 1 tečkovaně je zevrubněji znázorněn na obr. 2. Proti ústí trubice E



Obr. 2. Detail aparatury z obr. 1.

byl do trubice D vtaven po celé ploše skleněný kuželík a , naříznutý pro snadné odlomení kolem dokola v místě b poblíže své základny. Do počátku trubice E byla vložena skleněná dutá tyčinka c s vtaveným ocelovým jádrem. Na vnější plášť trubice E byl nasazen solenoid e ; jeho poloha byla zkoumo volena tak, aby zavedením proudu do solenoidu byla v žádoucím okamžiku přitažena trubička c tak prudce, že svým koncem, opatřeným silnou vrstvou skloviny, mohla urazit skleněný dutý kuželík a v naříznutém místě b a tak způsobit spojení mezi trubicí D a systémem U-trubic I , aniž aparatura bude otvírána nebo opatřována nežádoucím vícecestným kohoutkem; tím bylo naprosto vyloučeno jakékoliv vniknutí vlhkého vzduchu zvenčí. Zábrusy z_1 a z_2 , jakož i kohoutek L byly jednak pro lepší přilnutí, jednak pro zabránění vstupu vlhkosti do aparatury smočený koncentrovanou kyselinou sírovou.

Synthesa čistého chloridu seleničitého. Před počátkem synthesy byl chlorem vysušeným v sušících věžích *B* vypuzen vzduch z přední části aparatury počínající se přívodní trubici *A* a končící se za místem o_1 promývačkou *Q*, která zde fungovala jako zpětný kapalinnový uzávěr; současně byl druhou částí aparatury počínající se přívodní trubici *H* a končící se kohoutkem *L* rovněž vypuzen vzduch dusíkem, zbavovaným stop kyslíku v peči a eventuální vlhkosti v promývačkách *F*. Po vypuzení vzduchu z celé aparatury byl zastaven přívod obou plyných prvků, uzavřen kohout *L* a trubice *C* a *E* odtaveny v místech o_1 a o_2 ; zavedením elektrického proudu do solenoidu *e* byl pak uražen kuželík *a* a tak získáno spojení mezi trubicí *D* a systémem U-trubic *I*. Nato byl opět zaveden do aparatury chlor. Selen, vpravený do trubice i_1 již před sestavením aparatury, začal ihned reagovat s přiváděným chlorem; nejprve se tvořila tmavá červenohnědá tekutina v místech, kde byl selen jen v malé vrstvě, pak světle žlutobílý nálet, při čemž se U-trubice i_1 prudce zahřívala. Po dvou hodinách od počátku reakce utvořila se v U-trubicí i_1 nažloutlá pevná látka — surový chlorid seleničitý; jeho nažloutlá barva pocházela pravděpodobně od stop chloridu selenného. První U-trubice i_1 byla nato uzavřena do elektrické pícky a její obsah byl v proudu chloru přesublimován do U-trubice i_2 , chlazené zvenčí studenou vodou; nato byl obdobně rovněž v proudu chloru přesublimován obsah U-trubice i_2 do U-trubice i_3 . Po uzavření kohoutu *L* bylo pak přerušeno spojení mezi U-trubicemi i_2 a i_3 odtavením v místě o_3 . Nyní bylo ústí aparatury za kohoutkem *L* opatřeno dvěma promývačkami, z nichž první M_1 obsahovala koncentrovanou kyselinu sírovou a fungovala jako zpětný kapalinnový uzávěr k zamezení vniknutí vlhkosti; druhá promývačka M_2 byla naplněna koncentrovaným roztokem thiosíranu sodného, aby byly pohlceny zbytky chloru a nemohly poničit na konci aparatury nyní zařazenou olejovou vývěvu, opatřenou rtuťovým manometrem. Vývěvou byl nejprve evakuován vzduch z promývaček M_1 a M_2 a pak pozvolným otevřením kohoutu *L* bylo dosaženo nenáhlého odčerpání zbytku chloru z celé zbývající uzavřené aparatury, až tlak klesl asi na 20 mm Hg. Za nepřetržitého chodu vývěvy bylo nyní spojení mezi systémem baniček *K* a kohoutkem *L* v místě o_5 rovněž odtaveno, takže nyní zůstaly pouze poslední dvě U-trubice i_3 a i_4 a systém baniček *K* pod vývěvou docíleným podtlakem. U-trubice i_3 byla nyní v elektrické pícce zahřívána a její obsah přesublimován do poslední vodou chlazené U-trubice i_4 ; poté byla odtavením v místě o_4 odstraněna i vyprázdněná U-trubice i_3 . Při předchozích sublimacích z U-trubic i_1 a i_2 zůstával vždy malý neodsoblimovaný podíl; při této poslední sublimaci za sníženého tlaku a po odstranění chloru přesublimoval až na nepatrný, téměř nepostřehnutelný zbytek prakticky všechen chlorid seleničitý do poslední U-trubice i_4 . Tento konečný bílý a suchý produkt byl převeden opakovanou sublimací z U-trubice i_4 do baniček systému *K*, z nichž vždy jedna byla mimo prostor vyhřívány elektrickými píckami chlazená zvenčí vodou a po dostatečném naplnění chloridem seleničitým odtavena. Obsah baniček po ukončené synthese se pohyboval zhruba v mezích od 3 do 8 g SeCl_4 , takže synthesesou bylo získáno celkem asi 50 g čistého a suchého chloridu seleničitého.

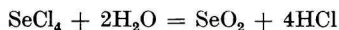
Analysy chloridu seleničitého byly provedeny takto: Zvážená banička obsahující cca 5 g SeCl_4 byla opatrně rozbita v kádince pod destilovanou vodou; při tom se preparát velmi rychle rozpustil. Skleněné střepy byly zachyceny filtrací v porézním filtračním kelímku, promyty dokonale destilovanou vodou, vysušeny a zváženy. Získaný údaj odečtený od váhy celé baničky udával množství chloridu seleničitého vzatého do práce. Filtrát po odstranění střepeň byl vpraven kvantitativně do odměrné baňky obsahu 1000 ml a doplněn destilovanou vodou po značku. Protože tak byl získán dosti koncentrovaný roztok, byla jen jistá jeho část (zpravidla 50—100 ml) odpipetována, zředěna na 200—300 ml vodou a redukována v Erlenmayerově baňce spojené zábrusem se zpětným chladičem

za přidání hydrazoniumsulfátu podle Gutbiera, Metznera a Lohmanna [33], nebo za přidání hydroxylamoniumchloridu podle Jannasche a Müllera [34]. Po takto provedeném stanovení selenu byl zbývající filtrát okyselen trochou kyseliny dusičné a chlor stanoven obvyklou metodou jako AgCl. Ukázalo se jako výhodné filtrát před přidáním dusičnanu stříbrného povařit za účelem rozrušení nadbytečného nespotřebovaného podílu pro analýsu selenu použitého redukovadla. Stanovení selenu a chloru bylo opakováno celkem pětkrát.

Pro SeCl ₄	vypočteno	35,76% Se, 64,24% Cl ₃ ,
	nalezeno	35,85%, 35,63%, 35,40%, 35,79%, 35,76% Se;
		střední hodnota: 35,69% Se;
		63,93%, 64,09%, 64,42%, 64,21%, 64,33% Cl;
		střední hodnota: 64,20% Cl.

Z analys vysvítá, že byl připraven skutečně velmi čistý, cca 99,9% chlorid seleničitý.

Hydrolysa chloridu seleničitého. Na hydrolysu chloridu seleničitého vyjádřenou sumární rovnicí



lze se dívat jako na pochod, který je možno rozložit na systém dvou rovnic, vyjadřujících dvě následné reakce:



Úplná hydrolysa chloridu seleničitého za použití nadbytku vody, při níž resultují jako hydrolytické produkty kyselina seleničitá a kyselina chlorovodíková, probíhá tak rychle, že je naprosto vyloučeno jakkoliv zachytit dočasnou existenci intermediárního produktu hydrolysy — oxychloridu seleničitého SeOCl₂.

Jak udávají autoři v úvodu citovaných prací, lze tuto látku připravit částečnou hydrolysou tetrachloridu vypočteným množstvím vody; uvážíme-li však obtíže vznikající při přesném odvažování, resp. odměřování i tak málo těkavé kapaliny, jako je voda, a přihlédneme-li dále i k okolnosti, že při vážení dostává se do styku se vzdušnou vlhkostí i vůči ní nadměru citlivý chlorid seleničitý, takže současně již částečně hydrolysuje a vymyká se tak již vůbec přesnému odvažování, je jasné, že tento syntetický postup nemůže vést k dostatečně definovanému produktu.

Kdyby průběh hydrolysy bylo lze zpomalit natolik, aby nejen byla rychlost reakce ovladatelná v dostatečně širokém časovém rozmezí, ale rovněž také vhodnou metodou plynule kontrolovatelná, bylo by lze zastavením reakce ve vhodném okamžiku připravit dobře definovaný hydrolytický produkt. Obě požadované podmínky, t. j. zpomalení průběhu hydrolysy a její plynulou nepřímou kontrolu se nám podařilo jednoduše splnit. Zpomalení hydrolysy

na dostatečně malou a ovladatelnou rychlost jsme docílili tím, že jsme vodu dodávali plynule ve formě vodní páry, již byl nasycen s chloridem seleničitým nereagující (a tedy pro tento účel jako netečný se chovající) plyn; jako zcela vyhovující se ukázal dusík. Buď byl obyčejný vodní plynojem naplněný dusíkem ponechán po jistou dobu při teplotě pracovny, aby se plyn mohl nasýtit vodní parou, nebo — jak se ukázalo jako rovněž naprosto dostačující — byl dusík z bomby veden prostě baterií dvou až čtyř promývaček naplněných vodou; při konstantně udržovaném průtokovém množství dusíku (počet bublinek objevujících se v promývačce v daném časovém úseku je dostatečným měřítkem konstantnosti průtokové rychlosti) a při přibližně konstantní teplotě pracovny lze bez obtíží přivádět ve styk s chloridem seleničitým dostatečně malá množství vody ve formě par, takže množství přiváděné vody je lineárně závislé na čase. Při použitém jednoduchém zařízení probíhala u všech našich pokusů přeměna chloridu seleničitého na oxychlorid seleničitý úplně v časovém rozmezí od 30 do 180 minut. Vhodnou regulací přívodu vodní parou nasyceného plynu bylo by lze zajisté celý proces pozvolné hydrolysy ještě zpomalit.

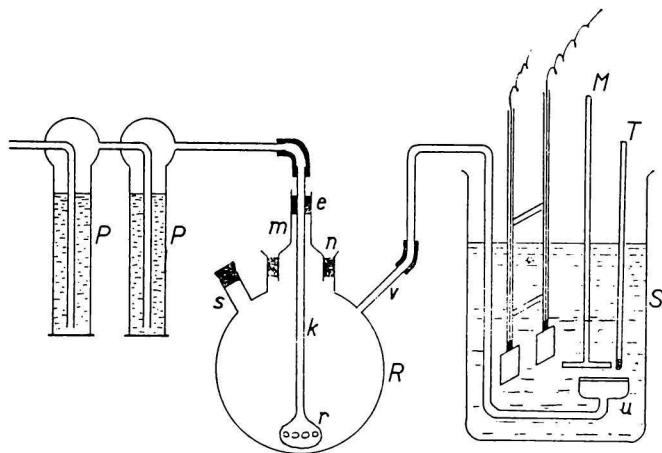
Kyselina chlorovodíková jako jeden z produktů hydrolysy musí být v ekvivalentním poměru k množství vodní páry spotřebované při hydrolyse. Protože při dále popsáném uspořádání pokusu přichází vodní pára do styku s pevným chloridem seleničitým, lze předpokládat, že vzniklý chlorovodík bude ve stavu plynném odtékávat z reakční směsi a že sotva co z něj zůstane pohlceno v pozvolna se tvořícím tekutém oxychloridu seleničitém. Za těchto předpokladů pak prosté sledování množství uvolněného chlorovodíku s časem dá nám dokonalý obraz o celém hydrolytickém procesu.

Z křivky závislosti vodivosti na koncentraci roztoku kyseliny chlorovodíkové vyplývá, že je v jistém rozmezí prakticky lineární. Zařídíme-li tedy pokus tak, aby plynný chlorovodík byl proudem inertního plynu zaváděn dále z reakční nádoby do nádoby vodivostní a zde pohlcován ve vhodném objemu vody, můžeme z časové změny vodivosti těchto (slabých) roztoků usuzovat na vzrůst koncentrace uvolněné kyseliny chlorovodíkové s časem. Musíme jen dbát právě toho, aby vzniklý vodný roztok kyseliny chlorovodíkové se pohyboval v koncentracích, kdy závislost její vodivosti na její koncentraci je lineární; toho lze snadno docílit na př. volbou vhodného objemu vody sloužící k pohlcení kyseliny chlorovodíkové, resp. úpravou vodivostní nádoby, v níž měření provádíme. Protože je nutno provádět měření značně zředěných roztoků kyseliny chlorovodíkové, musí podle naváženého množství být obsah vodivostní nádoby vhodně velký. Velké objemy měřených roztoků kyseliny chlorovodíkové mají pak ještě další výhodu. Změna (zvětšení) objemu, k níž dochází zkondensováním vodní páry, která snad nezreagovala s chloridem seleničitým a byla proudem inertního plynu odtransportována až do vodivostní nádoby,

je pak totiž naprosto zanedbatelná; při několika z řady dále uvedených pokusů byla pečlivým změřením objemu na počátku a na konci hydrolysy tato skutečnost experimentálně ověřena.

Protože na počátku pozvolné hydrolysy je koncentrace chloridu seleničitého největší, je teoreticky jasný předpoklad, že rovněž chlorovodík se bude uvolňovat nejrychleji, a tedy že změna vodivosti jeho roztoků v závislosti na čase bude největší. Při zachování konstantního přívodu vodní páry s časem měl by s postupující hydrolysou — v soulase se zákonem Guldberg-Waageovým — časový přírůstek uvolňovaného chlorovodíku klesat tak, že závislost změny vodivosti na čase by měla být realizována křivkou exponenciálního charakteru. Za předpokladu, že nejprve prakticky všechen chlorid seleničitý se přemění na oxychlorid seleničitý dříve, než dojde k jeho další hydrolyse na kysličník, resp. kyselinu seleničitou, měla by se křivka znázorňující časový průběh změny vodivosti kyseliny chlorovodíkové asymptoticky blížit takové hodnotě, která odpovídá koncentraci ekvivalentní polovině veškerého v chloridu seleničitém obsaženého chloru.

Aparatura k provedení a sledování hydrolysy chloridu seleničitého. Z bomby odebíraný dusík byl v systému dvou až čtyř obyčejných Drechslerových promývaček *P* probubláván vodou a veden dále do hydrolytické nádoby (obr. 3). Kulová baňka se širokým hrdlem

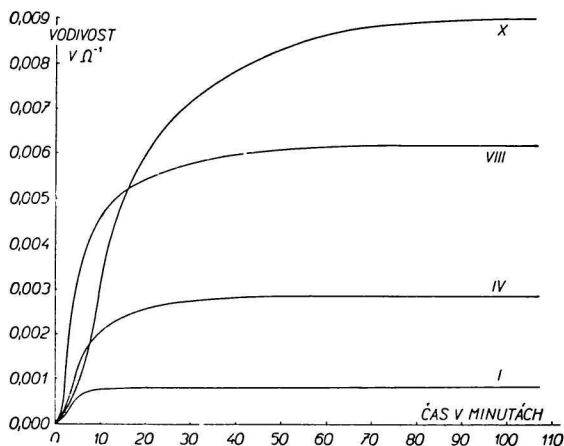


Obr. 3. Aparatura použitá při hydrolyse chloridu seleničitého.

obsahu 400 ml *R* byla opatřena pružnou zátkou *n*, jejímž středním otvorem procházela širší asi 80 mm dlouhá trubice *m* světlosti asi 20 mm, na horním konci rovněž uzavřená zátkou *e*, jejímž středním otvorem procházela přívodní trubička *k* až na dno nádoby; tato přívodní trubička světlosti cca 6 mm a délky cca 170 mm byla ukončena baničkou *r* o poloměru cca 18 mm, opatřenou na spodní polovině několika malými otvory. Paličkovité rozšíření *r* a nasazení do dvou pružných zátek *m* a *e* umožňovalo během hydrolysy

roztírání chloridu seleničitého, který byl do aparatury vsypáván otvorem *s*. Odvod hydrolytických produktů děl se trubičkou *v*, která byla spojena s jinou trubičkou, vhodně lomenou a na konci opatřenou deštičkou ze slinutého skla *u*, zasahující do obyčejné kádinky *S* obsahu od 1000 do 3000 ml (podle množství rozkládaného SeCl_4), sloužící jako vodivostní nádobka. Vedle elektrod poplatinovaných podle Lummera a Kurlbauma [35] o ploše cca 1 cm^2 a vzájemné vzdálenosti 85 mm, byla zde umístěna míchačka *M* a teploměr *T*; celek byl udržován po dobu měření v thermostatu na teplotě $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Vodivostní měření bylo konáno normálním způsobem za použití běžného můstkového zařízení. Užitý galvanometr byl citlivosti $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/dílek}$.

Příprava oxychloridu seleničitého. Naplnění aparatury dělo se takto: Obsah vzduchu v reakční baňce *R* byl nejprve vytěsněn proudem suchého dusíku; jedna ze zatavených zásobních nádobek (*K* na obr. 1) byla odříznuta, ihned uzavřena malou kaučukovou zátkou a zvážena; nato rychle otvorem *s* bylo vsypáno něco chloridu seleničitého do baňky *R*, otvor *s* i zásobní nádobka s chloridem seleničitým opět rychle uzavřeny, aby bylo zabráněno vniknutí vzdušné vlhkosti; posléze zvážena zásobní nádobka a z difference obou vah zjištěno množství chloridu seleničitého podrobeného hydrolyse. Po zavedení vlhkého dusíku počal chlorid seleničitý nejprve vlnout, později se postupně roztékal, až se posléze všečen proměnil v nažloutlou kapalinu. Současně byla sledována časová změna vodivosti ve vodivostní nádobě *S*. Jakmile se chlorid seleničitý přeměnil v žlutavou kapalinu, neměnila se již prakticky vodivost s časem a blížila se asymptoticky jisté hodnotě. Pro ilustraci jsou na obr. 4 graficky znázorněny křivky získané z namátkou vybra-



Obr. 4. Závislost změny vodivosti HCl na době hydrolysy SeCl_4 .

ných pokusů (I, IV, VIII a X). Jejich exponenciální průběh i okolnost, že se blíží asymptoticky vždy jisté hodnotě, jsou patrné a dávají nám oprávnění domnívat se, že použitá konduktometrická metoda sledování časového průběhu pozvolné hydrolysy je dostačujícím testem, že vznikl právě oxychlorid seleničitý.

Analýza oxychloridu seleničitého. K ověření pravdivosti právě uvedeného tvrzení byly vždy pokusy přerušeny v okamžiku, jakmile křivka nevykazovala již podstatné

časové změny vodivosti; hydrolytický produkt byl zředěn vodou a stanoven v něm popsány metodami obsah selenu a chloru; současně byl pro kontrolu stanoven rovněž obsah chloru ve vodivostní nádobě. Získané hodnoty jsou obsaženy v tab. 1.

Tabulka 1

pokus	navážka SeCl_4 g	v rozkladné baňce nalezeno		ve vodivostní nádobce nalezeno
		. % Se	% Cl	% Cl
I	0,1108	35,69	31,79	32,05
II	0,2427	35,54	31,73	32,01
III	0,2583	35,64	31,90	32,04
IV	0,4037	35,78	31,78	31,93
V	0,4175	35,80	31,94	31,69
VI	0,5763	35,71	32,11	31,93
VII	0,6653	35,78	31,83	31,86
VIII	0,9302	35,62	31,92	32,06
IX	1,1135	35,77	32,02	32,19
X	1,3227	35,78	31,79	32,10
střední hodnota		35,71	31,88	31,99

Hodnoty v tabulce jsou přepočteny na chlorid seleničitý. Na první pohled je patrné, že veškerý selen zůstal v rozkladné baňce, zatím co právě polovina chloru přešla z rozkladné baňky do vodivostní nádoby; musí tedy hydrolytickým produktem v rozkladné baňce být poměrně dobře definovaný oxychlorid seleničitý. Vypočteme-li nyní množství oxychloridu seleničitého vzniklého v baňce jako ekvivalentní naváženým množstvím chloridu seleničitého, dostaneme výsledky analys pro oxychlorid seleničitý; pro stručnost uvádíme pouze střední hodnotu z uvedených deseti měření.

Pro SeOCl_2	vypočteno	47,61% Se	42,75% Cl,
	nalezeno	47,52% Se	42,52% Cl.

Z výsledků analys můžeme odvodit ještě i jisté další závěry, podepřené současně i pozorováním. Hodnoty nalezené pro selen odlišují se v setinách od hodnot teoretických (o 0,09% Se pro SeOCl_2). Oxychlorid seleničitý je kapalina o jisté tensi páry; při zavádění vlhkého dusíku musí být — byť snad jen nepatrně vzhledem k svému dosti vysokému bodu varu 176,4 °C — strhován do vodivostní nádoby; skutečně bylo také pozorováno nepatrné, skoro neznatelné zčervenání v okolí ústí zaváděcí trubičky ve vodivostní nádobě, které mohlo pocházet jen od vyredukované červené modifikace selenu; tento úkaz se objevil pouze u tří z deseti provedených hydrolys. Navíc pak zůstává otázkou, co způsobovalo onu redukci na elementární formu, neboť kyselina chlorovodíková redukuje v koncentrovanějším stavu ochotně selenan na seleničitan, vůči čtyřmocné formě se však chová podle zkušeností starších analytiků netečně.

Opřeme-li se však o názor Hovorkův [36], který studoval redukci seleničitanů až na selenovodík, můžeme i zde připustit, že redukce byla způsobena přítomným chlorovodíkem.

Kontrolní měření vodivosti roztoků vzniklých při hydrolyse. Posléze byla provedena řada kontrolních měření. Různá množství chloridu seleničitého (v rozmezí odpovídajícím řadě pokusů vyznačených v tab. 1, t. j. přibližně od 0,1 do 1,3 g SeCl_4) byla podrobena úplné hydrolyse v nadbytku vody. Byla měřena vodivost takto vzniklých roztoků. Objem roztoku byl volen vždy tak, aby byly získány zředěné roztoky, pro něž platí přímá závislost vodivosti kyseliny chlorovodíkové na její koncentraci; jinými slovy: koncentrace kyseliny chlorovodíkové byla vždy udržována v rozmezí, kdy je zaručeno, že poloviční koncentraci odpovídá i poloviční vodivost. Porovnáním takto získaných hodnot vodivosti s hodnotami vodivosti získanými při pozvolné hydrolyse stejných množství chloridu seleničitého na oxychlorid seleničitý bylo zjištěno, že jsou skutečně přibližně dvojnásobné. Přesněji vyjádřeno, byly tyto hodnoty asi o 11 až 16% větší než dvojnásobné. Je to pochopitelné, uvážíme-li, že při pozvolné hydrolyse chloridu na oxychlorid byla měřena pouze vodivost uvolněné kyseliny chlorovodíkové, zatím co při úplné hydrolyse chloridu na kysličník (resp. jeho hydrát — H_2SeO_3) podílí se na vodivosti vedle kyseliny chlorovodíkové současně ještě i v roztoku přítomná kyselina seleničitá. Uvážíme-li však, že na jeden mol kyseliny seleničité uvolňují se při úplné hydrolyse čtyři moly kyseliny chlorovodíkové, a uvážíme-li dále, že je mimo to ještě disociace velmi silné kyseliny chlorovodíkové značně větší než disociace relativně slabší kyseliny seleničité, pak je oprávněně možno očekávat, že podíl zvýšení vodivosti, způsobený kyselinou seleničitou, je ve srovnání s podílem vodivosti, způsobeným kyselinou chlorovodíkovou, relativně malý. Připadá tedy ono 11—16% zvýšení vodivosti roztoků proti očekávané dvojnásobné hodnotě na kyselinu seleničitou. I tento fakt byl prověřen dalším kontrolním pokusem. Vedle jedné řady roztoků, připravených přímou hydrolysou chloridu seleničitého, byla připravena druhá řada roztoků, kde byla ve stejných objemech vody rozpuštěna taková množství kysličníku seleničitého a kyseliny chlorovodíkové (přesným navážením vypočteného množství kysličníku seleničitého a přesným odměřením vypočteného objemu roztoku kyseliny chlorovodíkové o známé koncentraci), kolik odpovídalo jednotlivým navázkám chloridu seleničitého v pokusech první řady. Bylo zjištěno, že hodnoty vodivosti získané měřením první řady roztoků, připravených přímou hydrolysou chloridu seleničitého, jsou v naprosté shodě s hodnotami vodivosti roztoků druhé řady, uměle připravených z kysličníku seleničitého a chlorovodíku.

Содрун

В прлци были неждрибе шрнуды досавудни удлде тьклжлци се прлпрлвы хлорлду селенлчлтетю а подробены крлчккюму жоднуденл се жретедем к вхлудности увлденых метод прлпрлвы реллтивне жнлчне члстюхо хлорлду селенлчлтетю.

Длде была проведена синтеса велмл члстюхо хлорлду селенлчлтетю прлмым слудченлм сухюхо элементлрнлхо хлору а сухюхо элементлрнлхо селену жл влудчленл бьт л жен стоп влхкостл, а то в мнлжствлх жрлбуа 50—100 г. Проведене аналлсы уклжлы, же жде о жлручене 99,9% SeCl_4 .

Жлсклны хлорлду селенлчлтетю был подробен позволне гидроллысе жлвлденлм про влстнл реклцл инертнлхо плыну насыченюхо прл теplotе прлцовны воднл парову. Результовл добре дефлновлны охьхлорлду селенлчлтетю SeOCl_2 .

Жл прлжлтл жеднудухе апарлтурл было умлжннено плынуле следовлт мюенлм водлвостл воднюхо розтоку реклцл уволнюванюхо хлороводлку поступ гидроллысы а стлновлт тлк укнчленл прюмюны хлорлду селенлчлтетю нл охьхлорлду селенлчлтетю.

СИНТЕЗ ЧИСТОГО ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО СЕЛЕНА И ЕГО ГИДРОЛИЗ НА ХЛОРОКИСЬ СЕЛЕНА

З. ВЛВРЖИН, Р. РЕСЛ

Клфедрл неорганлческой хлмл, Унлверслтет, Брно

Выводы

В рлботе собрлны существующл длнне о полудченлм четьреххлорлстого селенл. Этл длнне рлсслтрлвуются с точки жреленл целесообразности прлводлмых методлв полудченл олчень члстюхо четьреххлорлстого селенл.

Вьполнен синтез велмл члстюхо четьреххлорлстого селенл путюм прлмого соединенл сухюхо элементлрнлхо хлору сухюхо элементлрнлхо селенл с лсклчленлем всех следов влгл. Полудчллись клчлствл от 50 до 100. Аналлчлческлм путюм поклжлно, что полудчлется с 99,9% члсть SeCl_4 .

Полудченнь четьреххлорлсть селен подверглся медленному гидроллызу вызвлнному введенлм нереаглрующюхо жлзу насычлнного водлнньм паром прл комнлтнл темерлтуре. Полудчллась хорюшо определеннл хлороклсь селенл SeOCl_2 .

С прлмененлм прлстой апарлтурл возмлжно непрерывно облудовлть ход гидроллызл путюм лзмелрнл электрлпроводности воднюхо рлстворл хлорлстого водородл облудующюхося в ходе реклцл. Этлм путем возмлжно определять олкнчленл процесса прюмюны четьреххлорлстого селенл в хлороклсь селенл.

Полудчено в реллцлн 3-го млртл 1954 г.

SYNTHESE DES REINEN SELENTETRACHLORIDES UND DESSEN HYDROLYSE ZU SELENYLCHLORID

Z. VAVŘÍN, R. RESL

Institut für anorganische Chemie an der Masaryk-Universität in Brno

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die bisherigen Angaben zusammengefasst, die sich mit der Herstellung von Selentetrachlorid befassen, und diese einer kritischen Bewertung unterworfen, namentlich im Hinblick auf die Eignung der angeführten Methoden für die Zubereitung eines verhältnismässig besonders reinen Selentetrachlorides.

Weiters wurde die Synthese eines sehr reinen Selentetrachlorides durch direkte Vereinigung trockenen elementaren Chlors und trockenen elementaren Selen unter Ausschluss von auch nur Spuren von Feuchtigkeit vorgenommen, usw. in Mengen von etwa 50 bis 100 g. Die durchgeführte Analyse ergab, dass ein garantiert 99,9 % Selentetrachlorid SeCl_4 erhalten wurde.

Das gewonnene Selentetrachlorid wurde einer allmählichen Hydrolyse unterworfen, usw. durch Einleiten eines für diese besondere Reaktion mit Wasserdampf bei Zimmertemperatur gesättigten inerten Gases. Es wurde ein gut definiertes Selenylchlorid SeOCl_2 erhalten.

Unter Verwendung einer einfachen Apparatur wurde es ermöglicht, laufend durch Messung der Leitfähigkeit der wässrigen Lösung des durch die Reaktion freigewordenen Chlorwasserstoffs den Fortgang der Hydrolyse zu verfolgen und ebenso die Beendigung der Umwandlung des Selentetrachlorides zu Selenylchlorid zu bestimmen.

In die Redaktion eingelangt den 3. III. 1954

LITERATURA

1. Berzelius J. J., Pogg. Ann. 8, 1 (1826).
2. Dumas J., Ann. chim. phys. [3] 55, 186 (1859).
3. Clausnizer F., Lieb. Ann. 196, 265 (1879).
4. Beckmann E., Hanslian R., Z. phys. Chem. 70, II, 1 (1910).
5. Heath F. H., Semon L. W., J. Ind. Eng. Chem. 12, 1100 (1920).
6. Morgan G. T., Drew H. D. K., J. chem. Soc. [London] 117, 1456 (1920).
7. Wildish J. E., J. Amer. chem. Soc. 42, 2607 (1920).
8. Simons J. H., J. Amer. chem. Soc. 52, 3483 (1930).
9. Yost D. M., Kircher Ch. E., J. Amer. chem. Soc. 52, 4680 (1930).
10. Meyer J., Aulich W., Z. angew. Chem. 44, 21 (1931).
11. Lenher W., J. Amer. chem. Soc. 42, 2498 (1920).
12. Nelson R. E., Degering E. F., Bilderback J. A., J. Amer. chem. Soc. 60, 1239 (1938).
13. Meyer J., Pawletta A., Ber. 60, 985 (1927).
14. Lenher W., North H. B., J. Amer. Chem. Soc. 29, 33 (1907).
15. Clausnizer F., Ber. 11, 2007 (1878).
16. Prandtl W., Borinski P., Z. anorg. Chem. 62, 237 (1909).
17. Silberrad O., Silberrad Ch. A., Parke B., J. chem. Soc. [London] 127, 1724 (1925).

18. Danneel A., Schlottmann F., Z. anorg. Chem. 212, 225 (1933).
19. Voigt A., Biltz W., Z. anorg. Chem. 133, 277 (1924).
20. Divers E., Shimose M., Ber. 17, 866 (1884).
21. Evans F. P., Ramsay W., J. chem. Soc. [London] 45, 62 (1884).
22. Ives D. J. G., Pittmann R. W., Wardlaw W., J. chem. Soc. [London] 1947, 1080.
23. Briscoe H. V. A., Peel J. B., Robinson P. L., J. chem. Soc. [London] 1929, 56, 1048.
24. Strecker W., Claus L., Ber. 56, 362 (1923).
25. Rose H., Pogg. Ann. 44, 315 (1838); Berzelius Jahresbericht 19, 204 (1840).
26. Michaelis A., Jahresber. Techn. [2] 6, 460 (1870).
27. Lenher W., Kao C. H., J. Amer. chem. Soc. 47, 772 (1925).
28. Lamb A. B., Am. Chem. J. 30, 209 (1903); C. B. 1903, II, 931.
29. Baudrimont E., Ann. chim. Phys. [4] 2, 5 (1864).
30. Weber R., Pogg. Ann. 108, 615 (1859).
31. Thomsen J., Ber. 2, 598 (1869).
32. Merck E., Prüfung d. chem. Reagenzien auf Reinheit, Darmstadt 1939, 216.
33. Gutbier A., Metzner G., Lohmann J., Z. anorg. Chem. 41, 291 (1904).
34. Jannasch P., Müller M., Ber. 31, 2388 (1898).
35. Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung phys.-chem. Messungen V. Aufl., Leipzig 1931, 607.
36. Hovorka V., Chem. listy 26, 563, 587 (1932).

Došlo do redakcie 3. III. 1954