

311. R. Rathke: Ueber die Natur des Schwefelselens und der Legirungen.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Heft 8 dieser Berichte theilen die Herren Divers und Shimidzu interessante Beobachtungen über das Verhalten des Selens mit, lassen dann aber Betrachtungen über die Natur des Schwefelselens folgen und stellen darüber, ohne eigene Versuche beizubringen, lediglich auf Grund der schon vorher bekannten Thatsachen eine Ansicht auf, welche mit eben diesen Thatsachen durchaus unvereinbar ist. Das giebt mir Veranlassung, nicht nur auf meine frühere Untersuchung des Gegenstandes hinzuweisen, sondern auch einige weitere Beobachtungen mitzuthemen, welche schon vor Jahren angestellt, aber bisher noch nicht publicirt wurden und welche, wie mir scheint, einiges Licht auf die Sache werfen.

In der genannten Abhandlung der Herren Divers und Shimidzu finden sich S. 217—219 folgende Sätze:

»Die einzige Verbindung von Schwefel und Selen, die bisher bekannt ist, besteht aus Einfachschwefelselen.« »Niederschläge von Schwefel mit Selen haben keine anderen Eigenschaften als die von Gemengen dieser einfachen Substanzen und von der zusammengesetzten, dem Einfachschwefelselen.« »Alles, was man bisher über die Fällung von Schwefel in Wechselwirkung mit Selen weiss, liefert keinen Grund für die Annahme einer anderen Verbindung der beiden Elemente als des sehr unbeständigen SeS , welches 1871 von Ditte beschrieben wurde.«

Es ist richtig, dass das von Ditte beschriebene, nur bei sehr niederer Temperatur beständige Einfachschwefelselen die einzige Verbindung der beiden Elemente ist, welche anscheinend in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Aber ebenso unzweifelhaft ist (was die Herren Divers und Shimidzu eben leugnen), dass die Producte, welche man auf nassem Wege bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, oder auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Selen erhält, verschiedene Verbindungen derselben enthalten. Die Meinung, dass sie blosse Gemenge von Einfachschwefelselen mit unverbundenem Schwefel und Selen darstellen, ist durchaus unhaltbar.

Ich habe früher¹⁾ gezeigt, dass man durch Auflösen jener Producte in Schwefelkohlenstoff und fractionirte Krystallisation zunächst schwer lösliche selenreiche, sodann immer leichter lösliche und selenärmere Krystalle erhält, welche sämmtlich gleiche und zwar prismatische

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 188.

(monoklinische) Form haben; ihr Selengehalt schwankte von 82.2 bis 63.9 pCt., und Bettendorf und v. Rath ¹⁾ fanden später in gleichartigen Krystallen noch geringere Mengen bis herab zu 46.6 pCt. Die dann noch verbleibenden Mutterlaugen liefern hingegen rhombische Octaëder, welche wohl in der Hauptsache aus unverbundenem Schwefel bestehen mögen, dem geringere Mengen von Schwefelselen in isomorpher Mischung beigesellt sind.

Der Formel SeS entsprechen 71.17 pCt. Selen. Bereits in der citirten Abhandlung, auf welche ich bezüglich aller experimentellen Details verweise, und besonders in einer gegen eine Bemerkung der Herren Bettendorf und v. Rath gerichteten Entgegnung ²⁾ habe ich nachgewiesen, dass der bedeutend grössere Selengehalt der ersten Fractionen (den ich nachmals sogar bis gegen 90 pCt.) ansteigend gefunden habe), nicht durch eine Beimischung freien Selenes erklärt werden kann, aus folgenden Gründen:

1. Durch vorgängiges Erhitzen auf 100° war Sorge getragen, solches Selen, welches in unverbundenem Zustand vorhanden war, in die unlösliche Modification überzuführen.

2. Die Löslichkeit des freien Selenes in Schwefelkohlenstoff ist viel zu gering, um so bedeutende Mengen davon in die Lösung zu führen, wie sie zur Erklärung der gefundenen Ueberschüsse (über SeS) angenommen werden müssten. Dieselben können vielmehr nur in Gestalt eines selenreichen, dabei aber im Vergleich zum Selen selbst noch reichlich löslichen Schwefelselenes vorhanden sein.

So gelangte ich bezüglich des Zustandes der Elemente in den vorliegenden Producten zu einer Vorstellung, welche ich (Poggendorff's Ann. CXLI) folgendermaassen formulirt habe: »Die Krystalle sind isomorphe Mischungen zweier Verbindungen von analoger Constitution (Se_2S und SeS_2 oder Se_3S und SeS_3), in welche vielleicht noch etwas der freien Elemente eingehen kann, indem diese sich der ihnen im unverbundenen Zustande nicht zukommenden Krystallform anbequemen. Beim Umkrystallisiren combiniren sich diese Componenten dann je nach ihrer Löslichkeit in anderer Weise, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erleiden.«

War diese Anschauung richtig, dass Gemische nur zweier Verbindungen von extrem verschiedenem Selengehalt vorliegen, so musste man erwarten, dass diese bei ihrer enorm verschiedenen Löslichkeit sich unschwer würden trennen und sämtliche Fractionen durch Umkrystallisiren wenigstens annähernd in sie sich würden zerlegen lassen. Der Versuch überzeugte mich aber bald vom Gegentheil. Zieht man den naheliegenden Vergleich mit der fractionirten

¹⁾ Poggendorff's Ann. CXXXIX, 329.

²⁾ Poggendorff's Ann. CXLI, 590.

Destillation: das durch Zusammenschmelzen erhaltene Schwefelselen stellt sich an die Seite nicht dem Gemisch eines schwer flüchtigen mit einem leicht flüchtigen Körper, sondern dem schwer zerlegbaren Gemisch einer ganzen Reihe, etwa von homologen Kohlenwasserstoffen.

Für die Untersuchung eignen sich nur die schwerer löslichen Krystallisationen, weil die Verunreinigung durch anhaftende und schnell verdunstende Mutterlaugen nur dann unerheblich wird, wenn diese geringhaltig ist. Dadurch war ich genöthigt, mit im Verhältniss zum verarbeiteten Material sehr beträchtlichen Mengen Schwefelkohlenstoff zu operiren, umsomehr als die selenreichen Producte sich ausserordentlich träge lösen und deshalb die Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses des Lösungsmittels erfordern, welcher dann wieder abdestillirt werden muss. Dieser Umstand schreckte davon ab, eine sehr grosse Quantität des Materials in Arbeit zu nehmen.

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente dargestelltes Schwefelselen wurde nach dem Erkalten auf 100° erhitzt, wodurch es krystallinisch und der Auflösung leichter zugänglich wird¹⁾, während zugleich etwa vorhandenes freies Selen in die unlösliche Modification übergeht. Es wurde dann in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, von einem sehr geringen Rückstande abgegossen und die Lösung concentrirt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen wurden gesammelt und die Mutterlauge zu weiterer Krystallisation eingedampft u. s. f. Ich nenne die erhaltenen Anschüsse I., II. u. s. w. Der erste derselben, I., wurde sodann in kochendem Schwefelkohlenstoff gelöst; beim Erkalten krystallisirte I_2 aus. In die abgegossene Flüssigkeit wurde II eingeworfen und durch Erwärmen gelöst; beim Erkalten resultirte II_2 u. s. w. So erhielt ich folgende Krystallisationen:

	I_2	II_2	III_2
Gewicht	18	7	21 g
Selengehalt	83.07	?	61.10 pCt.

Die restirende Lauge enthielt noch 19 g gelöst.

Von I_2 wurden 16 g nochmals gelöst, von einem sehr geringen Rückstand abgegossen und fractionirt. Man erhielt:

	I_3	II_3	III_3
Gewicht	6.95	6.94	2.11 g
Selengehalt	89.87	79.25 (berechnet)	63.99 pCt.

(III_3 ist der Verdunstungsrücksand der letzten Lauge.)

Ebenso wurden 17 g von III_2 (mit 61.1 Se) nochmals gelöst. Nach Abkühlung auf $+5^{\circ}$ krystallisirten 6.6 g von 69.16 pCt. Selen aus, also bemerkenswerther Weise viel selenreicher als der letzte, aus I_2

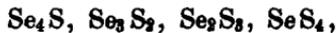
¹⁾ Vergl. Bettendorf und v. Rath a. a. O.

abgeschiedene Antheil. Die Mutterlange, 440 g betragend, enthielt demnach 10.4 g von 56.06 pCt. Selen.

Zum Vergleich diene folgende Uebersicht verschiedener Formeln und der ihnen entsprechenden Procente von Selen.

Se_4S	Se_3S	Se_3S_2	SeS	Se_2S_3	SeS_3	SeS_4
90.8	88.1	78.7	71.2	62.2	45.1	38.1

Der Selengehalt von I_3 übersteigt schon etwas den, welcher der Formel Se_3S zukommt, und es ist klar, dass er durch nochmaliges Fractioniren sich noch weiter erhöhen würde. Es mag also etwa Se_4S die obere Grenze sein. Als untere Grenze des prismatischen Schwefelselens kann nach früheren Erfahrungen etwa SeS_3 oder vielleicht SeS_4 betrachtet werden. Obige Beobachtungen lassen nun keinen Zweifel, dass es dazwischen noch andere Verbindungen von mittlerer Löslichkeit giebt, welche sich von jenen nur schwierig trennen lassen. Dem Gesetze, dass isomorphe Verbindungen eine gleiche Anzahl von Atomen im Molekül enthalten, könnte man genügen etwa durch die Annahme, dass die monoklinen Krystalle ein Gemisch darstellen von



welche sämmtlich gleichzeitig nebeneinander entstanden sind. Es wird dadurch die Vermuthung nahe gelegt, dass allgemein solche Elemente, die einander sehr ähnlich sind und eben deshalb nur ein schwaches Vereinigungsstreben zu einander haben, sich in mehreren, vielleicht in vielen Verhältnissen verbinden können zu Producten von stets der gleichen Krystallform, dann wird es aber auch zweifelhaft, ob die Isomorphie auch in dieser besonderen Klasse noch an jene Voraussetzung gleicher Atomzahl gebunden ist. Ja mir scheint, dass sogar die Frage nicht ohne Weiteres abgewiesen werden darf, ob nicht solche Elemente (innerhalb gewisser Grenzen) sich in jedem Verhältniss verbinden können¹⁾. Ich erinnere an Beobachtungen, welche an Metalllegirungen gemacht worden sind. Wie in unserem Falle aus einer Lösung, so hat man hier aus der erstarrenden Schmelze Ausscheidungen erhalten, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen schwankt, ohne dass deswegen die Krystallform eine Aenderung erfährt.

Cooke²⁾ erhielt in wohl ausgebildeten Krystallen eine Legirung von 43 Theilen Zink mit 57 Theilen Antimon, entsprechend der Formel Zn_3Sb_2 , aus einer Schmelze, welche die beiden Metalle ungefähr in diesem selben Verhältniss enthielt; als er aber in dieser die Menge des Zinks erhöhte, wurde dadurch auch die Zusammensetzung der

¹⁾ Aehnliche Vorstellungen scheint Gerichten (diese Berichte VII, 26) andeuten zu wollen.

²⁾ Vergl. Graham-Otto's Lehrbuch.

Krystalle sehr merklich beeinflusst. Die Form derselben erfährt dabei keine Aenderung, nur werden sie desto kleiner und unvollkommener, je mehr sich das Verhältniss der beiden Metalle von dem typischen entfernt. Aus einer Mischung von 60 pCt. Zink krystallisirt, zeigt die Legirung ziemlich undeutliche zwar, aber doch immer noch erkennbare Formen und besitzt einen Gehalt von 55 pCt. Zink, 12 pCt. mehr also, als die unter günstigsten Umständen erzeugte; eine Differenz, welche wohl viel zu gross ist, um auf Rechnung von anhaftender »Mutterlauge« gesetzt werden zu können.

Es scheint hier in der That eine eigenthümliche Art der Vereinigung vorzuliegen, welche nur vorkommt zwischen solchen Elementen, die ein sehr geringes Vereinigungsstreben zu einander haben. Es wären dies wahre chemische Verbindungen nach stetig veränderlichem Verhältniss.

Für das Studium dieser Dinge eignet sich das Schwefelselen ohne Zweifel sehr viel besser als die Legirungen, weil es die Anwendung von Lösungsmitteln gestattet, welche weitaus sicherer zu reinem Analysenmaterial führt. Zur Entscheidung der Frage genügen meine Versuche bei weitem nicht; doch zeigen sie den Weg. Um wesentlich weiterzukommen, müsste man in noch sehr viel grösserem Maassstabe arbeiten (mindestens wohl mit 50—60 Liter Schwefelkohlenstoff). Vielleicht wäre es auch zweckmässig, auf den Schwefelkohlenstoff noch ein anderes Lösungsmittel folgen zu lassen und empfiehlt sich dafür das Benzol, welches in der Siedehitze ziemlich reichliche Mengen auch der selenreicheren Producte aufnimmt. Ich selbst habe nicht die Absicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Marburg, Mai 1885.

312. Robert Schiff: Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Bisher waren die Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei beliebigen höheren Temperaturen sehr unbequem. Nur beim Siedepunkte war dieselbe leicht ausführbar durch Einhängen eines gefüllten, calibrirten Fläschchens in den Dampf derselben siedenden Flüssigkeit, obschon auch hier noch die Ablesung des Flüssigkeitsvolumens auf dem graduirten Gefässe nöthig war.¹⁾ Ich

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2761.