

Das Trocknen des Salzes wurde möglichst sorgfältig zwischen Fliesspapier bewerkstelligt, doch ist es sehr schwierig, alle anhaftende Schwefelsäure zu entfernen; daher auch der Gehalt an Schwefelsäure, den einige Autoren angeben, und die übrigens nur geringfügigen Abweichungen unserer Analysenresultate von der berechneten Zusammensetzung. Wir erhielten folgende Zahlen:

$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2, 20\text{H}_2\text{O}$.		
Ber. CeO_2 43.21,	SO_3 35.18,	H_2O 22.61 (— 0 1.0).
Gef. » 42.12, 41.79 (gew.-anal.),	» 35.42,	» 21.37.
» 21.53, 20.59 (titirt)		

Es liegt also hier ein Doppelsalz von Cero- und Ceri-Sulfat vor, wie Mendelejeff ganz richtig vermuthete; sehr auffallend ist die tiefrothbraune Farbe des Körpers, während doch die reine Ceri-Verbindung gelb, die Ceroverbindung völlig farblos ist. Auch die Unbeständigkeit in wässriger Lösung ist bemerkenswerth, die bei den Componenten nicht beobachtet wird.

Da bei einer ganzen Reihe von Krystallisationen weitere Salze nicht erhalten wurden, so dürften die oben beschriebenen die einzigen, bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähigen Verbindungen dieser Art sein.

279. W. Muthmann und E. Schröder: Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen.

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der Darstellung von reinem Selen mit Hülfe von Selencyankalium hatten wir Gelegenheit, die Bildungsweise der Verbindungen von Selen und Cyan näher zu studiren und namentlich die Methoden zur Darstellung einiger dieser Körper — die übrigens von Verneuil schon sehr eingehend bearbeitet worden sind — bedeutend zu vereinfachen. Von vornherein möchten wir bemerken, dass bei unseren Versuchen etwas wesentlich Neues sich nicht ergeben hat; wir haben die von Verneuil dargestellten Körper¹⁾ sämmtlich erhalten und bei der Analyse dieselben Resultate bekommen, wie dieser Forscher; wenn wir trotzdem einige von unseren Ergebnissen hier mittheilen, so geschieht dies wegen einiger unten näher zu beschreibender Reactionen des Cyantriselenids, die vielleicht für die organische Chemie von Interesse sein könnten. Bei der

Darstellung des Selencyankaliums, das uns als Ausgangsmaterial diente, verfahren wir folgendermaassen:

¹⁾ Ann. chim. phys. 9, 326.

70 g reines (99-procentiges) Cyankalium wurden mit 79 g des käuflichen, fein gepulverten Selens innig gemengt und bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschmolzen. Die röthlich-grau gefärbte Schmelze wurde sodann unter zeitweisem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit mit 40 ccm Wasser 3—4 Stdn. lang auf dem Wasserbade digerirt, bis die fein vertheilten Selenkügelchen völlig verschwunden waren; dann wurde unter Umrühren möglichst zur Trockne eingedampft und der Krystallbrei in 1 L absolutem Alkohol aufgelöst. Es bleibt eine geringe Menge Schlamm zurück, der aus Verunreinigungen des käuflichen Selens besteht. Durch die alkoholische Lösung wird 2 Stdn. lang Kohlensäure geleitet, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und nach dem Erkalten die ausgeschiedene Krystallmasse von der Mutterlauge abgesaugt, welche Letztere bei einer neuen Darstellung wieder verwendet oder nochmals in gleicher Weise behandelt werden kann.

Wir erhielten auf diese Weise regelmässig 96—98 pCt. Ausbeute vom angewendeten Selen und ein völlig reines Präparat, was aus der Analyse hervorgeht:

KCNSe. Ber. Se 54.86, K 27.08.
Gef. » 54.77, » 27.23.

Früher pflegte man nach dem Vorschlage von Berzelius die Substanz durch Zusammenschmelzen von Selen mit gelbem Blutlaugensalz herzustellen; indessen verliert man dabei 10—20 pCt. von dem theuren Selen, das sich als Seleneisen in dem nach dem Auslaugen zurückbleibenden Schlamm vorfindet. Deshalb schlugen Schiellerup¹⁾ und nach ihm Kypke und Neger²⁾ vor, das käufliche Selen in Salpetersäure zu lösen, zur Trockne einzudampfen, die selenige Säure mit schwefliger Säure in der Kälte zu reduciren und das rothe, flockige Selen in 10-procentiger Cyankaliumlösung aufzulösen. Dann muss eingedampft und wie oben angegeben verfahren werden. Doch erleidet man auch nach dieser relativ complicirten Methode beim Trocknen des Selendioxydes kleine Verluste.

Darstellung von Cyantriselenid.

Dieser interessante Körper wurde von Kypke und Neger, sowie von Verneuil durch längere Einwirkung von Chlor auf eine 10-procentige Lösung von Selencyankalium erhalten; auch beim Einleiten von Stickdioxyd bildet sich das Product. Doch ist bei diesem Verfahren, besonders wenn man Chlor verwendet, die Ausbeute nur eine sehr geringe, etwa 5—10 pCt. der bezeichneten Menge; der

¹⁾ Ann. d. Chem. 109, 125.

²⁾ Ann. d. Chem. 115, 207.

grösste Theil des Selens bleibt als selenige Säure resp. Selensäure in Lösung, während Chlorcyan entweicht. Eine viel bessere Ausbeute erhält man nach folgendem Verfahren: Das Selencyankalium wurde in einer flachen Glasschale ausgebreitet, mit ungefähr dem dritten Theil bis der Hälfte seines Gewichtes Wasser versetzt und auf dieses breiartige Gemenge unter ständigem Umrühren ein Gasstrom von Stickdioxyd geleitet, das durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellt war. Zuerst wird die Masse roth und zwar unter Bildung einer Doppelverbindung von der Formel $C_3N_3Se_4K$, welche roth durchsichtige Krystalle mit blauem Flächenschiller bildet. Dieselbe ist schon von Verneuil untersucht und von uns neu analysirt worden. Die rothe Farbe bleibt ziemlich lange, um dann in Gelb überzugehen, wobei bedeutende Volumvermehrung eintritt. Gegen die Mitte der Operation wurde, um die Reaction zu beschleunigen, in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure zugegeben, was starkes Aufschäumen bewirkte. Während der ganzen Dauer der Einwirkung entwickelt sich Cyan und Blausäure. Die Darstellung ist unter starker Eiskühlung vorzunehmen. Es ist dann rasch abzusaugen, schnell mit wenig destillirtem Wasser nachzuwaschen, da sonst leicht Zersetzung eintritt, und auf dem Thonteller über Schwefelsäure recht gut auszutrocknen.

Dieses Rohproduct besteht aus einem Gemenge von Cyantriselenid und Salpeter. Man entzieht demselben mit kochendem, reinstem Benzol das Cyantriselenid, das sich darin mit rothgelber Farbe löst und beim Erkalten in gelben Blättchen oder prismatischen, oft sternförmig verwachsenen Nadeln ausscheidet. Dieselben zeigen unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols lebhaftere Interferenzfarben, eine Eigenschaft, die bei dem Rohproduct nicht beobachtet wurde, weil in diesem die Substanz in amorpher Form vorlag. Erhitzt, schmilzt sie bei 132° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die sich bei 148.5° unter Abscheidung von Selen zersetzt. Bei langsamem Erhitzen im Reagensrohr erhält man ein Sublimat, das aus unzersetztem Selenid und Selendioxyd besteht. In Wasser ist der Körper als solcher vollkommen unlöslich, vielmehr zersetzt er sich damit unter Abscheidung von Selen und Bildung von seleniger Säure. Er kann also auch nicht, wie Verneuil angiebt, sich daraus in Nadeln abscheiden. Die von diesem erwähnte Krystallisation erfolgt aus der Salpetersäure, Blausäure und Kaliumsalze enthaltenden Flüssigkeit. Die besten Lösungsmittel sind heisses Benzol und Chloroform; auch Schwefelkohlenstoff nimmt wenig davon auf. Nach unseren Erfahrungen ist zur Reinigung das Benzol allen anderen Lösungsmitteln bei weitem vorzuziehen, doch muss dasselbe mehrfach durch Ausfrieren von Verunreinigungen befreit werden, weil minimale Beimengungen eine Rothfärbung der Krystalle unter Abscheidung von Selen bewirken.

Um die Molekulargröße festzustellen, haben wir nach der Siedepunktmethode im Beckmann'schen Apparate nachfolgende Bestimmungen ausgeführt.

1. In Benzol.

Gewicht des Benzols . . .	25.0
» der Substanz . . .	0.4195
Erhöhung des Siedepunktes .	0.155°
$M = 100.267 \cdot \frac{0.4195}{25.0.155} =$	289.

2. In Chloroform.

Gewicht des Chloroforms . .	35.0
» der Substanz . . .	0.3513
Erhöhung des Siedepunktes .	0.180°
$M = 100.366 \cdot \frac{0.3513}{35.0.0.18} =$	282.6.

Es berechnet sich das Molekulargewicht aus der Formel $C_2N_2Se_3$ zu 289.

Reaction des Cyantriselenids mit einigen organischen Substanzen.

Schon Verneuil hat gefunden, dass beim Kochen des Cyantriselenids mit Aether oder mit Alkohol Abscheidung von elementarem Selen eintritt; bei der Einwirkung des Ersteren wurde von ihm die Entstehung des Ammoniumsalses $C_3N_3Se_3.NH_4$ beobachtet, was auf tiefgehende Zersetzungen schliessen lässt, welche wahrscheinlich durch Verunreinigungen des Aethers veranlasst wurden. Wir haben nun gefunden, dass das Triselenid mit einer ganzen Reihe von organischen Körpern schon in der Kälte sehr lebhaft reagirt, und zwar hauptsächlich mit solchen, die labile Wasserstoffatome enthalten. Während der Körper aus fetten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. s. w. unverändert krystallisirt werden kann, tritt beim Uebergiessen mit Aceton, Nitromethan und Acetessigester sofort Selenabscheidung ein.

Um die Reaction wenigstens qualitativ zu verfolgen, wurden 10 g der Substanz mit 18 g Acetessigester in einer Kugelmühle zwei Stunden lang verrieben; die schönen hellgelben Krystalle verwandeln sich sehr bald in ein schweres, schwarzes Pulver von metallischem Selen, das sich leicht absetzt, während sich reichlich Blausäure entwickelt und die Flüssigkeit eine rotgelbe Farbe annimmt. Es wurde filtrirt, mit Aether aufgenommen und nach Abdunsten des Letzteren im Vacuum destillirt. Bei 2.6 cm Druck und 86—88° wurde ein Destillat erhalten, das gelb gefärbt war, sauer reagirte und einen höchst unangenehmen, lauchartigen Geruch besass, der von Selenverbindungen herrührte; Stickstoff konnte im Reactionsproduct zwar

nachgewiesen werden, doch gelang es uns nicht, ein Nitril zu isoliren, dessen Entstehung man nach dem Verlauf der Reaction hätte erwarten können.

Auch beim Zusammenreiben von 14.5 g Cyantriselenid mit 20 g reinem Aceton konnte die Bildung von Cyanaceton nicht nachgewiesen werden, obwohl auch hier starke Blausäureentwicklung auftrat und stickstoffhaltige Producte erhalten wurden. Es scheint, dass das Triselenid sich unverändert im Aceton auflöst, nachdem sich dasselbe mit Blausäure gesättigt hat und etwas Cyanaceton entstanden ist; wenigstens schied sich beim Abdestilliren desselben ein gelber Körper aus, der die Eigenschaften des Cyantriselenids besass und mit reinem Aceton sofort wieder unter reichlicher Selenabscheidung reagirte. Es verlaufen demnach die beschriebenen Reactionen nicht so glatt, wie es zunächst den Anschein hatte; leider fehlt es uns an Zeit, um dieselben weiter verfolgen zu können.

280. R. Stollé und A. Benrath:

Ueber einige Metallverbindungen¹⁾ des Dibenzoylhydrazins und die Ueberführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl.

Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegang. am 6. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wird Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat (1 Mol.) einige Zeit gekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat die Monokaliumverbindung des Dibenzoylhydrazins in flachen, glänzenden Nadelchen ab.

$(C_6H_5CO)_2N_2HK$. Ber. K 14.03, N 10.07.

Gef. » 13.98, » 10.33.

Da die Monokaliumverbindung auch in heissem Alkohol schwer löslich ist, so bleibt bei Anwendung von wenig Alkohol der grösste Theil derselben ungelöst, kann aber nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol zur Darstellung der Silberverbindung benutzt werden.

Die Monokaliumverbindung des Dibenzoylhydrazins wird in viel Wasser gelöst und durch Zusatz von Silbernitratlösung die Mono-

¹⁾ Ueber Metallverbindungen der secundären Säurehydrazide vergl. Curtius und Struve, Journ. f. prakt. Chem. 50, 300; Curtius und Trachmann, Journ. f. prakt. Chem. 51, 178; Harries, diese Berichte 27, 2276; Stollé, Studien mit Hydrazin, Habilitationsschrift, Heidelberg 1899.