

Das isomere *o*-Nitrophenylhydro- β -naphhtacridin war weder aus *o*-Nitrobenzaldehyd, β -Naphhtylamin und dessen Chlorhydrat, noch aus Letzterem und *o*-Nitrobenzylidennaphhtylamin zu gewinnen.

Letzteres krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 91°. Es ist in organischen Solventien leicht löslich.

0.2699 g Sbst.: 0.7291 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — 0.2770 g Sbst.: 26.0 cem N (22°, 754 mm).

C₁₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 73.91, H 4.35, N 10.14.
Gef. » 73.66, » 4.78, » 10.54.

Wie gegen Oxydationsmittel, so erweisen sich die Nitrophenylhydronaphhtacridine auch gegen Reductionsmittel sehr beständig.

110. B. Rathke: Nochmals das Schwefel-Selen.

(Eingegangen am 9. Februar 1903.)

Eine im Band 32 der Zeitschr. für anorgan. Chem. von Hrn. Ringer veröffentlichte Untersuchung über »Mischkrystalle von Schwefel und Selen« veranlasst mich, auf diesen früher von mir mehrfach behandelten¹⁾ Gegenstand nochmals zurückzukommen, da ich die Deutung des Autors für ganz unrichtig halten muss. Ich beschränke mich dabei auf das Nothwendige, ohne auf Nebenfragen einzugehen. Es handelt sich um Krystalle, welche erhalten werden, indem man die beiden Elemente in angemessenem Verhältniss zusammenschmilzt, die erkaltete Schmelze (welche zunächst amorph und den Lösungsmitteln schwer zugänglich ist) durch längeres Erwärmen auf 100° krystallinisch macht, nun in Schwefelkohlenstoff löst und zu fractionirter Krystallisation bringt. Oder es kann auch eine wässrige Lösung entweder von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden oder eine solche von schwefliger Säure durch Selenwasserstoff, worauf der Niederschlag in Schwefelkohlenstoff gelöst resp. damit erschöpft wird. In jedem Fall gewinnt man (mit Beiseitelassung der letzten Mutterlaugen, welche uns hier nicht interessiren) wesentlich dieselben Producte, nämlich monokline Krystalle von stetig abnehmendem Gehalt an Selen. Wie dieser sinkt, wächst die Löslichkeit. Darauf hin unternahm ich den Versuch, durch fractionirte Krystallisation zu Producten von constanter Zusammensetzung und einfachem Atomver-

¹⁾ Rathke, Ann. d. Chem. 152, 188; Poggend. Ann. 141, 590; diese Berichte 18, 1534 [1885].

hältniss zu gelangen²⁾, doch erwies sich das als unmöglich; ebenso wenig aber trat dabei eine Abspaltung von freiem Schwefel oder Selen ein. Von mir, wie von Bettendorf und v. Rath³⁾ wurden diese monoklinen Krystalle ihrer Form nach sämmtlich für gleichartig gehalten und für verschieden von denen der Elemente. Muthmann⁴⁾ fand später, dass die selenreichsten Krystalle zuweilen ein abweichendes Axenverhältniss zeigen und mit denen des Selens übereinkommen, und ferner, dass den von uns gemessenen Krystallen eine neue, unter besonderen Umständen auftretende Modification des Schwefels entspricht.

Enthalten diese Krystalle nun die beiden Elemente in chemischer Verbindung mit einander oder aber in freiem Zustande, lediglich in isomorpher Mischung?

Letztere Annahme glaube ich definitiv widerlegt zu haben und halte trotz der variablen Zusammensetzung der Krystalle diese meine Meinung aufrecht gegenüber späteren Publicationen. Meine Gründe, welche ich hier nochmals zusammenzustellen genöthigt bin, sind die Folgenden:

1. Das Selen wird bekanntlich durch Erhitzen auf 100^o (wie es mit obigen Schmelzen stets vorgenommen wurde) mit Leichtigkeit in eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification umgewandelt. Freies Selen konnte also in die Lösungen garnicht übergeführt werden; höchstens hätte es in löslicher Modification dadurch auftreten können, dass vorhandenes Schwefelselen bei dem Lösungsvorgang in seine Elemente gespalten wurde, was doch sehr unwahrscheinlich ist.

2. Bei der enorm verschiedenen Löslichkeit von Schwefel und Selen in Schwefelkohlenstoff gelingt es mit Leichtigkeit, dieselben durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel so gut wie vollständig zu trennen, ganz im Gegensatze zu den in unserem Fall beobachteten Erscheinungen.

3. Die Löslichkeit des Selens in Schwefelkohlenstoff wird zwar verschieden angegeben, doch erfordert danach 1 Theil immer noch über 1000 Theile des Lösungsmittels bei 20^o. Meine Lösungen dagegen enthielten bei 10^o einmal 1 Theil Selen (als Schwefelselen mit 73 pCt. Selen) in ca 370 Theilen Schwefelkohlenstoff, ein anderes Mal sogar (als erheblich selenärmeres, nämlich 65-procentiges, daher sehr viel löslicheres Schwefelselen) 1 Theil in 90 Theilen Schwefelkohlen-

¹⁾ Diese Berichte 18, 1534 [1885]. ²⁾ Poggend. Ann. 139, 329.

³⁾ Zeitschr. für Krystallogr. 17.

stoff¹⁾. Das kann aber nur so erklärt werden, dass nicht das freie Element, sondern sehr viel leichter lösliche Verbindungen desselben mit Schwefel vorliegen.

Die Krystalle sind also isomorphe Mischungen von mindestens zwei Verbindungen, welche die beiden Elemente in verschiedener Proportion enthalten und sich in mannigfaltigster Weise mit einander combiniren können.

Nachdem ich dieses alles bereits dargelegt hatte, hat Muthmann (l. c.) auf Grund von Einwendungen, denen ich ein besonderes Gewicht nicht zusprechen kann (und die ich übrigens im Obigen bereits berücksichtigt habe), von neuem Zweifel ausgesprochen, ohne jedoch zwischen den beiden Meinungen entscheiden zu wollen. Ringer (l. c.) geht einen Schritt weiter: er nimmt es als erwiesen oder vielleicht als selbstverständlich an, dass die Mischkrystalle beide Elemente in freiem Zustande enthalten — geräth damit aber sogleich in die grössten Schwierigkeiten, welche ihn vom Gegentheile hätten überzeugen sollen. War des Verfassers Meinung richtig, so musste er identische Lösungen erhalten, wenn er einmal Mischkrystalle, ein anderes Mal neben einander deren Bestandtheile Schwefel und Selen auflöste. Es erwies sich das Gegentheile: als durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht wurde, blieb im letzteren Fall nur eine minimale Menge des schwer löslichen Selens in der Lösung zurück, und die ausgeschiedenen Krystalle waren nicht gelbroth wie das im ersteren Fall wiedergewonnene Schwefelselen, sondern hatten die dunkle Farbe des Selens. Die beiden Grundstoffe hatten sich also wieder getrennt — genau das Resultat, welches ich erwartet haben würde. Sodann warf Ringer in Lösungen von Schwefelselen nachträglich Schwefel ein, brachte zur Krystallisation und analysirte sowohl die Ausscheidung als die darüber stehende Flüssigkeit. Zu seiner Verwunderung erhielt er u. a. (l. c., S. 212, Nr. 17 und 18) Krystalle von gleicher Zusammensetzung neben Lösungen von erheblich verschiedener Concentration und verschiedenem Verhältniss der gelösten Bestandtheile, und dann wieder (Nr. 11 und 18) Krystalle von gründlich verschiedener Zusammensetzung neben Lösungen von gleichem Selengehalt. Er weiss sich nicht anders zu helfen, als durch die Vermuthung, dass das Gleichgewicht schwer erreicht werde; da indess immer mindestens eine Woche geschüttelt worden war, ist diese Erklärung nicht annehmbar. Für den unbefangenen Urtheilenden liegen die Dinge ziemlich

¹⁾ Ann. d. Chem. 152, 192. Um dem Einwurf Muthmann's, dass es sich hier um Uebersättigungserscheinungen handelt, zu begegnen, füge ich meinen dortigen Angaben ergänzend hinzu, dass die Flüssigkeit vor ihrer Trennung von den Krystallen stets während einer Nacht bei 10° mit denselben in Berührung blieb.

einfach: entscheidend ist die ursprüngliche Zusammensetzung des gerade zur Anwendung gekommenen Schwefelselens; später hinzugefügter Schwefel bleibt im Wesentlichen in der Mutterlauge. Ebenso einfach erklären sich die scheinbaren Widersprüche, zu welchen in einer von Ringer, S. 188, citirten Inauguraldissertation Kuntze gekommen ist: beim Vergleich zweier Versuche wurden die selenreichen Krystalle im Gleichgewicht gefunden mit der selenärmeren Lösung — nämlich deshalb, weil sie schwerer löslich sind, als die von geringerem Selengehalt.

Verdienstlicher ist Ringer's dilatometrische Untersuchung der Veränderungen, welche die durch Zusammenschmelzen der Elemente erzeugten Massen (nachdem sie bei 100° krystallinisch gemacht und dann gepulvert waren) beim Erhitzen erfuhren. Diese Untersuchung wurde angestellt, um die theoretischen Entwicklungen Bakhuis-Roozeboom's ¹⁾ über das Verhalten von Mischkrystallen (Schmelzen innerhalb eines Temperaturintervalls, eutektischen Punkt u. s. w.) an einem neuen Material zu prüfen. Aber so einfach wie etwa bei Krystallen der Nitate von Kalium und Thallium ²⁾ liegen die Dinge doch keineswegs. Sind diese Salze an sich unveränderliche Substanzen, so nimmt Verfasser zwar auch in unserem Fall ein Gleiches von den Componenten an, weil er als solche die Elemente betrachtet ³⁾, ist aber damit im Irrthum. Denn wenn die oben besprochenen Krystalle, wie bewiesen wurde, chemische Verbindungen enthalten, so müssen es nothwendig auch bereits die Schwefel-Selen-Schmelzen, aus welchen jene durch einfaches Lösen in Schwefelkohlenstoff gewonnen wurden. Trifft das aber zu, dann bleibt es sehr fraglich, ob bei erhöhter Temperatur nicht Umlagerungen zu neuen Verbindungen eintreten, welche die Elemente in anderen Verhältnissen vereinigt enthalten — vielleicht findet auch partielle Dissociation statt. Derartige Vorgänge lassen

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 385.

²⁾ van Eyk, Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 430.

³⁾ An dieser Annahme wird offenbar deshalb festgehalten, weil jene Entwicklung an die Voraussetzung geknüpft ist, dass nicht mehr als zwei Componenten vorhanden sind.

Ringer's Arbeit ist von Roozeboom veranlasst worden, deshalb ist es wohl erlaubt, in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, dass der genannte Forscher auch sonst in ähnlichem Vorurtheil befangen ist. In seiner schönen Arbeit über Eisen und Stahl (Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 437) betrachtet er (vergl. S. 448, S. 462) den wesentlichen Bestandtheil gehärteten Stahls, den Martensit, (wenn ich ihn irgend recht verstehe) als feste Lösung freien Kohlenstoffs in Eisen, während das Auftreten von Kohlenwasserstoff bei seiner Auflösung in Säuren erkennen lässt, dass er vielmehr die feste Lösung eines Eisencarbids in Eisen ist. Dass dieses Carbid nicht isolirt werden kann und daher nicht näher bekannt ist, ändert daran nichts.

des Verfassers nähere Angaben in der That vermuthen. Er berichtet: »Es wurde bei steigender Temperatur soviel wie möglich Anfang und Ende des Schmelzens beobachtet. Bei Mischungen mit über 20 pCt. Selen⁴⁾ wird dies sehr schwierig, die Krystalle schmelzen nämlich zu einer sehr dickflüssigen Masse, welche sich nur sehr langsam mit den ungeschmolzenen Krystallen in's Gleichgewicht⁵⁾setzt; dies war besonders ersichtlich in den dilatometrischen Versuchen«. In der That vergingen zuweilen 2 Stdn., bis das Volumen constant wurde. Auch wurde wohl einmal bei Temperatursteigerung 'statt einer Zunahme eine Abnahme des Volumens beobachtet, so in der Mischung von 80 Atomprocenten Selen bei 150—155⁰). Verfasser meint, dass die krystallinische Structur durch das vorgängige Erwärmen auf 100—105⁰ noch nicht vollständig erreicht sei; wahrscheinlicher ist, dass den beiden Temperaturen verschiedene Anordnungen der Elemente entsprechen, beispielsweise (nur um eine Vorstellung zu geben) einmal im Wesentlichen zu SSe_4 , das andere Mal zu $SSe_3 + Se$. Zweckdienlich wäre es gewesen, das Dilatometer weiter zu beobachten bei sinkenden Temperaturen von 150⁰ abwärts; es hätte sich dann gezeigt, ob die Veränderung wieder rückgängig wurde oder ein endgültiger Zustand erreicht war.

Ringer¹⁾ zeichnet Curven für das Ansteigen des Schmelzpunktes mit wachsendem Selengehalt und verlängert dann die für 50—82 pCt. gültige Curve (welche hier in einem Knick von einer anderen abgelöst wird), bis sie die Ordinate »100 pCt. Selen« trifft, was bei 180⁰ geschieht. Damit glaubt er dann den Schmelzpunkt der »zweiten« Modification reinen Selens bestimmt zu haben, welcher direct bisher nicht ermittelt werden konnte, weil sie vorher sich in die metallische Modification (Schmp. 218⁰) umwandelt. »In der Reihe von Mischkrystallen mit 0—25 pCt. Selen muss nach derselben Schlussweise eine Selen-Modification anwesend sein, welche einen Schmelzpunkt von etwa 60⁰ haben würde. Auch diese würde stark labil sein und ist desswegen noch unbekannt«. Dieser Schluss beruht, wie man sieht, auf der Voraussetzung, dass die Mischkrystalle das Selen als freies Element enthalten; er fällt vollkommen dahin, wenn das nicht der Fall ist, sie also constitutionell ganz verschieden von dem freien Selen sind. Um nicht missverstanden zu werden, bemerke ich übrigens dass ich es dahingestellt lasse, ob in den selenreichsten Krystallen vielleicht auch untergeordnete Mengen des freien Elementes vorkommen. Und jedenfalls zweifle ich nicht daran, dass die leichtlöslichen, sehr schwefelreichen und die rhombische Form des Schwefels aufweisenden

1) Verf. giebt die Zusammensetzung stets in »Atomprocenten« an. 20 Atomprocent Selen entsprechen etwa 38 pCt. im gewöhnlichen Sinne.

2) l. c. S. 199.

3) l. c. S. 202 ff.

Krystalle ihrer Hauptmasse nach aus freiem Schwefel bestehen, in isomorpher Mischung indess nicht mit freiem Selen, sondern mit Schwefelselen.

Zusammensetzung und Molekulargewicht der Componenten, aus welchen die oft erwähnten Mischkrystalle bestehen, sind unbekannt. Für den gelösten Schwefel führen die neueren Untersuchungen ¹⁾ mit grosser Wahrscheinlichkeit zu der Molekel S_8 .

Danach ist die nächstliegende Vermuthung, dass die einzelnen Schwefelselene sich ebenfalls dieser Formel unterordnen, indem eine grössere oder geringere Zahl von Schwefelatomen in ihr durch Selenatome ersetzt werden; und zwar sieht man sogleich, dass auf diese Weise eine ziemlich beträchtliche Zahl von Combinationen möglich wäre, welche gemeinsam in isomorpher Mischung krystallisiren. Um so begreiflicher ist es dann, dass die Mischkrystalle nicht durch Fractioniren in Verbindungen von einfacher und constanter Zusammensetzung zerlegt werden können. Aber nothwendig ist eine solche Annahme nicht. Vielmehr, da wir jetzt wissen, dass isomorphe Mischungen entweder als feste Lösungen zu betrachten sind oder doch diesen sehr nahe stehen, müssen wir von vornherein erwarten, dass selbst, wenn nur zwei solche Verbindungen neben einander vorhanden sein sollten (etwa Se_4S_4 und Se_2S_6), diese zwischen den Krystallen und der darüber stehenden Lösung sich in beweglichem Gleichgewicht vertheilen werden, ohne sich gänzlich zu sondern.

Es wäre sehr dankenswerth, wenn ein jüngerer Fachgenosse sich der Mühe unterziehen wollte, Molekulargewichts-Bestimmungen zu machen mittels der Siedepunkts-Erhöhung in Schwefelkohlenstoff-Lösungen in Verbindung mit Analysen der jedes Mal verwendeten Krystalle. Freilich könnte man so zunächst nur das mittlere Molekulargewicht der Letzteren finden; ergiebt sich dieses z. B. annähernd gleich Se_4S_4 , so könnte thatsächlich etwa eine Mischung von Se_2S_6 mit Se_6S_2 oder von beiden mit Se_4S_4 vorliegen. Werden aber mehrere Proben verschiedener Zusammensetzung in gleicher Weise untersucht, so werden sich doch Schlüsse auf die Natur der einzelnen Componenten ziehen lassen. (Zur Analyse der Schwefelselene eignet sich weitaus am besten Lösen in Cyankaliumlösung — welches sehr schnell und glatt vor sich geht — und Zusatz von Chlorwasserstoff in der Kälte, wobei nur Selen niedergeschlagen wird; vergl. H. Rose, Lehrbuch, 6. Aufl., S. 443.)

Marburg, 6. Februar 1903.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur geben Smith und Holmes, Zeitschr. für physikal. Chem. 42, 439.