

21. Alfred Stock und Paul Praetorius: Tellur-Schwefelkohlenstoff, CSt_e.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

Unsere Mitteilung schließt sich an eine frühere von Stock und Blumenthal¹⁾ an. Diese ließen den elektrischen Lichtbogen unter Schwefelkohlenstoff zwischen einer Tellur-Kathode und einer Graphit-Anode brennen und fanden, daß dabei eine sehr kleine Menge einer flüchtigen, schwefelkohlenstoff-löslichen Tellurverbindung entstand. Wegen ihrer großen Zersetzlichkeit ließ sich diese nicht isolieren. Ihre Zusammensetzung wurde auf indirektem Wege erschlossen, indem die durch Destillation gereinigte und etwas eingedampfte Schwefelkohlenstoff-Lösung im Einschlußrohr auf 200° erhitzt wurde. Hierbei zersetzte sich die gelöste Tellurverbindung vollständig: im Rohr befand sich reiner Schwefelkohlenstoff und eine schwarze, unlösliche, fast schwefelfreie Substanz, die im wesentlichen Tellur und Kohlenstoff und zwar annähernd im Verhältnis 2 Te : 1 C enthielt. Es wurde damals angenommen, daß die ursprüngliche lösliche Tellurverbindung dieselbe Zusammensetzung habe wie das schwarze Zersetzungsprodukt und daß sie der dem Schwefelkohlenstoff entsprechende, bis dahin unbekannte Tellurkohlenstoff, CTe₂, sei. Wie die im Folgenden beschriebene eingehende Untersuchung zeigte, war dieser Schluß verkehrt. Es gelang uns jetzt, die beim elektrischen Verstäuben von Tellur unter Schwefelkohlenstoff entstehende Tellurverbindung zu isolieren, und es zeigte sich, daß ihr die Formel CSt_e, nicht CTe₂, zukommt. Dieser bisher ebenfalls nicht bekannte Tellur-Schwefelkohlenstoff zerfällt beim Erhitzen in Lösung größtenteils in Schwefelkohlenstoff und schwarze Zersetzungsprodukte, deren Bruttozusammensetzung annähernd der Formel CTe₂ entspricht. Da beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff-Lösungen der entstehende Schwefelkohlenstoff natürlich der Beobachtung entgeht, erklärt sich der frühere Irrtum.

Stock und Blumenthal benutzten Elektroden aus reinem Tellur und bekamen winzige Ausbeuten an löslicher Tellurverbindung, d. h. an CSt_e. Wir verbesserten die Ausbeuten sehr durch Verwendung von Elektroden aus Tellur-Graphit-Mischungen. Bei der Verstäubung der Elektroden unter Schwefelkohlenstoff entstehen außer

¹⁾ B. 44, 1832 [1911]. Es kamen uns Vorversuche zugute, die Hr. Walter Lenger ausgeführt hatte.

CSTe nichtflüchtige Zersetzungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs und Kohlensubdisulfid, C_3S_2 . Jene bleiben bei der Destillation der Schwefelkohlenstoff-Lösung zurück und sind daher leicht zu beseitigen; die Trennung des CSTe von dem ihm in Zersetzlichkeit und Flüchtigkeit ähnlichen C_3S_2 aber bereitet die größten Schwierigkeiten. Deren Überwindung gelang uns erst nach eingehendem Studium des bis dahin nur von seinem Entdecker v. Lengyel untersuchten Kohlensubdisulfids. Hierüber berichteten wir bereits¹⁾. Es sei daran erinnert, daß C_3S_2 mit Brom gelbes, schwefelkohlenstoffunlösliches $C_3S_2Br_6$, mit Anilin Thio-malonanilid liefert.

Unsere Ausgangsmaterialien waren reiner, trockener Schwefelkohlenstoff, feines Graphitpulver (Acheson Graphite Co., Hamburg 8; Marke »Polishing Lead«) und selenfreies Tellur.

Handels-Tellur²⁾ wurde mit Salpetersäure zu telluriger Säure oxydiert und letztere in salzsaurer Lösung ($D = 1.175$) durch Schwefeldioxyd fraktioniert reduziert. Die ersten, zu Anfang roten Fällungen enthielten das Selen. Ausbeute: aus 150 g Roh Tellur mindestens 130 g selenfreies Tellur.

Den C_3S_2 - und CSTe-Gehalt der Schwefelkohlenstoff-Lösungen ermittelten wir folgendermaßen. Zur Tellurbestimmung wurde eine abgemessene Menge Lösung mit überschüssigem Brom versetzt und im Luftstrom zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure oxydiert und nach dem Wiedereindampfen auf dem Wasserbad in 10-prozentiger Salzsäure aufgenommen. In der Lösung bestimmten wir das Tellur durch Fällen mit Hydrazoniumchlorid und Schwefeldioxyd nach Lenher und Homberger³⁾. Die Methode des Eindampfens mit Brom liefert richtige Ergebnisse, wie uns der Vergleich mit Tellurbestimmungen zeigte, welche nach Abscheidung des Tellurs durch Erhitzen der Schwefelkohlenstoff-Lösungen (s. o.) vorgenommen wurden. Die C_3S_2 -Bestimmung gründeten wir darauf, daß CSTe und die nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs den Lösungen durch Schütteln mit Quecksilber vollständig entzogen werden können. Wir schüttelten die Schwefelkohlenstoff-Lösung vier Stunden mit ca. 1 ccm Quecksilber, versetzten die filtrierte Lösung mit Brom bis zur Rotfärbung, dampften sie bei Zimmertemperatur im trocknen Luftstrom ein und wogen das hinterbleibende rein gelbe⁴⁾

¹⁾ B. 45, 3568 [1912].

²⁾ Zu beziehen von der American Smelting and Refining Co., Berlin W. 10, Lützow-Ufer 1, zum Preise von 60 Mk. für 1 kg. Der Selengehalt schwankte bei verschiedenen Proben von 0.07—0.34 % und betrug nur einmal 1.2 %. Die übrigen geringfügigen Verunreinigungen (Kupfer u. a.) stören hier nicht.

³⁾ Am. Soc. 30, 387 [1908].

⁴⁾ Rötliche Färbung zeigte die nicht vollständige Entfernung des CSTe an.

$C_3S_2Br_6$. Das Verfahren genügte für unsere Zwecke, obgleich seine Genauigkeit nicht sehr groß ist, denn ein kleiner Teil des vorhandenen C_3S_2 gelangt beim Schütteln mit dem schwefel- und tellurhaltigen Quecksilber ebenfalls zur Abscheidung¹⁾.

In Vorversuchen mit kleinen Elektroden prüften wir den Einfluß des Graphitzusatzes zum Tellur auf die Ausbeuten an CStE und C_3S_2 .

Die Elektroden (6 mm stark, etwa 4 cm lang) wurden aus 5 g feinst gepulvertem und gebeuteltem Tellur mit der nötigen Menge Graphit und etwa $\frac{1}{2}$ ccm 50-prozentiger Zuckerlösung in der früher beschriebenen Weise²⁾ hergestellt, gepreßt, über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet und im Kohlendioxidstrom auf 320° erhitzt. Bei einem Graphitgehalt bis zu 8% wurden sie kathodisch, von 10% an anodisch verstäubt; die zweite Elektrode bestand aus Graphit. Stromquelle: 110 Volt-Leitung mit Widerstand; Stromstärke: 2–5 Amp.; Klemmenspannung während des Versuches: 30–40 Volt.

Die nachstehende Tabelle gibt die Einzelheiten der Versuche und die im Schwefelkohlenstoff gelösten Mengen CStE und C_3S_2 . Teile Graphit auf 100 Tle.

Tellur:	0	4	6	8	10	12	14
Verstäubung erfolgte:	kath.	kath.	kath.	kath.	anod.	anod.	anod.
Dauer der Verstäubung:	5'	10'	14'	17'	60'	35'	55'
Verstäubtes Tellur in g:	3.0	4.5	4.5	4.6	4.0	2.05	3.6
Entstanden mg CStE:	35	83	190	96	820	497	908
In CStE übergeführter Teil des verstäubten Tellurs in %:	0.9	1.4	3.2	1.5	15	18	18.5
Entstanden mg C_3S_2 :	4	5	12	5	216	154	247
C_3S_2 in % des CStE:	10	6	7	5	27	31	28

Die Ausbeuten zeigten, wie man sieht, Unregelmäßigkeiten und blieben bei Wiederholung der Versuche oft erheblich unter den angeführten Werten. Diese auch sonst von uns beobachtete Erscheinung ist durch das ungleichmäßige Abbrennen der Elektroden, besonders durch das Ansetzen von Kohleteilchen an der Kathode bedingt. Im übrigen lassen die Zahlen den günstigen Einfluß des Graphits auf die Ausbeuten an CStE klar erkennen. Eine plötzliche Erhöhung der letzteren tritt ein, wenn der Graphitgehalt so hoch gestiegen ist, daß die Verstäubung anodisch erfolgen kann.

Die endgültigen Versuche nahmen wir mit graphitreichen Elektroden größeren Maßstabes vor (12 mm dick, 6–7 cm lang,

¹⁾ Beim Schütteln mit reinem Quecksilber bleiben C_3S_2 -Lösungen unverändert (vergl. B. 45, 3576 [1912]).

²⁾ B. 45, 3578 [1912].

ca. 30 g Tellur mit der berechneten Menge Graphit und etwa 3 ccm Zuckerlösung; anodische Verstäubung; 30—40 Volt Klemmenspannung, 5 Amp. Stromstärke). Weil das Verstäuben dieser großen Elektroden mehrere Stunden dauerte, regelten wir die bis dahin mit der Hand vorgenommene Nachführung der Anode mittels der selbsttätigen Triebvorrichtung einer alten Differentialbogenlampe.

Etwa 700 ccm Schwefelkohlenstoff befanden sich in einem 1-l-Rundkolben, der einschließlich seines 25 cm langen, 4 cm weiten Halses in kaltem Wasser oder Eis stand. Der lange Hals wirkte als Rückflußkühler. Er war durch einen dreifach durchbohrten Metallstopfen lose verschlossen. In einer Bohrung glitt mit möglichst geringer Reibung ein 6mm starker Messingstab, der oben mit der Zahnstange der Triebvorrichtung verbunden war, unten in die Fassung für die Anode auslief; in der zweiten Bohrung saß, mit Vulkanfaser isoliert, ein ebenfalls 6 mm dicker, bis zum Boden des Kolbens reichender Messingdraht, der unten zweimal im rechten Winkel gebogen war und die nach oben gerichtete Graphit-Kathode trug; durch die dritte Bohrung wurde ein schwacher Kohlendioxidstrom in den Kolbenhals geleitet, damit die gelegentlich von den Elektroden an die Oberfläche des Schwefelkohlenstoffs geschleuderten glühenden Teilchen keine Explosionen veranlassen konnten. Die Kathodenkohle hatte die Form einer Scheibe von 2 cm Durchmesser, so daß sie rings über die Anode auch bei kleinen seitlichen Verschiebungen der letzteren hinausragte. Auf der Kathode bildeten sich bei längerem Brennen des Lichtbogens Kohleansätze, die etwa alle Stunden mit Messer und Feile entfernt wurden.

Die folgende Zusammenstellung zeigt deutlich die in der Dauer der Versuche sich ausprägende Verschiedenheit des Elektrodenabbrandes (die angeführte Zeit ist die reine Brenndauer) und das dadurch bedingte Schwanken der Ausbeuten an $CSTe$ und C_3S_2 . Es entstand um so weniger C_3S_2 , je schneller die Elektrode abbrannte. Die Elektrode mit 15 % Graphitzusatz verstäubte wesentlich langsamer als diejenigen mit 10 %.

Teile Graphit auf 100 Tle. Tellur:	10	10	10	10	10	15
Dauer der Verstäubung in Stunden:	1	3½	1½	3½	2½	5
Verstäubtes Tellur in g:	27	25	25	22	32	23
Entstanden g $CSTe$:	4.0	4.3	5.5	3.5	5.4	3.6
In $CSTe$ übergeführter Teil des verstäubten Tellurs in %:	11	13	16½	12	12½	11½
Entstanden g C_3S_2 :	0.50	1.33	1.15	1.04	1.34	1.39
C_3S_2 in % des $CSTe$:	13	31	21	31	25	38

Die so dargestellten rotbraunen Roh-Lösungen enthalten feste schwarze Teilchen, größtenteils Tellur und Graphit, und in gelöstem Zustande $CSTe$, C_3S_2 und die schwefelreichen Zersetzungsprodukte

des Schwefelkohlenstoffs, welche aus letzterem durch den Lichtbogen entstehen¹⁾ und nicht flüchtig sind, während CSt_e und C₃S₂ mit Schwefelkohlenstoff-Dämpfen destillieren. Die — unmittelbar wegen der Zersetzlichkeit der Stoffe nicht festzustellenden — Siedepunkte bei Atmosphärendruck dürften beim C₃S₂ zwischen 160° und 170°²⁾, beim CSt_e in der Gegend von 110—120° liegen; der Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs ist 46°. Wegen der Lichtempfindlichkeit des CSt_e müssen alle Operationen mit CSt_e-Lösungen oder der isolierten Verbindung unter Ausschluß des Tageslichtes und hellen künstlichen Lichtes ausgeführt werden.

Graphit und festes Tellur werden nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Die nichtflüchtigen gelösten Bestandteile bleiben zurück, wenn man die filtrierte und auf etwa 400 ccm konzentrierte Lösung zur Trockne eindampft. Geschieht das Eindampfen auf dem Wasserbade oder über freier Flamme, so geht viel CSt_e verloren, weil sich dieses in konzentrierterer Lösung stark zersetzt. Die Verluste werden beim Eindampfen in strömendem Schwefelkohlenstoff-Dampf mittels des unten beschriebenen Apparates vermieden. Man erhält so eine Lösung, in der sich nur noch CSt_e und C₃S₂ befinden. Deren Trennung war eine äußerst schwierige Aufgabe, weil beide Stoffe sich in ihrer Flüchtigkeit nicht sehr unterscheiden, beide höchst zersetzlich sind und CSt_e — außer bei ganz tiefen Temperaturen — aus der Lösung nicht isoliert werden kann. Es galt daher, CSt_e in Lösung von C₃S₂ zu befreien. Hierfür erwiesen sich zwei Wege als geeignet: 1. die wiederholte fraktionierte Extraktion der Lösungen mit strömendem Schwefelkohlenstoff-Dampf am Rückflußkühler, wobei die Destillate C₃S₂-ärmer werden; 2. die Überführung des Kohlensubsulfids in eine nichtflüchtige Verbindung und darauf folgende Destillation der Lösung.

Für Verfahren 1 benutzten wir den durch die Figur veranschaulichten Apparat, welcher in allen ähnlichen Fällen mit Vorteil verwendet werden kann.

Kolben *C* (500 ccm) nimmt die zu extrahierende Lösung auf. Im Kolben *A* (ebenfalls 500 ccm) wird eine zunächst kleine Menge Schwefelkohlenstoff zu kräftigem Sieden erhitzt³⁾. Die Dämpfe durchströmen Rohr *B*, den Inhalt von *C*, sättigen sich hier mit dessen flüchtigen Bestandteilen und gelangen

¹⁾ Vergl. B. 45, 3569 [1912].

²⁾ Hergeleitet aus dem Vergleich mit Buttersäure, deren Tensionen mit den von uns (l. c. S. 3575) gemessenen Tensionen des C₃S₂ zwischen 20° und 90° nahe übereinstimmen.

³⁾ Siedesteinchen sind notwendig.

durch Rohr *D* in den Kühler *E*, wo sie wieder verflüssigt werden. Das Kondensat läuft durch Rohr *F* in den Kolben *A* zurück. Es reicht sich

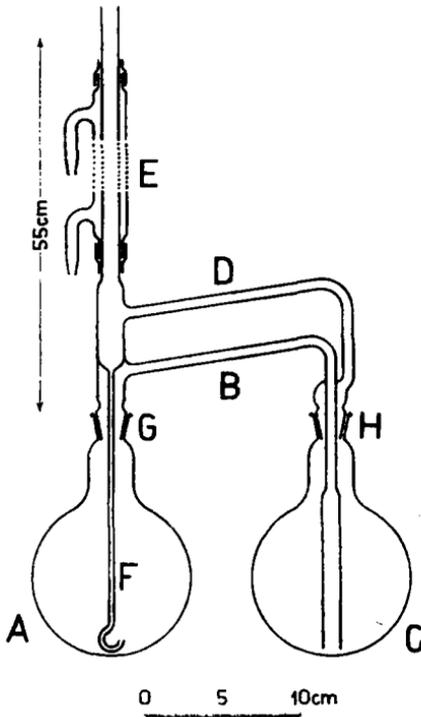


Fig. 1.

bei genügend langer Dauer der Extraktion an den gelösten flüchtigen Stoffen an, bis deren Konzentrationen in *A* und *C* gleich groß sind. So lange wurde hier, wo es auf die Entfernung des C_3S_2 ankam, natürlich nicht extrahiert. Wir regelten die Temperatur von *C* so, daß sich das anfangs 400 ccm betragende Volumen der Lösung in *C* im Laufe mehrerer Stunden allmählich auf weniger als 50 ccm verringerte¹⁾. Nach Beendigung einer Extraktion befand sich also die Hauptmenge der — C_3S_2 -ärmer gewordenen — Lösung in *A*. Diese Lösung wurde dann eventuell von neuem extrahiert²⁾. In demselben Apparat nahmen wir auch das Eindampfen der Lösungen zur Trockne (s. o.) vor.

Dieses Extraktionsverfahren ist der üblichen einfachen Destillation im Dampfstrom ohne Rückflußkühler dadurch überlegen, daß es kleine Volumina unverdünnter Lösungen liefert.

Es läßt sich natürlich auch bei nichtlöslichen flüchtigen Substanzen anwenden. Oft ist es zweckmäßiger, *A* und *C* verschiedene Größe zu geben. Die Rohre müssen so weit sein, daß dem Dampf der Weg nicht durch Tropfen versperrt

¹⁾ *C* stand bis zum Schliff *H* in einem mit einem Thermoregulator versehenen Heizbad aus flüssigem Paraffin. Indem wir das letztere entsprechend temperierten, konnten wir bei gleichbleibender Heizung von *A* (aus dem in der Minute etwa 10 ccm Schwefelkohlenstoff verdampften) bewirken, daß das Volumen der Lösung in *C* konstant blieb oder sich beliebig rasch verkleinerte. Es blieb z. B. bei einer Zimmertemperatur von 21° und einer Badtemperatur von 48–49° konstant. Bei niedriger Außentemperatur wurden Rohr *B* und der über *C* befindliche Teil des Apparates durch Watte vor Abkühlung geschützt.

²⁾ Für wiederholte Extraktionen ist es bequem, die Schläffe *G* und *H* gleich und dadurch *A* und *C* vertauschbar zu machen.

wird. Rohr *F* ist unten umgebogen, damit keine Dampfblasen in ihm aufsteigen.

Einige Zahlen sollen zeigen, wie sich die Konzentrationen an CSTE und C_3S_2 beim wiederholten Extrahieren änderten.

I. Eine Lösung enthielt ursprünglich 780 mg CSTE und 42 mg C_3S_2 (= 5.4 %), nach der 1. Extraktion 572, bzw. 16 (2.8 %), nach der 2. 503, bzw. 9 (1.8 %) und nach einer 3. 361 mg CSTE und 2 mg C_3S_2 (0.5 %). Bei konzentrierteren Lösungen sinkt der C_3S_2 -Gehalt verhältnismäßig rascher: II. ursprünglich 5.48 g CSTE und 1.15 g C_3S_2 (21 %), nach viermaligem Extrahieren 2.71 g CSTE und 0.024 g C_3S_2 (0.9 %); III. ursprünglich 5.25 g CSTE und 1.30 g C_3S_2 (24.5 %), nach dreimaligem Extrahieren 3.47 g CSTE und 0.046 g C_3S_2 (1.3 %). Bei III. enthielt die End-Lösung noch 66 % vom CSTE und nur $3\frac{1}{2}$ % vom C_3S_2 der Anfangs-Lösung.

Es ist also auf diese Weise viel C_3S_2 zu beseitigen, aber es muß dabei zugleich ein sehr erheblicher Verlust an CSTE in Kauf genommen werden (bei I. von 54 %, II. 51 %, III. 34 %).

Nicht besser in dieser Hinsicht ist der zweite, oben ange-deutete Weg, die Verwandlung des C_3S_2 in eine nichtflüchtige Verbindung. Nach einigem Suchen fanden wir im β -Naphthylamin ein geeignetes Reagens¹⁾. Es wirkt auf C_3S_2 offenbar ähnlich ein wie Anilin und liefert damit nichtflüchtiges Thiomalon-naphthylamid. Wenn das C_3S_2 quantitativ verschwinden soll, muß man es in großem Überschuß anwenden; dies ist sehr ungünstig, weil Naphthylamin, besonders in der Wärme, zugleich eine starke Zersetzung des gelösten CSTE verursacht. Übrigens entstehen aus C_3S_2 und Anilin bzw. Naphthylamin nicht unmittelbar Thiomalon-anilid²⁾ bzw. Thiomalon-naphthylamid, sondern zunächst geruchlose Anlagerungsprodukte, aus denen durch Säuren das unerträglich stechend riechende C_3S_2 wieder freigemacht werden kann und welche erst langsam in die nicht mehr C_3S_2 abspaltenden Thiomalon-Abkömmlinge übergehen. Wegen der erwähnten Wirkung des überschüssigen Naphthylamins auf CSTE ist es nicht angängig, die mit Naphthylamin versetzten Lösungen ohne weiteres zu destillieren. Man kann aus diesen Lösungen den Naphthylamin-Überschuß und das Thiomalon-naphthylamid fast quantitativ durch Abkühlung auf ca. -80° mittels Kohlendioxyd-Aceton ausscheiden und so bei kleinen CSTE-Konzentrationen zu guten Ergebnissen kommen: eine Lösung von 0.120 g CSTE und 0.033 g C_3S_2 (27 %) in 25 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 0.5 g β -Naphthylamin (5-faches der berechneten Menge)

¹⁾ Anilin war nicht zu verwenden, weil es selbst mit CS_2 -Dämpfen flüchtig ist.

²⁾ Vergl. B. 45, 3578 [1912].

versetzt, nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf -78° abgekühlt und filtriert; sie enthielt danach noch 0.098 g CSTE (81% der ursprünglichen Menge) und nur Spuren von C_3S_2 . Bei CSTE-reichen Lösungen aber werden die Verluste an CSTE zu groß.

Für die endgültige Reinigung der Lösungen vereinigten wir beide Verfahren, indem wir die Hauptmenge des C_3S_2 durch Extraktion im Dampfstrom und den größten Teil des Restes mittels β -Naphthylamin beseitigten. Zur Isolierung des reinen CSTE eignen sich Lösungen, deren C_3S_2 -Gehalt auf etwa 1% von demjenigen an CSTE heruntergebracht ist. Es sei der Verlauf einer Darstellung beschrieben:

800 ccm filtrierter Rohlösung wurden auf dem Wasserbade auf 400 ccm eingengt und im strömenden Dampf (Rückfluß-Extraktionsapparat) im Laufe einiger Stunden zur Trockne gebracht¹⁾. Das Destillat mit 5.25 g CSTE und 1.30 g C_3S_2 (24.5%) wurde dreimal extrahiert. Jede Extraktion dauerte etwa 6 Stunden; das Volumen der Lösung in C ging dabei allmählich bis auf ca. 30 ccm herunter. Gehalt: nach der 1. Extraktion 4.44 g CSTE und 0.408 g C_3S_2 (9.2%), nach der 2. 3.93 g CSTE und 0.113 g C_3S_2 (2.5%), nach der 3. 3.47 g CSTE und 0.046 g C_3S_2 (1.3%). Die letzte Lösung versetzten wir mit 0.4 g β -Naphthylamin, d. i. dem Dreifachen der für das vorhandene C_3S_2 berechneten Menge, verdampften sie im Apparat zur Trockne und extrahierten sie noch einmal, zur Entfernung von Spuren mitgerissenen Naphthylamins, wie vorher. Endgehalt: 2.46 g CSTE und 0.012 g C_3S_2 (0.48%).

Die Ausbeute an CSTE betrug 47% vom Gehalt der Rohlösung. Nach der dritten Extraktion (1.3% C_3S_2) war sie noch 66% gewesen; für die meisten Zwecke dieser Reinheitsgrad genügen.

Durch einfaches Eindampfen der gereinigten Schwefelkohlenstoff-Lösungen ist CSTE nicht zu isolieren. Konzentriert man die intensiv bräunlichrot gefärbten Lösungen, z. B. auf dem Wasserbade, so zersetzen sie sich bei einem Gehalt von 10% CSTE unter Ausscheidung schwarzer Niederschläge. Konzentriertere Lösungen bleiben selbst bei -30° nur kurze Zeit klar. $\frac{1}{2}$ —1-prozentige Lösungen halten sich — natürlich im Dunkeln — bei Zimmertemperatur leidlich, und zwar um so besser, je weniger C_3S_2 sich darin befindet.

Eine Lösung von 0.865 g CSTE und 0.011 g C_3S_2 in 100 ccm CS_2 verlor in 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur 6% CSTE, eine solche von 1.023 g CSTE und 0.065 g C_3S_2 in 700 ccm CS_2 in derselben Zeit aber 16%.

Die Isolierung des CSTE aus den reinen, von C_3S_2 möglichst befreiten Lösungen gelingt nur bei schwacher künstlicher Beleuchtung und, wenn die Temperaturen dabei zuletzt dauernd unter -30° gehalten

¹⁾ Hierbei entstehen, wie besondere Versuche lehrten, nur sehr geringfügige Verluste an CSTE.

werden. Das Verfahren sei an einigen bestimmten Fällen geschildert. Die verdünnte reine Lösung wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet und auf dem Wasserbade unter Benutzung des ausgezeichnet wirkenden Hahnschen Fraktionieraufsatzes¹⁾ bis zu einem Gehalt von 5–10% CStE konzentriert. Etwa 10 ccm dieser starken Lösung wurden bei niedriger Temperatur in dem hier skizzierten (Figur 2) mit einer Quecksilberluftpumpe verbundenen Apparat fraktioniert destilliert.

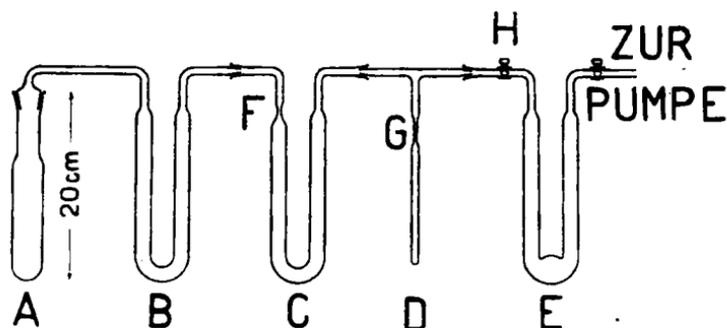


Fig. 2.

Wir gaben sie in das mit einer Volumenteilung versehene Gefäß A und evakuierten den Apparat²⁾ unter Kühlung von A mit flüssiger Luft vollständig. Dann wurde A mit flüssigem Ammoniak auf etwa -35° erwärmt. Das U-Rohr E, dessen untere Erweiterung ca. 15 ccm faßte, stand von jetzt an dauernd in flüssiger Luft und nahm alle fortgehenden Dämpfe auf. Die Lösung in A verdampfte allmählich und reicherte sich dabei an CStE an. Sobald sie so weit eingedampft war, daß sie schätzungsweise 50% CStE enthielt, wurde U-Rohr B (lichte Weite 10 mm) mit Kohlendioxyd-Aceton auf ca. -80° abgekühlt. Der schwerer flüchtige Anteil der aus A kommenden Dämpfe, im wesentlichen CStE, kondensierte sich als dunkelrote Flüssigkeit in B, während die Hauptmenge des Schwefelkohlenstoffs mit verhältnismäßig wenig CStE nach E destillierte. Sobald A, in dem sich schwarze Zersetzungsprodukte ausschieden, nichts Flüchtiges mehr enthielt (nach etwa 24 Stunden), wurde B auf ca. -35° und C auf ca. -80° gebracht. Die Flüssigkeit in B wurde hierbei erneut fraktioniert; in C schied sich jetzt schwefelkohlen-

¹⁾ B. 43, 419 [1910]. Der Aufsatz wurde mit Schwefelkohlenstoff gefüllt. Evakuieren war nicht nötig. Die abdestillierende Flüssigkeit war vollständig farblos.

²⁾ Die einzelnen Teile waren durch gefettete oder mit Marineleim gedichtete Schiffe verbunden. Nach Beginn der Destillation konnte die Verbindung mit der Pumpe unterbrochen werden; das Vakuum blieb bis zum Schluß gut.

stofffreies, bei -80° festes, rotes CSTE aus. Diese zweite, durch die 2 mm weite capillare Verengung *F* absichtlich verlangsamte Destillation erforderte ungefähr 12 Stunden. Auch in *B* hinterblieben schwarze Zersetzungsprodukte. Schließlich destillierten wir das gereinigte CSTE aus *C* nach Rohr *D* (*C* in flüssigem Ammoniak; *D* in flüssiger Luft; Hahn *H* geschlossen; Dauer ca. 6 Stunden) und trennten letzteres durch Abschmelzen der Capillare *G* vom übrigen Apparat. *D* mit dem Tellur-Schwefelkohlenstoff wurde bis zur weiteren Verarbeitung des letzteren in flüssiger Luft aufgehoben. Die Reinheit des CSTE in *D* ließ sich vor der Verwendung durch Schmelzpunktsbestimmung (s. u.) prüfen.

Man gewinnt so etwa die Hälfte des CSTE, welches als Lösung in *A* hineingebracht wurde, in reiner Form. Bei zwei quantitativ durchgeführten Versuchen, bei denen wir von einer 0.4 bzw. 0.5 g Tellur entsprechenden Menge CSTE ausgingen, befanden sich nach Durchführung der Fraktionierung in Gefäß

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
I.	51	12	Spur	217	110 mg Tellur
=	13	3	< 1	54	28 %
II.	123	10	Spur	216	141 mg Tellur
=	25	2	< 1	43	28 %

In *A*, *B* und *C* war das Tellur in Form der schwarzen Zersetzungsprodukte des CSTE, in *D* als reines CSTE und in *E* als Lösung des letzteren in CS_2 , die natürlich bei späteren Darstellungen mitfraktioniert werden konnte. Die wirklichen Verluste an CSTE bei der Isolierung aus der gereinigten Lösung betragen daher nur etwa 25 %. Die starke Zersetzung in *A* bei der ersten Fraktionierung ist auf die Anwesenheit des C_3S_2 zurückzuführen, von dem übrigens bei der beschriebenen Arbeitsweise nichts in das CSTE übergeht. Von dem in der ersten, beim Verstäuben erhaltenen Rohlösung befindlichen Tellur-Schwefelkohlenstoff ist rund ein Drittel rein zu isolieren.

Daß die durch das Fraktionieren gereinigte Substanz einheitlich war und keine wesentlichen Mengen Schwefelkohlenstoff mehr enthält, zeigt folgender Versuch. Wir ersetzten Rohr *D* (Figur 2) durch acht entsprechende Röhren und fingen bei der letzten Destillation von *C* her das CSTE in acht Fraktionen auf. Jedes Röhren wurde nach Aufnahme der betreffenden Fraktion abgeschmolzen und zu einer Schmelzpunktsbestimmung benutzt. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt die Größe der einzelnen Fraktionen und ihre Schmelzpunkte bzw. -intervalle:

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8
Gewicht in mg:	2.2	1.6	2.6	5.6	6.9	9.8	68.2	17.3
	(Summe: 114.2 mg)							
Schmelztemperatur:	$-75-55^{\circ}$	$-71-55^{\circ}$	-55°	-55°	-56°	-56°	-54°	-54°

Nur die ersten beiden Fraktionen, die zusammen nicht mehr als ca. 3 % vom Gesamtgewicht betragen, enthielten also noch etwas Schwefelkohlenstoff¹⁾.

Einen Maßstab für die Reinheit des CSTe hat man darin, daß Proben mit nennenswertem Gehalt an CS₂ im Kohlendioxyd-Bad nicht vollständig erstarren.

Der Schmelzpunkt des reinen Tellur-Schwefelkohlenstoffs ist -54°. Die unterhalb dieser Temperatur beständigen gelblichroten Krystalle schmelzen zu einer leuchtend roten Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, die bei Zimmertemperatur blutrot, dann schwarz wird und sich in kurzer Zeit vollständig zersetzt (s. u.).

Die Lösungen des CSTe sind äußerst intensiv, mit abnehmender Konzentration braunrot, rot und gelb, gefärbt. Noch eine 0.003-proz. Lösung in CS₂ ist in 5 cm dicker Schicht deutlich gelb.

CSTe riecht schwach stechend, knoblauchartig²⁾. Kurzes Riechen an der reinen Substanz oder ihrer stärkeren Lösung gibt dem Atem für lange Zeit einen kräftigen Knoblauchgeruch.

Analysen. Für jede Bestimmung wurde reine Substanz vom richtigen Schmelzpunkt in der oben geschilderten Art in ein Röhrchen eingeschmolzen und, nachdem sie sich bei mehrtägigem Stehen in Eis vollständig zersetzt hatte, für die Analyse verwendet. Wir bestimmten das Tellur als Element nach der Oxydation mit Salpetersäure und Fällen in salzsaurer Lösung mittels Schwefeldioxyd und Hydrazoniumchlorid, den Schwefel als BaSO₄³⁾ nach Oxydation mit Salpetersäure und Brom im Einschlußrohr, den Kohlenstoff durch Verbrennung mit Bleichromat⁴⁾.

a) I. 0.1560 g Sbst.: 0.1157 g Te: II. 0.2918 g Sbst.: 0.2169 g Te. —
b) 0.1382 g Sbst.: 0.1819 g BaSO₄. — c) 0.1954 g Sbst.: 0.0493 g CO₂ (und 1.2 mg H₂O = 0.07 % H).

CSTe. Ber. Te 74.3, S 18.7, C 7.0.
Gef. » I. 74.2, II. 74.3, » 19.0, » 7.0.

Molekulargewichtsbestimmung a) durch Schmelzpunktsbestimmung der Benzol-Lösung, b) durch Siedepunktsbestimmung

¹⁾ Bei den späteren Darstellungen war die Substanz noch reiner. Der hier beschriebene Versuch war der erste, den wir mit dem isolierten CSTe anstellten.

²⁾ Der furchtbar stechende Geruch, den Stock und Blumenthal dem »Tellurkohlenstoff« zugeschrieben, war durch des letzteren Gehalt an C₂S₂ veranlaßt.

³⁾ Wegen der Anwesenheit der tellurigen Säure in ziemlich stark salzsaurer Lösung (5 ccm konz. Salzsäure auf 100 ccm).

⁴⁾ Die Verbrennung mußte wegen der Entstehung von CS₂ beim Erhitzen der Zersetzungsprodukte sehr vorsichtig geschehen.

der Schwefelkohlenstoff-Lösung. Die Lösungen stellten wir her, indem wir ein dünnwandiges, mit CSt_e gefülltes und bis dahin in flüssiger Luft gekühltes Glasröhrchen im Lösungsmittel zertrümmerten; die rasch erwärmte Substanz löste sich so ohne Zersetzung. Die Konzentration der Lösung wurde nachträglich durch eine Tellurbestimmung ermittelt.

a) I. 2.496-prozentige Lösung, $D = 0.706^{\circ}$; II. 1.128-prozentige Lösung, $D = 0.329^{\circ}$. — b) 3.783-prozentige Lösung, $D = 0.495^{\circ}$.

Ber. M 172. Gef. M a) I. 181, II. 176, b) 181.

Dichte bei -50° : 2.9 (Molvolumen: 58.5). Tension bei 10° : ca. 2 mm; die Bestimmung war wegen der Zersetzlichkeit des CSt_e und wegen seiner Einwirkung auf das Quecksilber des Manometers schwierig.

CSt_e mischt sich mit Schwefelkohlenstoff und Benzol unverändert; mit Alkohol reagiert es unter Zersetzung und Ausscheidung schwarzer Niederschläge.

Daß die Substanz wirklich CSt_e und nicht etwa eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Tellurkohlenstoff ist, wird u. a. bewiesen durch den scharfen Schmelzpunkt, durch die gleichen Schmelzpunkte der verschiedenen Fraktionen (s. o.), durch die Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff-Lösung (s. o. b)¹⁾ und schließlich auch durch die Analogie mit dem in der folgenden Mitteilung beschriebenen, sicher einheitlichen Selen-Schwefelkohlenstoff CS_{Se}.

Die Unbeständigkeit des CSt_e ist außerordentlich groß. Läßt man einige Zehntel Gramm im zugeschmolzenen Röhrchen schnell Zimmertemperatur annehmen, so färbt sich die rote Flüssigkeit in wenigen Sekunden dunkel und verwandelt sich unter starker Erwärmung und plötzlichem Aufkochen in eine schwarze, nicht mehr flüchtige, fast geruchlose Masse, die die Rohrwandungen ganz überzieht. Durch Einstellen des Röhrchens in Wasser oder durch stärkere Kühlung läßt sich die Zersetzung, die wohl im wesentlichen eine Kondensation ist, verlangsamen. Als Nebenprodukt bildet sich dabei Schwefelkohlenstoff²⁾ und zwar wenig, wenn die Zersetzung durch Abkühlen gemildert wird, viel mehr, wenn sie unter Selbsterhitzung verläuft. Wir fanden z. B., nachdem die Zersetzung unter Kühlung mit Kältemischung oder mit Eis erfolgt war, $1-1\frac{1}{2}\%$ CS₂ (bezogen auf das zersetzte CSt_e); dagegen bekamen wir aus 0.1472 g CSt_e, welches sich in Wasser von 20° zersetzte, 15.3 mg CS₂, d. i. die

¹⁾ In Benzollösung fände man für CSt_e und CS₂ + CTe₂ gleiche Molekulargewichte.

²⁾ Bei den oben angeführten Analysen waren die kleinen CS₂-Mengen bestimmt und berücksichtigt worden.

Hälfte des nach der Gleichung $2\text{CSTe} = \text{CS}_2 + \text{C} + 2\text{Te}$ zu erwartenden Gewichtes.

Die schwarzen Kondensationsprodukte zerfallen beim Erhitzen im Vakuum in komplizierter Weise. Schon von 100° an entweicht Schwefelkohlenstoff (insgesamt etwa 70% der nach der eben erwähnten Gleichung berechneten Menge), bei höherer Temperatur destilliert hauptsächlich Tellur ab, und es hinterbleibt schließlich bei Rotglut ein aus Kohlenstoff, wenig Schwefel und Tellur bestehender schwarzer Rückstand.

In Lösung zerfällt CSTe ganz ähnlich. Es scheiden sich je nach der Temperatur und der Konzentration schneller oder langsamer schwarze Kondensationsprodukte aus. Nebenher bildet sich in der Hitze auch hier viel Schwefelkohlenstoff¹⁾. Wir erhitzen eine Lösung von 65.2 mg CSTe in 5 ccm Benzol mehrere Stunden auf 190° und fanden darin 9.8 mg CS_2 ²⁾, während sich nach der obigen Gleichung 14.5 mg berechnen würden.

Gegen Licht sind CSTe und seine Lösungen äußerst empfindlich. Mehrstündige Einwirkung des direkten Sonnenlichts fällt den größten Teil des CSTe als schwarzen Niederschlag aus. Einige Tage hindurch bestrahlt, entfärben sich die Lösungen vollständig. Reines CSTe zersetzt sich noch bei -50° unter dem Einfluß des Lichtes einer 30 cm entfernten 50-kerzigen Osramlampe nach kurzer Zeit.

Mit den chemischen Eigenschaften des CSTe haben wir uns wegen der schwierigen Darstellung und der Unbeständigkeit der Substanz wenig beschäftigt. Die Schwefelkohlenstoff-Lösung liefert mit Brom einen graugelben Niederschlag, der aus TeBr_4 , wenig Tellur und kohlenstoffhaltigen Tellurverbindungen zu bestehen scheint und sich in verdünnter Salzsäure fast vollständig zu einer beim Erwärmen höchst unangenehm riechenden Flüssigkeit auflöst. Die filtrierte Schwefelkohlenstoff-Lösung enthält außer Schwefelbromid auch erhebliche Mengen von Tellurverbindungen.

Quecksilber entzieht den Lösungen beim Schütteln alles CSTe. Hiervon machten wir bei der Bestimmung des C_2S_2 neben CSTe Gebrauch. Auch dabei bildet sich Schwefelkohlenstoff. Eine Lösung

¹⁾ Dadurch erklärt sich, daß Stock und Blumenthal, die nur die CS_2 -Lösungen untersuchen konnten, bei der Analyse der Kondensationsprodukte ungefähr auf CTe_2 stimmende Werte fanden.

²⁾ Gefällt durch Phenylhydrazin als phenylsulfo-carbazinsäures Phenylhydrazin nach Liebermann und Seyewetz (B. 24, 789 [1891]). Die Methode läßt, wie uns Kontrollanalysen zeigten, unter den hier vorhandenen Konzentrationsbedingungen leicht zu wenig CS_2 finden.

von 0.194 g CSt_e in 20 ccm Benzol wurde im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden mit 1 ccm Quecksilber geschüttelt. Der Schwefelkohlenstoffgehalt in 15 ccm des vom Quecksilber und dem entstandenen schwarzen Niederschlag getrennten farblosen, ohne Rückstand flüchtigen Benzols wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes (Erniedrigung: 0.071°) zu 13.9 mg, durch Fällung mit Phenylhydrazin (s. o.) zu 12.5 mg gefunden. Nach der Gleichung $2 \text{CSt}_e = \text{CS}_2 + \text{C} + 2\text{Te}$ berechnen sich 32 mg CS₂.

Es ist von Interesse, ob bei der Verstäubung der Tellur-Kohlenstoff Elektroden unter Schwefelkohlenstoff außer CSt_e auch CTe₂ entsteht. Zahlreiche Analysen der bei der Fraktionierung der gereinigten Lösungen in den Röhren A und B (Figur 2) zurückbleibenden Kondensationsprodukte ergaben, daß diese in ihrer Zusammensetzung ausnahmslos dem CSt_e entsprachen. Auch die Rohlösungen können, wie die Vergleichung ihres Tellurgehaltes mit dem später als CSt_e nachweisbaren Tellurgewicht zeigte, CTe₂ in nennenswerter Menge nicht enthalten.

22. Alfred Stock und Ernst Willfroth: Selen-Schwefelkohlenstoff, CS₂Se.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

Selen-Schwefelkohlenstoff, CS₂Se, ließ sich ähnlich wie Tellur-Schwefelkohlenstoff¹⁾ durch elektrisches Verstäuben von Selen-Graphit-Elektroden unter Schwefelkohlenstoff in Form der Schwefelkohlenstoff-Lösung darstellen und aus dieser isolieren. Die experimentellen Schwierigkeiten waren hier kleiner und die Ausbeuten besser, weil CS₂Se viel beständiger ist als CSt_e.

Die einzige Untersuchung, welche sich bisher mit einer dem Schwefelkohlenstoff entsprechenden Selen-Verbindung beschäftigte, stammt von Rathke aus dem Jahre 1869²⁾. Als dieser feuchten Tetrachlorkohlenstoff über rotglühendes Diphosphorpentasele-
nid, P₂Se₅,

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung, deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird.

²⁾ A. 152, 181 [1869]; später (B. 36, 600 [1903]) vermutet Rathke, daß der beim Erhitzen von Selen auf Kohle entstehende Rettichgeruch von CSe₂ herrühre. — Die Einheitlichkeit der durch v. Bartal (Ch. Z. 30, 810 [1906]) beim Erhitzen von CBr₄ mit Selen erhaltenen dunklen, unlöslichen, als C₄Se und C₅Se₂ beschriebenen Produkte ist unwahrscheinlich.