

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.

leitete und das Kondensat acht Tage lang immer von neuem über das P_2Se_3 hinüber destillierte, erhielt er eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die er als eine sehr verdünnte Lösung von Selenkohlenstoff, CSe_2 , in Chlorkohlenstoff ansah. Über die Ausbeute sagte er: »Obgleich bei mehreren Darstellungen zusammen ca. $\frac{3}{4}$ Pfund Chlorkohlenstoff verwandt wurden, habe ich im ganzen sicher nicht mehr als 2 g, vielleicht nicht einmal 1 g Selenkohlenstoff unter den Händen gehabt«. Aus der Lösung, die sich nicht konzentrieren ließ, wurde mit alkoholischer Kalilauge ein Salz erhalten, dessen Analyse annähernd auf $SeC(SeK)(OC_2H_5)$, d. h. auf die Formel des Diselen-Xanthogenates, stimmte. Der Geruch des CSe_2 soll nach Rathke in sehr großer Verdünnung an Schwefelkohlenstoff erinnern, bei größerer Konzentration äußerst stechend sein und aufs heftigste zu Tränen reizen¹⁾.

Vorversuche.

Die Ermittlung des Gehaltes der Schwefelkohlenstoff-Lösungen an $CSSe$ und C_2S_2 , welches sich auch hier bei der Verstäubung nebenher bildete, geschah folgendermaßen.

Wir bestimmten den Selengehalt durch Eindampfen der Lösung mit überschüssigem Brom im feuchten Luftstrom bei Zimmertemperatur, Oxydation der hinterbleibenden noch schwefelkohlenstofffeuchten Bromide mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung, Fällung des Selen mit Schwefeldioxyd nach Zugabe von Salzsäure, Kochen, bis sich alles Selen schwarz absetzte, Filtrieren im Neubauer-Tiegel und Trocknen bei 110° . Mit trockner Luft geht viel Selenbromid fort²⁾. Die Methode gibt, auch wegen der Flüchtigkeit der selenigen Säure, nur annähernd genaue Resultate, genügte aber für die Ausbeutestimmungen. Zur C_2S_2 -Bestimmung versetzten wir die Lösung mit überschüssigem Brom, dampften sie im trocknen Luftstrom auf wenige Kubikzentimeter ein, filtrierten das ausgeschiedene gelbe $C_2S_2Br_6$ im Gooch-Tiegel ab, wuschen es mit Schwefelkohlenstoff aus und wogen es nach dem Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Es enthielt kein oder nur sehr wenig Selen.

Überleiten von Selendampf im Vakuum bei 1000° über gereinigte Holzkohle und schnelles Kondensieren des Destillates mittels flüssiger Luft lieferten keine Selen-Kohlenstoffverbindung. Aus Schwefel und Kohle entstand unter den gleichen Bedingungen Schwefelkohlenstoff.

¹⁾ Diese Beschreibung entspricht nicht ganz den Eigenschaften, die man für CSe_2 auf Grund derjenigen des $CSSe$ erwarten sollte.

²⁾ Das durch Behandeln von 25 mg in Schwefelkohlenstoff gelöstem Selen mit Brom und durch Eindampfen erhaltene Bromid verlor bei 20 Minuten langem Überleiten trockner Luft $6\frac{1}{2}$ mg Se, bei halbstündigem Überleiten eines feuchten Luftstromes gleicher Stärke $1\frac{1}{2}$ mg Se.

Vorversuche, bei denen wir den Lichtbogen zwischen kleinen Elektroden unter Schwefelkohlenstoff brennen ließen, zeigten, daß Elektroden aus reinem Selen (48 Stunden auf 200° erhitzt) nicht genügend leiteten, daß Selen-Graphit-Elektroden bei 10% Graphitzusatz nur kurze Zeit leiteten, sich dann mit rotem, isolierenden Selen bedeckten, daß solche mit 30% Graphitzusatz zwar gut leiteten, aber nicht verstäubten (das Selen schmolz aus) und daß endlich Elektroden mit 25% Graphitzusatz langsam, mit 20 und 15% ziemlich schnell glatt verstäubten. Hierbei färbte sich der Schwefelkohlenstoff, in dem dunkle Teilchen und rotes Selen umherschwebten, braunrot. Filtriert und im Rückfluß-Dampf-Extraktionsapparat (vergl. die voranstehende Mitteilung, S. 135—136) eingedampft, hinterließ er außer einer geringen Menge von Zersetzungsprodukten des Schwefelkohlenstoffs rotes kristallinisches Selen; das Destillat enthielt nur CSSe und C_3S_2 .

Versuche mit großen Elektroden (ca. 20 g Selen mit der entsprechenden Menge Graphit; nach dem Trocknen auf 200° in Kohlendioxyd erhitzt, im übrigen wie beim CSTe hergestellt; automatische Nachführung; 5—6 Ampere Stromstärke) gaben näheren Aufschluß über das günstigste Verhältnis zwischen Selen und Graphit.

Unsere Arbeitsweise entsprach hier und später, soweit nichts andres gesagt wird, der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen. Jetzt wurde aber schon das erste Konzentrieren der Roh-Lösungen mit dem Hahnschen Fraktionieraufsatz vorgenommen, weil CSSe auch in verdünnten Lösungen mit dem Schwefelkohlenstoff-Dampf merklich fortgeht. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse:

Die Elektrode bestand aus			
100 Tln. Se +	20	17½	15 Tln. Graphit;
die Verstäubung dauerte	8	5	4 Stunden;
verstäubt wurden	17.0 (14.2)	17.8 (15.2)	18.9 (16.4)
			g Elektrode (Selen);
in Lösung gingen	8.3	9.0	8.0 g CSSe ,
d. i. vom verstäubten Selen	38	38	31%,
und	0.32	0.50	0.37 g C_3S_2 .

Hier entstand also verhältnismäßig viel weniger C_3S_2 (4—5½% vom CSSe) als bei der Darstellung des CSTe , was wohl auf den niedrigeren Siedepunkt des Selen und die dadurch bewirkte Herabsetzung der Bogentemperatur zurückzuführen ist.

Von nun an benutzten wir ausschließlich Elektroden aus 100 Tln. Selen + 17½ Tln. Graphit, weil sie bei schnellster Verstäubung die besten Ausbeuten an CSSe gaben.

Die Entfernung des C_3S_2 aus den zur Abscheidung des gelösten Selen destillierten Rohlösungen erfolgt auch hier am zweckmäßigsten durch fraktionierte Destillation im Schwefelkohlenstoff-Dampfstrom und nachfolgende Behandlung der an C_3S_2 verarmten

Lösungen mit β -Naphthylamin¹⁾. Wegen des großen Unterschiedes der Siedepunkte (CS₂: 84°, C₃S₂: 160—170°) gelingt es leicht, den C₃S₂-Gehalt durch einige Dampf-Extraktionen so weit (bei den letzt-erwähnten Versuchen auf 20—30 mg) herabzudrücken, daß zur Unschädlichmachung des Restes C₃S₂ wenige Dezigramme β -Naphthylamin genügen. Die vom C₃S₂ vollständig befreiten, rein gelben Lösungen enthalten noch $\frac{1}{2}$ oder mehr von dem bei der Verstäubung entstandenen CS₂.

Die Darstellung der CS₂-Lösung.

Eine 24 g schwere Elektrode (100 Gew.-Tle. Selen + 17 $\frac{1}{2}$ Gew.-Tle. Graphit) wurde im Apparat mit selbsttätiger Elektrodennachführung unter 750 ccm Schwefelkohlenstoff (Eiskühlung) mit 5—6 Amp. anodisch verstäubt. Die Graphitkathode wurde etwa stündlich geglättet. In 4 $\frac{1}{2}$ Stunden verstäubten 22.0 g Elektrode entsprechend 18.7 g Selen. Nach Abfiltrieren des dunklen Niederschlages dampften wir die Lösung zunächst auf dem Wasserbade (Hahn-Fraktionieraufsatz; farbloses Destillat) auf ca. 400 ccm²⁾ und weiter im Dampf-Extraktionsapparat langsam ein, bis sich im Kolben C (Figur 1 der vorhergehenden Mitteilung) nur noch etwa 10 ccm befanden. Diese wurden dann 15 Min. bei gleichbleibendem Volumen mit Schwefelkohlenstoff-Dampf extrahiert. Das Destillat, welches das ursprünglich vorhandene CS₂ fast ganz enthielt, behandelten wir noch dreimal in genau derselben Weise. Danach wurde die Lösung mit 0.3 g β -Naphthylamin versetzt und noch einmal, und zwar bis zur Trockne destilliert. CS₂-Gehalt der Lösungen: nach der ersten Dampf-Extraktion 8.47 g, nach der vierten Extraktion 7.40 g (0.035 g C₃S₂), nach der Destillation mit β -Naphthylamin 6.70 g (C₃S₂-frei). Ausbeute: 79% des ursprünglich vorhandenen CS₂; 23% des verstäubten Selen waren in der reinen Lösung (450 ccm) als CS₂ vorhanden.

Entsprechende Ergebnisse hatten andre, ähnlich durchgeführte Darstellungen. Später fanden wir es vorteilhaft, mehrere Elektroden in derselben Lösung zu verstäuben. Während sich hierbei die Ausbeuten an CS₂ aus den einzelnen Elektroden ungefähr addieren, entsteht auffallend wenig C₃S₂.

Drei Elektroden. 62 g Elektroden (52.8 g Selen) verstäubt in 17 Stdn. Lösung (nach Filtrieren und Auswaschen 1000 ccm) auf 400 ccm konzentriert, im Extraktions-Apparat allmählich auf 15 ccm eingedampft und bei diesem Volumen 15 Minuten extrahiert. Die destillierte, durch C₃S₂ stark gefärbte

¹⁾ Versuche, das C₃S₂ sofort durch β -Naphthylamin nichtflüchtig zu machen, führten wieder zu großen Verlusten (30—40%) an CS₂.

²⁾ Hierbei schieden sich schöne Krystalle von rotem Selen aus.

Lösung (400 ccm; 33.3 g CS₂Se und 0.80 g C₃S₂) noch dreimal im Extraktionsapparat auf 20 ccm eingengt und je 15 Minuten extrahiert (0.05 g C₃S₂). Mit 0.15 g β -Naphthylamin zur Trockne verdampft und, da die C₃S₂-freie Lösung beim Verdunsten auf dem Uhrglas noch Spuren eines nichtflüchtigen Rückstandes gab, noch einmal vollständig destilliert. Ausbeute: 19.3 g CS₂Se (23 $\frac{1}{2}$ % des verstäubten Selen als CS₂Se).

Vier Elektroden. 89 g (76 g Selen) in 23 Stunden verstäubt; Rohlösung: 39 g CS₂Se und 1.0 g C₃S₂; wie vorher gereinigte Lösung: 25 g CS₂Se (21 % des verstäubten Selen als CS₂Se).

Die Isolierung des CS₂Se aus der Lösung.

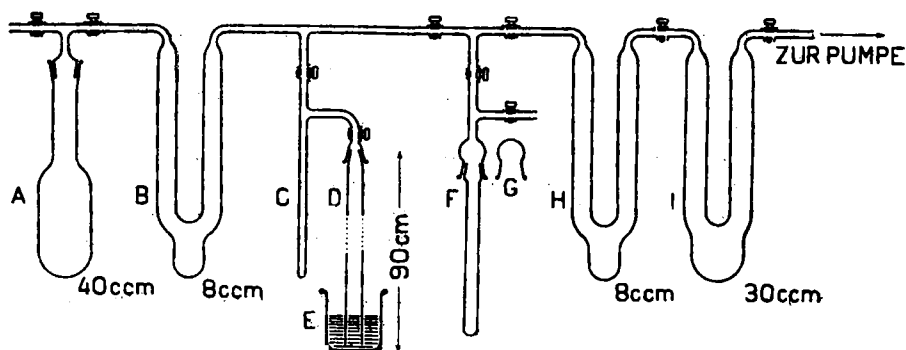
Versuche, das CS₂Se (Sdp. 84°) aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff (Sdp. 46°) durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck zu isolieren, gaben unbefriedigende Resultate. Als wir 20 ccm einer C₃S₂-freien Lösung von 16 g CS₂Se-Gehalt mit kleiner Flamme destillierten, bekamen wir folgende über 72° siedende Fraktionen:

	I.	II.	III.	Rückstand.
Siedetemperatur . . .	72—76°	76—81°	82—84°	—
Gewicht	3.35 g	3.07 g	2.14 g	1.95 g
Farbe	hellgelb	gelb	dunkelgelb	braun
CS ₂ Se	69%	84%	93%	ca. 100%
CS ₂	31	16	7	—

Die zur Ermittlung des Gehaltes an CS₂Se und CS₂ dienenden Selen- und Schwefelbestimmungen wurden nach Oxydation der Flüssigkeit mit Salpetersäure (im Einschlußrohr bei 200°) ausgeführt.

So erhielten wir also nur zersetztes CS₂Se in schlechter Ausbeute.

Viel besser gelang die Trennung von CS₂Se und CS₂ im Hochvakuum mittels des hier wiedergegebenen Apparates. Es sei sogleich ein bestimmter Versuch beschrieben.



20 ccm starker Lösung mit 20 g CSSe (aus 225 ccm der gereinigten, mit Phosphorpentoxyd getrockneten verdünnten Lösung durch Eindampfen mit dem Hahnschen Fraktionieraufsatz auf dem Wasserbad gewonnen) brachten wir in das Kölbchen *A*, kühlten letzteres mit flüssiger Luft und evakuierten den ganzen Apparat mittels der Quecksilberluftpumpe. Darauf wurden *B* mit flüssigem Ammoniak (ca. -40°), *H* mit Kohlendioxyd-Aceton (ca. $+80^{\circ}$), *J* mit flüssiger Luft gekühlt¹⁾. Die flüssige Luft wurde von *A* entfernt, so daß sich sein Inhalt allmählich erwärmte²⁾ und verflüchtigte. In *B* kondensierte sich eine an CSSe angereicherte intensiv gelbe, in *H* eine CSSe-ärmere hellgelbe Lösung und in *J* fast reiner fester Schwefelkohlenstoff. Sobald *A* leer geworden war, destillierten wir den Inhalt von *B* und *H*, von denen die Kühlläder entfernt wurden, nach *A* (in flüssiger Luft) zurück, kühlten dann *B* wieder mit Ammoniak, *H* mit Kohlendioxyd und ließen *A* warm werden. *J* stand andauernd in flüssiger Luft; die sich in seinem linken Schenkel ansetzenden Kondensate wurden von Zeit zu Zeit heruntergeschmolzen. In der beschriebenen Weise wurde die fraktionierte Destillation der Flüssigkeit noch dreimal wiederholt. Jede Destillation dauerte einige Stunden. Zur Prüfung des Reinheitsgrades diente uns die Bestimmung der Tension der Flüssigkeit bei 0° ; die Tensionen sind 128 mm für reinen Schwefelkohlenstoff, 26 mm für reinen Selen-Schwefelkohlenstoff. Wir destillierten einige Tropfen Flüssigkeit aus *A* nach *C* hinein, das hierzu mit flüssiger Luft gekühlt wurde, schlossen den Hahn oberhalb *C*, umgaben *C* mit Eiswasser und lasen die Tension am 8 mm weiten Manometer *D*³⁾ ab. Sie betrug 40 mm, was zeigte, daß das CSSe in *B* noch CS_2 -haltig war. Nach einer erneuten fraktionierten Destillation hatte das Kondensat bei 0° die Tension 26–27 mm, bestand also nun aus reinem CSSe. Dieses wurde schließlich unter wiederholter Prüfung der 0° -Tensionen aus *B* in das Vorratsgefäß *F* destilliert, welches vom Apparat entfernt und mit der Schliffkappe *G* verschlossen wurde. Ausbeute: 10.8 g reines CSSe und ca. 9 g CSSe in Lösung⁴⁾.

An Stelle von *F* traten bei andren Versuchen die Gefäße, in denen das CSSe weiter verarbeitet werden sollte. Auf die Vorteile dieser allgemein brauchbaren Destillationsmethode soll in der folgenden Mitteilung näher eingegangen werden.

Die Einheitlichkeit des CSSe wurde dadurch bewiesen, daß die Tension bei 0° während der ganzen letzten Destillation genau 26 mm blieb. Bei einer andren Darstellung prüften wir außer den Tensionen auch die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen und fanden sie übereinstimmend zu -85 bis -84° .

1) Nach Beginn der Destillation war weiteres Pumpen unnötig.

2) Wegen der starken Verdampfung blieb er unter Zimmertemperatur.

3) Durch Nachfüllen von Quecksilber in *E* konnte man den Nullstand des Quecksilbers in *D* höher legen, wenn sich der Meniskus nach mehreren Tensionsbestimmungen verschmierte.

4) Diese reinen Lösungen wurden bei der nächsten fraktionierten Destillation mitverwendet.

Der Selen-Schwefelkohlenstoff.

0.2703 g Sbst.: 0.0956 g CO₂. — 0.3208 g Sbst.: 0.6075 g BaSO₄. —
0.4332 g Sbst.: 0.2774 g Se¹⁾. — 0.4332 g Sbst.: 0.2800 g Se²⁾.

CSSe. Ber. C 9.74, S 26.01, Se 64.25.

Gef. » 9.65, » 26.02, » 64.04, 64.63.

Molekulargewicht (Gefrierpunktsbestimmung der Benzollösung; 0.1442 g Sbst., 5.98 g Benzol, D = 0.970^o): M = 127 (berechnet 123).

Der Selen-Schwefelkohlenstoff ist bei Zimmertemperatur eine intensiv gelbe, luftbeständige Flüssigkeit (Farbe etwa gleich derjenigen einer $\frac{1}{4}$ -prozentigen K₂CrO₄-Lösung; bei -80° hellgelb, bei der Temperatur der flüssigen Luft weiß), die in 7 mm dicker Schicht für die sichtbaren Strahlen von 650—450 $\mu\mu$ durchlässig ist.

Er riecht zwiebelartig-stechend, zu Tränen reizend. In Berührung mit einer Flamme entzündet er sich nicht. Die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit brennen mit schön blauer Flamme.

Dichte bei 20°: 1.979 (Molvolumen: 62). Brechungsexponent (Natriumlicht): 1.7349 bei 20°, 1.7332 bei 24°. Schmelzpunkt: sehr scharf bei -85°.

Tensionen: 0 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80 84°.
26 34 44 55 70 88 112 167 246 350 485 660 748 mm.

Der Siedepunkt liegt also bei 84°. Die Tensionen werden bei schneller Ausführung der Bestimmungen mit an- und absteigender Temperatur gleich gefunden³⁾; bei langsamem Arbeiten erhöhen sich die Tensionen infolge der allmählichen Abspaltung von Schwefelkohlenstoff aus dem CSSe. Aus demselben Grunde zeigen CSSe-Präparate, die bei Zimmertemperatur längere Zeit gestanden haben, bei 0° eine Tension von etwa 30 mm.

Ein kleiner Zusatz von CS₂ erhöht die Tension des CSSe bereits erheblich. Wir unterwarfen die Lösung von 1% CS₂ in reinem CSSe der fraktionierten Destillation. Es ergaben sich folgende Tensionen bei 0°: bei den ersten, aus wenigen Tropfen bestehenden Fraktionen 43, 42, 40 mm; nach dem Abdestillieren eines Drittels 30 mm; nach dem Abdestillieren von zwei Dritteln 27 mm. Die Zahlen zeigen, ein wie empfindlicher Maßstab für die Reinheit die

¹⁾ Mit SO₂ reduziert. Die durch das Aufschließen im Bombenrohr erhaltene salpetersaure Lösung wurde vor dem Eindampfen mit Natriumcarbonat neutralisiert. Beim Eindampfen saurer Lösungen verflüchtigt sich selenige Säure.

²⁾ Mit Hydrazoniumchlorid reduziert.

³⁾ Wir änderten die Temperatur des kräftig gerührten Heizbades durch Zugeben von konzentrierter Schwefelsäure zu Wasser bezw. durch Einwerfen von Eisstückchen.

Tensionsmessung ist. Sie beweisen zugleich, daß frisch hergestelltes CSSe keinen freien Schwefelkohlenstoff enthält.

CSSe darf nicht in Gefäßen mit Gummistopfen aufgehoben werden, weil der Gummi den CSSe-Dampf ähnlich wie CS_2 -Dampf unter Aufquellen absorbiert. Durch Wasser wird es nicht verändert; mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich in allen Verhältnissen; in Alkohol löst es sich begrenzt zu einer nach längerem Stehen Selen abscheidenden und mercaptan-ähnlich riechenden Flüssigkeit.

CSSe löst Spuren Wasser, die bei starker Abkühlung wie beim CS_2 als Trübung ausgeschieden werden; es nimmt bei Zimmertemperatur etwa 0.7 % Selen (also etwa 10-mal so viel wie CS_2) und große Mengen Schwefel auf.

Durch Quecksilber wird es allmählich verändert und verschmiert; seine CS_2 -Lösung ist gegen Quecksilber ungleich beständiger als diejenige des CSTE. Von konzentrierter Salpetersäure wird es in der Kälte nur langsam angegriffen, in der Wärme ohne Feuererscheinung glatt gelöst. In rauchende Salpetersäure getropft, verpufft es ohne Lichtentwicklung. Mit Brom zersetzt es sich zu einem dunkelbraunen Öl; mit Jod liefert es eine blutrote Lösung. Mit 33-prozentiger Kalilauge gibt es nach längerem Schütteln eine im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden Licht rötliche Lösung. Mit flüssigem Ammoniak bildet es unter Erwärmung eine dunkelrote Flüssigkeit, die beim Eindunsten einen roten Rückstand hinterläßt.

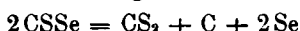
CSSe zersetzt sich durch Licht, Erwärmen und längeres Aufbewahren bei Zimmertemperatur. Dabei färbt es sich dunkler, scheidet unlösliche Stoffe ab und liefert u. a. Schwefelkohlenstoff, der durch die Erhöhung der Tension leicht nachzuweisen ist.

Im Sonnenlicht setzte eine Probe nach 10 Minuten rote Flocken ab. Nach mehrstündigem Stehen zeigte die erste Fraktion die Tension 31 mm bei 0° .

Als ein 14 Tage im Dunkeln aufgehobenes anfangs reines Präparat fraktioniert wurde, war die Tension der Anfangsfraktion bei 0° 37 mm. Entsprechend fanden wir bei einer drei Tage auf 80° erwärmten Probe 42 mm. Diese Flüssigkeit dürfte nach dem oben wiedergegebenen Versuch über die Tensionsbeeinflussung durch Schwefelkohlenstoff-Zusatz also etwa 1 % CS_2 enthalten haben; sie hatte übrigens bräunliche Flocken ausgeschieden und hinterließ beim Verdampfen einen fast schwefelfreien Rückstand.

Bei höherer Temperatur zerfällt CSSe vollständig. Als wir 0.4079 g im zugeschmolzenen Rohr 48 Stunden auf 200° erhitzen, hatte sich das Rohr mit einer schwarzen, an dünnen Stellen rot durchscheinenden Kruste überzogen und enthielt an flüchtiger Substanz

ausschließlich 0.1131 g CS_2 (farblos, rein riechend, von der Tension 127 mm/0°). Nach der Gleichung



hätten 0.1258 g CS_2 entstehen können. Die schwarze Masse schien nicht einheitlich zu sein; bräunlich durchscheinende Flitter (Kohlenstoff?) widerstanden Salpetersäure hartnäckiger als der Rest.

Da in keinem Falle bei der Zersetzung des CSSe eine flüchtige Substanz von niedrigerer Tension nachzuweisen war, scheint Selenkohlenstoff, CSe_2 , dabei nicht aufzutreten.

Im ganzen gleicht der Zerfall des CSSe demjenigen des CSTe , bei welchem ja ebenfalls CS_2 entsteht.

Daß wir im CSSe eine dem CS_2 entsprechende Verbindung zu sehen haben, ließ sich durch die quantitative Überführung in das Natrium-monoselen-xanthogenat, $\text{SeC(SNa)(OC}_2\text{H}_5)$, nachweisen. Wir lösten 1.1765 g CSSe in 2 ccm Alkohol und gaben bei 0° eine Lösung von 0.1840 g Natrium ($\frac{3}{4}$ der berechneten Menge) in 6 ccm Alkohol hinzu. Die rötlichgelbe Lösung wurde sofort bei niedriger Temperatur im hohen Vakuum eingedampft und hinterließ 1.51 g kristallinen, gelben Rückstand (aus der verwendeten Menge Natrium berechnet für $\text{SeC(SNa)(OC}_2\text{H}_5)$: 1.53 g).

1.5084 g Sbst.: 0.1840 g Na¹⁾. — 0.3250 g Sbst.: 0.1324 g Se, 0.3818 g BaSO_4 . — 0.2341 g Sbst.: 0.1573 g CO_2 . — 0.2332 g Sbst.: 0.0492 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{OSNaSe}$. Ber. Na 12.02, Se 41.40, S 16.76, C 18.82, H 2.60.

Gef. » 12.19, » 40.74, » 16.14, » 18.32, » 2.36.

Dieses Natrium-monoselen-xanthogenat zerfließt an feuchter Luft fast augenblicklich²⁾ zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit. Es hat einen sehr widerlichen, an das gewöhnliche Xanthogenat erinnernden Geruch. Bei mehrtägigem Stehen zersetzt es sich: die vorher pulverige Substanz klumpt, ist dunkel und löst sich nicht mehr klar in Wasser.

Schon mäßiges Erwärmen unter 100° bewirkt einen schnellen Zerfall des Salzes. Es bildet sich ein teils weißes, teils gelbes Destillat; die gelben Tropfen erstarren, noch ehe sie erkalten, kristallinisch. Der rote Rückstand spaltet bei höherer Temperatur Selen ab.

¹⁾ Das ist die bei der Darstellung des Xanthogenats benutzte Menge.

²⁾ Durch diesen Umstand erklären sich z. T. die reichlichen Unterschiede zwischen den theoretischen und gefundenen Analysenwerten. Etwas Kohlenstoff dürfte bei der Verbrennung trotz möglichst sorgfältigen Mischens der Substanz mit Bleichromat als Natriumcarbonat im Rohr geblieben sein.

Alkohol und Äther lösen das Selenxanthogenat leicht auf; letzterer färbt sich dabei dunkel.

Die wäßrige Lösung gibt mit Metallsalz-Lösungen die folgenden Niederschläge. FeCl_3 : olivgrün, beim Erwärmen gelbes Öl (wie mit Säuren); NiSO_4 : sehr charakteristisch rotbraun, auch in der Hitze beständig; CuSO_4 : gelb, in der Wärme kaum verändert; HgCl_2 : gelblichweiß, beim Erwärmen rein weiß werdend; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: gelb, in der Hitze unter Dunkelfärbung zersetzt; AgNO_3 : schwarz; BaCl_2 liefert keinen Niederschlag. Mit Säuren versetzt, scheidet die wäßrige Lösung ein gelbes, sich in schweren Tropfen absetzendes Öl, wohl die freie Selenxanthogensäure, aus, das beim Kochen unter Zersetzung und Entwicklung eines scheußlichen Geruches verschwindet, während aus der Flüssigkeit etwas Selen ausfällt.

In seinen meisten Eigenschaften zeigt das Salz ausgesprochene Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Natrium-xanthogenat.

In der vorbergehenden Mitteilung bezeichneten wir es als wahrscheinlich, daß nennenswerte Mengen CTe_2 neben CSTe bei der Darstellung des letzteren nicht entstehen. Für die Selenverbindungen ließ sich der entsprechende Beweis experimentell führen. Beim Verstäuben einer Elektrode bekamen wir 800 ccm Rohlösung, die im ganzen 7.58 g Selen gelöst enthielt. Im Dampf-Extraktionsapparat zur Trockne gebracht, hinterließ sie 1.16 g elementares Selen¹⁾. Im Destillat²⁾ fanden wir 6.29 g Selen als CSSe . Aus der Übereinstimmung zwischen der angewandten und der wiedergefundenen ($1.16 + 6.29 = 7.45$ g) Menge Selen folgt, daß sich außer CSSe keine schwefelkohlenstoff-lösliche Selenverbindung bei der Verstäubung in nachweisbarer Menge gebildet hatte.

Daß die Verstäubung der selen- bzw. tellurhaltigen Elektroden unter Schwefelkohlenstoff nur CSSe und CSTe , nicht aber CSe_2 und CTe_2 liefert, muß auffallen. Man kann vorläufig nicht entscheiden, ob die letzteren zu unbeständig sind oder ob sie vielleicht bei hoher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff, z. B. nach der Gleichung $\text{CSe}_2 + \text{CS}_2 = 2\text{CSSe}$ reagieren.

Wie sich die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs durch den Eintritt des Selens und Tellurs in das Molekül ändern, zeigt die folgende Zusammenstellung:

¹⁾ Dies entspricht etwa der Löslichkeit des Selens in Schwefelkohlenstoff bei 40°. Der Schwefelkohlenstoff erwärmt sich bei der Verstäubung immer erheblich.

²⁾ Es enthielt keine Selenverbindung, die weniger flüchtig war als CSSe .

	CS ₂	CSSe	CSTe
Farbe	farblos	gelb	rot
Dichte	1.26	1.98	2.9 (— 50°)
Molvolumen	60	62	59 (— 50°)
Schmelzpunkt	— 112°	— 85°	— 54°
Siedepunkt	46°	84°	—
Tension bei 10°	198 mm	45 mm	ca. 2 mm
Brechungsexponent	1.63	1.73	—

Die Zersetzlichkeit durch Licht und Wärme steigt rasch in der Folge CS₂—CSSe—CSTe.

23. Alfred Stock: Über die experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

Bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen über Tellur-Schwefelkohlenstoff und Selen-Schwefelkohlenstoff, sowie bei unseren gleichzeitigen Arbeiten über die Borwasserstoffe¹⁾ bedienen wir uns einer Arbeitsweise, die sich allgemein für die Trennung, Reinigung und sonstige experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe eignet und die hierdurch einem weiteren Kreise von Fachgenossen empfohlen sei. Es ist die Destillation der Substanzen in einem ganz geschlossenen, mit der Hochvakuumpumpe evakuierten Apparate unterhalb Zimmertemperatur.

Zur Fraktionierung bezw. zur fraktionierten Kondensation der Dämpfe werden die einzelnen Teile des Apparates durch geeignete Bäder gekühlt, z. B. durch Eis, Eis-Kochsalz (ca. — 20°), flüssiges Ammoniak (— 30° bis — 50°)²⁾, Kohlendioxyd-Aceton (ca. — 80°), schmelzenden Schwefelkohlenstoff (— 112°)³⁾, schmelzenden Äther (— 124°) und flüssige Luft (— 190° bis — 185°). Die gereinigten

¹⁾ B. 45, 3539 [1912]; 46, 1959, 3353 [1913]. Prinzipiell neu ist das Verfahren natürlich keineswegs.

²⁾ Je nach dem Grade der Verdampfung des flüssigen Ammoniaks, welche durch Abschließen des Weinhold-Gefäßes mit einem Wattebausch verlangsamt werden kann.

³⁾ Vergl. B. 46, 1971 [1913].