

280. Julius Mai: Über Tetraphosphortriselenid und Phosphorsulfoselenide.

(Eingegangen am 8. August 1928.)

In einer kurzen Mitteilung¹⁾ wurde über die Auffindung einer gut kristallisierten und verhältnismäßig leichtlöslichen Modifikation des P_4Se_3 berichtet. Wenn man bedenkt, wie die Literatur über das zu technischer Bedeutung gelangte P_4S_3 angeschwollen ist, so wird es wohl auch angebracht sein, das analoge Glied der Selenreihe etwas näher zu beleuchten.

Präparative Darstellung.

Schon bei der Gewinnung größerer Mengen haben sich verschiedene Übelstände herausgestellt. So verursachte das Zusammenbacken des Rückstandes bei ungleichmäßiger Erwärmung oft Springen des Glases und Entflammung. Kleine anhaftende Phosphor-Beimengungen, die sich beim Trockenwerden durch Rauchen kundgaben, führten ebenfalls nachträglich zur Selbsterwärmung und Entzündung. Außerdem mußte zur Erhöhung der Ausbeute eine innige Mischung der Komponenten angestrebt werden. Nach vielem Experimentieren hat sich nun folgende Arbeitsweise herausgebildet, deren Einhalten die Substanz jetzt zu einem leicht zugänglichen Präparate macht:

Man erhitzt in einem Philipps-Becher ($v = 275\text{--}300$ ccm) Paraffinöl auf $215\text{--}220^\circ$. 10 g Selenum fusum werden in einer kleinen Mühle zermahlen (nicht gepulvert), in ein großes Reagensglas ($v = 90\text{--}100$ ccm) gegeben, mit 50 ccm Tetralin überschichtet und 5 g gewöhnl. Phosphor in Drahtform hinzugebracht. Der letztere wird in einem kleinen Bechergläschen unter Wasser tariert und auf Filtrierpapier schnell getrocknet. Das Arbeiten in Kohlensäure-Atmosphäre hat sich als unnötig herausgestellt. Nun erhitzt man vorerst im Paraffinölbade so vorsichtig, daß nur die Spitze des Reagensglases die Oberfläche berührt. Ist der Phosphor geschmolzen, so mischt man sofort mit einem hakenförmig gebogenen, dicken Aluminiumdraht, bis die Masse eine feste Konsistenz angenommen hat. Nun taucht man das Glas so tief ein, daß fast das ganze Tetralin im Öl steckt und leicht zum Sieden kommt. Zur besseren Extraktion des Kuchens wird öfters mit dem Draht gerührt. Wenn die anfangs aufsteigenden Phosphor-Nebel verschwunden sind, nimmt man den Draht heraus und filtriert ganz heiß durch einen abgesprengten Trichter über Glaswolle in einen gut angewärmten Erlenmeyer-Kolben. Der Kuchen wird dann noch 2-mal mit je 50 ccm Tetralin kochend extrahiert und die Flüssigkeit hinzufiltriert. Nach einigen Stunden setzen sich am Boden lange, prismatische Krystalle an (Prod. 1). Das noch etwas phosphorhaltige, rauchende Tetralin läßt sich leicht abgießen, und wird so ohne weiteres wieder verwendet. Es bleibt stets gelb gefärbt und enthält noch geringe Mengen Phosphorselenid, die sich durch Äther abscheiden lassen. Das Rohprodukt wird so lange mit Alkohol gewaschen, bis derselbe keine Emulsion mehr gibt. Der abgessene Alkohol wird gesammelt, nach dem Absetzen dekantiert und wieder verwendet. Er zeigt meist eine rot-grüne Fluoreszenz, wahrscheinlich von kolloidem Selen herrührend. Nun bringt man alles mit Hilfe von frischem Alkohol auf eine Filtrierhülse, wäscht mit Äther oder Chloroform aus, saugt vorsichtig ab, ohne trocken werden zu lassen, überschichtet im Soxhlet-Apparat sofort mit Schwefelkohlenstoff und extrahiert auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Das Selenid setzt sich in festen Krystallkrusten am Glase ab (Prod. 2). Die Mutterlauge wird abgossen und der Körper mit Chloroform gewaschen. Diese kompakte Form ist am besten im Exsiccator haltbar. Die Schwefelkohlenstoff-Lösung gibt mit Äther weitere Mengen des Selenids.

¹⁾ B. 59, 1888 [1926].

Aus reinem Benzol umkrystallisiert, schießen lange, durchsichtige Nadeln an, die fast geruchlos sind (Prod. 3). Der erste Kuchen hüllt immer noch etwas von der löslichen Modifikation ein, die ebenfalls mit CS_2 zu extrahieren ist.

Die Gesamtausbeute beträgt $\frac{1}{3}$ der theoretischen Menge, der Rest stellt die unlösliche Form dar. Der frühere Selengehalt (64.6%) war etwas zu niedrig. Neuere Bestimmungen kommen der Theorie näher.

0.1896 g Sbst.: 0.1240 g Se. — 0.2844 g Sbst.: 0.1865 g Se.

P_4Se_3 . Ber. Se 65.65. Gef. Se 65.39, 65.58.

Auch mit Acetylen-tetrachlorid kann die Reaktion ausgeführt werden, doch ist hier die Ausbeute wesentlich schlechter.

Eigenschaften und Umsetzungen.

Die Farbe schwankt je nach der Schichtdicke zwischen gelb bis rot-orange (wie Kaliumbichromat). Die feinen Nadeln aus Benzol sind fast gelb, ebenso die Fällungen mit Äther aus CS_2 -Lösung. Prod. 1 ist orange, Prod. 2 fast rot gefärbt.

Die Luft wirkt durch ihre Feuchtigkeit langsam, aber stetig ein unter Bildung von H_2Se , der oxydiert ein rotes Selen-Pigment erzeugt. Ich hielt diese Erscheinung anfangs für eine photochemische Reaktion, doch konnte bei kürzerer Bestrahlung mit der Quecksilberlampe keine Veränderung bis jetzt wahrgenommen werden. Auch die CS_2 -Lösungen trüben sich bei längerem Stehen, und beim Abdunsten zeigt der Rückstand kein einheitliches Aussehen mehr, hellgelbe Stellen liegen neben roten Anflügen. Saugt man jedoch den CS_2 mit der Pumpe im Vakuum-Exsiccator ab, so ist der Rückstand gleichmäßig gelborange und schön krystallisiert.

Löslichkeit: In der Kälte nimmt nur CS_2 sichtbare Mengen auf unter intensiver Gelbfärbung, die organischen Flüssigkeiten Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Acetylen-di- und -tetrachlorid lösen erst in der Siedehitze und liefern in der Kälte prismatische Krystalle. Diese Lösungen zeigen einen Stich ins Grüne.

Zur approximativen Quantitäts-Ermittlung wurde bei Zimmer-Temperatur das gepulverte Prod. 2 im Überschuß mit CS_2 geschüttelt, die Lösung in ein großes, gewogenes Reagensglas filtriert, das Gesamtgewicht bestimmt und CS_2 im Vakuum abgesaugt.

11 g CS_2 lösten 0.6096 g P_4Se_3 , 11 ccm CS_2 lösten 7.16 g P_4Se_3 . 34.2088 g CS_2 lösten 1.8527 g P_4Se_3 , 100 ccm CS_2 lösten 7.03 g P_4Se_3 .

Wasser wirkt in der Kälte fast nicht ein, doch bei tagelangem Stehen bildet sich der rote Anflug von Selen. Heißes Wasser wirkt etwas schneller. Konz. H_2SO_4 löst beim Erwärmen unter Grünfärbung. HNO_3 (spez. Gew. 1.4) oxydiert unter starker Reaktion.

Verhalten gegen Alkalien.

Fr. Ephraim und R. Stein²⁾ haben das Sesquisulfid mit konz. Natronlauge behandelt und unter weitgehender Zersetzung geringe Mengen von Natriumtrithiophosphit erhalten (10% d. Th.). Das Selenid (Prod. 2) reagiert schon mit doppeltnormalen Laugen bei mäßiger Wärme. Die goldgelbe Lösung scheidet beim Abkühlen lange, farblose, prismatische Krystalle aus, die beim Abfiltrieren sich schnell unter Rotfärbung zersetzen. Zur Identi-

²⁾ B. 44, 1111 [1911].

fikation wurde 1 g gepulvertes Selenid mit 20 ccm 8-proz. Natronlauge bei 40–45° unter Einleiten von Wasserstoff erwärmt, wobei unter Phosphorwasserstoff-Bildung bald Lösung erfolgt. Man filtriert über Glaswolle und kühlt in Eis. Sofort erstarrt die Masse zu blendend weißen Nadel-Aggregaten, die in einer Wasserstoff-Atmosphäre (Pyrogallol, konz. H_2SO_4) auf einem Schottschen Glasfilter abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Man läßt nun Wasser zufließen und fängt in einer Porzellanschale auf. Die Lösung zersetzt sich spontan, zuerst bildet sich unter Rotfärbung Natriumpolyselenid, dann scheidet sich Selen in graphit-artiger Form ab. Da HNO_3 zu stürmisch oxydiert, wurde die Lösung einige Tage stehen gelassen, dann erst mit HNO_3 eingedampft und das Selen mit Hydrazin-Sulfat abgeschieden. Im Filtrat wurde Natrium wie gewohnt als Sulfat bestimmt. Wegen der unglaublichen Empfindlichkeit konnte so wenigstens das Verhältnis von Natrium und Selen festgestellt werden. Ein Gehalt an Phosphor war nicht zu konstatieren.

Gef. Se 0.0673 g, Na_2SO_4 0.1255 g, Na 0.0465 g.

Na_2Se . Ber. Na 36.75, Se 63.24. Gef. Na 37.65, Se 62.34.

Die Krystalle sind demnach zweifellos Natriumselenid, das ja in verschiedenen Hydraten existiert. Derselbe Abbau läßt sich auch mit Kalilauge und Natriumsulfid leicht durchführen. Natriumcarbonat, Kalk resp. Barytwasser wirken weniger energisch ein.

Verhalten beim Erhitzen.

Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe, und über 100° zeigt sich ein Anflug, der anfangs gelb, dann rot wird, über 200° Aufhellung, bei 242–243° spontanes Zusammenschmelzen zur dunkelroten Masse. Erbitzt man in siedendem Schwefel, so bilden sich am Glasrand rote Tröpfchen, die nicht krystallinisch erstarren. Der anhaltende überschmolzene Zustand läßt schon auf Zersetzung schließen. Mit kleiner Flamme direkt erwärmt (CO_2 -Atmosphäre), findet unter teilweiser Veränderung reguläres Sieden statt. Nach dem Erkalten Geruch nach Phosphor, also auch hier Dissoziation wie beim Phosphoresquisulfid.

Der Rückstand wurde mit CS_2 extrahiert und gab bei 1 g P_4Se_3 ein braunes Residuum von 0.3 g, dessen Schmelzpunkt bei ca. 300° lag und qualitativ sich auch als Phosphorselenid erwies. Ob eine Anreicherung an Selen oder eine Umlagerung stattgefunden hat, ist noch zu untersuchen.

Das Leuchten.

Die Versuche wurden einstweilen ganz roh im Reagensglase ausgeführt und als Wärmequelle Paraffinöl verwendet. Eine deutliche Phosphoreszenz konnte jeweils bei ca. 160° bemerkt werden, die sich bis 280° wesentlich verstärkte. In Sauerstoff war das Phänomen ungefähr gleich, jedoch war beim Erkalten eine längere Nachwirkung zu verzeichnen. Bei direktem Erhitzen tritt hier schließlich explosions-artiges Verbrennen ein, während in Luft die Entflammung ruhiger abklingt. Mit Wasserdampf ist weder Verflüchtigung noch Leuchten wahrzunehmen. P_4S_3 verhält sich dabei positiv.

Dichte: Die Messungen wurden mit einem gewöhnlichen Pyknometer bei Zimmer-Temperatur in Benzol, Toluol und Wasser ausgeführt. Da die organischen Flüssigkeiten doch etwas lösend wirken, fielen die Werte zu

tief aus. Mit Wasser konnten gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden. P_4Se_3 wurde in der Krustenform als solches und unter Wasser evakuiert.

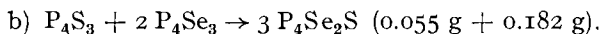
1.0324 g	Sbst. verdrängten bei	23°	0.3184 g	Benzol,	$d = 2.842.$
1.0426 g	„	„	„	22° 0.3076 g	Toluol, $d = 2.918.$
1.4600 g	„	„	„	23° 0.4640 g	Wasser, $d = 3.153.$
1.4500 g	„	„	„	22° 0.4600 g	„ $d = 3.161.$
1.4335 g	„	„	„	22° 0.4545 g	„ $d = 3.161.$

Phosphorsulfoselenide.

Um zu solchen Verbindungen zu gelangen, waren verschiedene Wege einzuschlagen. Man konnte Selen zu P_4S_3 oder Schwefel zu P_4Se_3 addieren. Alsdann war die direkte Synthese aus den 3 Komponenten auszuführen, und schließlich war auch die Kombination von P_4S_3 mit P_4Se_3 denkbar. J. Meyer³⁾ hat roten Phosphor, Selen und Schwefel in den betreffenden Verhältnissen zusammengeschmolzen und so S durch Se substituiert. Ohne weitere Charakterisierung gibt er nur als Schmelzpunkte für P_4S_2Se 190—200°, für $P_4S_2Se_2$ 225—230° an. Vor allem wurde nun die Beeinflussung des Schmelzpunktes bei Gemengen der Sesquiverbindungen festgestellt: 0.5 g P_4S_3 (Schmp. 171°) wurden gradatim mit 0.1—0.2 etc. — 0.5 g P_4Se_3 fein zerrieben. Die Gemenge schmolzen bei 173°, 175°, 178°, 182°, 187°, wobei immer nur der Endpunkt fixiert wurde. Demnach hat schon die geringste Menge Selenid erhöhend und nicht als mechanische Verunreinigung gewirkt. Alsdann wurde nach den Gleichungen genau quantitativ gearbeitet:



Schmelzpunkt der Mischung 185°. Das zerriebene Schmelzprodukt gab Schmp. 186—187°.



Schmelzpunkt der Mischung 210°, des Schmelzproduktes 212°.

Die obige Mischung 1:1 wurde in $C_2H_2Cl_4$ siedend gelöst. Beim Erkalten krystallisieren Nadelchen vom Schmp. 209°, die unter dem Mikroskop einheitlich aussahen. Weiter aus heißem Benzol erhielt man federfahnen-artig aggregierte Gebilde vom Schmp. 234°. Eine nochmalige Krystallisation ergab dann lange Nadeln vom Schmp. 242—243°. Es hat hier also eine graduelle Entmischung stattgefunden. Die Farbe vertiefte sich von gelb bis rotorange.

Nach diesem negativen Befund wurde der synthetische Weg beschritten und die Tetralin-Methode auf diese Materie ausgedehnt.

a) P_4S_2Se : 1.6 g Selen werden mit 1.3 g Schwefel geschmolzen, mit 15 ccm Tetralin überschichtet, 2.5 g gewöhnl. Phosphor hinzugegeben und zuerst auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein Teil der Flüssigkeit herausgeschleudert wurde. Weitere Erhitzung im Ölbade und schließlich mit direkter Flamme. Das Tetralin färbte sich gelbbraun. Beim Ausgießen gelbe Abscheidung, die wie sonst weiter behandelt wurde und gelbgrüne Krystalle vom Schmp. 184° gab; also ein ähnliches Resultat wie bei der Mischungs-Methode (185° resp. 186—187°).

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **30**, 262.

b) $P_4S_2Se_2$: 2.5 g Phosphor + 0.64 g Schwefel + 3.2 g Selen, wie oben mit Tetralin behandelt, reagieren ruhiger und liefern ein orangegelbes, lockeres Pulver vom Schmp. 217^0 .

0.3270 g Sbst.: 0.2322 g $BaSO_4$, 0.1605 g Se.

$P_4S_2Se_2$. Ber. S 10.2, Se 50.3. Gef. S 9.75, Se 49.08.

Die Analyse würde annähernd auf die Formel stimmen. Doch schon bei einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol erhöhte sich der Selengehalt, trat also Entmischung ein.

0.2354 g Sbst.: 0.1320 g $BaSO_4$, 0.1252 g Se. — 0.5697 g Sbst.: 0.3203 g $BaSO_4$, 0.3040 g Se, 0.7763 g $Mg_2P_2O_7$.

P_4Se_2S . Ber. S 10.2, Se 50.3, P 38.06. Gef. S 7.7, Se 53.37, P 38.06.

Bei Wiederholung des Versuches wurde ein Produkt vom Schmp. 220^0 erhalten. Beim Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmp. auf 229^0 , und der S-Gehalt sank auf 5.86%; bei weiteren Krystallisationen Schmp. 236^0 und 239^0 . Der letzte Körper war fast schwefelfrei.

Alle diese Erscheinungen führen zu dem Schlusse, daß hier keine chemischen Individuen vorliegen, und daß die vermeintlichen Phosphorsulfoselenide höchstens isomorphe Mischungen sein können, was die im Gange befindliche krystallographische Untersuchung noch bekräftigen soll.

Anorgan.-chem. Laboratorium d. Universität Bern.

281. E. Płazek und E. Sucharda: Über einen Diphenyl-pyridyl-methan-Farbstoff.

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Wir setzten unsere Versuche¹⁾, zu Farbstoffen zu gelangen, die an Stelle des Benzolrestes den Pyridinrest enthalten, fort, und untersuchten die Möglichkeiten, pyridinkern-haltige, den Triphenyl-methan-Farbstoffen analoge Verbindungen zu erhalten.

Harries und Lénard²⁾ haben durch Kondensation des α -Pyridyl-aldehyds mit *N*-Dimethyl-anilin einen dem Malachitgrün analogen Farbstoff, also ein Diamino-diphenyl pyridyl-methan-Derivat, erhalten. Wir versuchten, einen Farbstoff vom Typus des Fuchsin, also mit drei NH_2 -Gruppen darzustellen. Andererseits schien es uns interessant festzustellen, ob die Möglichkeit besteht, ein Diphenyl-pyridyl-Derivat zu erhalten, welches das Methan-Kohlenstoffatom mit der β -Stellung des Pyridinkernes verbunden enthalten würde.

Wir versuchten zunächst, dies durch die Kondensation des Michlerschen Ketons mit dem α -Amino-pyridin mittels $POCl_3$ zu erreichen, aber ohne positiven Erfolg. Hingegen gelang die Kondensation von Michlers Hydrol mit dem α -Amino-pyridin in verdünnt-schwefelsaurer Lösung. Es bildete sich dabei Tetramethyl-triamino-diphenyl-pyridyl-methan, entsprechend dem Reaktionsverlauf bei Verbindungen, die ausschließlich Benzol-

¹⁾ B. 57, 1724 [1924], 54, 2282 [1921].

²⁾ A. 410, 112.