

stoffen zu enthalten, dessen Siedepunkt dem des Diäthyl-phenyl-methans entspricht, das aber ein spezif. Gewicht und eine Refraktion aufweist, die von denen dieses Kohlenwasserstoffs verschieden sind. Infolge Materialmangels bestand keine Möglichkeit, die I. Fraktion näher zu charakterisieren.

In der Folge untersuche ich noch das Verhalten des Phenyl-cyclopentyl-äthans und des Phenyl-cyclopentyl-propans bei der Hydrierungs-Katalyse.

Zum Schluß spreche ich Hrn. N. D. Zelinsky, Mitgl. d. Akad., für die mir bei der Arbeit erwiesene Unterstützung meinen Dank aus.

Moskau, 2. 4. 1936.

251. H. G. Grimm und H. Metzger: Über Darstellung und Eigenschaften des Selenkohlenstoffs.

[Aus d. Forschungslaborat. Oppau d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 29. April 1936.)

Die vor kurzem von H. G. Grimm aufgestellte Systematik der binären chemischen Verbindungen¹⁾ führte u. a. zu der Frage, ob zwischen den verschiedenen nach der Bindungsart unterschiedenen Stoffklassen allgemein scharfe Grenzen oder allmähliche Übergänge existieren. Die vorhandenen Tatsachen deuten darauf, daß beide Extremfälle vorkommen, z. B. scharfe Grenze mit großen Eigenschafts-Sprüngen zwischen [C] und (N₂), zwischen (CO₂) und [SiO₂] und allmählicher Übergang in der Reihe AgF, AgCl, AgBr, AgJ. Durch energetische Rechnungen konnte sodann in einzelnen Fällen, z. B. bei [C] und (N₂), bei (CO₂) und [SiO₂], nachgewiesen werden, daß der tatsächlich existierende Zustand energetisch stark bevorzugt ist vor denkbaren anderen Zuständen (z. B. (C₂), [N]_{Diam.}, [CO₂]_{Quarz}, (SiO₂)). In der Reihe CO₂, CS₂, CSe₂, CTe₂ ließ sich sodann im einzelnen zeigen, daß zur Überführung von gasförmiger Kohlensäure in eine Verbindung vom Typus des SiO₂ bzw. des Diamanten ein Energieaufwand von etwa 58 kcal/Mol, bei CS₂ aber nur von 24 kcal/Mol erforderlich sein muß. Es ließ sich dadurch voraussehen, daß bei CSe₂ und CTe₂ dieser Energiebetrag noch kleiner ist, ja möglicherweise sein Vorzeichen wechseln kann, d. h. daß diese Stoffe dann unter gewöhnlichen Bedingungen Riesenmoleküle wie SiO₂ bilden könnten. Beide Stoffe CSe₂ und CTe₂ waren bisher noch unbekannt; die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war daher, die Darstellung dieser Stoffe zu versuchen und ihre Eigenschaften im Hinblick auf die eben geschilderten Zusammenhänge zu erforschen.

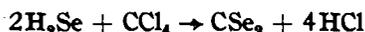
Versuche, den dem Schwefelkohlenstoff analogen Selenkohlenstoff darzustellen, wurden schon öfters unternommen, um so mehr, als die den Mer-

¹⁾ Angew. Chem. 47, 53, 594 [1934]; Ztschr. ges. Naturwiss. Naturphilos. Gesch. Naturwiss. Med. 1, 178 [1935].

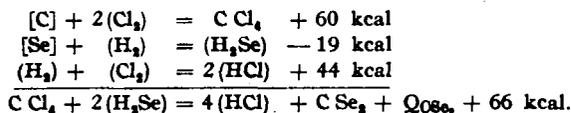
captanen, Mercaptiden usw. entsprechend gebauten Selen-Verbindungen schon zahlreich bekannt sind; diese Versuche blieben jedoch bisher ohne Erfolg.

Durch Reaktion zwischen feuchtem Tetrachlorkohlenstoff und Phosphor-pentasele-nid erhielt Rathke²⁾ eine 1 $\frac{1}{8}$ —2-proz. Lösung von CSe₂ in Tetra-chlorkohlenstoff, aus der er mit Kaliumalkoholat das Kalium-selenoxantho-genat ausfällte. Von Bartal³⁾, der Cadmiumselenid mit Tetrachlorkohlen-stoff umsetzte, erzielte etwa dieselbe Ausbeute. Beide Forscher stellten fest, daß es nicht gelingt, aus dem isolierten Xanthogenat durch Ansäuern den Selenkohlenstoff zu regenerieren. Stock und Willfroth⁴⁾ ließen in tief-gekühltem Schwefelkohlenstoff zwischen Selen- bzw. Tellur-Elektroden einen Flammenbogen brennen und erhielten dabei Selenschwefelkohlenstoff, CS₂Se, und Tellurschwefelkohlenstoff, CSe₂Te, jedoch nicht CSe₂ bzw. CTe₂. Briscoe, Peel und Robinson⁵⁾ stellten durch Überleiten von Schwefelkohlenstoff-Dampf über Eisenselenid bei 650° ebenfalls CS₂Se dar.

Wir versuchten nun zunächst, Al₂Se₃ mit CCl₄ umzusetzen, doch ohne den gewünschten Erfolg. Daraufhin wurde die Umsetzung von Tetrachlor-kohlenstoff mit Selenwasserstoff nach



versucht, die vom energetischen Standpunkt aus vorteilhaft erschien:



Q_{CSe_2} ist die noch unbekannte Bildungswärme des Selenkohlenstoffs. Wenn diese nicht so stark negativ ist, daß die Existenz von CSe₂ überhaupt fraglich erscheint, so muß also obige Umsetzung exotherm verlaufen und daher zur Darstellung von CSe₂ geeignet sein. Tatsächlich ließ sich durch Reaktion von H₂Se mit dampfförmigem CCl₄ bei 500° (unter Verdünnung mit N₂) CSe₂ in einer Ausbeute von etwa 50% darstellen.

Eigenschaften: Selenkohlenstoff ist bei Zimmertemperatur eine dunkel goldgelbe, stark lichtbrechende, schwere Flüssigkeit, die auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar ist. Sdp.₁₃₀ 69.5°, Sdp.₇₆₀ 124°. Bei längerem Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohr geht der Selenkohlenstoff in eine feste, schwarze Masse, wahrscheinlich ein Gemisch von Selen mit polymerem CSe, über. Bei Kühlung mit fester Kohlensäure erstarrt er zu einer hellgelben, strahligen Krystallmasse, die bei -45.5° schmilzt. Die Dichte ist $d_4^{20} = 2.679$; die spezif. Brechung $n_D^{20} = 1.8454 \pm 0.00005^6)$. Die Molekular-Refraktion berechnet sich daraus zu MR = 28.3.

Selenkohlenstoff ist schwer verbrennbar. Wird Asbestwolle mit der Flüssigkeit getränkt und in eine Gasflamme gehalten, so brennt der Dampf mit leuchtend blauer Flamme unter Entwicklung eines weißen Rauches von

²⁾ A. 152, 199 [1869]; B. 26, 600 [1903].

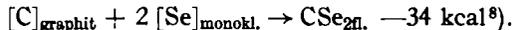
³⁾ Chem.-Ztg. 30, 1044 [1906].

⁴⁾ B. 47, 144 [1914].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 56.

⁶⁾ Die Bestimmung der Refraktion wurde von Hrn. Dr. Schlüter ausgeführt, dem wir dafür bestens danken.

Selendioxyd. Doch erlischt die Flamme sofort beim Herausnehmen aus der Brennerflamme. Selbst mit Sauerstoff unter Druck in der Verbrennungsbombe konnte er manchmal nicht restlos zur Verbrennung gebracht werden. Aus der molaren Verbrennungswärme, 241 kcal⁷⁾, folgt die Bildungswärme aus den Elementen.



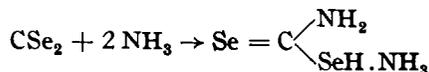
Im Dunkeln aufbewahrt, zersetzt sich Selenkohlenstoff langsam unter Abscheidung dunkel gefärbter Substanzen. Er ist sehr lichtempfindlich; schon verdünnte Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff scheiden im zerstreuten Tageslicht einen roten Wandbelag aus, der bei konzentrierteren Lösungen und direktem Sonnenlicht nach 2 Tagen undurchsichtig schwarz geworden ist.

Selenkohlenstoff hat noch in sehr geringer Konzentration einen aufdringlichen, an faulenden Rettich und Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch.

In Wasser ist Selenkohlenstoff unlöslich, löslich dagegen in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. In jedem Verhältnis und unverändert löst er sich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Benzol, Nitrobenzol, Petroläther, Dioxan, Essigester, Aceton, Malonester. In Eisessig, von dem zur völligen Lösung das 7-fache Volumen erforderlich ist, zersetzt er sich nur ganz langsam; viel rascher reagiert Äthanol, von dem etwa das 5-fache, und Methanol, von dem etwa das 7-fache Volumen zur Lösung nötig ist. Auch in Pyridin und Triäthylamin tritt rasch Umsetzung ein. Picein, Harze und Fette werden von Selenkohlenstoff reichlich gelöst. Schwefelblumen lösen sich ebenfalls leicht und reichlich, und beim Verdunsten hinterbleiben schöne Schwefelkristalle. Rotes Selen ist höchstens in Spuren löslich.

Mit metallischem Zink und Silber reagiert Selenkohlenstoff nicht, Kupfer wird langsam schwarz, während Quecksilber sehr rasch unter Abscheidung von schwarzem Selenid reagiert. Die Bildung von Kalium-selenoxanthogenat bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf eine verd. Lösung von Selenkohlenstoff haben schon Rathke⁹⁾ und von Barta¹⁰⁾ untersucht.

Versuche, durch Einwirkung von alkohol. Ammoniak auf Selenkohlenstoff nach



diseleno-carbaminsaures Ammonium darzustellen, blieben erfolglos, führten aber zur Beobachtung einer Erscheinung, die in analoger Weise an Schwefelkohlenstoff nicht zu beobachten ist. Es entstand eine bräunlich-gelbe amorphe Substanz, frei von Sauerstoff und Stickstoff, deren Zusammensetzung durch CHSe_2 , noch genauer durch $\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}_9$, wiederzugeben ist. Sie ist in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und läßt sich auch im Hochvakuum

⁷⁾ s. d. auf S. 1364 folgende Abhandl.

⁸⁾ Mit Benutzung des Wertes 55.3 kcal für die Bildungswärme von SeO_2 (Petersen, Ztschr. physikal. Chem. 8, 613 [1891]). Legt man den Wert 63.5 kcal von Mixer (Amer. Journ. Science [4] 29, 492 [1910]) zugrunde, so wird die Bildungswärme von CSe_2 — 22 kcal.

⁹⁾ l. c.

nicht sublimieren. Der Wasserstoffgehalt dieses mit „Polymerisat A“ bezeichneten Stoffes beträgt 0.5%, so daß er fast als polymerer Selenkohlenstoff anzusprechen wäre. Einen solchen völlig rein herzustellen, wurde erfolglos auf verschiedenen Wegen versucht; so durch Oxydation des Polymerisats und durch Umsetzungen von Selenkohlenstoff.

Schon mit Äthanol allein tritt Polymerisation ein zu einem „Polymerisat B“ der Zusammensetzung $C_3H_4Se_4$. Daraus wie aus Polymerisat A konnte durch Erhitzen im Hochvakuum bis zur Zersetzung wenig CSe_2 wiedererhalten werden. Durch Umsetzung von Selenkohlenstoff mit überschüssigem Anilin wurde Diphenyl-selenoharnstoff erhalten, während mit wenig Anilin hauptsächlich polymere Substanzen entstanden. Danach zeigt Selenkohlenstoff ein ausgeprägtes Bestreben, sich zu polymerisieren. Dieses wurde bereits von Briscoe, Peel und Robinson¹⁰⁾ beobachtet, die aus Lösungen von CSe_2 in alkohol. Lauge durch Säuren amorphe Substanzen ausfällten, die schwefelfrei waren und in ihrer Zusammensetzung an die oben erwähnten Polymerisate erinnern.

Die leichte Polymerisierbarkeit entspricht der in der Einleitung ausgesprochenen Erwartung, daß Aussicht bestehen müßte, „diamantartigen“ CSe_2 zu erhalten, d. h. einen CSe_2 mit homöopolarer Bindung in allen 3 Richtungen des Raumes. Um die Polymerisationswärme, d. h. die Umwandlungswärme von Selenkohlenstoff beim Übergang in eine „diamantartige“ Form quantitativ abschätzen zu können, wurden die Verbrennungswärmen von CSe_2 , $(C_2H_5)_2Se$ und $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se$ bestimmt¹¹⁾:

	CSe_2 flüss.	$(C_2H_5)_2Se$ flüss.	$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se$ flüss.
Verbrennungswärme in kcal/Mol	241	747	1847

Zur Ermittlung der Spaltungsarbeit der C—Se-Bindung zerlegen wir die Verbrennungswärme von $(C_2H_5)_2Se$ und ebenso die einer analog gebauten Verbindung, $(C_2H_5)_2CH_2$, in eine Anzahl von Summanden, indem wir erst in die Atome spalten und dann die Einzelatome mit O_2 verbrennen:

$$V_{(O_2, H_2), Se} = + \lambda - 2A_{C-C} - 10A_{C-H} - 2A_{C-Se} + 4V_C + 10V_H + V_{Se} \\ = 747 \text{ kcal} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$V_{(O_2, H_2)} = -4A_{C-C} - 12A_{C-H} + 5V_O + 12V_H = 845 \text{ kcal}^{12)} \quad \dots (2)$$

Darin bedeuten λ = Verdampfungswärme, A = Spaltungsarbeiten der im Index angegebenen Bindungen, V = Verbrennungswärmen der freien gasförmigen Atome mit molekularem Sauerstoff zu CO_2 , H_2O fl. bzw. SeO_2 . Aus (1) und (2) folgt:

$$A_{C-Se} = A_{C-C} + A_{C-H} - \frac{1}{2}V_O - V_H + \frac{1}{2}V_{Se} + \frac{1}{2}\lambda + 49 \dots (3)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte¹³⁾ $A_{C-C} = 71$; $A_{C-H} = 93$; $V_O = 244$; $V_H = 84.7$ ergibt sich:

$$A_{C-Se} = \frac{1}{2}V_{Se} + \frac{1}{2}\lambda + 6.3$$

¹⁰⁾ l. c. ¹¹⁾ s. d. auf S. 1364 folgende Abhandl.

¹²⁾ F. D. Rossini, Bur. Stand. Journ. Research 12, 735 [1934].

¹³⁾ s. H. G. Grimm u. H. Wolff, Handbuch d. Phys., Bd. XXIV/2 (2. Aufl., Berlin 1933), S. 1001 ff.

Die Verdampfungswärme des Diäthylselenids läßt sich nach der Formel von Grüneisen¹⁴⁾ aus dem Siedepunkt zu 7 kcal/Mol schätzen, damit ergibt sich:

$$A_{C-Se} = 1/2 V_{Se} + 10 \text{ kcal} \dots \dots \dots (4)$$

In analoger Weise wurde A_{C-Se} aus der gemessenen Verbrennungswärme von $(C_6H_5.CH_2)_2Se$ und den aus der Literatur bekannten Verbrennungswärmen von $[(C_6H_5.CH_2)_2]$ (1810 kcal/Mol¹⁵⁾) bzw. von $(C_6H_5.CH_2)_2NH$ fl. (1860 kcal/Mol¹⁶⁾) zu $1/2 V_{Se} + 17$ bzw. $1/2 V_{Se} + 14$ kcal berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den 3 Werten ist durchaus befriedigend in Anbetracht der Tatsache, daß sie als Differenzen von sehr großen Zahlenwerten ermittelt wurden; als Mittelwert nehmen wir $A_{C-Se} = 1/2 V_{Se} + 14$ kcal.

Die Spaltungsarbeit der C = Se-Bindung berechnet sich aus der Verbrennungswärme des CSe_2 in folgender Weise:

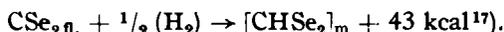
$$V_{CSe_2, n.} = + \lambda_{CSe_2} - 2A_{C=Se} + V_C + 2V_{Se} = 241 \text{ kcal/Mol} \dots \dots (5)$$

$$A_{C=Se} = 1/2 \lambda_{CSe_2} + 1/2 V_C + V_{Se} - 120.5 \text{ kcal}$$

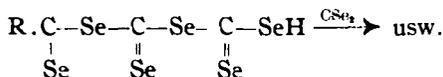
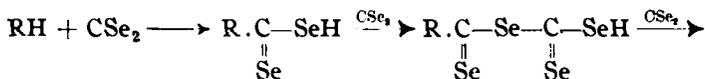
λ_{CSe_2} ist nach der Formel von Grüneisen¹⁴⁾ = 7.5 kcal, damit

$$A_{C=Se} = V_{Se} + 5 \text{ kcal} \dots \dots \dots (6)$$

Die Polymerisationsarbeit von (CSe_2) zu quarzartigem $[CSe_2]$ beträgt $-2A_{O=Se} + 4A_{C-Se}$, durch Einsetzen der Werte aus (4) und (6) ergibt sich +30 kcal. Die gleiche Größenordnung ergibt sich für die Bildungswärme des „Polymerisats A“ nach der Gleichung



Über die Art des Polymerisationsvorganges kann man sich folgendes Bild machen: Eine Molekel mit beweglichem Wasserstoffatom lagert sich an eine Doppelbindung des Selenkohlenstoffs an, wodurch eine SeH-Gruppe entsteht, die ihrerseits zur Anlagerung an eine unveränderte Molekel befähigt ist. Dadurch entstehen ketten- oder ringförmig gebaute Polymerisate, etwa nach dem Schema:



Nach den bisherigen Versuchen gelingt es aber durch Einwirkung chemischer Reagenzien nicht, die Verkettung bis zu einem „polymeren Selenkohlenstoff“ zu treiben, da immer ansehnliche Mengen des Reagenses mit eingebaut werden. So wurde z. B. durch Umsatz von Selenkohlenstoff mit Ammoniak in Tetrachlorkohlenstoff eine Substanz der Zusammensetzung $4 CSe_2.NH_3$ erhalten. Über die Molekülgröße aller Polymerisate lassen sich noch keine Angaben machen.

¹⁴⁾ Verhandl. dtsch. physikal. Ges. 14, 328.

¹⁵⁾ Stohmann, Kleber u. Langbein, Ztschr. physikal. Chem. 6, 338 [1890].

¹⁶⁾ Lemoult, Ann. Chim. Phys. [8] 10, 395 [1907].

¹⁷⁾ Berechnet aus der Verbrennungswärme 332 kcal/Mol, s. d. auf S. 1364 folgende Abhandl.

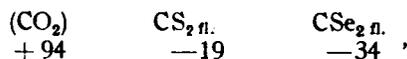
Sogar Pyridin und Triäthylamin reagieren mit Selenkohlenstoff unter Abscheidung dunkel gefärbter Substanzen. Hier besteht die Primär-Reaktion in einer Anlagerung des tertiären Amins an Selenkohlenstoff. Solche Anlagerungsverbindungen von tertiären Aminen an Substanzen mit kumulierter Doppelbindung sind reichlich bekannt und besonders von Staudinger¹⁸⁾ gut untersucht. Auch die Verbindung $\text{CS}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gehört in diese Reihe und ist mit $\text{CSe}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, die sich bei tiefen Temperaturen isolieren läßt, aber leicht in undurchsichtiger Weise weiterreagiert, am ehesten zu vergleichen.

Die Darstellung von Tellurkohlenstoff wurde analog der von Selenkohlenstoff versucht; als Reaktionsprodukte wurden jedoch neben metallischem Tellur nur Chloride des Tellurs und Hexachlor-äthan isoliert, die nach



entstanden waren. Ähnlich verlief die Reaktion zwischen gefälltem Silber-tellurid und Tetrabromkohlenstoff bzw. Tetraiodkohlenstoff, die in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur unter spontaner Erwärmung einsetzte und als Reaktionsprodukte Silberhalogenid und Tellurhalogenide lieferte. Tellurkohlenstoff-Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Tellur und Kohlenstoff konnten bei längerem Erhitzen auf 1000° nicht zur Vereinigung gebracht werden. Nach dem Abkühlen war das Tellur völlig frei von Kohlenstoff, der sich obenauf abgeschieden hatte. Betrachtet man die Reihen der Bildungswärmen:



so läßt sich ohne weiteres erwarten, daß CTe_2 so stark endotherm sein muß, daß seine Existenzmöglichkeit fraglich erscheint.

Beschreibung der Versuche.

Selenkohlenstoff.

Um zur Darstellung von Selenkohlenstoff einen Gasstrom von konstantem Gehalt an Selenwasserstoff zu bekommen, wurde ein luftfreier Stickstoffstrom in einer Glasfritte-Waschflasche, die in einem Bade auf konstante Temperatur gehalten wurde, mit Wasserdampf gesättigt und unter Vermeidung einer Kondensation des Wasserdampfes durch eine mit einem Gemisch von fein gepulvertem Aluminiumselenid¹⁹⁾ und Bimsstein gefülltes Rohr geleitet. Das Wasser setzte sich hier zu Selenwasserstoff um, der in einem Chlorcalciumrohr getrocknet wurde. Auf dieselbe Weise wurde in einer 2. Waschflasche ein Stickstoffstrom mit Tetrachlorkohlenstoff beladen. Um

¹⁸⁾ Staudinger, *Helv. chim. Acta* **2**, 611, 645 [1919]; **4**, 862 [1921]; s. auch Hantzsch u. Hippert, *B.* **40**, 1510 [1907]; Staudinger, *A.* **356**, 51; **374**, 1; *B.* **42**, 1271 [1909]; *B.* **54**, 1418 [1921]; Wedekind, *B.* **55**, 60, 65 [1922]. Über die Verbindung $\text{CS}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$, s. Bleunard, *Bull. Soc. chim. France* [2] **38**, 13 [1880]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **87**, 1040 [1878].

¹⁹⁾ Aluminiumselenid ist durch Entzünden eines Gemisches von 10 Teilen Aluminiumpulver und 60 Teilen rotem Selen ohne große Selenverluste leicht zu erhalten. Um ein Zerstäuben des lockeren Gemisches bei der heftigen Reaktion möglichst zu vermeiden, wurde es zu einem festen Kuchen gepreßt.

das Verhältnis $H_2Se: CCl_4 = 2:1$ annähernd einzuhalten, wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes in beiden Waschflaschen gleich groß, etwa 6 l/Stde., gehalten, das Wasser auf 64° ($p = 180$ mm) und der Tetrachlorkohlenstoff auf 20° ($p = 90$ mm) erwärmt. Zur Beschleunigung der Reaktion ließen sich jedoch die Temperaturen ohne Gefahr noch erheblich steigern. Nach ihrer Vereinigung strömten die Gase durch ein Jenaer Glasrohr von 50 cm Länge, das in einem elektrischen Ofen auf 500° erhitzt wurde. Durch einen Kühler und tief gekühlte Vorlagen wurden die Dämpfe restlos kondensiert. Nach Zusatz von Wasser zum Kondensat konnten Tetrachlorkohlenstoff und Selenkohlenstoff abdestilliert und von Verunreinigungen, Selenchloriden und schwer flüchtigen übelriechenden Substanzen, befreit werden. Das Gemisch wurde mit Hilfe einer Widmer-Spirale der fraktionierten Destillation unterworfen. Trotz wiederholter und langsamer Destillation gelang es jedoch nicht, den Tetrachlorkohlenstoff frei von Selenkohlenstoff zu erhalten. Nachdem durch Destillation unter Atmosphärendruck die Hauptmenge des Tetrachlorkohlenstoffs entfernt war, wurde der Rückstand unter vermindertem Druck 2-mal rektifiziert. 3 Fraktionen wurden erhalten: 1) Ziemlich viel CSe_2 enthaltender Tetrachlorkohlenstoff, 2) ein bei 60° unter 125 mm konstant siedendes Gemisch mit 59% Selenkohlenstoff, 3) fast reiner Selenkohlenstoff von Sdp.₁₂₅ 68° , der zur Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Konstanten durch wiederholte Destillation von geringen Mengen Tetrachlorkohlenstoff und Hexachloräthan befreit wurde.

Selenkohlenstoff. 0.1558, 0.1688 g Sbst.: 0.0415, 0.0451 g CO_2 . — 0.1890, 0.1170 g Sbst.: 0.1758, 0.1092 g Se^{20}).

Se_8 . Ber. C 7.04, Se 92.96. Gef. C 7.26, 7.13, Se 93.02, 93.33.

Aus einem Ansatz von 300 g elementarem Selen wurden 240 g Vorlauf mit 9% CSe_2 , 75 g der Fraktion 2 und 57 g reinen Selenkohlenstoffs erhalten, insgesamt 123 g (37.9% d. Th.). Da bei der Darstellung von Selenwasserstoff aus Aluminiumselenid und von diesem aus Selen immer Verluste eintreten, darf man die Ausbeute von Selenkohlenstoff aus Selenwasserstoff zu 50—60% annehmen.

Kalium-selenoxanthogenat.

1.1 g einer 56-proz. Lösung von Selenkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 4 ccm absol. Alkohol verdünnt und mit etwas weniger als der theoretisch berechneten Menge an 1.5-n. alkohol. Kalilauge versetzt. Sofort trat tiefgelbrote Färbung auf. Aus der klaren Lösung schied sich bei guter Kühlung, noch besser bei Zusatz des 2—3-fachen Volumens Äther das Xanthogenat in gelben Nadelchen aus. Ausbeute 0.8 g (56% d. Th.). Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wurde es völlig rein in strohgelben, verfilzten Nadelchen erhalten.

9.090, 10.285 mg Sbst.: 4.805, 5.410 mg CO_2 , 1.785, 1.950 mg H_2O . — 77.80, 95.0 mg Sbst.: 48.2, 58.6 mg Se. — 56.80 mg Sbst.: 63.2 mg K_2PtCl_6 .

$C_3H_2OSe_2K$. Ber. C 14.15, H 1.98, Se 62.24, K 15.36.
Gef. „ 14.42, 14.33, „ 2.20, 2.12, „ 61.96, 61.69, „ 17.84.

²⁰⁾ Sämtliche Analysen wurden im analyt. Laborat. von Hrn. Dr. Graßner ausgeführt, wofür wir ihm an dieser Stelle bestens danken.

Polymerisat A.

0.5 g Selenkohlenstoff wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, mit alkohol. Ammoniak im Verhältnis $1\text{CSe}_2:2\text{NH}_3$ versetzt. Bald trat Dunkelfärbung ein, nach einigen Min. Opalescenz, und nach 1 Stde. hatten sich 0.4 g einer feinpulvrigen, hellbraunen Substanz abgesetzt, die von der fast farblosen Mutterlauge gut zu filtrieren war. Sie färbt sich von 170° ab dunkler und zersetzt sich bei 190° unter Aufblähen und Hinterlassen eines kohleartigen, selenhaltigen Rückstandes.

13.240, 11.770 mg Sbst.: 2.995, 2.695 mg CO_2 , 0.700, 0.740 mg H_2O . — 16.885, 24.550 mg Sbst.: 15.790, 22.890 mg Se; N nicht nachweisbar.

CHSe_2	Ber. C 7.00,	H 0.59,	Se 92.42.
$\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}_4$	Ber. „ 6.28,	„ 0.53,	„ 93.20.
	Gef. „ 6.17, 6.25,	„ 0.59, 0.70,	„ 93.52, 93.24.

Erhitzen des Polymerisats A in einer alkohol. Lösung von Selendioxyd oder Jod auf 100° zur Oxydation des Wasserstoffs war ohne Einwirkung; die Analysen ergaben: C 6.21, 6.19, H 0.48, 0.66. Stärkere Oxydationsmittel führten zur völligen Auflösung.

Polymerisat B.

Eine Lösung von Selenkohlenstoff in 96-proz. Alkohol wurde sich selbst überlassen. Nach einigen Stdn., je nach der Konzentration des Selenkohlenstoffs, erfolgte Trübung der Lösung und im Laufe einiger Tage Abscheidung eines hellgelben, pulvrigen Niederschlags, der sich in seinem Verhalten an Polymerisat A eng anschließt.

14.150, 14.560 mg Sbst.: 5.155, 5.400 mg CO_2 , 1.415, 1.640 mg H_2O . — 36.490, 36.740 mg Sbst.: 32.6, 32.7 mg Se.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Se}_4$	Ber. C 10.09,	H 1.13,	Se 88.79.
	Gef. „ 9.94, 10.11,	„ 1.12, 1.26,	„ 89.34, 89.01.

Eine Substanz ähnlicher Zusammensetzung wurde erhalten, als eine frisch bereitete alkohol. Lösung von Selenkohlenstoff mit etwas Natronlauge versetzt und sofort mit verd. Essigsäure angesäuert wurde. Nach dem Trocknen des gelben Niederschlags bei 70° enthielt er 9.30% C, 1.19% H, 88.51% Se. Aus diesem Verhalten erklärt sich auch die Unmöglichkeit, aus dem Selenoxanthogenat durch Ansäuern den Selenkohlenstoff zu regenerieren.

Reaktion mit Ammoniak, Anilin usw.

Durch eine Lösung von Selenkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff wurde ein mit Ammoniak beladener Stickstoffstrom geleitet, wobei rotbraune Flocken ausfielen.

10.595, 15.875 mg Sbst.: 2.545, 3.765 mg CO_2 , 0.550, 0.790 mg H_2O . — 40.623, 47.665 mg Sbst.: 36.00, 42.20 mg Se. — 23.380 mg Sbst.: 0.44 ccm N_2 (28° , 7.55 mm).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Se}_4\text{N}$	Ber. C 6.87,	H 0.43,	Se 90.70,	N 2.01.
	Gef. „ 6.55, 6.45,	„ 0.58, 0.56,	„ 88.62, 88.54,	„ 2.12.

Bei nur geringen Ammoniakmengen tritt lediglich eine Trübung der Lösung ein, die Polymerisation geht nicht weiter.

Wird zu überschüssigem Anilin verdünnter Selenkohlenstoff tropfenweise zugesetzt, so tritt nach jedem Tropfen tiefe Braunfärbung ein, die bald wieder aufgehellt. Dabei wird reichlich Selenwasserstoff entwickelt. Wird nach Beendigung der Reaktion Alkohol zugesetzt, so werden aus der stark

gefärbten Lösung perlmutterglänzende, fast farblose Flitterchen von Diphenyl-selenoharnstoff, $\text{Se} = \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, abgeschieden, die sich aus warmem Alkohol umkrystallisieren lassen. Die Ausbeute ist jedoch gering. Wird dagegen in Selenkohlenstoff, auch in ganz verdünnter Lösung, Anilin eingetroppt, so tritt nach der ersten Dunkelfärbung Abscheidung eines gelben, polymeren Körpers ein, ohne daß Selenwasserstoff entwickelt wird. Daneben werden noch geringe Mengen des Diphenyl-selenoharnstoffs erhalten.

Diphenyl-selenoharnstoff. 8.450 mg Sbst.: 17.355 mg CO_2 , 3.125 mg H_2O . — 35.840, 38.010 mg Sbst.: 10.30, 10.80 mg Se. — 4.620 mg Sbst.: 0.44 ccm N_2 (24°, 750 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}$. Ber. C 56.66, H 4.40, N 10.18, Se 28.77.

Gef. „ 56.02, „ 4.14, „ 10.51, „ 28.74, 28.45.

Während Phenol, Diphenylamin, Malonester, Acetaldehyd bei Zimmer-temperatur mit Selenkohlenstoff nicht reagieren, wurde bei Pyridin, Triäthylamin, in schwachem Maße auch bei Dimethyl-anilin Abscheidung dunkelgefärbter Niederschläge beobachtet, deren Natur nicht näher untersucht wurde.

Zusammenfassung.

Die Darstellung und Eigenschaften des Selenkohlenstoffs CSe_2 werden beschrieben. Besonders bemerkenswert ist die leichte Polymerisierbarkeit, die auf Grund theoretischer Überlegungen bei dieser Substanz zu erwarten war. Tellurkohlenstoff konnte nicht dargestellt werden.

252. H. Merten und H. Schlüter: Über die Verbrennungswärmen einiger organischer Selen-Verbindungen.

[Aus d. Forschungslaborat. Oppau d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]
(Eingegangen am 29. April 1936.)

Für die in der vorhergehenden Arbeit ausgeführten Berechnungen war die Kenntnis der Verbrennungswärmen einiger organischer Selen-Verbindungen notwendig. Die untersuchten Präparate wurden von Hrn. Dr. Metzger hergestellt. CSe_2 war ein durch mehrmaliges Fraktionieren gereinigtes Präparat; über „Polymerisat A“ vergl. S. 1363. Diäthylselenid war durch Umsetzung von Äthylbromid mit einer aus P_2Se_5 und KOH erhaltenen Kaliumselenid-Lösung¹⁾ hergestellt und durch wiederholte Destillation gereinigt. Zur Darstellung von Dibenzylselenid wurde Benzylchlorid mit einer Natriumpolyselenid-Lösung zu Dibenzyldiselenid umgesetzt, dieses nach der Reinigung durch Umkrystallisieren mit Natriumalkoholat in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SeNa}$ übergeführt, das mit Benzylchlorid zur Reaktion gebracht wurde²⁾. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkrystallisieren. Schmp. 45°.

Die untersuchten organischen Selen-Verbindungen wurden in einer mit Platinblech ausgekleideten Berthelot-Mahlerschen Verbrennungsbombe in einem Platinschälchen mit Bombensauerstoff von etwa 30 Atm. zu flüssigem Wasser, gasförmigem Kohlendioxyd und Selendioxyd verbrannt. Die vor der Verbrennung in den Bombenbecher gegebene

¹⁾ Rathke, A. 153, 219 [1869].

²⁾ Fromm u. Martin, A. 401, 183 [1913].