

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, Tri-äthyl-amin, 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 Dibenzylselenid 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].

Tabelle.

Nr.	Subst.- Einwaage g	Gelatine g	Hilfs- Substanz g	Wärme- menge cal.	Korrekturen					Verbrennungswärme		Mittel cal/g
					Hilfs-Stoff	Zündung	Faden	HNO ₃	SeO ₂	ca / Einwaage	cal/g	
I) Selenkohlenstoff.												
1	0.3320	0.1450	—	+ 1138	— 645	— 12	— 10	— 3.5	+ 3.6	+ 471	+ 1419	+ 1412
2	0.3748	0.1500	—	+ 1217	— 668	— 12	— 10	— 3.7	+ 4.1	+ 527	+ 1406	± 6
II) Polymerisat A.												
0.1138	—	—	—	+ 188.6	—	— 12	— 10	— 1.6	+ 1.2	+ 166.2	+ 1461	+ 1461
III) Diäthylselenid.												
0.1789	0.1394	0.1394	0.1190 ³⁾	+ 2977.1	— 1937.3	— 31.3	— 12.2	— 24.9	+ 1.2	+ 972.8	+ 5438	+ 5446
0.1413	0.1375	0.1375	0.1531 ³⁾	+ 3142.2	— 2304.0	— 38.3	— 12.2	— 18.2	+ 1.0	+ 770.5	+ 5453	± 5
0.1244	0.1504	0.1504	0.1723 ³⁾	+ 3304.9	— 2573.5	— 25.4	— 12.2	— 16.8	+ 0.8	+ 677.8	+ 5448	
0.1068	0.1569	0.1569	0.2059 ³⁾	+ 3606.0	— 2972.6	— 24.1	— 12.2	— 16.5	+ 0.7	+ 581.3	+ 5443	
IV) Dibenzylselenid.												
0.1254	—	—	0.1797 ³⁾	+ 2918.8	— 1978.1	— 34.5	— 12.2	— 10.0	+ 0.5	+ 884.5	+ 7053	+ 7069
0.2005	—	—	0.2407 ³⁾	+ 4135.3	— 2649.6	— 34.2	— 12.2	— 16.0	+ 0.7	+ 1424.0	+ 7102	± 22
0.1052	—	—	0.2244 ³⁾	+ 3263.6	— 2470.2	— 25.2	— 12.2	— 15.0	+ 0.4	+ 741.4	+ 7047	
0.0928	—	—	0.4148 ³⁾	+ 3334.0	— 2623.2	— 33.8	— 12.2	— 6.0	+ 0.3	+ 659.1	+ 7102	
0.1164	—	—	0.5536 ³⁾	+ 4375.7	— 3501.5	— 32.7	— 12.2	— 8.2	+ 0.4	+ 821.5	+ 7058	
0.0653	—	—	0.3977 ³⁾	+ 2597.1	— 2084.8	— 34.6	— 12.2	— 5.3	+ 0.2	+ 460.4	+ 7051	

3) Paraffinöl.

4) Benzoesäure.

5) Salicylsäure.

Wassermenge von 20 ccm entsprach etwa einem Verhältnis von 400 Mol. H_2O auf 1 Mol. gebildetes SeO_2 . Zur Zündung wurde ein Platindraht durch eine gemessene elektrische Energiemenge zum Glühen gebracht; die Verbindung mit der Substanz stellte ein 10 cm langer Nähfaden von bekannter Verbrennungswärme her. Bei einigen Präparaten erwies es sich als unmöglich, sie für sich allein quantitativ zu definierten Reaktions-Endprodukten zu verbrennen, weil das Selen sich teilweise in elementarer Form abschied. Daher wurden Zusätze von Hilfssubstanzen benutzt, die bei ihrer Verbrennung genügend Wärmeenergie zur Mitoxydation des Selen liefern. Hierzu wurden Paraffinöl, krystallisierte Benzoesäure oder Salicylsäure mit genau bekannter Verbrennungswärme verwendet; Flüssigkeiten wurden zum Schutz vor Verdampfungsverlusten in Gelatine kapseln eingeschlossen, pulverförmige Substanzen mit Benzoesäure oder Salicylsäure gemischt und zu Pillen gepreßt. Nach beendetem Versuch wurde geprüft, ob die Abgase geruchlos waren, was bei vollkommener Verbrennung der Fall war. Das Bombenwasser wurde auf Salpetersäure-Gehalt untersucht und bei der Berechnung die entsprechende Anzahl Wärme-Einheiten abgezogen. Selentrioxyd konnte niemals in den Produkten nachgewiesen werden. Berücksichtigt wurden ferner der Verbrennungswert der Hilfssubstanz und des Nähfadens, die bei der Zündung zugeführte elektrische Energie und endlich die Lösungswärme des Selendioxyds in Wasser, die so klein war, daß es sich erübrigte, die Verdünnungswärme zu berücksichtigen, wenn das Mol-Verhältnis $H_2O:SeO_2$ vom Sollwert 400:1 abwich.

Die vorstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Versuche und ihre Berechnung.

Zur Berechnung der Korrekturen wurden folgende Daten benutzt:

Verbrennungswärme von Gelatine	4500 cal/g
„ „ Paraffinöl	11008 cal/g
„ „ Benzoesäure	6324.5 cal/g
„ „ Salicylsäure	5242 cal/g
„ „ 10 cm Nähfaden	12.2 cal
Salpetersäurebildung 1 ccm n_{10} - $HNO_3 = 1.49$ cal	
Lösungswärme SeO_2	920 cal/Mol SeO_2 .

Die Mittelwerte der Verbrennungswärmen betragen*):

I) Selenkohlenstoff, CSe_2 (Mol.-Gew. 170.4)

$$Q_v = 1412 \pm 6 \text{ cal/g} = 240.6 \pm 1.0 \text{ Kcal/Mol bei konst. Volumen}$$

Daraus be-

$$\text{rechnet sich } Q_p = Q_v + 0.58 \times 2 = 241.8 \pm 1.0 \text{ Kcal/Mol „ „ Druck}$$

II) Polymerisat A (Mol.-Gew. $35.0 \times n$)

$$Q_v = 1461 \text{ cal/g} = 124.2 \text{ Kcal/Se-Atom „ „ Volumen}$$

$$Q_p = Q_v + 0.58 = 124.8 \text{ Kcal/Se-Atom „ „ Druck}$$

III) Diäthylselenid, $(C_2H_5)_2Se$ (Mol.-Gew. 137.3)

$$Q_v = 5446 \pm 5 \text{ cal/g} = 747.7 \pm 0.7 \text{ Kcal/Mol „ „ Volumen}$$

$$Q_p = Q_v + 0.58 \times 3.5 = 749.7 \pm 0.7 \text{ Kcal/Mol „ „ Druck}$$

IV) Dibenzylselenid $(CH_2.C_6H_5)_2Se$ (Mol.-Gew. 261.3)

$$Q_v = 7068 \pm 22 \text{ cal/g} = 1846.9 \pm 5.7 \text{ Kcal/Mol „ „ Volumen}$$

$$Q_p = Q_v + 0.58 \times 4.5 = 1849.5 \pm 5.7 \text{ Kcal/Mol „ „ Druck}$$

* Die angegebenen Fehler geben die mittleren Abweichungen der Einzelbestimmungen vom Mittelwert an.