

von der Deutschen Atomgewichts-Commission¹⁾ als maassgebend bezeichneten Zahlen für Kohlenstoff und Sauerstoff zu Grunde legt. Zur Verdeutlichung sind nachstehend unsere Resultate für C = 12 und O = 16 wie folgt umgerechnet:

Gefunden:	Präparat I:	Präparat II:	Präparat III:
CaO	2.2268	1.3218	1.8456
CO ₂	1.7504	1.0396	1.4510
Atomgewicht . .	39.975	39.944	39.966

Man erhält auf diese Weise im Mittel für das Atomgewicht des Calciums Ca = 39.962, eine Zahl, welche von den älteren Werthen lange nicht in dem Maasse abweicht, wie die früher von uns auf den angegebenen Grundlagen berechnete.

85. F. Krafft und O. Steiner: Ueber Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe.

(Eingegangen am 13. Februar 1901.)

Analogien zwischen schwefel-, selen- und tellur-haltigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich denjenigen in der Halogengruppe anreihen lassen, sind erst in neuerer Zeit mit Sicherheit festgestellt worden, und zwar an den leicht zugänglichen Phenylverbindungen der Schwefelgruppe²⁾). Eines dieser Präparate, das Phenylselenid, veranlasste uns durch eine gelegentliche Beobachtung zum Studium der Verdrängungen in der Sauerstoffgruppe. Die vorläufigen, nachstehend mitgetheilten Ergebnisse zeigen grosse Aehnlichkeit mit dem, was man in der Gruppe der Halogene schon lange kennt und benutzt.

Erhitzt man Diphenylselenid, C₆H₅.Se.C₆H₅, mit der äquivalenten Menge Schwefel im offenen Gefäss bis nahe zum Sieden, dann bildet sich Phenylsulfid, C₆H₅.S.C₆H₅, und das Selen wird fast vollständig ausgeschieden. Es findet hier also eine Verdrängung des Selens durch Schwefel statt, analog dem Ersatz des Broms in seinen Metallverbindungen durch Chlor.

Um den Versuch quantitativ auszuführen, kann man 2.367 g Diphenylselenid mit 0.325 g Schwefel in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr etwa 8 Stunden auf 300° erhitzen. Nach dem Erkalten hat sich das Selen in der metallischen Modification in der Röhre abgesetzt, und wird vom Phenylsulfid durch Aufnehmen dieses Letzteren in Aether und Abfiltriren getrennt. So wurden 0.758 g Selen, also 95 pCt. des im angewandten Phenylselenid enthaltenen Selens,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2761 [1898].

²⁾ F. Krafft und R. E. Lyons, diese Berichte 27, 1772 [1894].

rein und mit dem Schmp. 217°, gewonnen. Der kleine Rest des Selens war in Lösung gegangen und blieb nach dem Abdestilliren des Aethers und Phenylsulfids zurück.

Das Tellur des Diphenyltellurids, $C_6H_5\cdot Te\cdot C_6H_5$, wird durch Schwefel gleichfalls verdrängt. Zum Sieden im offenen Gefäss kann man, wegen der Zersetzlichkeit des Tellurids, hier jedoch nicht erhitzen. Als 1.28 g Tellurid mit 0.14 g Schwefel in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Glasrohr 10 Stunden auf 220° erhitzt worden waren, wurden nach dem Erkalten und Ausziehen mit Aether 58.4 pCt. des gesammten Tellurs erhalten; im ätherischen Auszug befand sich, ausser dem unveränderten Tellurid und dem Phenylsulfid, auch noch Phenyldisulfid, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde, und durch Vereinigung eines Theils des Schwefels mit dem gebildeten Phenylsulfid entstanden war. Hiernach wird der Ersatz des Tellurs im Diphenyltellurid durch Schwefel entweder bei stärkerem Erhitzen oder bei Verwendung überschüssigen Schwefels ein vollständiger sein.

Diphenylsulfid wurde bei den bisherigen Versuchen selbst nach tagelangem Erhitzen unter Durchleiten von Sauerstoff nicht merklich angegriffen; jedenfalls liess sich keine Bildung des so beständigen Diphenyläthers beobachten. Dagegen erhält man umgekehrt aus Diphenyläther, $C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_5$, wenn man denselben mit Schwefel etwa 15 Stunden auf 350° erhitzt, Phenylsulfid. Mehrere Versuche haben gezeigt, dass die Wechselwirkung erst bei 340° beginnt, also gerade bei derjenigen Temperatur, bei der sich nach Krafst und Lyons¹⁾ das Diphenylsulfoxid, $C_6H_5\cdot SO\cdot C_6H_5$, langsam in Phenylsulfid und Sauerstoff zersetzt; vielleicht entsteht daher das Sulfoxid als unbeständiges Zwischenprodukt der Reaction und verhält sich auch in den beiden zuerst erwähnten Fällen der Reactionsverlauf entsprechend. Aus 3.3 g Phenyläther und 0.63 g Schwefel wurde 0.34 g gereinigtes Diphenylsulfid erhalten, der grössere Theil des Phenyläthers wurde wiedergewonnen, ein Bruchtheil war dagegen unter Erzeugung starken Drucks und Bildung geschwärzter Masse, weiter zersetzt.

Indem der Schwefel das Selen und Tellur aus ihren Phenylverbindungen verdrängt, während umgekehrt der Sauerstoff des Diphenyläthers durch Schwefel ersetzbar ist, zeigen die Elemente der Schwefelgruppe ein Verhalten, welches vollkommen an dasjenige der Halogene erinnert: indem in der Gruppe der Letzteren Brom und Jod z. B. aus ihren Silberverbindungen durch das Chlor ausgeschieden werden, andererseits aber auch Fluorsilber bei der Einwirkung von Chlor in Chlorsilber übergeht. Dass die Halogene derartige Umsetzungen

¹⁾ Diese Berichte 29, 441 [1896].

etwas leichter bewirken, als die Elemente der Schwefelgruppe, ist ohne Weiteres verständlich, da die Verwandtschaft gleichartiger Elementaratome zu einander im Allgemeinen nach der Mitte des periodischen Systems hin zunimmt, wodurch die Reactionsfähigkeit abnimmt.

Das Verhalten des Schwefels zu seleniger Säure und ähnlichen Verbindungen liess sich nach dem Vorstehenden leicht voraussehen. Selendioxyd und Schwefel wurden im Einschmelzrohr, gefüllt mit Kohlendioxyd, bis nahe an den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Sehr bald war die Ausscheidung von schwarzem Selen zu beobachten und nach dem Erkalten zeigte sich in der Röhre eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die Schwefeldioxyd war und sich beim Oeffnen rasch verflüchtigte. Der Process verlief im Wesentlichen nach der Gleichung: $\text{SeO}_2 + \text{S} = \text{SO}_2 + \text{Se}$. Die genaueren Bedingungen eines ganz glatten Reactionsverlaufs sollen noch ermittelt werden; in der angegebenen Form ist die Umsetzung bequem als Vorlesungsversuch auszuführen.

Erhitzt man reine Selensäure mit Schwefel nur bis auf 55° , so scheidet sich reichlich Selen aus unter Bildung von Schwefelsäure und seleniger Säure. Ein solcher Versuch wurde ausgeführt mit 0.760 g krystallisirter Selensäure, vom Schmp 62° , die Hr. M. Stöcker durch Destillation im absoluten Vacuum gereinigt und uns zur Verfügung gestellt hatte; die Selensäure wurde mit 0.17 g Schwefelpulver in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr im Wasserbade langsam erwärmt. Die Reaction begann bei 50° , indem der Röhreninhalt sich in eine grünschwarze Masse verwandelte; die Temperatur wurde sodann auf 55° belassen. Die Analyse des nach dem Erkalten, wenn nicht über 60° erwärmt worden war, sich ohne Druck öffnenden Rohrs ergab einen wasserunlöslichen Rückstand von 0.125 g Selen und 0.076 g unverändert gebliebenem Schwefel; im wässrigen Auszug des ganz schwach nach Schwefeldioxyd riechenden Röhreninhalts fanden sich 0.280 g Schwefelsäure und 0.372 g Selenigsäurehydrat, während nur 0.0793 g Selensäure unangegriffen geblieben war.

Wie aus diesen Beobachtungen hervorgeht, gelegentlich deren auch noch an die bekannte Reducirbarkeit der Selensäure durch Salzsäure, im Gegensatz zur grossen Beständigkeit der Schwefelsäure, sowie an die Reducirbarkeit der selenigen Säure durch schweflige Säure erinnert werden mag, ist die Affinität zwischen Schwefel und Sauerstoff grösser als diejenige zwischen Selen und Sauerstoff. In Folge dessen verliefen auch weitere Versuche, den Schwefel aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Selen zu verdrängen, bisher mit negativem Ergebniss.

Bekanntlich nimmt bei den Halogenen die Verwandtschaft zum Sauerstoff mit wachsendem Atomgewicht zu, während sie nach Obigem in der Gruppe des Schwefels ebenso abnimmt. Eine Abweichung im

Verhalten der beiden Gruppen kann man hierin aber nicht ohne Weiteres erblicken, da der Sauerstoff zu der einen derselben als deren Anfangsglied gehört, der anderen Gruppe dagegen fremd gegenübersteht. Eine Analogie zwischen den Halogenen und den Elementen der Schwefelgruppe in dieser Richtung kann daher erst dann deutlich hervortreten, wenn man das Verhalten der Letzteren gegen ein andersartiges elektronegatives Element, beispielsweise gegen Chlor oder Brom, prüft. In der That sieht man dann sofort, dass die Affinität von Schwefel, Selen und Tellur zu den Halogenen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. So dissociirt nach den vorliegenden Angaben beispielsweise SCl_4 äusserst leicht, SeCl_4 zerlegt sich erst bei 218° und TeCl_4 ist sogar noch beständig bei 450° ; während SeBr_4 sich bei 80° zersetzt, ist das für TeBr_4 bei 420° noch nicht der Fall; u. s. w.

Es ist als eine einfache Folge dieses Sachverhalts zu betrachten, dass der Schwefel aus seinen Halogenverbindungen durch Selen und Tellur verdrängt wird. Der Schwefel des Schwefelchlorürs wird leicht durch Selen ersetzt und bleibt bei der Destillation zurück. Etwas complicirt wird die Untersuchung dieses Falls dadurch, dass sich Selenchlorür bei der Destillation in Selenetetrachlorid und Selen zerlegt. Die Bildung von Selenchlorür aus Schwefelchlorür und Selen wurde übrigens schon gelegentlich anderer Versuche beobachtet¹⁾. Bequemer lässt sich die Zersetzung des Schwefelchlorürs durch Tellur beobachten, wenn man diese in einer offenen Einschmelzröhre zusammenbringt (auf 2 Th. S_2Cl_2 nimmt man 2.2 Th. Tellur). Nachdem die Masse fest geworden ist, wird sie im Sandbad zu lebhaftem Sieden erhitzt, worauf man erkalten lässt, in ein Destillationskölbchen mit angeschmolzener Vorlage giebt und fractionirt destillirt. Der erste Antheil geht bei 324° über und ist Tellurchlorür vom Schmp. 175° , welches somit glatt nach der Gleichung: $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Te} = \text{TeCl}_2 + 2\text{S}$ entstanden ist.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, dass bei diesen Verdrängungen muthmaasslich Additionsproducte, aus den Ingredientien der Reaction entstanden, die Rolle des intermediären Körpers spielen, der sich in anderem Sinne wie er entstanden ist, wieder zersetzt. Als Verdrängungen in weiterem Sinne sind auch die bequemen Darstellungsmethoden des Diphenyl-Sulfids resp. -Selenids, durch Destillation von Sulfobenzid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, mit Schwefel oder Selen, aufzufassen; bei der Angabe des Verfahrens wurde schon die Vermuthung ausgesprochen, dass sich als Zwischenproducte Substanzen wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{SO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ bilden dürften²⁾. Ein Körper von dieser Zusammen-

¹⁾ Rathke, Ann. d. Chem. 152, 181.

²⁾ F. Krafft und W. Vorster, diese Berichte 26, 2814 [1893].

setzung (»Oxyphenylbisulfür«) wurde nun bereits durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130° dargestellt¹⁾). Wir haben daher das Verhalten dieses gut krystallisirenden und bei 45° schmelzenden Präparats in der Wärme untersucht, indem wir 1.68 g desselben in einem Destillirkölbchen in Wood'scher Legirung allmählich stärker erhitzten. Als bald begann eine lebhafte Entwicklung von Schwefligsäure, und es ging bei 290° siedendes Phenylsulfid über. Während 0.23 g einer porösen kohligen Masse im Kölbchen zurückblieben, betrug die Ausbente an Phenylsulfid 0.82 g und damit 66 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute, den in so kleinem Maassstabe unvermeidlichen Verlust ungerechnet.

Der Mechanismus der Diphenyl-Sulfid- und -Selenid-Bildung scheint damit bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt, und in ähnlicher Weise dürften auch die Verdrängungen in der Schwefelgruppe zu deuten sein. Man weiss ja, dass Phenylsulfid durch Vereinigung von Phenylsulfid und Schwefel in der Hitze entsteht, aber auch beim Destilliren sich wieder zurück zersetzt. Dasselbe gilt für das Phenylselenid, das aus Phenylselenid und Selen unter Bedingungen gebildet wird, die von denen der Rückzersetzung in Phenylselenid und Selen nicht weit abliegen. Demgemäß führte der eingangs erwähnte Versuch, der ein Additionsproduct, $C_6H_5\cdot SeS\cdot C_6H_5$, durch Vereinigung von Phenylselenid und Schwefel hätte liefern können, unter den Versuchsbedingungen nur zu einer Verdrängung des Selens durch Schwefel. Nichts destoweniger ist die intermediäre Bildung des genannten hypothetischen Additionsproducts mit Sicherheit anzunehmen; denn bei der Untersuchung des völlig analogen Phenylselenoxyds, $C_6H_5\cdot SeO\cdot C_6H_5$, haben der Eine von uns und W. Vorster bereits beobachtet (l. c. 2820), dass dieser Körper, der beim Erhitzen in der freien Flamme unter röthlicher Lichterscheinung und Bildung eines ölichen Products verpufft, sich bei der vorsichtigen Destillation kleiner Mengen (1—2 g) unter stark verminderter Druck, bisweilen unter sehr plötzlicher Gasentwicklung, recht glatt in Diphenylselenid und den so überaus flüchtigen Sauerstoff zerlegt. Aus einem Körper $C_6H_5\cdot SeS\cdot C_6H_5$, wird sich das Selen als schwer flüchtiges und trübes Element niemals so lebhaft wie der Sauerstoff aus dem Selenoxyd, dafür aber quantitativ, abtrennen müssen, und so das von uns beschriebene Endergebniss eintreten. In einem Falle verliert hiernach der Schwefel seinen sehr flüchtigen Begleiter, den Sauerstoff, im anderen Falle wurde dagegen der nicht flüchtige abgestreift.

Hält man an der gegebenen Auffassung des Verdrängungsmechanismus fest, dann erscheint es von vornherein begreiflich, dass das genauere Studium dieses interessanten anorganischen Arbeitsgebietes

¹⁾ Otto, Ann. d. Chem. 145, 318.

je nach Umständen oft zu unvollständigen oder zu umkehrbaren Reactionen führen muss, wie man solche, und dies wohl aus analogen Gründen, für die Halogene bei ihren gegenseitigen Verdrängungen ja schon seit längerer Zeit beobachtet hat.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

86. F. Krafft und R. Neumann: Ueber Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe.

(Eingegangen am 13. Februar 1901.)

Wir haben die durch den Einen von uns und O. Steiner in der Schwefelgruppe beobachteten Reactionsverhältnisse auch in der Gruppe des Phosphors, Arsens und Antimons etwas näher untersucht: zunächst an den Verbindungen dieser relativ positiven Elemente mit negativem Sauerstoff, Schwefel oder Chlor. Es zeigte sich, dass unter geeigneten Bedingungen das positivere Arsen den Phosphor, und das noch positivere Antimon das Arsen aus den Oxyden, Sulfiden und Chloriden verdrängt. Das umgekehrte Verhalten lässt sich beobachten, wenn man die Einwirkung des Phosphors und seiner Homologen auf die Phenylverbindungen des einen oder anderen dieser Elemente studirt; Phosphor, Arsen und Antimon bilden hier das relativ negative Radical gegenüber dem positiven Phenyl, und dementsprechend wird aus dem Triphenylstibin das Antimon leicht durch Arsen verdrängt, während das Triphenylarsin sich beim Erhitzen mit Phosphor in Triphenylphosphin umwandelt, dagegen andererseits Antimon noch bei 300° ohne Einwirkung auf Triphenylarsin ist. Es zeigt sich also die vollkommenste Uebereinstimmung in den Umsetzungsverhältnissen der Phosphorgruppe mit denen der Schwefelgruppe, wie der Halogene.

Ohne allzu grosses Gewicht auf eine einseitige Formulirung der Beziehungen auf diesem Gebiete zu legen, kann man vorläufig doch sagen: Von einer Anzahl möglicher Verbindungen ist stets diejenige die beständigere, welche aus dem elektropositivsten Radical der elektropositiveren Gruppe mit dem elektronegativsten der negativeren Gruppe gebildet wird.

Das Erhitzen der Substanzen, deren Wechselwirkung geprüft wurde, geschah in Einschmelzröhren von 2 cm Durchmesser und 18—20 cm Länge, aus denen die Luft durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt worden war. Diese Einschmelzröhren wurden in ein starkwandiges, verschraubbares Eisenrohr von 4 cm Durchmesser und 25 cm Länge eingelegt, ganz in ausgeglühten Quarzsand eingebettet. Das Eisenrohr seinerseits war eingelagert in ein nach unten offenes,