224. Emerich Szarvasy: Ueber Arsenmonoselenid und die Dampfdichte des Selen¹⁾.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Als ich die Dampfdichtebestimmungen des Arsenpentaselenides beschrieb²⁾, blieb es unentschieden, welche Molekeln sich um 1000⁰ herum im Dampfe befanden; denn auf Grund der gefundenen Zahlen waren zwei Fälle möglich: entweder die Molekel ist total in ihre Elemente zerfallen, oder das Pentaselenid dissociirt sich, unter Annahme der Existenz einer bisher noch nicht dargestellten Verbindung, in As_2Se , 2 Se_2 -Molekeln. Letztere Annahme erwies sich als die richtige, denn es gelang die Darstellung von As_2Se , und diese Verbindung zeigt bei 1000⁰ eine normale Dampfdichte.

Die Verbindung wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im Verhältniss $\text{As}_2 : \text{Se}$, doch immer mit geringem Ueberschuss von Arsen; die Schmelzung geschah in einer mit Stickstoff gefüllten und zugeschmolzenen Kaliglasröhre. Die Vereinigung findet bei ca. 600⁰ statt, indem sich eine verhältnissmässig leichtbewegliche schwarze Schmelze bildet, welche zu einem glänzenden Körper von muscheligem Bruch erkalte; derselbe ist der Hauptmasse nach As_2Se , verunreinigt mit mehr oder minder Arsen. Dieses Product wurde durch Sublimation gereinigt und zwar, abweichend von dem bisher verfolgten Verfahren, nicht im luftleeren Raum, sondern unter Druck; durch diesen Kunstgriff gelang es, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Die Schmelze wird in eine ca. 25 cm lange Jenaer Glasröhre gebracht, welche mit Stickstoff gefüllt, an beiden Enden zugeschmolzen und in einem schief gestellten Ofen der ganzen Länge nach erhitzt wird. Unten, wo sich die Substanz befindet, wird bis zum Sieden derselben erhitzt; weiter oben setzt sich alsdann die Verbindung in Krystallen ab, während das überschüssige Arsen noch weiter hinauf sublimirt. Durch Wiederholen dieser Operation ist schliesslich ein ganz reines Product zu erhalten.

Analyse: Ber. für As_2Se .

Procente As 65.51, Se 34.49.

Gef. » » 65.23, 65.17, » 34.11, 34.06.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung As_2Se , d. h. Arsenmonoselenid.

¹⁾ Vorgelegt der Kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 12. April 1897.

²⁾ Diese Berichte 28, 2656.

Ueber den Habitus der Krystalle theilt Herr Prof. Dr. Krenner Folgendes gütigst mit: adaphane, schwarze, metallglänzende, unvollkommene Krystalle mit schwarzem Strich. Sie sind am ehesten dreikantigen, 1—2 mm langen, 0.5 mm breiten Lanzenspitzen zu vergleichen, auf deren gekrümmten Flächen ein oder zwei Longitudinal-Furchen bemerkbar sind, welche aber nie die Spitze der Lanze erreichen. Der trigonale Typus dieser Krystalle liesse auf hexagonale Symmetrie schliessen, ausgenommen, dass dieselben Zwillinge sind; dies wäre jedoch bloss durch goniometrische Messung zu entscheiden, wozu die Krystalle nicht geeignet sind.

Das Arsenmonoselenid ist in den gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlöslich; conc. Salzsäure und Schwefelsäure greifen es nur sehr langsam an; Alkalihydrate und -sulphydrate lösen es ebenfalls nicht; kocht man jedoch mit concentrirter Kali- oder Natron-Lauge, so zersetzt es sich und gleicht in diesem Verhalten den niederen Schwefelverbindungen des Arsens.

Um die Molekulargrösse des Arsenmonoselenides zu ermitteln, bestimmte ich seine Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen; bevor ich jedoch die hier erhaltenen Resultate beschreibe, muss ich meine Untersuchungen über die Dampfdichte des Selen vorausschicken, welche aus weiter unten zu beschreibenden Gründen ausgeführt werden mussten.

Die in der Literatur befindlichen Daten über die Dampfdichte des Selen stammen von Deville und Troost¹⁾ und Biltz²⁾; Erstere fanden, dass der Selendampf erst bei 1400° zweiatomige Molekeln enthält. Bei meinen Untersuchungen über die Dampfdichte³⁾ der Arsenselenide musste ich schon bei 900° zweiatomige Selenmolekeln in dem Dampfgemenge voraussetzen. Zur Erklärung dieses Widerspruches schienen — nachdem durch die grosse Zahl der Experimente eine zufällige Uebereinstimmung vollkommen ausgeschlossen war — zwei Annahmen möglich: dass sich entweder das Selen, wenn es durch Wärmezersetzung einer Verbindung frei wird, anders verhält, als wenn man Selen als solches bei hoher Temperatur untersucht, oder aber, dass die Deville-Troost'schen Angaben unhaltbar sind. Erstere Annahme, obwohl nicht unmöglich, ist doch wenig wahrscheinlich. Zur Entscheidung der Frage bestimmte ich die Dampfdichte des Selen nach der Methode von Victor Meyer.

Deville und Troost arbeiteten nach Dumas Verfahren, dieses insoweit modificirend, dass sie in Porzellanbirnen arbeiteten, welche sie durch Metaldämpfe bekannter Temperatur erhitzen. Um die Temperaturmessung zu umgehen, deren genaue Kenntniss bei dieser

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 58, 257 (1860) Compt. rend. 56, 891.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 415.

³⁾ Magy. chem. Farm. 2, 34.

Methode erforderlich ist, verwandten sie bei ihren Versuchen zwei annähernd gleich grosse Gefässe; in dem einen befand sich der Körper, dessen Dampfdichte zu bestimmen war, in dem andern Jod. So bestimmten sie das Verhältniss zwischen der Dampfdichte des fraglichen Körpers und des Jodes; letztere als bekannt vorausgesetzt, war die Dampfdichte des fraglichen Körpers leicht zu berechnen. Diese Bestimmungsmethode kann aber nur bei einer solchen Temperatur richtig sein, bei welcher die Dampfdichte des Jods noch normal ist. Die Dissociation der Jodmolekel bei hoher Temperatur bewies zuerst 1880 Victor Meyer. Diesen Umstand konnten Deville und Troost bei ihren im Jahre 1863 ausgeführten Versuchen noch nicht beachten und so gelangte in ihre Bestimmungen eine Fehlerquelle. Dieser Fehler vergrössert sich noch, wenn sie ihre Resultate nicht durch Vergleich der beiden Dampfdichten, sondern durch Einsetzung der mit Hülfe des Jodthermometers gefundenen Temperatur in die Dumasche Formel berechnen.

Auf diesen Fehler machte zuerst Biltz¹⁾ aufmerksam, welcher Forscher die bei Ausführung der Versuche thatsächlich herrschende Temperatur berechnete und mit ihrer Hülfe die Deville-Troostschen Daten berichtigte.

Ich bestimmte die Dampfdichte nach der Methode von Victor Meyer und bediente mich derjenigen Modification, welche auch er bei seinen bei hohen Temperaturen ausgeführten Versuchen anwandte. Die Messung der Temperatur geschah mit Hülfe eines Luftthermometers; als solches diente die Porzellanbirne, in welcher auch die Dampfdichtebestimmung ausgeführt wurde; diese war nach dem üblichen Verfahren mit einem Compensator versehen.

Die Dampfdichte wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, um diejenige festzustellen, bei welcher sie schon normal ist, und um dieselbe mit den Dampfdichten des Arsenmonoselenides vergleichen zu können. Andererseits, wie dies schon Cahours hervorgehoben, kann man auf die Molekulargrösse eines Elementes oder einer Verbindung aus der Dampfdichte nur dann mit Sicherheit Schlüsse ziehen, wenn dieselbe innerhalb genügend grosser Temperaturgrenzen constant ist.

Aus den Versuchsdaten ergeben sich folgende Temperaturen und Dampfdichten:

I. Versuch:	T = 774° C.	D ₁ = 7.03
II. „	T = 815° C.	D ₁ = 6.63
III. „	T = 898° C.	D ₁ = 5.83
IV. „	T = 918° C.	D ₁ = 5.60
V. „	T = 956° C.	D ₁ = 5.63
VI. „	T = 969° C.	D ₁ = 5.43
VII. „	T = 1165° C.	D ₁ = 5.50.

¹⁾ l. c.

Die für Se_2 berechnete Dampfdichte ist $D_1 = 5.466$.

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass die Dichte, abgesehen von kleinen experimentellen Fehlern, successive abnimmt, bis sie bei $900\text{--}950^\circ$ den dem zweiatomigen Selen entsprechenden Werth erreicht. Biltz führte eine Bestimmung um 1800° aus und fand die Dichte $D_1 = 5.54$.

Die unterhalb 900° gefundenen Werthe sind höher, als die berechnete Dampfdichte; dieser Umstand kann zweierlei Ursachen haben: entweder ist der Selendampf unter 900° noch nahe seinem Verdichtungszustande und huldigt so nicht den Gasgesetzen, oder aber man muss im Dampfgemenge zusammengesetztere Selenmolekeln voraussetzen.

Dass thatsächlich die Existenz zweiatomiger Selenmolekeln anzunehmen ist, wird genügend dadurch bewiesen, dass die Dichte innerhalb so grosser Temperaturintervalle ($900\text{--}1800^\circ$) constant ist.

Auch die Dampfdichte des Arsenmonoselenides bestimmte ich nach dem weiter oben beschriebenen Verfahren.

I. Versuch. $T = 617^\circ$, $D_1 = 15.48$; die für As_2Se berechnete Dichte ist $D_1 = 7.918$; die gefundene Dichte ist nahezu doppelt so gross als die berechnete, es sind daher bei der Versuchstemperatur der Formel As_4Se_2 entsprechende Molekeln im Dampf.

II. Versuch. $T = 783^\circ$, $D_1 = 10.82$; bei dieser Temperatur hat der Dampf noch nicht die normale Dichte erreicht; wäre die Verbindung dissociirt, so hätte man $D_1 = 8.7$ finden müssen, denn die Arsenmolekel ist um 780° vieratomig und die entsprechende Dichte¹⁾ $D_1 = 10.37$; die Dichte des Selens²⁾ ist gleich $D_1 = 7.03$, der Mittelwerth dieser beiden Daten ist 8.7.

III. Versuch. $T = 909^\circ$, $D_1 = 8.758$; bei 900° ist die Dampfdichte des Arsens 10.37, diejenige des Selens 5.6; der mittlere Werth dieser beiden Daten 7.98; einen dieser Zahl naheliegenden Werth hätte ich gefunden, wäre die Verbindung bei der Versuchstemperatur dissociirt.

IV. Versuch. $T = 1002^\circ$, $D_1 = 8.02$; die gefundene Dichte ist nahe gleich der berechneten.

V. Versuch. $T = 1159^\circ$, $D_1 = 7.55$; der gefundene Werth ist kleiner, als der berechnete und stimmt überein mit derjenigen Dichte, welche wir erhalten, wenn wir die dem dissociirten Zustande entsprechende Dampfdichte berechnen. Bei 1150°C. dissociirt daher das Monoselenid.

Aus den Dampfdichtebestimmungen kann man folgern, dass im Dampfe des Arsenmonoselenides bei $950\text{--}1050^\circ$ der Formel As_2Se

¹⁾ Annal. Phys. Chemie 1833, 29, 493.

²⁾ S. I. Versuch.

entsprechende Molekeln enthalten sind; über 1100° dissociirt es; unter 900° sind complicirtere Molekeln im Dampfe und, wie dies auch bei der arsenigen Säure der Fall ist, entspricht innerhalb gewisser Temperaturgrenzen der Molekulargrösse das Doppelte der empirischen Formel.

Das Arsenmonoselenid ist unter sämmtlichen Arsen-Selen-Verbindungen bei hoher Temperatur am beständigsten. Bei diesen Verbindungen zeigt sich die Gesetzmässigkeit, dass sie bei hoher Temperatur umso beständiger sind, mit je weniger Selenatomen das Arsen verbunden ist. Eine ähnliche Gesetzmässigkeit ist auch bei den Arsenverbindungen der übrigen amphiden Elemente zu beobachten. Versuche, welche die eingehendere Erforschung dieser Gesetzmässigkeiten bezwecken, sind ihrem Abschlusse nahe.

225. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss der Diazosäuren (Alphylnitramine).

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die unlängst erschienene Publication Johann Pinnow's ¹⁾ veranlasst mich, die Ergebnisse von Untersuchungen über Diazosäuren mitzutheilen, welche im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführt und bisher nur in Dissertationen ²⁾ niedergelegt worden sind. Das Folgende enthält einen kurzen Auszug der letzteren, der später durch eine ausführlichere Abhandlung vervollständigt werden soll.

Dem Bericht meiner Schüler mögen einige meist schon vor Jahren von mir selbst gemachte, bisher aber nicht veröffentlichte Beobachtungen über

Diazobenzolsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$,

vorangehen.

Salpetrige Säure verwandelt dieselbe in Diazobenzolnitrat gemäss der Gleichung:

¹⁾ Diese Berichte 30, 833.

²⁾ Leo Schlein, α -Diazonaphtalin, Leipzig 1894. Ottok. Böcking, β -Diazonaphtalin, Zürich 1894. Rob. Dietrich, *p*-Nitrodiazobenzolsäure, Zürich 1894. Carl Seitz, Isodiazoverbindungen, Zürich 1895. Alfred Voss, Zur Kenntniss der Diazosäuren, Zürich 1895. Ernst Hoff, Einführung der Nitrogruppe in die Seitenkette arom. Basen, Berlin 1896. Armand Stieglmann, *p*-Bromdiazobenzolsäure, Strassburg 1896. Fritz Stingelin, Zürich 1896.