

LXX.

Ueber die Verbindungen des Selens mit Phosphor.

Von

Dr. Ottm. Hahn in Harzburg, Mathildenhütte.

Berzelius hat bereits nachgewiesen, dass sich Selen und Phosphor in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen.

Ich habe nun, gestützt hierauf und auf die grosse Aehnlichkeit, welche das Selen in vielen Fällen mit dem Schwefel zeigt, dessen Phosphorverbindungen bereits bekannt sind, mich bestrebt, die analogen Selenverbindungen darzustellen.

Selen und Phosphor vereinigen sich niemals unter 100° mit einander. Erhitzt man sie aber über diese Temperatur, so erfolgt ihre Verbindung unter lebhafter Feuererscheinung doch ohne jede gefährvolle Explosion.

Halbselenphosphor, P_2Se .

Dieser dem Phosphoroxyd entsprechende Körper entsteht, wenn man 1 Aeq. Selen und 2 Aeq. Phosphor in einem sauerstofffreien Gase, bei erhöhter Temperatur auf einander wirken lässt. Der Halbselenphosphor ist eine Flüssigkeit von dick öligem Consistenz, die nicht am Glase haftet und einen widrigen zugleich an phosphorige Säure und Selenwasserstoff erinnernden Geruch besitzt. Nach der Destillation, welche stets vorgenommen werden muss, um ihn von beigemengtem Phosphoroxyd zu befreien, das ihn trübe erscheinen lässt, hat er eine schöne dunkelgelbe Farbe. Er kann auch auf die Weise gereinigt werden, dass man ihn unter Wasser durch feine Leinwand presst. Sein Dampf ist farblos. Erkältet man ihn unter -12° , so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. In trockenem Zustand an die Luft gebracht entzündet er sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender, einen weissen Rauch ausstossender Flamme.

Unter ausgekochtem Wasser lässt er sich einige Zeit aufbewahren; unter lufthaltigem oxydirt er sich schnell,

überzieht sich mit einer undurchsichtigen Rinde und das darüberstehende Wasser enthält Phosphorsäure und merkwürdiger Weise auch Selen aufgelöst. Letzteres, welches möglicherweise in einer niederen Oxydationsstufe in der Flüssigkeit enthalten ist, kann durch schweflige Säure ausgefällt werden. Alkohol und Aether werden ohne den Halbselenphosphor zu lösen verändert, Schwefelkohlenstoff löst ihn dagegen leicht. Kalte Aetzkalken sind ohne Einwirkung, kochende zersetzen ihn unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff, Bildung von phosphorsaurem und selenigsaurem Alkali und Selenkalium. Durch rothe rauchende Salpetersäure wird er augenblicklich entzündet. In Metalllösungen überzieht er sich allmählich, schneller beim Kochen, mit einer Rinde von Phosphor- und Selenmetall.

Einfach-Selenphosphor, PSe.

Zu seiner Darstellung bringt man Phosphor in eine Kugelhöhle und trocknet ihn in dieser im Wasserstoffstrom. Fügt man hierauf eine dem Phosphor äquivalente Menge Selen hinzu und erwärmt die Masse gelinde, so findet im Augenblick der Vereinigung Wärmeentwicklung mit schwacher Feuererscheinung statt und ein Theil der neu gebildeten Substanz sublimirt in die obere Hälfte der Kugel, während die grössere Menge sofort erstarrt. Durch stärkeres Erwärmen kann auch diese sublimirt werden. Versucht man beide Körper unter siedendem Wasser zu verbinden, so wird letzteres zersetzt und es findet eine heftige Phosphor- und Selenwasserstoffentwicklung statt, ohne dass jedoch eine Verbindung beider Elemente erfolgt. Der Einfachselenphosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, hat eine schöne hellrothe Farbe, die in dünnen Tröpfchen rothgelb wird. Pulverisirt ist er gefälltem Schwefelantimon sehr ähnlich. Sein Bruch ist muschlig und die Flächen sind stark glänzend. An trockner Luft ist er beständig, raucht nicht, riecht jedoch schwach nach Selenwasserstoff; feucht röthet er Lakmus, der Geruch nach Selenwasserstoff tritt stärker hervor und sein Phosphorgehalt oxydirt sich allmählich. Entzündet verbrennt er mit stark leuchtender Flamme und rothem Rauche.

Kochende Kalilauge zerstört ihn unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff, es bleibt jedoch stets ein rother Körper zurück, der Phosphor und Selen enthält. Beim Kochen mit kohlensauen Alkalien ist der ungelöst bleibende Rückstand bedeutender. Alkohol und Aether lösen ihn nicht, Schwefelkohlenstoff entzieht ihm Phosphor in wechselnden Mengen. In Metalllösungen wird er schon nach kurzer Zeit schwarz, indem er sich, was ich nicht festzustellen vermochte, entweder mit Einfachselenphosphormetall oder mit einem Gemenge von Phosphor und Selenmetall überzieht.

Der Einfachselenphosphor vereinigt sich leicht mit Selenmetallen zu charakteristischen Verbindungen. Am beständigsten sind die der Alkalien und alkalischen Erden, sehr beständig die der übrigen Selenmetalle. Auf 1 Aeq. Einfachselenphosphor ist in allen diesen Salzen 1 Aeq. Basis enthalten.

Man wählt zur Darstellung der Alkalisalze des Einfachselenphosphors eine Kugelhöhre, aus der die Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, und füllt in dieselbe je 1 Aeq. PSe und Selenalkali. Schon nach kurzer Zeit zeigt sich bei mässiger Erwärmung ein schwaches Verpuffen, begleitet von einer auffallenden Farbenveränderung, welche letztere besonders als bestes Kriterium für die gelungene Operation anzusehen ist. Man hört nun mit Erwärmen auf und lässt das Salz im Wasserstoffstrom erkalten.

Nehmen wir an, das Kalisalz solle dargestellt werden, so mengt man die nöthige Gewichtsmenge KSe und PSe innig und rasch und bringt sie in die Kugelhöhre. Da das Selenkalium dunkelroth, der Einfachselenphosphor orange-roth ist, so besitzt das Gemenge beider natürlich ebenfalls eine rothe Farbe. Verfährt man nun mit demselben wie oben angegeben, bis die Verpuffung und folglich eine chemische Verbindung eingetreten, so wird man finden, dass die vorher rothe Masse eine fast rein weisse Farbe angenommen hat, ohne dass sich davon etwas verflüchtigte. Rasches Mengen und Einfüllen ist durchaus nothwendig, denn das Selenkalium zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, welche letztere während des Erwärmens Veranlassung zur theilweisen Zersetzung des Alkalisalzes giebt.

Das erhaltene Product ist dann niemals rein weiss, sondern mehr oder weniger roth gefärbt. Erwärmt man das Kalisalz stark, so zersetzt sich dasselbe wieder, indem Einfachselenphosphor absublimirt und die rothe Farbe des zurückbleibenden Selenkaliums wieder zum Vorschein kommt.

Das Kalisalz ist weiss, ziemlich beständig, hält sich an der Luft längere Zeit, riecht jedoch immer schwach nach Selenwasserstoff und überzieht sich in Folge langsamer Zersetzung mit einer rothen Rinde. Lässt man das Salz im Wasserstoffstrom nicht gehörig erkalten, so entzündet es sich sehr leicht bei Berührung mit Luft, und die nach dem Verbrennen alsdann zurückbleibende Masse enthält zum grössten Theil phosphorsaures Kali mit etwas Selenkalium gemengt. In frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ist es löslich, nach einigen Minuten jedoch färbt sich durch ausscheidendes Selen die Lösung roth und es entweicht Selenwasserstoff so lange bis das Salz vollkommen zersetzt ist. Als Endproduct bleibt in der Flüssigkeit freies Selen und phosphorsaures Kali. In absolutem Alkohol, der am besten mit etwas Aether versetzt ist, löst es sich in nicht unbeträchtlicher Menge, jedoch auch nicht ohne geringe Zersetzung. Ein Theil des Alkohols wird hierbei gleichzeitig zerstört, was sein widriger Geruch erkennen lässt. Alle Versuche aus dieser alkoholischen Lösung das Alkalisalz krystallisirt zu erhalten schlugen fehl, da sich die Lösung sowohl unter dem Exsiccator wie unter der Luftpumpe beim Verdampfen zersetzt, wobei zuletzt nur rothe schmierige Rinden zurückbleiben.

Mit der alkoholischen Lösung lassen sich in Metallsalzlösungen leicht Fällungen erzielen. So entsteht in einer Lösung von essigsaurem Blei ein schön schwefelgelber Niederschlag, der längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung braun wird. In essigsaurem Kupferoxyd ist der Niederschlag roth, in einer ammoniakalischen Silberlösung braun. Alle diese Niederschläge habe ich mehrfach analysirt und dabei gefunden, dass sie nicht Einfachselenphosphor-Selenmetall, sondern dieses gemengt mit Selenmetall sind, und zwar letzteres in um so grösserer Menge, je schwächer die Säure des Metalloxydsalzes ist und je rascher

der Niederschlag aus der Flüssigkeit, in der er entstanden ist, abfiltrirt wird. Letztere scheint nämlich zersetzend auf ihn einzuwirken. Sind die zu fällenden Metallsalzlösungen sauer, so erhält man nur Selenmetall, macht man sie dagegen alkalisch, so entsteht reines Einfachselenphosphor-Selenmetall. In feuchtem Zustande oxydiren sich diese Niederschläge sehr leicht, sie sind desshalb rasch mit Alkohol auszuwaschen und zu trocknen.

Von einem auf die angeführte Weise in einer ammoniakalischen Kupferlösung erzeugten Niederschlag stammt die hier angeführte Analyse.

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	24,563	22,371
P	19,690	21,878
Se	54,625	55,751
	98,878	100,000

Hieraus berechnet sich die relative Anzahl der Atome:

$$\begin{array}{ccc} \text{P} & \text{Cu} & \text{Se} \\ 0,635 : 0,774 : 1,383 & \text{oder nahezu wie} & \\ 1 : 1 : 2. & & \end{array}$$

Das Salz hat demnach die Formel CuSePSe . In der Flüssigkeit besass dasselbe das Aussehen wie frisch gefälltes Eisenoxxydhydrat, nach dem Trocknen war es schwarz.

Das Resultat obiger Analyse weicht aus zwei Gründen von dem berechneten ab. Es ist nämlich erstens die Selenbestimmung ungenau, wie ich weiter unten anführen werde und zweitens ist dem auf beschriebene Weise dargestellten Niederschlag stets etwas Selenmetall beigemischt, wodurch einerseits die Quantität des Metalls zu hoch, andererseits die des Phosphors zu niedrig gefunden wird.

Schmilzt man den Einfachselenphosphor mit 2 Aeq. Selenkalium zusammen, so resultirt nach der ebenfalls eintretenden Verpuffung eine rothe Substanz, in der sich leicht unverbundenes Selenkalium nachweisen lässt. Uebergiesst man die Masse nämlich mit alkoholischer Kalilauge, so entzieht ihr diese alles freie Selenkalium und es bleibt weisses Einfachselenphosphor-Selenkalium zurück. Man muss dann sofort die Kalilauge abgiessen, sonst wirkt eine längere Berührung derselben auch zersetzend auf das Einfachselen-

phosphor-Selenkalium ein. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass sich der Einfachselenphosphor nur mit 1 Aeq. Basis zu vereinigen vermag, was auch die später angeführten Analysen seiner Verbindungen mit schweren Metallen bestätigen.

Ganz so wie die Darstellung und das Verhalten des Kalisalzes ist die des Natron- und Barytsalzes, nur dass letzteres an der Luft und in wässriger Lösung unbeständiger ist als die beiden vorigen.

Da reine Verbindungen des Einfachselenphosphor mit den Selenbasen der schweren Metalle auf nassem Wege, wie wir gesehen, nur schwer zu erhalten sind, so habe ich dieselben wie die Alkaliverbindungen auf trockenem Wege dargestellt. Es ist hierbei jedoch einige Vorsicht nothwendig, wie sich aus Nachfolgendem ergeben wird. Hat man z. B. Selenblei und Selenphosphor in äquivalenten Mengen abgewogen und mengt das trockne Pulver innig in einem Achatmörser, so tritt bald ein Punkt ein, wo die Masse anfängt, an dem Mörser fest zu haften, reibt man alsdann noch einen Augenblick weiter, oder versucht man die Substanz mit einem harten Gegenstand aus der Schale loszulösen, so entzündet sich das Gemenge mit der Heftigkeit von Schiesspulver, doch ohne Knall. Ein Theil der Substanz wird dabei fortgeschleudert. Der zurückbleibende Rest ist fast reines Einfachselenphosphor-Selenblei. Reibt man die Körper nicht so lange zusammen, dass Entzündung erfolgt, oder nimmt man nur immer ganz geringe Mengen derselben zusammen vor, bringt diese in eine weite Doppelkugelhöhre, aus der die Luft durch ein sauerstoffreiches Gas vertrieben ist und erwärmt gelinde, so erfolgt die Verbindung mit derselben Heftigkeit. Es ist deshalb rathsam, niemals mehr als $\frac{1}{2}$ Grm. auf einmal anzuwenden, es wird sonst leicht der grösste Theil der Substanz aus der Röhre geschleudert, und ist ausserdem ein Zerspringen derselben zu befürchten. Bei den übrigen Metallen geht die Verbindung mit weniger Heftigkeit vor sich.

Dargestellt wurden von mir die Selenphosphorverbindungen des Silbers, Kupfers, Bleis, Eisens und Mangans.

Im Folgenden sind die Resultate je einer Analyse des Einfachselenphosphor-Selenbleis und des Einfachselenphosphor-Selenkupfers zusammengestellt.

Einfachselenphosphor-Selenblei.

	Gefunden.	Berechnet.
Pb	48,213	48,477
P	14,435	14,520
Se	35,828	37,003
	98,476	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Pb	P	Se	Pb	P	Se
1	:	1	:	1,95	oder 1 : 1 : 2.

Formel: PbSePSe .

Einfachselenphosphor-Selenkupfer.

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	22,469	22,371
P	21,665	21,878
Se	53,602	55,751
	97,736	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Cu	P	Se	Cu	P	Se
1	:	1,014	:	1,944	oder 1 : 1 : 2.

Formel: CuSePSe .

Ueber die Eigenschaften dieser Selenphosphormetallverbindungen ist sehr wenig zu sagen, da sie sich gegen Agentien ausserordentlich indifferent verhalten. Das Kupfer-, Silber- und Eisensalz sind von schwarzer Farbe, das Bleisalz ist dunkelgrau und endlich das Mangansalz hellgrün. Letzteres ist das unbeständigste und zerfällt schon nach einiger Zeit an der Luft. Die übrigen sind äusserst beständig und erhalten sich selbst im feuchten Zustand unverändert. In der Hitze geben das Kupfer-, Eisen- und Mangansalz ihren Einfachselenphosphor leicht ab, das Silber- und Bleisalz vollständig erst nach längerem Glühen und unter theilweiser Zersetzung des Einfachselenphosphors, indem etwas Phosphor desselben beim Metall zurückbleibt. Kalte Salzsäure löst nur das Mangansalz, Salpetersäure alle. Kalte

Alkalien sind ohne Einwirkung, kochende zersetzen sie langsam.

Dreifachselenphosphor, PSe_3 .

Auch diese Verbindung kann wie die beiden vorigen direct aus ihren Elementen zusammengesetzt werden. Man verfährt dabei ganz so wie bei der Darstellung des PSe , indem man äquivalente Mengen von P und Se in dem Verhältniss 1 : 3 zusammengiebt. Nach der Vereinigung, welche unter starker Wärmeentwicklung eintritt, besitzt das Product eine dunkelrubinrothe, in dünnen Tröpfchen hellrothe Farbe. Pulverisirt genau das Ansehen von amorphem Phosphor. Der Dreifachselenphosphor ist in einer sauerstofffreien Atmosphäre leicht zu destilliren, wobei gelbe Dämpfe auftreten. Diese geben durch ihre Condensation Veranlassung zu den verschiedenartigst gefärbten Anflügen, so dass von der hellgelben bis zur tiefdunkelrothen Farbe alle Nüancen vertreten sind. Letztere herrschen übrigens vor, und es können auch die anderen, wenn man sie durch Erwärmen an einer Stelle vereinigt, in die dunkelrothen übergeführt werden. Diese Verschiedenartigkeit der Anflüge scheint ihren Grund nicht in der chemischen Zusammensetzung, sondern in der Dünne der einzelnen derselben zu haben. An der Luft entzündet verbrennt der Dreifachselenphosphor mit schwacher Flamme und rothem Rauche. An trockner Luft hält er sich unverändert, während feuchte ihn langsam oxydirt. Kocht man ihn mit Wasser, so entwickelt er schwach Selenwasserstoff. Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösen ihn nicht auf, Kalilauge leicht schon in der Kälte. Macht man diese Lösung sauer, wobei eine schwache Selenwasserstoffentwicklung stattfindet, so bleibt die Lösung klar, fügt man dann schweflige Säure hinzu, so scheidet sich ein orangerother Körper aus, der Phosphor und Selen enthält. Es wird dagegen nur Selen ausgeschieden durch schweflige Säure, wenn man die saure Lösung zuvor kochte. Kohlensaure Alkalien verhalten sich ähnlich wie Kalilauge, lösen aber den Dreifachselenphosphor schwieriger.

Ich habe den PSe_3 noch auf die Weise darzustellen versucht, dass ich das Kupfer-, Eisen- oder Mangansalz des PSe , welche ihren Einfachselenphosphor in der Hitze unzersetzt abgeben, mit der nöthigen Menge Selen mischte und der Destillation unterwarf. Hierbei verflüchtigte sich aber das nicht verbundene Selen viel früher als der PSe und es blieben diese Versuche daher ohne das gewünschte Resultat.

Der PSe_2 verbindet sich mit allen Selenmetallen, sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege und zwar immer 1 Aeq. PSe_2 mit 2 Aeq. MSe . Die Richtigkeit dieser Ansicht werde ich bei Abhandlung der Selenphosphorverbindungen der schweren Metalle beweisen.

Erhitzt man 2 Aeq. Selenkalium mit 1 Aeq. Dreifachselenphosphor im Wasserstoffstrom, so wird im Augenblick der Vereinigung viel Wärme frei. Das entstandene Kalisalz ist gelb, zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, was Selenwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Selen zur Folge hat. Es ist deshalb nur in gut verschliessbaren Gefässen aufzubewahren. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich unter heftiger Selenwasserstoffentwicklung. Alkohol, Aether, am besten aber ein Gemisch beider, löst das Kalisalz in geringer Menge aber fast unzersetzt, vorausgesetzt, die Auflösung wurde sorgfältig vor Luftzutritt bewahrt, da letzterer eine allmähliche Zersetzung herbeiführt. Hat man den Dreifachselenphosphor anstatt mit 2 nur mit 1 Aeq. Selenkalium erhitzt, so entzieht Aether-Alkohol doch das Salz mit 2 Aeq. Kali und es bleibt ein starker aus PSe_3 bestehender Rückstand.

Diese alkoholische Lösung verhält sich ähnlich so wie die oben beschriebene des Einfachselenphosphor-Selenkaliums, indem sie mit vielen neutralen Metallsalzlösungen charakteristische Niederschläge hervorbringt. In einer Lösung von essigsauerm Blei wird ein gelber Niederschlag erzeugt, so lange man die Auflösung des Kalisalzes bei niederer Temperatur und gegen Luftzutritt geschützt bewirkte. Derselbe wird um so dunkler, je weniger man diese Vorsicht gebrauchte. In einer schwefelsauren Kupfervitriol-

lösung entsteht ein braunrother, in einer ammoniakalischen Silberlösung ein brauner Niederschlag.

Die Zusammensetzung aller dieser Niederschläge erwies sich auch hier niemals als constant, sondern als ein Gemenge von Dreifachselenphosphor-Selenmetall, gemengt mit Selenmetall. Ist die Lösung der Metallsalze dagegen alkalisch und wendet man das Kalisalz bei der Fällung in fester Form an, so erhält man fast reines $2(\text{MSe})\text{PSe}_3$.

Das Natron- und Barytsalz zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Kaliverbindung. Ersteres ist gelb, letzteres hellroth.

Auch hier bleibt es das rathsamste Verfahren, die Verbindungen des PSe_3 mit den Selenverbindungen der schweren Metalle auf trockenem Wege herzustellen. Man bedient sich dazu einer ähnlichen Kugelhöhle wie bei der Darstellung der Einfachselenphosphorverbindungen. Eine schwache Verpuffung nach kurzem Erwärmen bezeichnet den Augenblick der Entstehung der Verbindung.

Dreifachselenphosphor-Selenblei, $2(\text{PbSe})\text{PSe}_3$,

ist stahlgrau mit auf den Bruchflächen besonders stark hervortretendem Metallglanze. Salzsäure und Salpetersäure lösen das Salz nicht, rothe rauchende Salpetersäure langsam, schnell beim Erwärmen. Schon beim Zusammenreiben des Selenbleis mit PSe_3 tritt zuweilen die Verbindung unter Verpuffung ein.

	Gefunden.	Berechnet.
Pb	47,650	47,531
Se	43,416	45,351
P	7,004	7,118
	98,070	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Pb	Se	P
2,04	4,88	1
2	5	1

Formel: $2(\text{PbSe})\text{PSe}_3$.

Dreifachselenphosphor-Selensilber, $2(\text{AgSe})\text{PSe}_3$,

ist ein aschgraues Pulver ohne Glanz, welches unter der Lupe kleine, geschmolzene, zusammenhängende Kügelchen erkennen lässt. Es verhält sich gegen Säuren wie das Bleisalz.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	48,333	48,593
Se	42,459	44,432
P	6,513	6,975
	<hr/> 97,305	<hr/> 100,000

Relative Anzahl der Atome:

Ag	Se	P
0,447	1,074	0,210
2	: 5	: 1

Formel: $2(\text{AgSe})\text{PSe}_3$.

Wie sich aus diesen Analysen ergibt, weicht nur das gefundene Selen erheblich von dem berechneten ab. Es liegt dieser Fehler lediglich in der Art und Weise der Bestimmung des Selen, indem ich genöthigt war, dasselbe als solches auszuschcheiden und zu wägen. Schon ein äusserst geringer Verlust oder ein kleiner Wägefehler wirkt hierbei bedeutend auf das Resultat der Analyse ein. Bei der Untersuchung der Fünffachselenphosphorverbindungen habe ich deshalb, um diese Ungenauigkeit zu vermeiden, einen anderen Gang eingeschlagen. Während ich bis jetzt die Substanz in rother rauchender Salpetersäure löste, mit Ammoniak, beziehungsweise Kali, übersättigte und mit Schwefelammonium (Schwefelkalium) das Metall ausfällte, die von demselben abfiltrirte Lösung mit Salzsäure ansäuerte, das ausgeschiedene Schwefelselen löste und weiter verarbeitete und in der zurückbleibenden Flüssigkeit die Phosphorsäure bestimmte, habe ich bei der Analyse der Fünffachselenphosphorverbindungen, dieselben mit Soda und Salpeter geschmolzen, und nachdem durch Wasser die Lösung bewirkt in der von den Metalloxyden befreiten angesäuerten Flüssigkeit, das Selen als selensauren Baryt und hierauf die Phosphorsäure bestimmt. Eine grössere Genauigkeit in der Selenbestimmung ist jedoch auch hierdurch nicht zu

erreichen, da, wie es scheint, beim Schmelzen etwas Selen durch Verflüchtigung verloren geht.

Dreifachselenphosphor-Selenkupfer, $2(\text{CuSe})\text{PSe}_3$,

ist dunkelgrau und nur von rother rauchender Salpetersäure angreifbar. Es verwandelt sich an der Luft schwach geglüht theilweise in phosphorsaures Kupferoxyd, bei Luftabschluss entweicht kein unzersetzter PSe_3 , sondern das Salz zersetzt sich in Phosphorkupfer und Selenkupfer, während wechselnde Mengen von Selen und Phosphor sublimiren. Es ist hierzu ein längeres und scharfes Glühen erforderlich.

Dreifachselenphosphor-Selenmangan, $2(\text{MnSe})\text{PSe}_3$,

ist rothbraun. Kalte Salzsäure ist ohne Einwirkung, kochende zerstört es langsam unter Selenwasserstoffentwicklung. Alkalien sind ohne Einwirkung.

Ich hatte früher schon hervorgehoben, dass sich 1 Aeq. PSe_3 immer nur mit 2 Aeq. Basis vereinigt und es bleibt mir nun noch übrig, den Beweis hierfür zu führen. Das Resultat der angeführten Analysen kann hierbei weniger maassgebend sein, da man mir einwenden könnte, die Körper seien schon in dem Verhältniss zusammengebracht, wie es die Analysen wieder geben. Ein anderer Fall ist es aber, wenn man die Thatsache, die ich bei der Abhandlung des Dreifachselenphosphor-Selenkalium berührte, näher ins Auge fasst. Schmilzt man nämlich den PSe_3 mit 1 Aeq. KSe statt mit zweien zusammen, so resultirt nicht eine homogen hellgelbe, sondern eine rothgefärbte Masse. Versucht man dieselbe unter den oben angeführten Vorsichtsmaassregeln in Aether-Alkohol zu lösen, so bleibt ein bedeutender Rückstand, der aus PSe_3 besteht, und dessen Menge gleich der Hälfte des angewandten ist. Es ist somit nur 1 Aeq. PSe_3 mit 2 Aeq. KSe in chemische Verbindung getreten.

Wiederholt man dieses Zusammenschmelzen mit einem Selenmetall aus der Reihe der schweren Metalle, nimmt man z. B. 1 Aeq. PSe_3 und 1 Aeq. PbSe , so erhält man eine röthliche leicht zerreibliche Masse, ganz unähnlich der stahlgrauen beim Zusammenschmelzen von 2 Aeq. PbSe

mit 1 Aeq. PSe_3 entstehenden. Auch hier ist es leicht, unverbundenen Dreifachselenphosphor in der Masse nachzuweisen. Uebergiesst man sie nämlich mit kalter verdünnter Kalilauge, so löst diese den unverbundenen PSe_3 auf und die zurückbleibende Verbindung zeigt nach der Analyse die Zusammensetzung $2(\text{PbSe})\text{PSe}_3$. Ich glaube, dass diese beiden Thatsachen im Verein mit den beiden angeführten Analysen genügend beweisen, dass 1 Atom PSe_3 immer nur im Stande ist, mit 2 Atomen SeM eine Verbindung einzugehen.

Fünffachselenphosphor, PSe_5 .

Obgleich die Darstellung desselben ebenfalls direct aus seinen Elementen geschieht, so ist dieselbe doch mit einiger Schwierigkeit verbunden, die besonders darin liegt, eine innige Mischung von Phosphor und Selen, welches letztere in verhältnissmässig grosser Menge vorhanden ist, zu erzielen. Die Mischung bewerkstelligt man in einer weiten Kugelhöhre, aus der selbstverständlich die Luft durch ein sauerstofffreies Gas verdrängt ist, und in der sich beide Körper in genau abgewogener Menge befinden, bei einer Temperatur, die den Phosphor im flüssigen Zustande erhält. Das Selen muss sich in der fein vertheilten Form befinden, in der man es durch Füllen mit schwefliger Säure und nachherigem Trocknen erhält. Stärkeres Erwärmen, nachdem vollständige Mischung erzielt ist, bringt unter schwacher Verpuffung die Verbindung zu Stande. Beobachtet man diese Vorschrift nicht genau und wendet man besonders bereits geschmolzen gewesenes Selen an, so verbindet sich dasselbe nur schwer und man erhält häufig ein unbrauchbares Product.

Der Fünffachselenphosphor ist eine dunkelrothe an trockner und feuchter Luft beständige Masse. Er verbrennt an der Luft entzündet mit dickem rothen Rauche unter Hinterlassung eines bedeutenden Rückstandes von Selen. Bei der Destillation zersetzt er sich, indem anfangs phosphorreichere Producte als später, und zuletzt nur reine Selendämpfe übergehen. Schwefelkohlenstoff löst ihn nicht, von Kalilauge wird er schon in der Kälte zerstört.

Fünffachselenphosphor-Selenkalium,

durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. KSe und 1 Aeq. PSe_5 erhalten, ist ein zerfliessliches und dabei äusserst leicht zersetzbares Salz, das stets widerlich nach Selenwasserstoff riecht und wegen seiner erstgenannten Eigenschaft nur in festverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden kann. Selbst die Lösungsmittel der Alkalisalze der anderen Selenphosphorverbindungen, Aether und Alkohol oder ein Gemisch beider wirken augenblicklich zersetzend auf dasselbe, weshalb es auch unmöglich ist, in Metalllösungen andere Niederschläge als Gemenge von Selen- und Phosphormetall zu erzeugen. Die Farbe des Kalisalzes ist dunkelroth.

Die Darstellungsweise und die Eigenschaften der Natriumverbindung sind so übereinstimmend mit denselben des Kalisalzes, dass ein weiteres Eingehen hierauf nicht nöthig erscheint.

Das Barytsalz hat eine hellziegelrothe Farbe, ist etwas beständiger als die beiden Vorigen, in feuchter Luft und in Wasser zersetzt es sich aber augenblicklich.

Fünffachselenphosphor-Selenkupfer

ist schwarz, metallglänzend, an der Luft beständig und hinterlässt beim Glühen in einer Röhre Phosphormetall. Es löst sich nur in Salpetersäure.

	Gefunden.	Berechnet.
Cu	16,867	17,094
Se	74,685	74,548
P	7,922	8,358
	99,474	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Cu	Se	P
0,53	1,88	0,25
2	7	1

Formel: $2(\text{CuSe})\text{PSe}_5$.

Fünffachselenphosphor-Selensilber

ist schwarz und verhält sich in der Hitze wie das Kupfersalz. Rothe, rauchende Salpetersäure löst es leicht, die

übrigen Säuren sind ohne Einwirkung. Zur quantitativen Analyse wurde dieses Salz mit Soda und Salpeter aufgeschlossen.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	41,364	41,262
Se	50,725	52,817
P	5,818	5,921
	97,907	100,000

Relative Anzahl der Atome:

Ag	Se	P
0,38	1,28	0,18
2	7	1

Formel: $2(\text{AgSe})\text{PSe}_5$.

Ausser diesen beiden eben angeführten Metallsalzen, habe ich noch das Mangan- und Bleisalz dargestellt, deren Verhalten, das des ersteren gegen Säuren ausgenommen, von denen es leicht zerstört wird, mit dem der übrigen fast genau übereinstimmt. Das Bleisalz ist schwarz, das Mangansalz hellroth.

Bei den Fünffachselenphosphorverbindungen habe ich angenommen, dass sie zwei Aequivalente Basis enthalten, obgleich ich hierfür nicht im Stande bin, einen absoluten Beweis zu führen. Die Eigenschaften des Fünffachselenphosphors und seiner Verbindungen sind überhaupt so wenig charakteristisch, dass ich längere Zeit im Zweifel war, ob ich es mit Gemengen oder Verbindungen zu thun hätte. Allein das Verhalten der Alkalisalze und der Bleiverbindungen lassen keine andere Deutung zu, als dass man es mit bestimmten Verbindungen zu thun habe und zwar mit solchen, die zu ihrer Constituirung 2 Atome Basis gebrauchen. Diese Salze besitzen nämlich nur, wenn sie in dem Verhältniss 2 Basis 1 Säure zusammengemengt und verpufft werden, ein homogenes Ansehen und geben erst bei starkem Erhitzen Selen und Phosphor aus. Anders ist es dagegen, wenn man das Verhältniss 1 Basis 1 Säure angewendet hat. Es findet alsdann schon bei geringerer Temperaturerhöhung, bei welcher, wie gesagt, obiges Mischungsverhältniss noch nicht afficirt wird, eine merkliche P- und Se-Sublimation statt, und es muss dieses Verhalten

insofern für meine Ansicht sprechen, als ich dadurch anzunehmen gezwungen bin, dass ein Theil Phosphor und Selen in der jetzigen Masse in nicht verbundenem Zustande existire, also der eigentlichen Verbindung nur beigemengt ist. Diese Thatsache im Verein mit den mancherlei analogen Eigenschaften, die zwischen dem Fünffachselenphosphor und dem Dreifachselenphosphor bestehen, so wie die angeführten Analysen, dürften gewiss zu Gunsten meiner obigen Annahme sprechen.

Da ich die Eigenschaften der Selenphosphorverbindungen in dieser Abhandlung bei weitem noch nicht erschöpfend behandelt habe, und durch bereits angestellte Versuche darauf hingewiesen wurde, dass sich dieselben auch noch auf anderem als synthetischem Wege darstellen lassen, so behalte ich mir weitere Arbeiten auf diesem Felde vor.

Rufen wir uns zum Schluss noch einmal die allgemeinen Eigenschaften der Selenphosphorverbindungen ins Gedächtniss zurück, so muss uns sofort auffallen, dass mit zunehmendem Selengehalt die sauren Eigenschaften derselben schwinden, und dass also, abgesehen von dem P_2Se , der mit Basen keine Verbindungen eingeht, der PSe sich als stärkste, der PSe_2 sich als schwächste dieser Säuren zeigt, gerade umgekehrt wie diess bei den Sauerstoffverbindungen des Phosphors der Fall ist, wo die stärkste Säure und der höchste Sauerstoffgehalt zusammenfallen.

Vorstehende Arbeit ist im Laboratorio des Herrn Prof. Rammelsberg ausgeführt.
