

Mitteilungen.

88. Fritz Ephraim und Etta Majler: Über Selenophosphate.

(Eingeg. am 6. Jan. 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Schöller.)

Die Kenntnis der Selenosalze ist bisher nur eine sehr beschränkte. Verhältnismäßig am besten untersucht sind die Selenosalze des Arsen¹⁾ und des Antimons²⁾; von beiden kennt man auch Sulfoselenosalze, vom Arsen sogar Oxyseleeno- und Oxy sulfoselenosalze. Außerdem findet sich in der Literatur eine Angabe von Schneider³⁾ über Alkaliplatinseleostannate, sowie einige wenig befriedigende Untersuchungen über Selenophosphate. Durch Zusammenschmelzen verschiedener Selenide des Phosphors mit Metallseleniden stellte nämlich Hahn⁴⁾ eine Reihe schlecht charakterisierter Selenophosphate dar; Rathke⁵⁾ erwähnt gleichfalls kurz die Existenz solcher Salze. Von neueren Untersuchungen existiert über diesen Gegenstand nur eine Mitteilung von Muthmann und Clever⁶⁾, welche gleichfalls wenig erschöpfend ist, da diese Autoren ihre Untersuchung abbrachen, weil der eine von ihnen dabei an Selenwasserstoff-Vergiftung erkrankte; sie beobachteten bei vielen Darstellungsversuchen eine stürmische Entwicklung dieses giftigen Gases, welches ihnen die Fortsetzung ihrer Arbeit verleidete. Bei sehr sorgfältigem Arbeiten konnten wir jedoch diese Untersuchungen ohne Schädigung der Gesundheit durchführen.

Muthmann und Clever beschreiben drei wohlkristallisierte Verbindungen, nämlich ein Selenophosphit, $K_2HPSe_3 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, ein Oxyseleeno-phosphat, $Na_4PSe_3O \cdot 10H_2O$, und ein Sulfoselenophosphit, $2K_2S_2PSe_3 \cdot 5H_2O$. Das Kaliumselenophosphit erhielten sie bei der Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf möglichst kalte Kalilauge; obgleich hierbei eigentlich ein Selenophosphat entstehen sollte, glauben Muthmann und Clever den erhaltenen Körper als Selenophosphit, $K_2HPSe_3 \cdot aq$, ansprechen zu müssen, einerseits auf Grund der Ana-

¹⁾ Szarvassy, diese Berichte **28**, 2658 [1895]; Messiugger, diese Berichte **30**, 797 [1897]; Clever und Muthmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **10**, 130 [1895].

²⁾ Pouget, Ann. chim. phys. [7] **18**, 559 [1899]; Hofacker, Ann. d. Chem. **107**, 6 [1858].

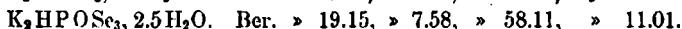
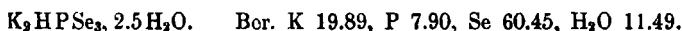
³⁾ Schneider, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 507 [1891].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **124**, 57 [1862].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **152**, 210 [1869], Anmerkung.

⁶⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **13**, 191 [1897].

yse, andererseits, weil er auch bei Verwendung von Phosphortriselenid entstand. Diese Schlußfolgerung scheint uns aber aus zwei Gründen nicht überzeugend zu sein: Einerseits erhalten Muthmann und Clever umgekehrt aus Natriumhydroxyd und Phosphortriselenid ein Selenophosphat, $\text{Na}_3\text{PSe}_3\text{O}$, aq., es können also demnach auch bei Verwendung von Triselenophosphor Phosphate entstehen. Andererseits stimmt die Analyse von Muthmann und Clever ebenso gut oder noch besser auf das saure Oxyseleophosphat, nämlich:



Gef. von Muthmann u. Clever:

K 19.25, 20.00, P 8.16, 7.90, Se 59.18, 59.23, 59.05, 58.88, H_2O 11.46, 11.26.

Allerdings könnte die Angabe, daß der Körper bei Gegenwart eines Überschusses von Alkali entstehe, es merkwürdig erscheinen lassen, daß ein saures Phosphat vorliegen soll, aber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Bodenkörper und Lösung sind bekanntlich gerade bei den Phosphaten eigenartig. Nicht weniger auffallend wäre es zweifellos, daß aus Phosphortriselenid und Natronlauge ein Selenophosphat entstanden sein soll. Die im experimentellen Teil niedergelegten Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß auch Muthmann und Clever ein Phosphat und kein Phosphit in Händen hatten.

Wir haben Selenophosphate der Alkalien, Erdalkalien und des Magnesiums dargestellt. Dies gelingt mehr oder minder leicht, wenn man auf wäßrige Lösungen von Metallseleniden Phosphorpentaselenid einwirken läßt, etwa nach dem Schema $3\text{R}_2\text{Se} + \text{P}_2\text{Se}_5 = 2\text{R}_3\text{PSe}_4$. Aber in keinem Falle gelang es, ein solches Tetraselenophosphat in festem Zustande zu gewinnen; es zersetzt sich vielmehr mit den vorhandenen Lösungswasser regelmäßig, indem ein Teil des Selens durch Sauerstoff substituiert wird, z. B. im Sinne der Gleichung $\text{R}_3\text{PSe}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{R}_3\text{PSe}_3\text{O} + \text{H}_2\text{Se}$ oder weitergehend $\text{R}_3\text{PSe}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{R}_3\text{PSe}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{Se}$, oder noch weiter. Häufig entstehen auch Zwischenstufen zwischen den verschiedenen Oxyseleophosphaten im Sinne der Formel $\text{R}_3\text{PSe}_{4-n}\text{O}_n$. Da auch solche Zwischenstufen ein durchaus einheitliches Aussehen zeigen, so halten wir es für nicht unwahrscheinlich, daß Verbindungen, wie z. B. R_3PSeO_3 und $\text{R}_3\text{PSe}_2\text{O}_2$ mit einander isomorphe Mischungen bilden können, so daß wohl von der Grenzformel für die Sättigung an Selen, R_3PSe_4 , bis zur Grenzformel für die Sättigung an Sauerstoff, R_3PO_4 , eine kontinuierliche Reihe von Oxyseleiden erhalten werden kann, deren Gehalt an Selen von den Begleitumständen abhängt. Wenn z. B. die betreffenden Körper direkt aus der stark selenwasserstoffhaltigen Mutterlauge auskrystallisieren, so sind sie auch reich an Selen; müssen sie aber mit

Alkohol gefällt werden, so geht der Selengehalt zurück. Dasselbe ist der Fall, wenn das bloße Abpressen auf Ton zur Reinigung nicht genügt, sondern Auswaschen erforderlich ist.

Die Oxyseleuide entstehen übrigens nicht nur aus Metallselenid und Phosphorseleinid, sondern auch aus Metallhydroxyd und Phosphorseleinid. Trotz eines Überschusses an Alkali hydrolysieren die tertiären Salze zuweilen unter Bildung sekundärer, je nachdem, ob das eine oder andere in der Mutterlauge schwerer löslich ist. Beim Lösen in Wasser, besonders in der Wärme, zersetzen sie sich alle nach der Gleichung $R_3PSe_4 + 4H_2O = R_3PO_4 + 4H_2Se$, unter der Mutterlauge sind die oft gut krystallisierten und starken Glanz zeigenden Salze aber ziemlich beständig. Die Mutterlaugen oxydieren sich an der Luft sehr rasch unter Rotfärbung und Selenabscheidung, die trocknen, festen Salze sind viel beständiger und an trockner Lut längere Zeit haltbar; ist die Mutterlauge nicht völlig entfernt, so färben sie sich zwar nicht rot, aber doch grüngelb.

Wie bei den Sulfophosphaten sind auch bei den Selenophosphaten die Alkalosalze leichter zugänglich, als diejenigen der Erdalkalien, und zwar wurden vom Kalium und Ammonium Triselenomonooxy-salze, R_3PSe_3O , vom Barium ein Diselenodioxy-salz, $R_3PSe_2O_2$, vom Calcium und vom Natrium ein Mono-selenotrioxysalz, R_3PSeO_3 erhalten. Tertiäre Salze entstanden nur mit den Alkalien, während mit den Erdalkalien stets nur die sekundären erhalten wurden. Die Eigenschaften des Strontiumselenophosphats stehen zwischen denjenigen der analogen Barium- und Calciumsalze; ein Magnesiumselenophosphat, $R_4PSe_3O_2$, wurde gleichfalls erhalten, jedoch in nicht reiner Form. Bei stärkerer Abkühlung und Vermeidung des Auswaschens werden sich jedenfalls noch selenreichere Verbindungen darstellen lassen, was späteren Versuchen vorbehalten bleibt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß in analoger Weise die Darstellung eines Ammoniumtellurophosphats versucht wurde, jedoch ohne Erfolg.

V e r s u c h e.

Natrium-trioxy-monoselenophosphat, $Na_3PSeO_3 \cdot 20H_2O$.

Fügt man zu einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser 2—3 g fein gepulvertes Phosphorpentaselenid¹⁾), digeriert die Masse bei möglichst gelinder Wärme, bis Lösung eingetreten ist, und filtriert noch lauwarm vom abgeschiedenen Selen ab, so bildet sich

¹⁾ dargestellt durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen von Phosphor und Selen.

beim Stehen des Filtrates, eventuell nach Zusatz von Alkohol, eine ölige Ausscheidung, welche bei längerem Stehen in einen festen Körper übergeht. Er wurde kurz mit Alkohol ausgewaschen.

Die Verbindung war weiß, färbte sich aber infolge von Oxydation schon beim Trocknen auf dem Tonteller grünlich. Sie bestand, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen, langen Nadeln. Beim Behandeln mit Wasser zersetzt sie sich unter Entwicklung von Selenwasserstoff.

0.5121 g Sbst.: 0.0721 g Se, 0.1946 g Na₂SO₄, 0.111 g Mg₃P₂O₇. — 1.2890 g Sbst.: 0.1857 g Se, 0.4860 g Na₂SO₄.

Na₃PSeO₃, 20H₂O. Ber. Se 13.91, P 5.75, Na 12.12.

Gef. » 14.08, 14.40, » 6.07, » 12.32, 12.21.

Das gleiche Salz lässt sich auch erhalten, wenn man Natriumhydroselenid statt Natriumhydroxyd anwendet. Es wurde z. B. in eine Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser Selenwasserstoff¹⁾ eingeleitet, bis die Lösung mit dem Gase gesättigt war, wobei der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löste. Darauf wurden 2 g Phosphorpentaselenid eingetragen, die unter Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit leicht in Lösung gingen. Nach einigem Stehen schied sich dann das oben beschriebene Salz aus. Um gleichzeitige Abscheidung von Selen durch Luftoxydation zu vermeiden, wurde bei allen Versuchen in kleinen, fest verschließbaren Flaschen gearbeitet, die fast bis zum Stopfen mit Flüssigkeit gefüllt wurden.

Das nach der letzten Methods erhaltene Salz zeigte einen etwas zu geringen Selengehalt.

0.1996 g Sbst.: 0.0268 g Se, 0.0438 g Mg₃P₂O₇, 0.0752 g Na₂SO₄. — 0.2320 g Sbst.: 0.0303 g Se, 0.0513 g Mg₃P₂O₇.

Na₃PSeO₃, 20H₂O. Ber. Se 13.91, P 5.57, Na 12.12.

Gef. » 13.42, 13.06, » 6.10, 6.16, » 12.20.

Zur Analyse dieses und der folgenden Salze wurde die Substanz in konzentrierter Salpetersäure gelöst, dann ein Teil einige Male mit Salzsäure unter Zusatz von Alkalichlorid eingedampft, das Selen durch schweflige Säure gefällt und als solches bestimmt, während die Phosphorsäure im Filtrat durch Molybdänmischung abgeschieden wurde. In einer anderen Probe wurde nach Abscheidung des Selsens die Phosphorsäure durch Bleiacetat entfernt und im Filtrate das Alkali bestimmt.

Ammonium-monooxy-triselenophosphat,
(NH₄)₃PSe₃O, aq bzw. (NH₄)₃H(PSe₃O)₂, aq.

2—3 ccm konzentriertes Ammoniak wurden mit Selenwasserstoff gesättigt und alsdann mit 5 g Phosphorpentaselenid versetzt. Diese lösten sich unter starker Entwicklung von Selenwasserstoff leicht auf,

¹⁾ dargestellt durch Zersetzen von Phosphorselenid mit Wasser oder verdünnter Salzsäure.

und es schied sich aus der noch warmen Flüssigkeit ein schöner, aus glänzenden Blättchen gebildeter Niederschlag aus, der so schnell als möglich abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Bei weiterem Stehen schied die Mutterlauge abermals einen Niederschlag aus, der, obwohl selbst farblos, in der gefärbten Flüssigkeit den Glanz und das Aussehen des Bleijodids zeigte und unter dem Mikroskop Oktaeder und viereckige Blättchen aufwies. Beide Anschüsse besaßen die gleiche Zusammensetzung, mit Ausnahme des Wassergehaltes, welcher bei dem zuerst krystallisierten Produkt 10 Moleküle, bei dem zweiten 18 Moleküle betrug. Der Ammoniakgehalt des ersten Anschusses ist relativ merklich höher, als der des zweiten, so daß es nicht unwahrscheinlich ist, daß anfangs die Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{PSe}_3\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entstanden war, welche erst später etwas Ammoniak abgab. Für den ersten Anschuß wurde erhalten:

0.4738 g Sbst.: 0.0555 g NH_3 , 0.1332 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.2683 g Se. — 0.3233 g Sbst.: 0.0372 g NH_3 , 0.0932 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.1825 g Se.

$(\text{NH}_4)_3\text{PSe}_3\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. NH_3 11.91, P 7.24, Se 55.42.

$(\text{NH}_4)_5\text{H}(\text{PSe}_3\text{O})_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. » 10.13, » 7.39, » 56.54.

Gef. » 11.71, 11.50, » 7.82, 8.03, » 56.63, 56.44.

Der zweite Anschuß ergab:

0.1751 g Sbst.: 0.0860 g Se, 0.0407 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0144 g NH_3 . — 0.7301 g Sbst.: 0.3579 g Se, 0.1659 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0.0580 g NH_3 .

$(\text{NH}_4)_5\text{H}(\text{PSe}_3\text{O})_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Ber. NH_3 8.64, P 6.31, Se 48.27. · · ·
Gef. » 8.22, 7.95, » 6.47, 6.33, » 49.11, 49.03.

Kalium-oxy-selenophosphat, $\text{K}_3\text{PSe}_{2.5}\text{O}_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Clever und Muthmann erhielten, wie in der Einleitung erwähnt, aus Kaliumhydroxyd und Phosphorpentaselenid angeblich ein Kaliumselenophosphit, $\text{K}_3\text{HPSe}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, welches wir als saures Selenooxyphosphat, $\text{K}_3\text{HPSe}_3\text{O} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, aufzufassen geneigt sind. Auf etwas abweichendem Wege gelang es uns, ein Oxselenosalz zu erhalten, welches, da es auf ein Phosphoratom drei Kaliumatome enthält, zweifellos ein Phosphat darstellt. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Kaliumhydroxyd in 1 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Selenwasserstoffgas gesättigt und mit 4.2 g Phosphorpentaselenid versetzt. Nachdem bei gelinder Wärme alles in Lösung gegangen war, wobei sich gleichzeitige Entwicklung von Selenwasserstoff schwer vermeiden ließ, wurde die Lösung unter sorgfältigem Ausschluß der Luft abgekühlt. Beim Erkalten fiel sehr bald eine grüngelb gefärbte, kristallinische Verbindung aus, die unter dem Mikroskop kleine Oktaeder mit im reflektierten Licht glänzenden Flächen zeigte. Das Salz ist in

Alkohol und Äther unlöslich, mit Salpetersäure zersetzt es sich stürmisch.

Dieser Verbindung analog ist das Oxyseleenoarsenat von Muthmann und Clever¹⁾, $K_2AsSe_{2.5}O_{1.5}, 5H_2O$.

0.3504 g Sbst.: 0.1761 g Se, 0.0938 g $Mg_2P_2O_7$, 0.2312 g K_2SO_4 . — 0.3398 g Sbst.: 0.0924 g $Mg_2P_2O_7$, 0.2490 g Pt. — 0.4774 g Sbst.: 0.1390 g $Mg_2P_2O_7$.

$K_3PSe_{2.5}O_{1.5}, H_2O$. Ber. K 30.23, Se 50.93, P 7.98.
Gef. » 30.01, 29.56, » 50.27, » 7.46, 7.58, 8.17.

Barium-dioxy-diselenophosphat, $BaHPSe_2O_2, 14H_2O$.

3 g Bariumhydroxyd wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und Selenwasserstoff eingeleitet. Es fiel zunächst ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich bei weiterem Einleiten wieder auflöste, worauf alsdann 2.5—3 g Phosphorpentaselenid zugefügt wurden. Schon bei geringem Erwärmen trat starke Selenwasserstoff-Entwicklung ein, und gleichzeitig schied sich in größerer Menge ein weißes, mikrokristallinisches Pulver aus, welches abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und möglichst rasch auf Ton getrocknet wurde. Derselbe Körper entstand auch, wie Analysen zeigten, wenn man Bariumhydroxyd, ohne es vorher in Selenid zu verwandeln, direkt mit Phosphorpentaselenid behandelte. — Die Verbindung verändert sich äußerst leicht an der Luft unter Selenabscheidung; in völlig getrocknetem Zustande ist sie beständiger.

0.8817 g Sbst.: 0.1502 g $Mg_2P_2O_7$, 0.2238 g Se. — 0.4428 g Sbst.: 0.0801 g $Mg_2P_2O_7$.

$BaHPSe_2O_2, 14H_2O$. Ber. P 5.08, Se 25.88.
Gef. » 4.74, 5.05, » 25.38.

Es wurden noch weitere Analysen ausgeführt, die weniger gut stimmten, aber an der Formel kaum Zweifel lassen. Die Selenbestimmungen differierten im Maximum um 1% vom theoretischen Wert, die Zahlen für Barium wurden aber regelmäßig zu hoch gefunden, im Maximum wurde der Wert 25.11 statt theoretisch 22.35% ermittelt. Offenbar war die Substanz stellenweise unrein. — Zur Ausführung der Analyse wurde zuerst das Barium mittels Schwefelsäure gefällt, darauf das Selen durch schweflige Säure abgeschieden, schließlich im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

Im Gegensatz zu den beim Kalium- und Natriumsalz erhaltenen Resultaten war also hier kein tertiäres, sondern ein sekundäres Salz entstanden, analog den Beobachtungen von Muthmann und Clever beim Kaliumsalz.

¹⁾ Ztschr. für anorg. Chem. **10**, 130 [1895].

Strontium-oxy-selenophosphat, SrHP($\text{Se}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{4-\frac{1}{3}}$), aq.

2 g Strontiumhydroxyd wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit 3 g Phosphorpentaselenid versetzt, das unter Entwicklung von Selenwasserstoff und Ausscheidung von etwas Selen in Lösung ging. Das ausgeschiedene Selen wurde abfiltriert und das Filtrat, welches nicht von selbst krystallisierte, mit Alkohol gefällt. Hierbei fiel ein dicker, hellgelber Niederschlag aus, der äußerlich dem in der folgenden Mitteilung beschriebenen Bariummonooxytrisulfophosphat ähnelte. Er wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet, was er, ohne sich zu zersetzen, gut vertrug. Er ist an der Luft viel beständiger als das Barium- und das Magnesiumsalz und ähnelt in seinen sonstigen Eigenschaften den übrigen, bisher beschriebenen Verbindungen.

0.5747 g Sbst.: 0.0824 g Se, 0.3063 SrSO_4 , 0.1884 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.3592 g Sbst.: 0.0682 g Se, 0.1890 g SrSO_4 , 0.1205 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{SrHP}(\text{Se}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{4-\frac{1}{3}})$, 7H₂O. Ber. Sr 25.28, P 9.23, Se 14.28.
Gef. » 25.43, 25.12, » 9.12, 9.33, » 14.33, 14.21.

Einen größeren Gehalt an Selen einzuführen gelang, als ein etwas größerer Überschuß an Phosphorpentaselenid angewandt wurde und das mit Alkohol gefällte Salz nicht erst in der Mutterlauge stehen blieb, sondern sofort nach dem Fällen abfiltriert, über Ton getrocknet und analysiert wurde. Das so erhaltene Produkt war farblos, deutlich mikrokristallinisch und an der Luft viel leichter zersetzblich als die obige, selenärmere Verbindung. Die gefundene Zusammensetzung $\text{SrHP}(\text{Se}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{4-\frac{1}{3}})$, 8H₂O könnte auch gedeutet werden als: 2SrHP(SeO)₃, $\text{SrHP}(\text{Se}_2\text{O}_9)$, 24H₂O, doch verdient diese Schreibweise keinen Vorzug, da offenbar der Grad der Ersetzung des Sauerstoffs durch Selen ganz von den Darstellungsbedingungen abhängig ist.

0.3753 g Sbst.: 0.0964 g Se, 0.1664 g SrSO_4 , 0.1054 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{SrHP}(\text{Se}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{4-\frac{1}{3}})$, 8H₂O. Ber. Se 25.59, Sr 21.29, P 7.53.
Gef. » 25.69, » 21.15, » 7.64.

Calcium-oxy-selenophosphat, CaHP($\text{Se}_{\frac{1}{3}}\text{O}_{4-\frac{1}{3}}$), aq.

Die Selenierung von Calciumphosphat gelingt noch schwieriger als diejenige des Strontiumphosphates. Nach der Methode, nach welcher beim Barium die Hälfte, beim Strontium ein Sechstel des Phosphatsauerstoffs durch Selen ersetzt wurde, konnte beim Calcium nur ein Zwölftel eingeführt werden. Wurden 2 g Calciumoxyd in Wasser aufgeschlämmt und mit 5 g Phosphorpentaselenid versetzt, also mit einem erheblichen Überschuß, so löste sich ein großer Teil unter starker Entwicklung von Selenwasserstoff und Abscheidung von etwas Selen. Ein bald ausfallendes, grünliches Pulver wurde abfiltriert und verworfen,

da es mit etwas noch ungelöstem Calciumhydroxyd verunreinigt war. Nunmehr wurde das Filtrat mit Alkohol gefällt, der mit Selenwasserstoff stark gesättigt war. Der ausfallende, gelbliche Niederschlag schien anfangs amorph, verwandelte sich aber bei 24-stündigem Stehen in der Mutterlauge in gelbliche, schön glimmerglänzende Krystalsäulen, die auf Ton getrocknet wurden. Dieses Salz ist, gemäß seinem geringeren Selengehalt, viel beständiger als die früher erwähnten Selenophosphate. Es blieb zwei Tage an der Luft so gut wie unverändert.

0.4643 g Sbst.: 0.0499 g Se, 0.2065 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1137 g CaO. — 0.3906 g Sbst.: 0.0390 g Se, 0.1733 g $Mg_2P_2O_7$, 0.0962 g CaO.

$CaHP(Se_{1/3}O_{10/3})$, $5H_2O$. Ber. Se 10.66, P 12.55, Ca 16.19.
Gef. » 10.74, 9.96, » 12.38, 12.28, » 17.50, 17.61.

Auch hier scheint noch eine kleine Verunreinigung mit Calciumhydroxyd oder -carbonat vorhanden gewesen zu sein. Die Formel ließe sich natürlich auch als $CaHP(SeO_3)_2CaHPO_4, 15H_2O$ deuten.

Ein selenreicheres Salz, etwa von der Zusammensetzung eines Trioxymonoselenophosphats, $CaHPSeO_3$, wurde folgendermaßen erhalten: Calciumoxyd, welches durch Ausglühen von Carbonat befreit war, wurde in etwa die 8-fache Menge Wasser eingetragen und in kleinen Anteilen mit der 3-fachen Menge Phosphorpentaselenid versetzt. Luftpufftritt wurde durch Arbeiten in einer verschließbaren, bis fast zum Rande gefüllten Flasche möglichst vermieden. Die Auflösung und Reaktion tritt ziemlich plötzlich ein; wird die hierbei auftretende Wärme zu groß, so entweicht Selenwasserstoff, weshalb beim Eintritt der Reaktion jedesmal mit Wasser zu kühlen ist. Ist die Umsetzung beendet, so filtriert man von einem zurückbleibenden Niederschlag ab, wobei sich die bis dahin farblose Flüssigkeit infolge der Berührung mit der Luft rötlich färbt. Bei völligem Abkühlen des Filtrates scheiden sich schöne Krystallnadelchen eines offenbar selenreichen Salzes ab, jedoch in so geringer Menge, daß eine Analyse nicht ausführbar war. Nunmehr wurde die Flüssigkeit durch Alkohol gefällt, dessen Menge möglichst beschränkt wurde, da ein Überschuß davon Selenwasserstoff-Entwicklung hervorruft. Da diese Entwicklung andauert, so wurde nicht, wie beim ersten Mal, so lange stehen gelassen, bis der Niederschlag krystallinisch geworden war, sondern es wurde bereits nach einer Stunde abfiltriert und möglichst schnell auf Ton getrocknet, wobei übrigens etwas Verfärbung eintritt. Die so dargestellte Verbindung ist an der Luft wesentlich empfindlicher, als das vorerwähnte Calciumsalz. Der etwas zu niedrig gefundene Calcium- und der etwas zu hoch gefundene Selengehalt ist durch diese Zersetzung beeinflußt.

0.5698 g Sbst.: 0.1429 g Se, 0.1774 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1032 g CaO.
 $CaHP(SeO_3)$, 8 H₂O. Ber. Ca 11.66, P 9.03, Se 23.04.
 Gef. » 10.35, » 8.67, » 25.08.

Magnesium-dioxy-diselenophosphat.

4 g Phosphorpentaselenid wurden mit etwa 2.5 g aufgeschlämmtem Magnesiumhydroxyd, d. h. mit einem Überschuß des letzteren behandelt. Sobald das Selenid gelöst war, wurde das ungelöste Hydroxyd abfiltriert und das Filtrat mit Alkohol gefällt. Der ausfallende Niederschlag schien dem bloßen Auge amorph, zeigte aber unter dem Mikroskop schöne, weiße Nadelchen; beim längeren Stehen in der Mutterlauge, wurden dann auch mehrere Millimeter lange Krystallnadeln erhalten, die sich an der Luft sehr leicht oxydieren. Setzt man zu der Lösung, statt sie mit Alkohol zu fällen, Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag. Dieser ist aber kein Ammoniummagnesiumselenophosphat, sondern ist frei von Magnesium und identisch mit dem oben beschriebenen Ammoniumselenophosphat.

0.4290 g Sbst.: 0.0806 g $Mg_2P_2O_7$, 0.1225 g Se, entsprechend 5.23% P, 28.55% Se. Hieraus ergibt sich das Atomverhältnis P:Se = 0.17:0.36, es liegt also ein Dioxydiselenophosphat vor. Der Magnesinmgehalt wurde unverhältnismäßig hoch gefunden, offenbar wegen Beimengung von Hydroxyd.

Schließlich wurde noch versucht, in gleicher Weise, jedoch unter Verwendung eines Überschusses von Phosphorselenid, zu arbeiten. Hierbei ging alles Magnesiumhydroxyd in Lösung, und aus der von geringen Mengen von Zersetzungprodukten abfiltrierten Flüssigkeit krystallisierten alsbald schöne, weiße, stark glänzende Blättchen. Leider war deren Mengen zu gering, um für eine Analyse zu dienen.

Anorg. Laborat. der Universität Bern.

39. Fritz Ephraim und Etta Majler: Über einige Sulfophosphate.

(Eing. am 6. Januar 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Schöller.)

Während Sulfantimonate und Sulfarsenate gegen Wasser verhältnismäßig beständig sind, werden viele Sulfophosphate, R₃PS₄, durch Wasser derart zersetzt, daß unter Bildung von Schwefelwasserstoff Oxsulfophosphate entstehen, z. B. R₃PS₃O, R₃PS₂O₂, R₃PSO₃, oder Zwischenstufen. Es hängt von der Verdünnung und von der Temperatur ab, wie weit sich das Gleichgewicht R₃PS₄ + 4H₂O ⇌ R₃PO₄ + 4H₂S nach der einen oder anderen Seite verschiebt.