

# Die Darstellung von Seleniden aus Selenwasserstoff und Metallsalzlösungen

Von

Ludwig Moser und Kasimir Atynski

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1924)

Die vorliegende Untersuchung bildet die Fortsetzung einer Anzahl von Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden und den Zweck hatten, das Verhalten verschiedener gasförmiger Hydride gegenüber den Lösungen von Metallsalzen aufzuklären. Bisher wurde in diesem Zusammenhange über Phosphorwasserstoff<sup>1</sup> und über Arsenwasserstoff<sup>2</sup> berichtet und eine Arbeit über das Verhalten des Tellurwasserstoffs wird demnächst veröffentlicht werden. Entgegen den Untersuchungen aller früherer Autoren, die so vorgingen, daß sie das Gas in die Metallsalzlösung einleiteten, wobei also stets Metallion im Überschuß vorhanden war, verfahren wir in der Regel derart, daß wir in die mit dem Gase gesättigte Flüssigkeit unter stetem Durchleiten dieses Gases, die Metallsalzlösung tropfenweise unter Rühren oder Schütteln zuführten. Diese Arbeitsweise hat den Vorteil, daß so nie ein Überschuß des häufig reduzierenden Metallions in der Lösung sein kann, wodurch die Abscheidung von Metall, beziehungsweise die Bildung von Komplexionen oder von Doppelsalzen, durch deren Auftreten die Primärreaktion verschleiert wird, sicher verhindert wird. Daß diese Überlegung richtig war, ergibt sich aus unseren bisher gemachten Erfahrungen; so konnten wir, um nur ein Beispiel anzuführen, die analytisch schon seit langem verwertete Reaktion zwischen Silbernitrat und Phosphor-, beziehungsweise Arsenwasserstoff aufzuklären und in anderen Fällen gelang es uns auf diesem Wege zu noch unbekanntem Verbindungen zu gelangen.

Der erste der sich mit der Darstellung von Seleniden befaßte, war Berzelius,<sup>3</sup> er veröffentlichte im Jahre 1818 eine Arbeit, wobei er einige Selenide beschrieb, die er durch Einleiten von Selenwasserstoff in die betreffende Salzlösung erhalten hatte, Analysen gibt er keine an, ein Mangel, der sich auch vielfach bei

---

<sup>1</sup> L. Moser und A. Brukl, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 121 (1922), 73. A. Brukl, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 125 (1923) 252.

<sup>2</sup> A. Brukl, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 131 (1923), 236. L. Moser und A. Brukl, Monatshefte für Chemie, 45 (1924), 25.

<sup>3</sup> J. J. Berzelius, Schw. Journ. f. Phys. Chem., 23 (1818), 430.

den späteren Arbeiten wiederfindet. Man begnügte sich damit, den Seleniden eine den Sulfiden analoge Zusammensetzung zuzuschreiben; da aber nicht für den strengsten Ausschluß von Luft gesorgt wurde, so erhielt man zuweilen Gemische aus Selenid und Selen, denn nur so läßt sich die Beobachtung von Berzelius erklären, der angibt, daß Kalium- und Natriumselenid rot gefärbt seien, während wir heute wissen, daß sie rein weiß sind. Spätere Untersuchungen rühren von Uelsmann,<sup>1</sup> Ch. Fabre<sup>2</sup> und von Reeb<sup>3</sup> her, die eine Anzahl von bis dahin noch unbekanntem Seleniden erhielten, jedoch werden auch von ihnen größtenteils keine Analysenwerte angegeben, und schließlich sei noch auf eine Arbeit von Fonziès-Diacon<sup>4</sup> hingewiesen, die die Reindarstellung von Kupfer(1)selenid und von Kadmiumselenid zum Gegenstand hatte.

### Experimentelles.

Wie bereits aus den obigen einleitenden Worten zu ersehen ist, hat man bei der Reindarstellung von Seleniden besonders Bedacht auf den strengsten Ausschluß von Luft zu nehmen, demnach mußten alle Operationen, wie das Filtrieren, Waschen, Lösen usw. in einer indifferenten Gasatmosphäre (Wasserstoff oder Stickstoff) vorgenommen werden, ebenso mußten die verwendeten Flüssigkeiten luftfrei sein. In der Regel wurde nach dem bereits oben beschriebenen Zutropfverfahren gearbeitet, d. h. es wurde die Metallsalzlösung in kleinen Anteilen in die mit Selenwasserstoff gesättigte Flüssigkeit im Selenwasserstoffstrom eingetragen. Alle die so erhaltenen Selenide wurden im getrockneten oder im nassen Zustande der Analyse unterworfen, eine Aufgabe, die manchmal auch Schwierigkeiten verursachte, denn es war zuweilen notwendig, erst eine einwandfreie quantitative Trennung des Selens von dem betreffenden Metall auszuarbeiten.

#### A. Die Darstellung des Selenwasserstoffs.

Sie erfolgte durch Einwirkung von Salzsäure auf Magnesiumselenid, das wir uns nach dem Tiegelverfahren herstellten. Die Reindarstellung des Selenwasserstoffs wurde gemäß den Erfahrungen, die der eine von uns seinerzeit gemacht hatte<sup>5</sup>, durchgeführt, stets wurde das Selenid in kleinen Anteilen bei strengstem Ausschlusse von Luft in die luftfreie Säure eingetragen.

---

<sup>1</sup> Uelsmann, *Ann.*, 116 (1860), 222.

<sup>2</sup> Chr. Fabre, *Ann. chim. phys.*, [6], 10 (1887), 495.

<sup>3</sup> Reeb, *J. d. Pharm.*, [4], 9 (1869), 173.

<sup>4</sup> Fonziès-Diacon, *C. rend.*, 131 (1900), 895.

<sup>5</sup> L. Moser und E. Doctor, *Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie*, 118 (1921), 284.

Der Gasentwicklungsapparat (Fig. 1) bestand aus einem  $100\text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyerkolben *E* in dessen Hals sich ein eingeschliffrer Aufsatz *A* befand, in dem ein hohler, beweglicher Stempel *S* zentrisch eingesetzt war, seitlich trug der

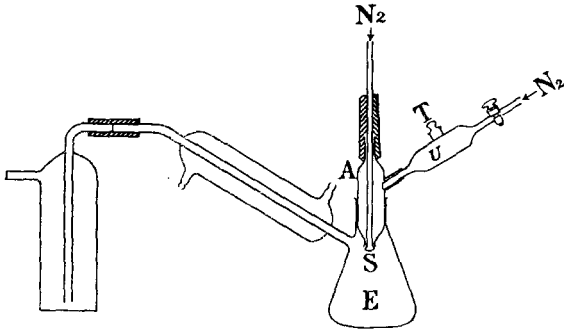


Fig. 1.

Aufsatz einen Stützen *U*, der zur Füllung mit dem Magnesiumselenid bei *T* bestimmt ist. Sowohl durch den Stempel, wie auch durch den Stützen konnte man Stickstoff in den Apparat bringen.

### B. Die Darstellung der Selenide.

Als Fällungsgefäß diente ein Erlenmeyerkolben von  $300\text{ cm}^3$  Inhalt mit Gasableitungsrohr (Fig. 2), dieser trug einen eingeschliffrnen

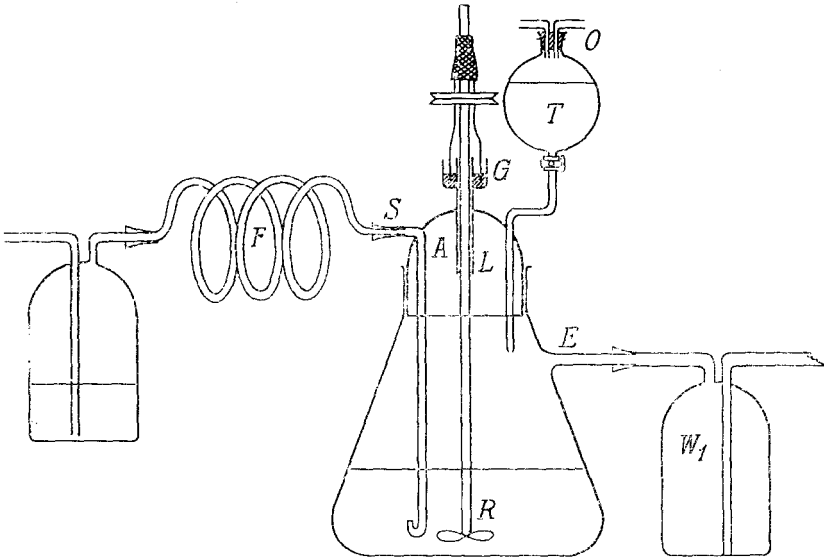


Fig. 2.

Aufsatz *A* in den der Tropfrichter *T* und das Glasrohr *L* mit dem Rührer *R* aufgesetzt waren, der Rührer trug oben eine Schnur-  
scheibe zwecks langsamer mechanischer Bewegung und war durch

die Glocke  $G$  mit Quecksilber gedichtet. Die Zuleitung des Gases erfolgte durch den Seitenarm  $S$ , die Ableitung durch das am Kolben angeschmolzene Rohr  $E$ . Der nicht verbrauchte Selenwasserstoff wurde durch 0·1 norm. Bleinitratlösung, die sich in zwei Waschflaschen  $W_2$  und  $W_3$  (nicht gezeichnet) befand, absorbiert, und zwischen dem Erlenmeyerkolben und der ersten Vorlage war, um ein Zurücksteigen und Mischen der in diesem Kolben befindlichen Flüssigkeit zu verhindern, eine verkehrt geschaltete Waschflasche  $W_1$  angeschlossen. Um das System, bei dem keine Kautschukverbindung vorkam, beweglicher zu gestalten, brachten wir noch die Glasfeder  $F$  an. Vor Beginn der Versuche wurde die ganze Anordnung auf Dichtigkeit geprüft. Man erkennt übrigens bereits Spuren von Selenwasserstoff dadurch, daß sie dem Tabakrauch einen widerlichen Geschmack erteilen, ein Zeichen, daß durch dieses Gas die Schleimhäute des Mundes und des Rachens sofort angegriffen werden.

Der Reaktionskolben wurde vor Beginn des jeweiligen Versuches mit 100  $cm^3$  luftfreiem Wasser, zuweilen auch mit einem anderen Lösungsmittel beschickt, hierauf nach Verbindung aller Teile des Apparates die Luft durch trockenen Wasserstoff verdrängt. Dann wurde Selenwasserstoff entwickelt, der Rührer nach Sättigung der im Erlenmeyerkolben befindlichen Flüssigkeit angestellt und die verdünnte Metallsalzlösung durch den Tropftrichter langsam zufließen gelassen. Im Halse des Tropftrichters wurde ein doppelt durchbohrter Stopfen  $O$ , der je ein Gaszu- und Ableitungsrohr für Wasserstoff trug, angebracht, wodurch auch die Lösung vollkommen luftfrei in den Kolben gelangen konnte.

### Eisen(II)selenid.

Reeb (a. a. O.) berichtet, daß Selenwasserstoff mit Ferrosalzen einen braunvioletten bis schwarzen, zersetzlichen Niederschlag bilde, desgleichen mit Ferrisalzen unter gleichzeitiger Reduktion zu Ferrosalz. Wir erkannten, daß hier die Gegenwart von Wasser unbedingt störend wirke, daher arbeiteten wir in alkoholischer Lösung, wobei wir Eisen(II)bromid verwendeten. Dieses bildet mit Selenwasserstoff einen schwarzen, amorphen Niederschlag, der an der Luft sofort unter Bildung von Ferrihydroxyd braun wird; auch im Vakuumexsikkator gelang es nicht, den Körper unzersetzt zu trocknen. Er wurde deshalb mittels Wasserstoff in einen besonderen Filtrierapparat gedrückt, in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert und mit Alkohol gewaschen, dann in Säure gelöst und der Analyse unterworfen.

|                | $Fe_2O_3$  | Se     | Fe : Se   | % Se         |
|----------------|------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:          | 0·3121     | 0·3057 | 1 : 1·102 | 58·34        |
|                | 0·2818     | 0·2740 | 1 : 1·102 | 58·16        |
|                |            |        |           | Mittel 58·25 |
| Ber. für FeSe: | 58·65% Se. |        |           |              |

Eisen(II)selenid ist im feuchten Zustande schwarz gefärbt, an der Luft oxydiert es sich rasch unter Bildung von Ferrihydroxyd, verdünnte Säuren zersetzen es unter Entwicklung von Selenwasserstoff und Abscheidung von rotem Selen, Salpetersäure oxydiert zu Selen.

Versuche, die die Darstellung von Eisen(III)selenid bezweckten, hatten trotz Anwendung einer Kältemischung und anderer Vorsichtsmaßregeln keinen Erfolg, es trat stets gleichzeitig Reduktion ein und wir erhielten Stoffe, die stets 5 bis 8%<sub>0</sub> mehr Eisen enthielten als der Formel  $\text{Fe}_2\text{Se}_3$  entsprochen hätte.

### Mangan(II)selenid.

Zuerst versuchten wir das Manganselenür aus einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Mangansulfat durch Einleiten von Selenwasserstoff zu erhalten; es entstand ein rotbraun gefärbter Niederschlag, der im Wasserstoffstrom filtriert und zur Entfernung des beigemengten roten Selens nacheinander mit Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde. Es gelang aber auf diesem Wege trotzdem nicht, ein reines Produkt zu erhalten.

Besser gelingt dies durch Arbeiten in essigsaurer Lösung, wobei das rötlichgelb gefärbte Mangan(II)selenid erhalten wird. Es wurde mit Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre gewaschen und sofort analysiert.

|       | $\text{MnSO}_4$ | Se     | Mn : Se   | % <sub>0</sub> Se |
|-------|-----------------|--------|-----------|-------------------|
| Gef.: | 0·4472          | 0·2370 | 1 : 1·005 | 59·29             |
|       | 0·4982          | 0·2665 | 1 : 1·004 | 59·51             |
|       |                 |        | Mittel    | 59·40             |

Ber. für  $\text{MnSe}$ : 59·05%<sub>0</sub> Se.

Das so erhaltene Mangan(II)selenid ist schwach rotgelb und amorph und kann unzersetzt nicht getrocknet werden. Damit erscheinen die Angaben von Reeb und von Fonzès-Diacon<sup>1</sup> widerlegt, ersterer beschreibt es als schwarzen Stoff, letzterer bezeichnet es als kubisch krystallinisch. Das Verhalten gegen Säuren ist analog jenem des Eisen(II)selenids. In Bromwasser und in rauchender Salpetersäure ist es schon in der Kälte ohne Entwicklung von Selenwasserstoff leicht löslich, was für die Analyse wertvoll ist.

### Nickel(II)selenid.

Reeb hat sowohl Nickel(II)- wie Kobalt(II)selenid als schwarze Niederschläge durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine mit Natriumacetat versetzte Nickelsalzlösung erhalten. Es gelang uns nach seinen Angaben nicht, die reinen Selenide so zu erhalten, stets enthielten sie um 1·4 bis 2·8%<sub>0</sub> Selen zu viel. Dagegen

<sup>1</sup> Fonzès-Diacon, a. a. O.

gelingt es leicht, das Nickelselenür aus einer alkoholischen Lösung rein zu fällen, der Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und sofort analysiert.

|       | NiC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | Se     | Ni:Se   | % Se               |
|-------|--|--------|---------|--------------------|
| Gef.: | 0·6010   | 0·1658 | 1:1·025 | 57·59              |
|       | 0·7575   | 0·2050 | 1:1·045 | 57·12              |
|       |  |        |         | <hr/> Mittel 57·36 |

Ber. für NiSe: 57·45 % Se.

Nickel(II)selenid ist schwarz amorph, es ist in verdünnten Mineralsäuren sowohl in der Kälte, wie auch in der Hitze nicht löslich, mit konzentrierter Salzsäure entwickelt es nach und nach Selenwasserstoff. Im trockenen Zustande verändert es sich nur langsam unter Oxydation, wobei teilweise NiSeO<sub>3</sub> entsteht, dagegen zeigt es keine Neigung zur Bildung von kolloidalen Lösungen, wie dies beim Nickelsulfid der Fall ist.

### Kobalt(II)selenid.

Hier gilt bezüglich Darstellung und Eigenschaften das beim Nickelselenid Gesagte. Es wird ebenfalls am besten aus alkoholischer Lösung erhalten.

|       | CoSO <sub>4</sub> | Se     | Co:Se   | % Se               |
|-------|-------------------|--------|---------|--------------------|
| Gef.: | 0·4635            | 0·2411 | 1:1·018 | 57·76              |
|       | 0·3820            | 0·1993 | 1:1·045 | 57·85              |
|       |                   |        |         | <hr/> Mittel 57·80 |

Ber. für CoSe: 57·32 % Se.

### Zinkselenid.

Wir überzeugten uns, daß sich zur Darstellung dieses Selenids am besten eine Lösung von Zinkammoniakion eigne. Leitet man Selenwasserstoff in eine solche Lösung, so entsteht zuerst eine weiße Trübung und schließlich fällt ein zitronengelber Niederschlag von ZnSe aus, der im Wasserstoffstrome filtriert, mit Alkohol gewaschen und sofort gelöst werden muß, da er an der Luft rasch unter Selenabscheidung zerfällt.

|       | ZnO    | Se     | Zn:Se   | % Se               |
|-------|--------|--------|---------|--------------------|
| Gef.: | 0·1770 | 0·1737 | 1:1·011 | 52·97              |
|       | 0·1602 | 0·1562 | 1:1·007 | 54·83              |
|       |        |        |         | <hr/> Mittel 54·90 |

Ber. für ZnSe: 54·65 % Se.

Reeb erhielt aus essigsaurer Lösung einen weißen Niederschlag von Zinkselenid, der durch rotes Selen verunreinigt war. Das Aussehen des Niederschlages ist ein gallertiges, er ist schlecht filtrierbar;

beachtenswert ist die Farbvertiefung (gelb) gegenüber dem weißen Zinksulfid, in verdünnten Säuren ist  $ZnSe$  leicht löslich unter Selenwasserstoffentwicklung. Trocken zerfällt es rasch unter Abgabe von Selen.

Aluminium-Chrom- und Uranselenid lassen sich auf nassem Weg aus begreiflichen Gründen nicht darstellen, es tritt in ammoniakalischer Lösung stets Hydrolyse ein und man erhält die Hydroxyde, beim Uran das Uranat. Die Angabe von Berzelius,<sup>1</sup> der durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Aluminiumsalzlösung dunkelrotes Aluminiumselenid erhalten haben will, ist falsch, es schied sich jedenfalls dabei rotes Selen ab, das die Ursache der Färbung war.

### Molybdän(VI)selenid.

Uelsmann (a. a. O.) gibt an, daß sich eine Lösung von Ammonmolybdat durch Selenwasserstoff tiefdunkelbraun färbt und daß durch Säure unreines  $MoSe_3$  gefällt werde.

Wir erkannten als Ursache dieser Verunreinigung das Ausfallen von  $MoO_3$ , das immer dann eintritt, wenn man eine Molybdatlösung mit viel Säure versetzt. Hält man jedoch die Konzentration des  $H^+$ -Ions so niedrig, daß durch den Zusatz der verdünnten Säure noch etwas Ammoniumselenmolybdat unzersetzt bleibt, dann ist man sicher, daß sich keine Molybdänsäure bildet. Der dunkelbraune Niederschlag von  $MoSe_3$  ist so schlecht filtrierbar, es gelingt dies aber dann leicht, wenn man ihn einige Zeit in der Druckflasche in einer Wasserstoffatmosphäre im Wasserbad erwärmt, wodurch er dichter wird. Er wurde nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff noch alkoholfeucht der Analyse unterworfen.

|       | $MoO_3$ | Se     | Mo : Se   | $\%_{10} Se$ |
|-------|---------|--------|-----------|--------------|
| Gef.: | 0·1662  | 0·2801 | 1 : 3·063 | 71·65        |
|       | 0·0888  | 0·1473 | 1 : 3·016 | 71·33        |

Mittel 71·49

Ber. für  $MoSe_3$ : 71·22  $\%_{10} Se$ .

Von verdünnten Säuren wird Molybdänselenid nicht verändert, in Alkaliseleniden und in Alkalisulfiden ist er unter Bildung von Alkaliselen-, beziehungsweise Sulfomolybdat löslich; aus den Lösungen mit Schwefelalkalien fallen Säuren nicht reines  $MoSe_3$  aus, sondern Gemische von  $MoSe_2$  und  $MoS_3$ .

### Wolfram(III)selenid.

Bei der Sättigung einer Lösung von Natriumwolframat mit Selenwasserstoff, erhielt Uelsmann nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schwarzes  $WoSe_3$ . Dieser Niederschlag ist aber

<sup>1</sup> Berzelius, a. a. O.

durch Selen verunreinigt. Am besten geht man so vor, daß man die Lösung des Alkaliselenwolframates im Scheidetrichter mit Schwefelkohlenstoff zur Aufnahme des Selens schüttelt, den Schwefelkohlenstoff weggießt, die Lösung ansäuert und in der Druckflasche wie früher erhitzt.

|                             | WO <sub>3</sub> | Se     | W : Se    | % Se               |
|-----------------------------|-----------------|--------|-----------|--------------------|
| Gef.:                       | 0·1581          | 0·1525 | 1 : 2·864 | 55·21              |
|                             | 0·1907          | 0·1851 | 1 : 2·882 | 55·37              |
|                             |                 |        |           | <hr/> Mittel 55·29 |
| Ber. für WSe <sub>3</sub> : | 55·83 % Se.     |        |           |                    |

Wolframselenid ist schwarz gefärbt, beim Trocknen zersetzt es sich unter Selenabscheidung, in konzentrierter Salzsäure ist es löslich, desgleichen in Schwefel- und Selenalkalien.

### Thallium(I)selenid.

Man kann es nach dem Zutropfverfahren wie auch durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von Thallosulfat als blauschwarzen Niederschlag darstellen. Der Niederschlag wurde bloß mit Wasser gewaschen und naß analysiert.

|                              | TlI         | Se     | Se : Tl   | % Se               |
|------------------------------|-------------|--------|-----------|--------------------|
| Gef.:                        | 0·4077      | 0·0502 | 1 : 2·029 | 16·65              |
|                              | 0·3037      | 0·0368 | 1 : 2·013 | 16·43              |
|                              |             |        |           | <hr/> Mittel 16·54 |
| Ber. für Tl <sub>2</sub> Se: | 16·26 % Se. |        |           |                    |

Das Thalloselenid fällt so als schwarzer, amorpher Stoff aus, es ist in Mineralsäuren leicht, in Essigsäure nicht löslich, Salpetersäure oxydiert zu Nitrat und zu seleniger Säure, in Schwefel- und Selenalkalien ist es unlöslich.

### Silberselenid.

Bereits Berzelius und später Reeb stellten des Silberselenid durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Silberionlösung her und beschreiben es als schwarzen Niederschlag, dem die Zusammensetzung Ag<sub>2</sub>Se zukomme. Wir wendeten Silbersulfatlösung an und erhielten einen schwarzen, amorphen Stoff, der zuerst mit heißem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wurde, er wurde noch naß der Analyse zugeführt.

|                              | AgCl        | Se     | Se : Ag   | % Se               |
|------------------------------|-------------|--------|-----------|--------------------|
| Gef.:                        | 0·4818      | 0·1350 | 1 : 1·972 | 27·13              |
|                              | 0·3204      | 0·0894 | 1 : 1·974 | 27·05              |
|                              |             |        |           | <hr/> Mittel 27·16 |
| Ber. für Ag <sub>2</sub> Se: | 26·85 % Se. |        |           |                    |



Auch dieses Selenid ist unbeständig, so fanden wir in einem getrockneten Produkte einen Selengehalt von nur  $23 \cdot 1\%$  Se. Silberselenid ist in konzentrierter Salzsäure und in Essigsäure unlöslich, in verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Selenabscheidung, in roter, rauchender Salpetersäure ist es vollkommen löslich, wobei sich größtenteils Selenit bildet. Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Silberion mit Selenwasserstoff reagiert, eignen sich Silberlösungen nicht für die quantitative Bestimmung dieses Gases, wie dies häufig empfohlen wird. Interessant ist, daß  $\text{Ag}_2\text{Se}$  in Alkalihydroxyden, Alkalisulfiden und Alkaliseleniden unter Bildung von Komplexionen leicht löslich ist.

### Quecksilber(II)selenid.

Das Verhalten von Quecksilberion gegenüber dem Selenwasserstoff zeigt große Ähnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff, so fällt aus einer Quecksilber(I)ionenlösung stets ein Gemenge von  $\text{HgSe}$  und  $\text{Se}$ , während Quecksilber(II)chlorid ein weißes Doppelsalz liefert, dem auf Grund der Analyse die Zusammensetzung  $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgSe}$  zukommt (analog  $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgS}$ ). Dieses Doppelsalz erhält man immer dann, wenn man mit einer starken Quecksilber(II)-lösung arbeitet, es ist relativ beständig und wird selbst durch langdauerndes Einleiten von Selenwasserstoff nicht in das schwarze  $\text{HgSe}$  übergeführt. Sorgt man hingegen für einen Überschuß von Selenwasserstoff, mit dem man nach und nach sehr verdünnte Sublimatlösung in Berührung bringt, dann erhält man sofort das schwarze Quecksilber(II)selenid; ebenso leicht kann man es aus einer alkoholischen Lösung zur Abscheidung bringen.

|                          | HgS            | Se     | Hg : Se   | $\%$ Se      |
|--------------------------|----------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:                    | 0·2537         | 0·0873 | 1 : 1·011 | 28·53        |
|                          | 0·1899         | 0·0659 | 1 : 1·020 | 28·70        |
|                          |                |        |           | Mittel 28·62 |
| Ber. für $\text{HgSe}$ : | 28·31 $\%$ Se. |        |           |              |

Damit sind auch die widersprechenden Angaben von Uelsmann<sup>1</sup> und Reeb<sup>2</sup> aufgeklärt, die durch die Bildung des Doppelsalzes bedingt sind. Trocken ist dieses Doppelsalz nicht haltbar, desgleichen auch das Quecksilber(II)selenid nicht. In Säuren, auch in Salpetersäure ist es unlöslich (mit letzterer scheint sich  $\text{HgSeO}_4$  zu bilden), dagegen löst es sich glatt in Königswasser.

### Bleiselenid.

Dieses ist eines der am längsten bekannten Selenide, es wird sowohl aus Bleinitrat-, wie auch aus Bleiacetatlösung mittels Selenwasserstoff leicht erhalten und kann wegen seiner Schwerlöslichkeit

<sup>1</sup> Uelsmann, a. a. O.

<sup>2</sup> Reeb, a. a. O.

wie auch wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit, mit der es mit dem Selenwasserstoff reagiert, sowohl zum Nachweis, wie auch für die quantitative Bestimmung desselben mit Vorteil herangezogen werden.

|                | PbSO <sub>4</sub> | Se     | Pb : Se   | % Se         |
|----------------|-------------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:          | 0·1556            | 0·0410 | 1 : 1·009 | 27·84        |
|                | 0·1746            | 0·0466 | 1 : 1·012 | 27·89        |
|                |                   |        |           | Mittel 27·86 |
| Ber. für PbSe: | 27·65 % Se.       |        |           |              |

Das schwarz gefärbte Selenid des Bleis ist trocken haltbarer wie alle früher besprochenen Selenide, immerhin findet aber auch langsamer Zerfall unter Selenabscheidung und teilweiser Oxydation statt.

### Wismutselenid.

Es wurde eine Lösung von Wismutchlorid in verdünnter Salzsäure angewendet, deren H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration so gewählt war, daß die Hydrolyse zurückgedrängt werden konnte. Der schwarze, flockige Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und naß analysiert.

|  | BiPO <sub>4</sub> | Se     | Bi : Se   | % Se         |
|--|-------------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:                                      | 0·1870            | 0·0740 | 1 : 1·515 | 36·58        |
|  | 0·2051            | 0·0807 | 1 : 1·505 | 36·43        |
|  |                   |        |           | Mittel 36·35 |
| Ber. für Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> : | 36·35 % Se.       |        |           |              |

Auch dieses Selenid zerfällt beim Trocknen nur langsam; wir erhielten bei der Analyse eines durch 8 Tage über Phosphor-pentoxyd im Vakuum aufbewahrten Produktes noch immer einen Selengehalt von 33·11 %. Verdünnte Säuren verändern Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nicht, konzentrierte Salzsäure löst langsam unter Selenwasserstoffabgabe, mit Salpetersäure und mit Bromwasser reagiert es heftig und wird rasch gelöst.

### Kupfer(I)selenid.

Fonzès-Diacon<sup>1</sup> gibt an, daß es aus Selenwasserstoff und einer salzsauren Kupferchlorürlösung als olivgrüner Niederschlag entstehe, wir werden zeigen, daß dies nicht richtig ist, sondern daß Kupfer(I)selenid sepiabraun bis schwarz ist. Angewendet wurde eine frisch bereitete Kaliumcuprolösung, die mittels Wasserstoff, also bei strengstem Luftausschluß, in den Kolben (siehe Fig. 2) gedrückt wurde. Desgleichen wurde der Niederschlag im Wasserstoffstrom filtriert und gewaschen.

<sup>1</sup> Fonzès-Diacon, a. a. O.

|       | Cu <sub>2</sub> S | Se     | Se : Cu   | 0/0 Se              |
|-------|-------------------|--------|-----------|---------------------|
| Gef.: | 0·2097            | 0·1052 | 1 : 1·983 | 38·56               |
|       | 0·1674            | 0·0845 | 1 : 1·970 | 38·73               |
|       |                   |        |           | <u>Mittel 38·64</u> |

Ber. für Cu<sub>2</sub>Se: 38·38 0/0 Se.

Kupfer(I)selenid ist dunkelbraun, durch Sauerstoff wird es unter Bildung von CuSeO<sub>3</sub> oxydiert, beim Trocknen zersetzt es sich unter Änderung seiner Farbe in grün, es entstehen basische Selenide. Mit Salzsäure bildet es Selenwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von Kupfer.

### Kupfer(II)selenid.

Es ist im Schrifttum bisher schon von Berzelius, Little<sup>1</sup> und von Reeb als schwarz amorph beschrieben worden. Wir verwendeten zu seiner Darstellung sowohl Kupfersulfat, wie auch Kupferchlorid.

|       | Cu <sub>2</sub> S | Se     | Cu : Se   | 0/0 Se              |
|-------|-------------------|--------|-----------|---------------------|
| Gef.: | 0·2522            | 0·2521 | 1 : 1·005 | 55·59               |
|       | 0·2295            | 0·2286 | 1 : 1·001 | 55·50               |
|       |                   |        |           | <u>Mittel 55·55</u> |

Ber. für CuSe: 55·47 0/0 Se.

Es ist schwarz und amorph, an der Luft unbeständig, es wird oxydiert und färbt sich grün. Das Verhalten gegen Säuren ist bereits bekannt.

### Kadmiumselenid.

Uelsmann beschreibt es als dunkelbraunen Niederschlag, während Fonzès-Diacon<sup>2</sup> beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine konzentrierte Kadmiumjodidlösung vorerst ein gelbes Doppelsalz von der Zusammensetzung 3 CdSe·CdJ<sub>2</sub> und dann erst gelbes Kadmiumselenid erhalten haben will.

Die Bildung des Doppelsalzes vermeidet man durch das Zutropfverfahren oder auch so, daß man eine sehr verdünnte Kadmiumammoniakionlösung verwendet, in die man Selenwasserstoff einleitet. Der Niederschlag ist grobflockig und gut filtrierbar, er wurde mit Alkohol gewaschen und naß analysiert; er ist von dunkelbrauner Farbe, auch hier zeigt sich wieder die Farbvertiefung gegenüber dem entsprechenden Sulfid.

|       | CdSO <sub>4</sub> | Se     | Cd : Se   | 0/0 Se              |
|-------|-------------------|--------|-----------|---------------------|
| Gef.: | 0·3411            | 0·1320 | 1 : 1·019 | 41·79               |
|       | 0·2448            | 0·1142 | 1 : 1·012 | 41·63               |
|       |                   |        |           | <u>Mittel 41·71</u> |

Ber. für CdSe: 41·34 0/0 Se.

<sup>1</sup> Little, Ann. chim. Phys. [6], 10 (1887), 495.

<sup>2</sup> Fonzès-Diacon, a. a. O.

Das Kadmiumselenid zerfällt beim Trocknen nur langsam, innerhalb von 8 Tagen fanden wir um etwa 2% weniger Selen. In verdünnten Säuren ist es nicht löslich, mit konzentrierter Salzsäure entwickelt es lebhaft Selenwasserstoff. Rauchende Salpetersäure oder Bromwasser lösen ohne Rückstand.

### Arsen(III)selenid.

Auch hier zeigt sich wieder, daß man mit dem Zutropfverfahren leichter zu einem reinen Produkt kommt, andernfalls ist dem Niederschlag häufig elementares Arsen beigemischt. Er wurde in einer Wasserstoffatmosphäre filtriert, mit Alkohol gewaschen und sofort analysiert.

|                       | $Mg_2As_2O_7$ | Se     | As : Se   | % Se         |
|-----------------------|---------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:                 | 0·2637        | 0·2058 | 1 : 1·531 | 61·79        |
|                       | 0·2850        | 0·2262 | 1 : 1·520 | 61·62        |
|                       |               |        |           | Mittel 61·71 |
| Ber. für $As_2Se_3$ : |               |        |           | 61·31 % Se.  |

Arsen(III)selenid ist dunkelrotbraun (wieder Farbvertiefung gegenüber  $S''$ -Ion) und sehr leicht zersetzlich, verdünnte Säuren greifen nicht an, ebenso nicht konzentrierte Salzsäure. Ähnlich wie Arsentrisulfid ist es in Alkaliseleniden, Ammoncarbonat, Ammoniak unter Bildung von Komplexion mit dunkelbrauner Farbe vollständig löslich. Konzentrierte Salpetersäure bildet arsenige und selenige Säure.

### Arsen(V)selenid.

Die Darstellung dieses Stoffes auf unserem Wege wurde unseres Wissens bisher noch nicht versucht. Auf Grund von Vorversuchen ergab sich, daß es auch auf diesem Wege bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln gelingt, diesen Stoff zu erhalten. Wir verwendeten wieder den in Fig. 2 gezeichneten Kolben, der mit einer stark salzsauren Lösung von Arsensäure beschickt und gleichzeitig durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt wurde. In diese Lösung wurde ein lebhafter Strom von Selenwasserstoff eingeleitet, wobei ein braunroter Niederschlag (vom Aussehen des roten Kautschuks) entstand; er wurde im Wasserstoffe mit eiskaltem Wasser und hierauf mit Alkohol gewaschen und der Analyse zugeführt.

|                       | $Mg_2As_2O_7$ | Se     | As : Se   | % Se         |
|-----------------------|---------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:                 | 0·3466        | 0·5909 | 1 : 2·533 | 72·80        |
|                       | 0·2716        | 0·4633 | 1 : 2·542 | 72·82        |
|                       |               |        |           | Mittel 72·81 |
| Ber. für $As_2Se_3$ : |               |        |           | 72·54 % Se.  |

Arsen(V)selenid ist amorph und braunrot gefärbt, beim Trocknen zerfällt es unter Selenabgabe, in konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich, auch das übrige Verhalten gleicht dem des Arsen(III)selenids.

### Antimon(III)selenid.

Es wurde zum ersten Male von Uelsmann erhalten. Wir verwendeten eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Brechweinstein und erhielten einen dunkelbraunen Niederschlag.

|                       | $Sb_2S_3$ | Se     | Sb : Se   | $\frac{0}{100}$ Se        |
|-----------------------|-----------|--------|-----------|---------------------------|
| Gef.:                 | 0·1838    | 0·1315 | 1 : 1·514 | 49·71                     |
|                       | 0·3222    | 0·2294 | 1 : 1·507 | 49·82                     |
|                       |           |        |           | Mittel 49·76              |
| Ber. für $Sb_2Se_3$ : |           |        |           | 49·71 $\frac{0}{100}$ Se. |

Getrocknet wird das Antimon(III)selenid dunkler und nimmt Metallglanz an, es ist aber ebenfalls unbeständig und zerlegt sich unter Abspaltung von Selen. In konzentrierter Salzsäure löst es sich, auch in Alkaliseleniden und in Alkalisulfiden ist es unter Bildung von Selen-, beziehungsweise Sulfosalz löslich.

Verschiedene Versuche, auf diesem Wege auch zu einem Antimon(V)selenid zu gelangen, hatten trotz Anwendung von Kühlung und anderer Vorsichtsmaßregeln keinen Erfolg; es fand dabei stets teilweise Reduktion zu Antimon(III)selenid statt.

### Zinn(II)selenid.

Es wird durch Zutropfen einer frisch bereiteten Zinn(II)-chloridlösung zu mit verdünnter Salzsäure angesäuertem Wasser im Selenwasserstoffstrom als schwarzer Niederschlag erhalten. Es wurde mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen.

|                   | $SnO_2$ | Se     | Sn : Se   | $\frac{0}{100}$ Se        |
|-------------------|---------|--------|-----------|---------------------------|
| Gef.:             | 0·2532  | 0·1318 | 1 : 1·010 | 39·79                     |
|                   | 0·2934  | 0·1585 | 1 : 1·028 | 40·68                     |
|                   |         |        |           | Mittel 40·24              |
| Ber. für $SnSe$ : |         |        |           | 40·02 $\frac{0}{100}$ Se. |

Es ist ziemlich beständig, im Vakuum findet nur sehr langsam Zersetzung statt, in konzentrierter Salzsäure ist es löslich unter Selenwasserstoffentwicklung und gleichzeitig scheidet sich etwas Selen ab. In rauchender Salpetersäure ist es ohne Rückstand löslich. Das übrige Verhalten ist gemäß seiner Stellung als Metall der Arsengruppe.

### Zinn(IV)selenid.

Es wurde wie bei Zinn(II)chlorid verfahren, der Niederschlag ist dunkelrotbraun und behält diese Farbe auch nach dem Trocknen bei.

|       | SnO <sub>2</sub> | Se     | Sn : Se   | % Se         |
|-------|------------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.: | 0·2266           | 0·2402 | 1 : 2·017 | 57·37        |
|       | 0·3535           | 0·3792 | 1 : 2·041 | 57·49        |
|       |                  |        |           | Mittel 57·43 |

Ber. für SnSe<sub>2</sub>: 57·16 % Se.

Da mit rauchender Salpetersäure sich Metazinnsäure abscheidet, ist es für die Analyse besser, es in Königswasser zu lösen.

### Gold(I)selenid.

Uelsmann will durch Einleiten von Selenwasserstoff in eine Gold(III)chloridlösung bei Ausschluß von Tageslicht einen schwarzen Niederschlag von Au<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> erhalten haben, eine Bestätigung durch die Analyse für die Richtigkeit dieser Angabe gibt er nicht. Über die Möglichkeit, Gold(I)selenid auf nassem Wege darzustellen, ist im Schrifttum nichts zu finden.

Wir erkannten, daß beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine neutrale Goldsalzlösung, sowohl am Lichte, wie auch im Dunkeln stets ein Gemisch von Gold und rotem Selen erhalten wird, welch letzteres leicht durch Schwefelkohlenstoff entfernbar ist. Der Rückstand besteht dann bloß aus Goldflittern, die man unter dem Mikroskop leicht als solche erkennen kann. Ändert man die Versuchsbedingungen derart, daß man nach dem Zutropfverfahren arbeitet, die Lösung des Gold(III)chlorids stark verdünnt, mit Salzsäure ansäuert und durch eine Kältemischung kühlt, so erhält man einen grobflockigen, schwarzen Niederschlag von Au<sub>2</sub>Se, der leicht filtrierbar ist, auch er wurde mit Alkohol gewaschen und feucht analysiert.

|       | Au     | Se     | Se : Au   | % Se         |
|-------|--------|--------|-----------|--------------|
| Gef.: | 0·1067 | 0·0212 | 1 : 2·025 | 16·58        |
|       | 0·1430 | 0·0280 | 1 : 2·052 | 16·37        |
|       |        |        |           | Mittel 16·48 |

Ber. für Au<sub>2</sub>Se: 16·72 % Se.

Das Gold(I)selenid ist ein unbeständiger Stoff, der beim Trocknen rasch in seine Bestandteile zerfällt, durch Behandeln mit starker Salz- oder Salpetersäure tritt dieser Zerfall ebenfalls ein, in Königswasser ist er löslich, desgleichen in Kaliumselenid, mit dem er ein lösliches Komplexsalz bildet; wesentlich schwerer ist er in Ammoniumselenid oder in Ammonsulfid löslich.

### Gold(III)selenid.

Dieses stellt man nach unseren Erfahrungen am besten durch Anwendung einer alkoholischen Gold(III)chloridlösung her. Um einen Überschuß von Metallsalzlösung im Kolben sicher zu

vermeiden, darf der Zusatz nur tropfenweise erfolgen, der schwarze Niederschlag ballt sich sofort und die überstehende Flüssigkeit wird schnell klar.

|                       | Au          | Se     | Au : Se   | % Se         |
|-----------------------|-------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:                 | 0·1251      | 0·0762 | 1 : 1·518 | 37·86        |
|                       | 0·1761      | 0·1065 | 1 : 1·506 | 37·69        |
|                       |             |        |           | Mittel 37·78 |
| Ber. für $Au_2Se_3$ : | 37·59 % Se. |        |           |              |

Gold(III)selenid ist ebenfalls ohne Zersetzung nicht trockenbar, es ist nur in Königs- oder in Bromwasser löslich, das Verhalten gegen Alkalisulfid oder Alkaliselenid entspricht jenem des Gold(I)-selenids.

#### Platin(IV)selenid.

Außer einer kurzen Angabe von Reeb, daß Selenwasserstoff in Platinsalzlösungen einen schwarzen Niederschlag ausfalle, der in überschüssigem Kaliumhydroselenid löslich sei, fanden wir keine weitere Veröffentlichung.

Wir überzeugten uns, daß man durch Einleiten von Selenwasserstoff in Platin(IV)salzlösungen stets Gemenge aus Platin und Selen erhält, dagegen gelangt man bei Anwendung des Zutropfverfahrens und einer alkoholischen Platin(IV)chloridlösung zum Platin(IV)selenid, wie durch nachstehende Analysenangaben erhärtet werden soll.

|                     | Pt          | Se     | Pt : Se   | % Se         |
|---------------------|-------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:               | 0·1153      | 0·0940 | 1 : 2·012 | 44·94        |
|                     | 0·1581      | 0·1299 | 1 : 2·025 | 45·10        |
|                     |             |        |           | Mittel 45·02 |
| Ber. für $PtSe_2$ : | 44·80 % Se. |        |           |              |

Es ist ein amorpher, schwarzer Stoff, der sich beim Trocknen zersetzt, löslich ist das  $PtSe_2$  nur in Königs- oder in Bromwasser. Mit Alkalisulfiden und Alkaliseleniden bildet es ebenfalls lösliche Komplexsalze.

#### Palladium(II)selenid.

Es wurde noch nicht dargestellt. Wir erhielten es durch Zutropfen einer Palladium(II)chloridlösung zu mit Selenwasserstoff gesättigter, verdünnter Salzsäure, als dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, der sich leicht filtrieren läßt; er wurde mit Alkohol gewaschen und sofort analysiert.

|                   | Pd          | Se     | Pd : Se   | % Se         |
|-------------------|-------------|--------|-----------|--------------|
| Gef.:             | 0·1641      | 0·1232 | 1 : 1·012 | 42·88        |
|                   | 0·1279      | 0·0954 | 1 : 1·005 | 42·72        |
|                   |             |        |           | Mittel 42·80 |
| Ber. für $PdSe$ : | 42·60 % Se. |        |           |              |

Es ist auch beim Trocknen unbeständig, konzentrierte Salzsäure greift in der Kälte wenig an, in der Hitze findet Abspaltung von Selen statt, die übrigen Eigenschaften sind entsprechend dem Platin(IV)selenid.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Reindarstellung der Selenide auf nassem Wege gelingt, wenn man in Gegenwart von überschüssigem Selenwasserstoff die Metallsalzlösung in kleinen Anteilen zufügt (Zutropfverfahren).

2. Die Metallselenide sind im allgemeinen den Sulfiden entsprechend zusammengesetzt, sie sind aber wesentlich unbeständiger, werden an der Luft rasch oxydiert und lassen sich nicht unzersetzt trocknen. Beachtenswert ist die häufig auftretende Farbvertiefung gegenüber den Sulfiden, die in dem höheren Atomgewicht des Selen begründet ist.

3. Es wurden nach dem Zutropfverfahren die bisher noch unbekanntenen Selenide des fünfwertigen Arsens, des vierwertigen Platins, des zweiwertigen Palladiums und einwertigen Goldes erhalten, verschiedene ältere, unrichtige Angaben über andere Metallselenide richtiggestellt und Vorschriften zu ihrer Reindarstellung angegeben.

---