

Darstellung
des Wasser-
stoffschwefels.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Theil Kalk und 1 Theil Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser; oder nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Thle. kohlen-saures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt und giesst in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen grossen verkorkten Trichter, in dessen engerem Theile sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und lässt dasselbe abfliessen.

Darstellung
von liqui-
dem Schwefel-
wasserstoff aus
Wasserstoff-
schwefel.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, ein sehr belehrendes Experiment, so lässt man es aus dem Trichter *ab* auf

Fig. 84.

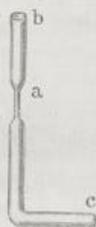
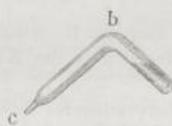


Fig. 85.



den Boden eines starken Glasrohres *bc* fließen, welches in der Fig. 84 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab und überlässt das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengedrückt und liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *bc* (Fig. 85) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoff-sulfid überdestillirt und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

Schwefel und Stickstoff.

Formel: NS_2 .

Schwefel
und Stick-
stoff.

Die Verbindung des Schwefels mit Stickstoff, deren Zusammensetzung der Formel NS_2 entspricht, ist ein gelber, krystallisirbarer, durch Reibung und Stoss explodirender Körper, welcher nur auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid und Behandlung des dabei gebildeten Productes mit Wasser erhalten werden kann.

Er bietet kein vorwiegendes Interesse dar.

Selen.

Symb. Se. Aequivalentgewicht = 39,5. Atomgewicht $\text{Se} = 79$. Molekulargewicht $\text{SeSe} = 159$. Specif. Gewicht (Wasser = 1) 4,28; Volumgewicht (specif. Gewicht, des Dampfes bei 1420°C . Wasserstoff = 1) berechnet: 79. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) gefunden 5,68, berechnet 5,47.

Eigen-
schaften.

Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von dunkelbrauner Farbe und muschlig glasigem Bruche. Dünne Splitter desselben sind am Rande schön dunkelroth durchscheinend. Es ist ge-

ruchlos und geschmacklos, Nichtleiter der Electricität und kann wie der Schwefel alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei 200° C. schmilzt es und bei ungefähr 700° C. verwandelt es sich in ein tiefgelbes Gas.

Das Selen geht nicht plötzlich wie der Schwefel aus dem geschmolzenen Zustande in den festen über, sondern es wird erst zähe und fadenziehend; es ist daher sehr schwierig, das Selen durch Schmelzen und Erkaltenlassen krystallinisch zu erhalten. Wenn man aber amorphes Selen längere Zeit von 80° bis auf 200° C. erwärmt, so geht es unter starker Wärmeentwicklung in krystallinisch-körniges über. Das spezifische Gewicht des amorphen Selen ist = 4,28, das des körnig-krystallinischen 4,80, auch besitzt das krystallinische eine dunkelgraue Farbe und einen viel höheren Schmelzpunkt.

Allotropie
des Selen.

Aus gewissen seiner Verbindungen durch Fällungsmittel niedergeschlagen, stellt es ein rothes Pulver oder prächtige scharlachrothe Flocken dar, welche getrocknet, sich zu einer dunkelbleigrauen Masse zusammenziehen. Das Selen tritt sonach, wie der Schwefel, in verschiedenen allotropischen Modificationen auf.

So wie der Schwefel ist auch das Selen brennbar und brennt entzündet mit einer blauen Flamme unter Verbreitung eines für das Selen ganz charakteristischen Geruchs nach faulem Kohl oder Rettig. Die bei der Verbrennung entstehenden Producte sind Selenoxyd und selenige Säure, von denen ersteres den Geruch zu bedingen scheint.

Die Lösungsverhältnisse des Selen sind ganz ähnlich wie die des Schwefels, mit dem es überhaupt in seinem Verhalten und seinen Verbindungen die grösste Analogie darbietet.

Vorkommen. Das Selen gehört zu den seltensten Körpern in der Natur und findet sich vorzüglich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei, als Selenblei, ferner in sehr geringer Menge gebunden an Schwefel auf der liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selen in der Nordhäuser und englischen Schwefelsäure erklärt.

Vorkom-
men.

Das Selen wird durch sehr umständliche Processe aus dem Selen-schlamm gewisser Schwefelsäurefabriken, einem röthlichen, aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Substanzen bestehenden Bodensatz in den Bleikammern (Gripsholm in Schweden Luckawitz und Kraslitz in Böhmen), aus Selenblei, und aus dem Flugstaube der Schornsteine gewisser Röstöfen auf Entsilberungswerken im Mansfeldischen gewonnen.

Geschichtliches. Das Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt. Der Name ist von *σελήνη* (Mond) abgeleitet, und zwar weil es das Tellur begleitet und dieses seinen Namen von *tellus* (Erde) führt.

Geschicht-
liches.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.

Selen und
Sauerstoff.

Von dem Standpunkte der älteren Theorie nimmt man zwei Oxyde des Selens an, beide saure Oxyde, nämlich:

	Se	O
SeO ₂ = Selenige Säure	39,5	16
SeO ₃ = Selensäure	39,5	24

Eine dritte Oxydationsstufe, die niederste, das Selenoxyd, welche von einigen Chemikern angenommen wird, ist noch nicht dargestellt. Ihr schreibt man den üblen Geruch beim Verbrennen des Selens zu.

Die neuere Theorie dagegen kann gegen diese Formeln und ihre Bedeutung dieselben Bedenken geltend machen, welche gegen die älteren Formeln der Schwefelsauerstoffverbindungen zu erheben sind. Beide Formeln sind nach der neueren Theorie zu verdoppeln und geben dann die Zusammensetzung von Anhydriden und nicht von Säuren. Die Selensäure aber ist als Anhydrid gar nicht bekannt und es entsprechen daher den thatsächlichen Verhältnissen nachstehende Formelausdrücke:

	H	Se	O
Se ₂ O ₄ Selenigsäureanhydrid 79	. 32	
H ₂ Se ₂ O ₆ Selenige Säure	2 . 79	. 48	
H ₂ Se ₂ O ₈ Selensäure	2 . 79	. 64	

Selenige Säure.

Selenigsäureanhydrid.

Se ₂ O ₄	SeO ₂
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 111. Molekulargewicht = 111. Proc. Zusammensetzung: Selen 71,3, Sauerstoff 28,7. Specif. Gewicht nicht bestimmt.	

Eigen-
schaften.

Dieses Anhydrid stellt weisse, glänzende, vierseitige Nadeln oder eine dichte, durchscheinende, weisse Masse dar, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, unter einer Temperatur, welche der des Siedepunktes der Schwefelsäure gleich ist, verdampft und dann ein grünlich gefärbtes Gas darstellt von stechend-saurem Geruch. Aus der wässerigen Lösung wird durch Abdampfen die krystallisirte

Selenige Säure: H₂Se₂O₆ oder H₂SeO₃, das sogenannte Hydrat, gewonnen, von rein saurem Geschmack, deren Auflösungen durch mehrere reducirende Agentien, wie Eisen, Zink, schweflige Säure, unter Fällung von rothem, pulverförmigem Selen zersetzt werden.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Anhydrid der selenigen Säure durch Verbrennen des Selens im Sauerstoffgase, wobei es in Krystallen sublimirt,

das Hydrat durch Oxydation des Selen mittelst eines Gemenges von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Selen als selenige Säure auflöst und nach dem Verdampfen als weisse Masse zurückbleibt.

Die selenige Säure ist eine zweibasische Säure und bildet mit Basen die selenigsauren Salze.

Selenensäure.

$H_2Se_2O_8$ oder $2HO, Se_2O_6$
Aequivalentgewichtsformel.

H_2SeO_4
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 145. Molekulargewicht = 145. Specif. Gewicht 2,5 bis 2,6.
Proc. Zusammensetzung: Selen 62,3, Sauerstoff 37,7.

Die Selenensäure stellt eine der concentrirten Schwefelsäure sehr ähnliche, scharf sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit dar. Die concentrirte Säure erhitzt sich beim Vermischen mit Wasser gerade so wie Schwefelsäure und zieht auch aus der Luft Feuchtigkeit an.

Eigen-
schaften.

Beim Erhitzen über $285^{\circ}C$. zerfällt die Selenensäure in Sauerstoff und selenige Säure, auch durch Salzsäure wird sie zersetzt, indem sich unter Entwicklung von Chlor selenige Säure bildet, nicht aber durch schweflige Säure. Die wässrige Selenensäure löst mehrere Metalle, wie Kupfer und Gold, unter Bildung seleniger Säure auf, Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Ihre Salze sind isomorph mit den correspondirenden schwefelsauren; auch ein Selenensäure-Alaun ist dargestellt.

Ihre Salze
sind iso-
morph
mit den
correspon-
direnden
schwefel-
sauren.

Darstellung. Man erhält die Selenensäure durch Zersetzung des selenensauren Kupfers mit Schwefelwasserstoff. Die dabei stattfindende Umsetzung wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

Darstellung.



Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Selenensäurelösung wird durch Abdampfen möglichst concentrirt.

Das Anhydrid der Säure ist nicht bekannt.

Selen und Wasserstoff.

Es ist nur eine Verbindung des Selen mit Wasserstoff bekannt.

Selen und
Wasserstoff.

Selenwasserstoff.

Syn. Wasserstoffselenid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 40,5. Molekulargewicht = 81. Volumgewicht (specif. Gew. Wasserstoff 1) 40,5; spezifisches Gewicht (atmosph. Luft = 1) 2,795. Procentische Zusammensetzung: Selen 97,6, Wasserstoff 2,4.

Eigen-
schaften.

Der Selenwasserstoff besitzt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. Sowie dieser ist er ein farbloses, höchst übelriechendes giftiges Gas, von dem Charakter einer Sulfosäure, in Wasser löslich und an der Luft unter Abscheidung von Selen sehr leicht zersetzbar. Noch bei -15°C . ist der Selenwasserstoff gasförmig. Mit den meisten Metalloxyden setzt er sich in niederfallende Selenmetalle und Wasser um.

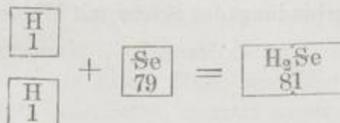
Darstellung.

Darstellung. Der Selenwasserstoff wird analog dem Schwefelwasserstoffe durch Zersetzung von Selenmetallen mittelst verdünnter Säuren erhalten. Besser wird er durch Erhitzen von Selen in einem langsamen Strom von getrocknetem und luftfreiem Wasserstoff dargestellt. Das Gas muss über Quecksilber aufgefangen werden.

Volumetrische Zusammensetzung. So wie in den übrigen Beziehungen, ist auch in der Zusammensetzung dem Volumen nach, der Selenwasserstoff das Analogon des Schwefelwasserstoffs. Schmilzt man Zinn in einem gemessenen Volumen Selenwasserstoffgas, so wird ihm das Selen entzogen und es verändert sich das Volumen des Gases nicht; hieraus folgt nachstehende Betrachtung:

1 Volumen Selenwasserstoff wägt	40,5
davon ab 1 Volumen Wasserstoff	1
	39,5
	bleibt als Rest

dies ist aber $\frac{79}{2}$, d. h. $\frac{1}{2}$ Volumen Selendampf, so dass demnach 1 Volumen Selenwasserstoff aus der Condensation von $\frac{1}{2}$ Vol. Selendampf und 1 Vol. Wasserstoff entsteht, oder, was dasselbe ist, 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Vol. Selendampf sich zu 2 Vol. Selenwasserstoff vereinigen; gewichtlich und räumlich ausgedrückt:



2 Vol. + 1 Vol. = 2 Vol.

Von sonstigen Verbindungen des Selens erwähnen wir das Stickstoffselen, ein orangegelbes, bei 200° und bei Druck oder Schlag explodirendes Pulver, dessen Zusammensetzung nach der Formel Se_2N noch zweifelhaft ist.

Chemische Technik und Experimente.

Die Darstellung der selenigen Säure wird zweckmässig in dem beistehenden Apparate Fig. 86 vorgenommen. Man bringt ein Stück Selen in die gebogene Röhre *abc*, und verbindet das eine Ende mit einer Retorte, in welcher sich etwas chloresaureres Kalium befindet. Durch Erhitzen desselben entwickelt man Sauerstoffgas, und erwärmt, sobald die Gasentwicklung im Gange ist, die Stelle *b* der Röhre, wo das Stückchen Selen liegt, mittelst der Lampe. Das Selen entzündet sich alsbald, verbrennt mit blauer Flamme und die selenige Säure verdichtet sich an dem oberen Theil der Röhre in weissen Krystallnadeln.

Darstellung der selenigen Säure.

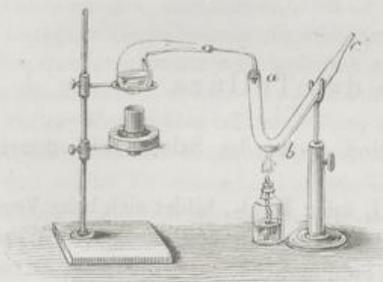


Fig. 86.

Das Selen entzündet sich alsbald, verbrennt mit blauer Flamme und die selenige Säure verdichtet sich an dem oberen Theil der Röhre in weissen Krystallnadeln.

T e l l u r .

Symb. Te. Aequivalentgewicht = 64,5. Atomgewicht Te = 129.
Specif. Gewicht 6,183 (Wasser = 1).

Das Tellur ist im Aeusseren den Metallen sehr ähnlich und wird auch in der That von einigen Chemikern den Metallen beigezählt; es schliesst sich jedoch durch sein chemisches Verhalten enge an den Schwefel und das Selen an, mit denen es eine natürliche Gruppe bildet.

Eigen-schaften.

Das Tellur zeigt eine bläulichweisse Farbe und vollkommenen Metallglanz. Es ist mehr als sechsmal schwerer als Wasser, Halbleiter der Elektrizität, schmilzt bei dunkler Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In noch höheren Hitzgraden verflüchtigt es sich, kann daher sublimirt werden. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt, wenn es selenfrei ist, ohne Geruch mit blauer Flamme zu telluriger Säure. In Schwefelsäure ist das Tellur ohne Oxydation, unverändert löslich und wird daraus durch Wasser wieder in metallischer Form niedergeschlagen, eine Eigenschaft, durch die es sich, bei aller sonstigen Aehnlichkeit mit den Metallen, von diesen wesentlich unterscheidet. Kein eigentliches Metall ist nämlich als solches auflöslich.

Das Tellur ist in Schwefelsäure ohne chemische Veränderung auflöslich.

Von Salpetersäure wird das Tellur unter Oxydation aufgelöst.

Vorkommen. Das Tellur gehört zu den seltensten Körpern und findet sich namentlich ausserordentlich selten gediegen, meist mit anderen

Vorkommen.