

beruht auf der Anschauung, daß von den sechs Valenzen des Schwefels vier durch zwei Sauerstoffatome und zwei durch zwei Hydroxyle gesättigt sind. In der Chlorsulfonsäure,  $\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ , ist der Komplex  $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$  derselbe wie in der Schwefelsäure, nur das zweite Hydroxyl der Schwefelsäure ist in der Chlorsulfonsäure durch ein Chloratom vertreten. Der beiden Verbindungen gemeinsame Teil der Molekel  $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$  existiert nicht in freiem Zustande, in ihm haben nur fünf der sechs Valenzen des Schwefels ihr Bindungsbestreben befriedigt, er stellt also eine ungesättigte Atomgruppe dar. Solche Atomgruppen, die ein Element enthalten, dessen Valenzen nicht voll befriedigt sind und die in freiem Zustande nicht existieren, nennt man Radikale. Je nach der Anzahl der freien Valenzen unterscheidet man ein- und mehrwertige Radikale. So ist das Hydroxyl  $-\text{OH}$ , in dem ein ungesättigtes Sauerstoffatom vorhanden ist, ein einwertiges Radikal, der Komplex  $\text{SO}_4$ , der sich von der Schwefelsäure durch Austritt der beiden Wasserstoffatome ableitet, ist ein zweiwertiges Radikal. Für die Radikale ergeben sich häufig dieselben Formeln wie für die Ionen, so haben wir früher  $\text{OH}$ -Ionen und  $\text{SO}_4$ -Ionen kennen gelernt. Wie S. 89 ausgeführt wurde, ist der Energiegehalt der Ionen von dem der ihnen gleichlautenden Atome oder Atomgruppen (Radikale) ganz verschieden, und in der Schreibweise unterscheidet man sie von diesen durch Hinzufügung des Zeichens ' für jede positive und ' für jede negative Ionenladung. Es bedeutet also  $\text{SO}_4'$  das zweiwertige Radikal und  $\text{SO}_4''$  das Anion der Schwefelsäure.

## Selen, Se.

Atomgewicht 79,2.

Das Selen kommt nur in geringer Menge, meistens als Begleiter des Schwefels, in der Natur vor. Es findet sich in einigen natürlichen Sulfiden, wie Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende. Werden diese geröstet, so verbrennt das Selen zu Selendioxyd,  $\text{SeO}_2$ , das bei der Verwendung der Kiese zur Schwefelsäurefabrikation gleichzeitig mit dem Schwefeldioxyd in die Apparate zur Schwefelsäureherstellung übergeführt wird. Das Selen ist in den Kiesen allerdings nur in Spuren vorhanden, sammelt sich aber in dem Schlamm der Bleikammern an, in dem es 1817 von BERZELIUS entdeckt wurde, der ihm wegen seiner Ähnlichkeit mit dem Tellur (tellus, Erde) den Namen Selen (seléne, Mond) gab. Aus dem Bleikammerschlamm wird es auch heute noch gewonnen. Es findet sich dort in elementarem Zustande, da das Selendioxyd durch das Schwefeldioxyd reduziert wird:



Das Selen gleicht dem Schwefel in vielen Eigenschaften, so darin, daß es mehrere allotrope Modifikationen bildet, ferner zeigt es denselben Wechsel der Wertigkeit, indem es gegen Wasserstoff zweiwertig und gegen Sauerstoff vier- und sechswertig auftritt. Es bildet also, analog dem Schwefel, die Verbindungen  $\text{H}_2\text{Se}$  und die Säuren  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

Eigenschaften. Man kennt das Element als rotes, kristallisiertes Selen, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist, in einer ebenfalls kristalli-



sierten grauen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modifikation und als amorphes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Selen, doch scheint die Zahl der Selenmodifikation noch größer zu sein. Die bei gewöhnlicher Temperatur beständigste Form ist die graue metallische, in die sich die ändern allmählich umwandeln. Das rote Selen entsteht bei langsamem Verdunsten einer Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff und das amorphe bei der Reduktion der selenigen Säure durch schweflige Säure. Das graue Selen schmilzt bei 217°, sein Siedepunkt liegt nahe an 700°, sein spezifisches Gewicht beträgt 4,8, ist also mehr als doppelt so hoch als das des Schwefels. Die Bestimmung der Dampfdichte zeigt, daß das Selen, ebenso wie der Schwefel, oberhalb seines Siedepunkts aus Molekeln besteht, die mehr als zwei Atome enthalten, erst bei 1400° entspricht die Dampfdichte der Formel  $\text{Se}_2$ . Charakteristisch für Selen ist ein rettigartiger Geruch, der beim Erhitzen des Elements oder seiner Verbindungen auf Kohle, sowie beim Verbrennen des Selens eintritt.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft zeigt das Selen gegenüber dem elektrischen Strom. Das graue, metallische Selen leitet den elektrischen Strom, und zwar wird die Leitfähigkeit durch Belichtung stark vermehrt. Der Wechsel der Leitfähigkeit ändert sich außerordentlich schnell mit der Belichtung, und zwar üben die roten Lichtstrahlen die stärkste Wirkung aus. Man hat diese Eigenschaft in der Elektrotechnik mehrfach zu verwerthen gesucht, doch haben diese Bestrebungen noch keine praktische Bedeutung erlangt.

Die Selenverbindungen besitzen stark giftige Eigenschaften, zur technischen Darstellung solcher Substanzen, die in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden, z. B. Stärkezucker, darf daher nur eine selenfreie Schwefelsäure Verwendung finden. Praktische Verwendung findet das Selen in der Glasindustrie zum Violettfärben der Gläser.

Selenwasserstoff,  $\text{H}_2\text{Se}$ , bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente beim Überleiten von Wasserstoff über auf 500° erhitztes Selen oder durch Einwirkung einer Säure auf ein Selenid:



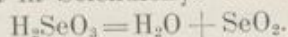
Der Selenwasserstoff ist ein farbloses, in Wasser lösliches Gas von starker Giftwirkung und sehr unangenehmem Geruch, das die Geruchsnerve stark angreift. Es verdichtet sich bei  $-41^\circ$  zu einer Flüssigkeit. Gegen die Salze der Schwermetalle verhält sich der Selenwasserstoff ähnlich wie Schwefelwasserstoff, indem er aus ihren Lösungen rote oder dunkelgefärbte Niederschläge fällt. Er ist weniger beständig als Schwefelwasserstoff, beim Erwärmen dissoziiert er in Wasserstoff und Selen und in wässriger Lösung wird er durch den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffs bald unter Abscheidung roter, amorpher Selenflocken zersetzt:  $2\text{H}_2\text{Se} + \text{O}_2 = 2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Selendioxyd,  $\text{SeO}_2$ , entsteht durch Verbrennung des Selens, es bildet weiße Nadeln, die sich bei  $320^\circ$  ohne zu schmelzen verflüchtigen. In Wasser löst es sich leicht unter Bildung von seleniger Säure:  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ . Das Selendioxyd ist viel unbeständiger als das Schwefeldioxyd, durch Verbindungen, die leicht Sauerstoff aufnehmen, wird es unter Abscheidung von Selen leicht reduziert.

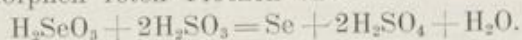
Die selenige Säure,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , ist im Gegensatz zur schwefligen Säure in reinem Zustande bekannt. Ebenso wie das Selendioxyd



ist sie eine feste kristallinische Masse, die man entweder durch Auflösen von Selendioxyd in Wasser und Eindampfen der Lösung oder durch Oxydation von Selen durch Salpetersäure gewinnt. Beim Erhitzen zerfällt sie leicht in Selendioxyd und Wasser:

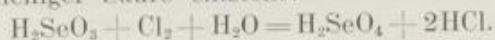


Das Selen besitzt eine viel geringere Affinität zum Sauerstoff als der Schwefel. Während sich die schweflige Säure leicht durch Aufnahme von Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydiert, gibt die selenige Säure leicht ihren Sauerstoff zur Oxydation anderer Substanzen ab. Wirken daher selenige Säure und schweflige Säure aufeinander ein, so wird die selenige Säure unter Abscheidung von elementarem Selen reduziert, die schweflige Säure oxydiert. Das Selen scheidet sich hierbei in amorphen roten Flocken ab:

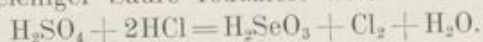


Diese Reaktion dient zum Nachweis der selenigen Säure in der Schwefelsäure (S. 138). Während daher die schweflige Säure im allgemeinen als ein Reduktionsmittel wirkt, hat die selenige Säure den Charakter eines Oxydationsmittels. Auch organische Substanzen, wie Staub, vermögen die selenige Säure und andere Selenverbindungen leicht zu reduzieren und dadurch dunkel zu färben.

Selensäure,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Ein dem Schwefeltrioxyd entsprechendes Selentrioxyd,  $\text{SeO}_3$ , ist nicht bekannt, wohl aber das der Schwefelsäure analog zusammengesetzte Hydrat dieser Verbindung,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , Selensäure, die durch Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel auf Selen oder selenige Säure, am besten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von seleniger Säure entsteht:



Diese Reaktion ist umkehrbar, da die Selensäure beim Erhitzen mit Salzsäure zu seleniger Säure reduziert wird:



Die Selensäure bildet eine weiße, kristallinische Masse, die bei  $58^\circ$  schmilzt, sich in Wasser sehr leicht löst und ihren Sauerstoff leicht zur Oxydation anderer Substanzen abgibt. Ihr Barium- und Bleisalz,  $\text{BaSeO}_4$  und  $\text{PbSeO}_4$ , sind, wie die der Schwefelsäure, in Wasser und Säuren unlöslich.

Mit Chlor bildet das Selen zwei Verbindungen,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , Selenchlorür, und  $\text{SeCl}_4$ , Selentetrachlorid. Entsprechende Verbindungen bildet es auch mit Brom und Jod. Selenchlorür ist eine dunkelrote Flüssigkeit, Selentetrachlorid ein fester, weißer, leicht flüchtiger Körper. Beide entstehen durch direkte Vereinigung von Selen mit Chlor.

## Tellur, Te.

Atomgewicht 127,5.

Das Tellur kommt nur in geringen Mengen in einigen Golderzen und auch in Verbindung mit Silber, Antimon und Blei vor. Seine Hauptfundorte liegen in Siebenbürgen. Es wurde 1782 entdeckt und nach der Erde (tellus) benannt. Man kennt es in einer amorphen Modifikation als schwarzes Pulver und in einer kristallinischen, in