

a. a. D. V. S. 519, 522. Thénard in Gehlen's Journ. B. II. S. 685. Stromeyer de hydrogenio arseniato. In den Commentariis Soc. Gött. Vol. XV.

Zehnter Abschnitt.

Von dem Selenium.

Herr Professor Berzelius bemerkte, in Gesellschaft von Gahn, auf dem Boden der großen Bleizisterne der Schwefelsäure-Fabrik zu Gripsholm einen röthlichen Schwefelschlamm. Versuche überzeugten ihn, daß die rothe Farbe weder von Eisenoryd noch Schwefelarsenik herrühre. Aus der Auflösung des Schwefels in salpêtrichter Salzsäure schlug kauftisches Ammonium einen weißen Körper in geringer Menge nieder, der vor dem Löthrohre behandelt ein Bleikörn gab, aber einen fauligen Rettiggeruch verbreitete, den Klaproth als Kennzeichen des Tellurium angiebt. Dieses veranlaßte bei den beiden genannten Chemisten die Vermuthung, daß dieses von einer geringen, dem Schwefel beigemischten Menge Tellurium herrühre. Sie wurden um so mehr in dieser Vermuthung dadurch bestärkt, da der in dieser Fabrik angewandte Schwefel bei Fahlun aus dem dortigen Schwefelkiese bereitet wird, und Assessor Gahn schon früher den Geruch nach Tellur bei den Rösthausen verspührt hatte, obgleich es ihm niemals gelingen wollte, Spuren von Tellur in diesen Erzen aufzufinden.

Berzelius unternahm eine genauere Untersuchung

jenes Schwefelchlammes, und fand, daß derselbe zwar kein Tellur, allein einen neuen metallischen Stoff enthalte, dessen Dryd bei seiner Verflüchtigung den fauligen Röttigeruch hervorbringt.

Diesem neuen Körper hat Herr Berzelius den Namen Selenium von *Selen* Mond gegeben, um dadurch die Annäherung an das Tellur in Hinsicht seiner Eigenschaften zu bezeichnen.

Um diesen Körper isolirt darzustellen, befolgte Herr Berzelius nachstehendes Verfahren.

Die von dem Boden der Bleikammer gesammelte rothe Masse wurde mit einem Gemisch aus concentrirter Salpetersäure und Salzsäure übergossen, so daß die Masse die Consistenz eines dicken Breies erhielt. Hierauf wurde eine geringe Menge Schwefelsäure zugefetzt, um alle Auflösung von Blei zu verhindern, und die Mischung 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren digerirt.

Die rothe Farbe war jetzt verschwunden, und der Schwefel schmutzig grün geworden. Es war jedoch keine Verminderung des Volumens bemerkbar. Die saure Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt, und der Rückstand auf dem Filtrum so lange ausgewaschen, als das Durchgehende noch eine gelbe Farbe und einen sauren Geschmack hatte.

Durch die dunkelgelbe Flüssigkeit wurde ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis daß die Flüssigkeit vollkommen durch das Gas gesättigt war. Es fiel ein gelber Niederschlag, dessen Farbe gegen das Ende der Fällung schmutzig gelb wurde. Die durch das Filtrum geschiedene Flüssigkeit enthielt Verbindungen der Schwefelsäure mit Eisen, Zink und Kalckerde.

a) Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde wosder in salpetrichter Salzsäure aufgelöst; der endlich zurückbleibende Schwefel erschien als unrein.

b) Die saure Flüssigkeit wurde vorsichtig abgegossen und mit Wasser vermischt, wodurch ein deutlicher Niederschlag entstand. Mit dem Zugießen des Wassers wurde so lange fortgeföhren, als noch eine Trübung erfolgte, und dann wurde filtrirt. Der Niederschlag verbreitete vor dem Löthrohre einen starken Rettiggeruch. Durch einen Zusatz von Natrum und etwas Borax ließ er sich zu einem Metallkorne reduciren, welches alle Eigenschaften des Zinnes hatte.

Der gesammelte und getrocknete Niederschlag wurde in einer Glasretorte bis zum Glühen erhitzt. In dem Halse der Retorte setzte sich eine weiße, strahlige Masse an, und das in der Retorte zurückgebliebene Zinnoxid verbreitete vor dem Löthrohre einen Rettiggeruch. Das Sublimat löste sich mit Leichtigkeit in Wasser auf, und hatte einen rein sauren Geschmack. Es war eine eigenthümliche Säure, deren Basis Selenium war.

c) Die durch Wasser gefällte Flüssigkeit wurde mit salzsaurem Baryt, so lange als noch ein Niederschlag erfolgte, vermischt, filtrirt und verdunstet, bis sich der Geruch von Salzsäure zeigte, dann wurde sie aus einer Retorte bis zur Trockene abdestillirt. Bei mehr erhöhter Temperatur sublimirte sich die trockene Masse in glänzenden, weißen, bisweilen einzölligen, schmalen, vierseitigen Nadeln, und auf dem Boden blieb eine geringe Menge einer weißen, hier und da rothen Masse zurück.

d) Das Sublimat hatte einen stark sauren, nachmals metallischen Geschmack, und charakterisirte sich als eine eigene aus Sauerstoff und Selenium bestehende Säure. Diese

Säure, bis zur Sättigung mit kaustischem Ammonium oder kohlensaurem Natrum gemischt, trübte sich nicht bedeutend, und behielt den metallischen Geschmack; hingegen mit kaustischem Kali, bis sie alkalisch reagirte, versetzt, fand sich ein sehr reichlicher, schwerer, zitronengelber Niederschlag ein. Die filtrirte Auflösung hatte noch einen gelind metallischen Nachgeschmack.

e) Der Niederschlag, welcher auch nach dem Trocknen seine gelbe Farbe beibehielt, gab in einem kleinen Destillirapparat erhitzt Wasser, und bei höherer Temperatur metallisches Quecksilber. In der Retorte blieb eine geringe Menge Zinnoryd. Die mit Kali gesättigte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdunstet und bei voller Glühhitze destillirt, wobei noch etwas Quecksilber erhalten wurde.

f) Das in der Retorte rückständige Salz war geschmolzen. Es war übrigens weiß. Die gepulverte Salzmasse wurde mit gleichen Theilen gepulvertem Salmiak gemengt, und in einer Retorte erhitzt, bis ein Theil des Salmiaks sich sublimirt hatte. Es entwickelte sich Ammonium, Stickgas und Wasser, weil dieser Antheil Ammonium die Selenensäure zersetzt. Im Salzpulver blieb reducirtes Selenium mit der Salzmasse vermengt zurück, und ließ sich durch Auflösen des Salzes in Wasser trennen. Das erhaltene Selenium bildete ein dunkelbraunes, grobes Pulver. Durch Ueberdestilliren wurde es in einer gesammelten Masse erhalten.

g) Die in (e) erhaltene weiße, hier und da rothe Masse bestand hauptsächlich aus selen-saurer Baryterde, die zum Theil mit Wasser ausgezogen werden konnte, aus selen-saurem Zinnoryd, selen-saurem Kupferoryd und arsenik-saurem Baryt.

Aus dieser Zerlegung geht hervor, daß das Selenium in der schwefelhaltigen Masse von nicht weniger als sieben anderen Metallen begleitet wird, nämlich: Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei.

Kürzer als das beschriebene Verfahren, um das Selenium darzustellen, ist folgendes. Man entzieht ihm den Schwefel und das Quecksilber dadurch, daß man das selensaure Kali mit einer hinreichenden Menge Salmiak in einer Retorte erhitzt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kali und wird nicht zerlegt. Die Salzsäure giebt mit dem Ammonium und Quecksilberoxyd ein auflöseliches Doppelsalz. Das Zinn bleibt als Oxyd mit dem Selenium mechanisch gemengt zurück; letzteres läßt sich von ersterem durch Destillation trennen. Wird hingegen die schwefelsäurehaltige Selenensäure mit kaustischem Ammonium gesättigt und das Salz ohne Zusatz eines feuerbeständigen Alkali erhitzt, so erhält man ein mit Schwefel stark verunreinigtes Selenium.

Ein anderes Verfahren, wodurch man an Säuren sparen kann, bestehet darin, daß, nachdem mit Schwefelwasserstoff gefällt worden, die Destillation in einer gläsernen Retorte vorgenommen wird. Es geht zuerst viel Schwefelwasserstoff über, dann folgt Schwefel, welcher Selenium enthält, hierauf Schwefel-Selenium von bleigrauer Farbe, und zuletzt beim vollen Glühen der Retorte steigt ein krystallinischer Sublimat in die Höhe, welcher meistens Selenquecksilber ist. Es hat also das Ansehn, als ob der Schwefel aus seiner Verbindung mit Quecksilber durch das Selenium wäre ausgeschieden worden. In der Retorte bleiben Schwefelkupfer und Schwefelzinn zurück.

I. Erstarrt das Selenium nach vorhergegangener Destillation, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dun-

keler, in's Rothbraune fallender Farbe an, mit vollem Metallglanze, welcher dem eines polirten Blutsteines ganz ähnlich ist.

2. Im Bruche ist es schalig, glasartig, von bleigrauer Farbe und ganz metallisch glänzend. Läßt man etwas geschmolzenes Selenium langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz dem Bruchstück eines Kobalt-Regulus. Umschmelzen und schnelles Abkühlen zerstört dieses Ansehn, und giebt ihm die zuerst angeführten äußeren Kennzeichen.

3. Das Selenium ist wenig geneigt, ein krystallinisches Gefüge anzunehmen. Wenn es sich aus Selenwasserstoffgas langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein metallisches Häutchen, dessen obere Seite glatt und hell bleigrau, die untere aber dunkelgrau und glimmerartig ausieht. Unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase zeigen beide ein krystallinisches Gefüge, welches auf der oberen Seite verworren ist; allein auf der unteren kann man ziemlich deutlich rechtwinklichte, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Würfeln oder Parallelepipeden aussehen. Auch wenn die Verbindung des Selens mit Wasserstoff und Ammonium in Berührung mit der Luft zersetzt wird, so schießt das Selen an den Seiten des Glases an, und die Krystalle bilden eine deutliche Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden; eine nähere Bestimmung der Form derselben ließ sich nicht machen.

4. Die Farbe des Seleniums ist sehr abwechselnd. Es wurde bereits bemerkt, daß bei dem schnellen Erstarren desselben die Oberfläche desselben dunkel gefärbt in's Braune

spielend, die Bruchfläche hingegen grau erscheint. Aus einer verdünnten Auflösung durch Zink oder durch schwefelichte Säure kalt niedergeschlagen, ist die Farbe desselben zinnoberroth; wird der erhaltene Niederschlag gekocht, so wird seine Farbe schwarz, während das Selenium zusammenbackt und schwer wird.

Vermischt man eine verdünnte Auflösung von Selenensäure in Wasser in einem gläsernen, halb angefüllten Gefäße mit schwefelichtsaurem Gas oder mit schwefelichtsaurem Ammonium, und stellt sie an einen vom Tageslichte erleuchteten Ort, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit durch die reducirende Wirkung des Gases mit einem glänzenden Häutchen, welches nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas aufgenommen oder getrocknet, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, die man durch ein unächtes Goldblättchen erhalten würde.

Wird Selenium gepulvert, so ist das Pulver dunkelroth; es backt hie und da leicht zusammen, nimmt durch Reiben mit dem Pistill Politur an, und wird grau, so wie es bei'm Pulvern des Wismuthes und Antimoniums der Fall ist. In sehr dünnen Lagen ist das Selenium durchsichtig, von einer schön dunkelrubinrothen Farbe.

5. Das Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und in der Flamme des Lichtes einige Linien davon schmelzen, ohne ein Erhitzen zu fühlen. — Auch die Electricität wird von demselben nicht geleitet. Als ein Stück Selenium, einen Zoll lang und eine Linie breit, so gegen den Leiter der Elektrificmaschine gehalten wurde, daß es mit ihm in Berührung kam, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein mit einer Kugel von Messing

Messing verschiedener Leiter ihm genähert wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit langem Zwischenraum ausgeladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums. Gab es jedoch irgend einen kürzeren Weg, als über die Oberfläche dieses Körpers, so folgte der Funken diesem kürzeren Wege, wenn der Abstand auch nur unbedeutend kürzer war. Durch Reiben des Selens ließ sich keine so deutliche Spur von Elektrizität hervorbringen, so daß es demnach den idioelektrischen Körpern nicht beigezählt werden kann.

6. In der Wärme wird das Selenium weich, ist bei 100° halbfließend, und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. Es erhält sich während des Abkühlens lange weich, und kann dann wie Siegellack in lange, schmale, in bedeutendem Grade biegsame Fäden ausgezogen werden. Diese Fäden, wenn sie etwas breit und zugleich dünn ausgezogen werden, zeigen die Durchsichtigkeit am besten. Der Faden ist im zurückprallenden Lichte grau und metallisch glänzend, beim durchgehenden Lichte hingegen klar und rubinroth.

7. Wird Selenium in einem Destillirapparate bis zum Glühen erhitzt, so kommt es zum Kochen und wird in ein Gas von dunkelgelber Farbe verwandelt. Im Halse der Retorte verdichtet das Gas sich zu schwarzen Tropfen; diese fließen zusammen, ganz wie es bei der Destillation des Quecksilbers der Fall ist.

Wird Selenium beim Zutritt der Luft oder in weiten Gefäßen, wo das gasförmige Selenium von der von außen eindringenden Luft abgekühlt und verdichtet wird, erhitzt; so setzt es sich in Gestalt eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Der

vor diese Masse sich absetzt, erscheint sie als ein rother Rauch, welcher keinen besonders Geruch erzeugt. Der Kettiggeruch ist nicht eher bemerkbar, als wenn die Hitze den Grad erreicht hat, bei welchem Oxydation stattfindet.

8. Das Selenium ist nicht hart. Es wird vom Messer geritzt, ist spröde wie Glas und läßt sich leicht pülvern.

9. Sein specifisches Gewicht fällt den angestellten Wägungen zufolge zwischen 4,3 und 4,32. Diese Bestimmung kann jedoch nicht als völlig genau betrachtet werden, da das Selenium im Innern so leicht Blasen enthalten kann. Langsamkeit im Abkühlen und Körnigkeit im Bruche verändern nicht das eigenthümliche Gewicht.

10. Die Verwandtschaft des Seleniums zum Sauerstoff ist nur entfernt. Wird es an der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren. Wird es hingegen von der Flamme getroffen, so brennt die Kante desselben mit einer schönen, rein azurblauen Flamme, und das Selenium verfliegt mit einem starken Geruch nach Kettig, der, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas von dem Geruche verfaulten Kohlrüben an sich hat. Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches sich jedoch noch nicht rein und unvermischt mit atmosphärischer Luft hat darstellen lassen. Es scheint nicht die Eigenschaft zu besitzen, sich mit anderen oxydirten Körpern zu verbinden.

Die Bemerkungen, welche Herr Berzelius über dieses Oxyd gemacht hat, sind folgende.

Wird Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Flasche erhitzt, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die Luft in der Flasche erhält einen starken Kettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser

gewaschen, so nimmt das Wasser den Geruch des Gases an, es reagirt auf Lackmuspapier sauer, und wird von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe gefällt. Letztere Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheile Selenensäure her.

Das gasförmige Selenoxyd wird übrigens in nur geringer Menge vom Wasser aufgelöst, und ertheilt diesem keinen Geschmack. Löst man Schwefel-Selenium in einer Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure, in welcher die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, auf, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selenensäure vom Schwefel reducirt wird. Aus der Flüssigkeit wird ein rother Niederschlag, der wiederhergestelltes Selenium ist, abgeschieden, und es ist ein starker Geruch nach Rettig bemerkbar. Erhitzt man eine Mischung aus Selenensäure und Selenium, so wird ebenfalls ein Antheil von diesem Gas erhalten, allein das meiste wird unverändert sublimirt.

Das gasförmige Selenoxyd durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet giebt diesen seinen eigenthümlichen Geruch, es wird aber von ihnen in nicht größerer Menge als von reinem Wasser absorbirt, und es verändert nicht die Pflanzenfarben.

Wird Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Flasche erhitzt, so verflüchtigt es sich, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt den Geruch nach Rettig an. Wird jedoch Selenium in einer kleinen gläsernen Kugel, etwa von einem Zoll im Durchmesser, erhitzt, und läßt man durch dasselbe einen Strom von Sauerstoffgas hindurchgehen, so entzündet es sich, so wie es anfängt zu kochen, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weißen, aber an den Ranten und in der Spitze bläulichgrünen Flamme, wobei Selenensäure gebildet und sublimirt wird.

Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas verbreitet jedoch in diesem Falle ebenfalls einen Nertiggeruch.

Sowohl die Salpetersäure als das Königswasser lösen das Selenium auf, und ertheilen ihm eine höhere Stufe der Oxydation. Von diesem Oxyd, welches alle Eigenschaften einer Säure besitzt, wird in der Folge ausführlicher geredet werden. Nach Berzelius verbinden sich 100 Theile Selenium mit 40,33 Theilen Sauerstoff, um Selenensäure darzustellen; mithin ist das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Theilen derselben:

Selenium	71,261
Sauerstoff	28,739
	<hr/>
	100,000

II. Das Selenium geht mit dem Wasserstoffe eine Verbindung ein, und stellt damit Selenwasserstoffgas dar. Um diese Verbindung zu bewirken, übergießt man die aus Kalium und Selenium bestehende Zusammensetzung in einer Destillirgeräthschaft mit Salzsäure. Die Masse schwillt auf, färbt sich roth, es scheidet sich eine reichliche Menge Selenium ab, und es entweicht Selenwasserstoffgas. Wird dieses Gas über kochendem Wasser aufgefangen, so wird es davon allmählig aufgelöst. Das Wasser wird nicht gefärbt, allein nach einiger Zeit zeigt sich eine schwach röthliche Trübung, die von einem Antheile Selenium, das die Luft im Wasser von seinem Wasserstoffe getrennt hat, herrührt.

Das mit Selenwasserstoffgas imprägnirte Wasser hat einen hepatischen Geschmack. Es röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, so daß der Fleck nicht abgewaschen werden kann. An der Luft trübt es sich nach und

nach, färbt sich roth, und es scheidet sich Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure in geringer Menge zugesetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht. Nach zwölf Stunden besaß das Wasser noch die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dunstet nicht so leicht aus als Schwefelwasserstoffgas, daher erhält auch das Wasser von erstem einen weit schwächeren Geruch als von letzterem. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas imprägnirtes Wasser riecht sehr schwach. Es scheint, daß das Wasser mehr von diesem Gas als von Schwefelwasserstoffgas auflösen könne.

Das mit Selenwasserstoffgas imprägnirte Wasser schlägt alle Metallsalze nieder, sogar die des Zinks und Eisens, wenn sie neutral sind. Die Farbe der Niederschläge ist gemeinlich schwarz oder dunkelbraun, und sie nehmen, mit polirtem Blutstein gerieben, Metallglanz an. Hievon machen jedoch die Niederschläge des Zinks, Mangans und Ceriums Ausnahmen, diese sind fleischroth. Die erstgenannten sind aller Wahrscheinlichkeit nach Verbindungen der respective Grundlage mit Selenmetall; die letzteren scheinen im Gegentheil, wenigstens im ersten Augenblick nach ihrer Fällung, Verbindungen der unzersetzten Dryde mit Selenwasserstoff zu seyn. Sie werden nach und nach in Verbindungen des Selen mit den Dryden verwandelt.

Durch die vereinte Wirkung der Luft und des Wassers wird das Selenwasserstoffgas leichter als das Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Bringt man es mit einem feuchten Körper in Berührung, so wird es von dem in ihm befindlichen Wasser sogleich absorbiert, und es ertheilt ihm nach wenigen Augenblicken eine zinnoberrothe Farbe. Das sich absetzende Selenium dringt in poröse, besonders organische Stoffe so ein, daß es sich nicht mehr mechanisch abscheiden läßt.

Auf die thierische Oekonomie wirkt das Einathmen des Selenwasserstoffgas sehr nachtheilig. Erst nimmt man den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas wahr, kaum aber hat man diesen verspührt, so verbreitet sich ein qualvolles, stehendes, zusammenziehendes Gefühl über alle vom Gas getroffene Stellen der inneren Nasenhaut, ähnlich dem, welches das kieselhaltige, flusssäure Gas verursacht, nur ungleich heftiger. Die Augen werden schnell entzündet, der Geruch ist auf längere Zeit gänzlich verloren, es entstehen Brustbeschwerden, Husten u. s. w. Die Menge des eingeathmeten Seleniums war in denen Fällen, in welchen die angeführten Symptome sich zeigten, kleiner als von irgend einem andern, dem thierischen Leben nachtheiligen Körper erforderlich ist, um merkbare Wirkungen hervorzubringen.

Um das Verhältniß der Bestandtheile in dem Selenwasserstoff zu bestimmen, wurde dasselbe durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, das zuvor durch Kochen von atmosphärischer Luft befreiet worden, geleitet. Der gebildete Niederschlag wurde mit kochendem Wasser wohl ausgewaschen, und bei einer nicht viel höhern Temperatur als 100° getrocknet. Er wurde nachmals durch Kochen in von Salzsäure freier Salpetersäure aufgelöst, hierauf die Auflösung durch sehr verdünnte, ebenfalls siedend heiße Salzsäure niedergeschlagen. Das Gewicht des salzsauren Silbers gab das des in ihm enthaltenen Silberoxyds. Hieraus ließ sich das Verhältniß der Bestandtheile im Selen Silber finden; welches zu der Bestimmung des Verhältnisses von Wasserstoff im Selenwasserstoff führte.

Diese Versuche leiteten zu dem Ergebnisse, daß das Selenwasserstoffgas (ganz übereinstimmend mit der Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgas) aus einem Verhält-

nisse Selenium und zwei Verhältnissen Wasserstoff gebildet ist.

Hundert Theile desselben enthalten demnach:

Selenium 97,4

Wasserstoff 2,6

100,0

Der Selenwasserstoff, der so wie der Schwefelwasserstoff und Tellurwasserstoff die Eigenschaft besitzt, das Lackmuspapier zu röthen, verbindet sich als eine Säure mit den Salzbasen, die sich weniger leicht reduciren lassen. Diese Verbindungen haben Geruch und Geschmack mit der Schwefeläther gemein, mithin lassen sie sich nicht durch diese Kennzeichen von den Schwefelwasserstoffverbindungen unterscheiden. Sie haben gemeinlich eine rothe Farbe, wodurch sie den Tellurwasserstoffverbindungen ähneln; allein die Farbe der letzteren ist schöner, zieht mehr ins Blaue oder Purpurrothe, während die Farbe der Selenwasserstoffverbindungen in's Gelbe oder Bierrothe spielt. Auf der Haut bringen sie Flecke hervor, die nach dem Grade der Intensität eine schwarze, braune oder gelbe Farbe haben, die nicht abgewaschen werden kann. Noch fehlt es an entscheidenden Versuchen darüber, ob diese Farbe den Selenwasserstoffsalzen wesentlich zukomme oder von einem Antheile Selenium, der mit ihnen vereinigt ist, herrühre.

Die beste Art, die Selenwasserstoffverbindungen zu bereiten, ist: Selenisen in Salzsäure aufzulösen, und in einem kleinen Woulfschen Apparate das Gas in eine Auflösung der damit zu sättigenden Grundlage zu leiten. Das Gas wird völlig aufgenommen.

Die Selenwasserstoffverbindungen werden von der Luft zersezt, und es wird aus denen, welche eine alkalische Basis

haben, vorzüglich aber aus dem Selenwasserstoff: Ammonium, das Selenium rein niedergeschlagen. Es setzt sich meistens auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt einer auf der oberen Seite glatten, hellgrauen, metallischen Masse ab, die auf der gegen die Flüssigkeit gekehrten Seite dunkelgrau und krystallinisch ist. Geschieht die Zersetzung langsam in einem hohen, schmalen Gefäße, so bildet sich eine Vegetation aus einem Theile des Seleniums in grauen Dendriten auf der dem Tageslichte zugewandten Seite.

Wegen der Gefahr, mit Selenwasserstoff zu arbeiten, hat Berzelius von den Selenwasserstoffverbindungen nur Selenwasserstoff: Ammonium im trockenen Zustande zu erhalten versucht. Er leitete Selenwasserstoffgas in eine halb mit gasförmigem Ammonium angefüllte und mit Quecksilber gesperrte gläserne Glocke. Bei der Berührung der Gasarten verdichteten sie sich zu einem weißen Rauche, der sich bald an das Glas legte, und eine blafrothe, nicht im mindesten krystallinische Masse bildete. Wasser löste das Salz mit dunkelrother Farbe auf.

Sowohl Baryt: als Kalk:, Strontian: und Zalkerde geben mit Selenwasserstoff auflosliche Verbindungen. Zalkerde: Hydrat wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit Wasser, in das Selenwasserstoff geleitet worden, vermischt.

Das Selenwasserstoff: Ammonium schlägt die Salze der übrigen Erden mit fleischrother Farbe, und das der Alaunerde mit dunkelrother Farbe nieder. Da die Flüssigkeit keine Spur von Selenwasserstoff enthält, so ist man veranlaßt, diese Niederschläge als Selenwasserstoffverbindungen anzusehen.

Alle Metallsalze werden von den Selenwasserstoff: Alkalien niedergeschlagen. Die Niederschläge aus den Salzen

des Zinkoxyds, des oxydulirten Mangans und Cereriums, vielleicht auch aus denen des oxydirten Mangans sind Selenwasserstoffsalze, die aber bald an der Luft zerfällt und in Selenoxyde verwandelt werden, wobei ihre im Anfange bleisähere Farbe dunkelroth wird.

Die Oxyde der übrigen Metalle werden zerlegt, und es werden Selenmetalle gebildet, deren Farbe schwarz oder dunkelbraun ist. Sie nehmen nach dem Trocknen unter dem Polirstahle Metallglanz an.

12. Berzelius konnte sich nicht durch entscheidende Versuche überzeugen, ob das Selenium sich mit Kohle verbinde. Einige Erscheinungen, welche derselbe bei der Behandlung der selenfauren Salze mit Kohlenpulver im Feuer wahrnahm, machten es ihm jedoch wahrscheinlich, daß eine Verbindung zwischen diesen Naturkörpern stattfindet.

13. Mit dem Schwefel läßt sich das Selenium in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein geringer Zusatz von Schwefel, etwa von einem Procent, macht es schmelzbarer, mehr roth und durchsichtig. So lange das Gemisch heiß ist, zeigt es sich durchsichtig, schwarz und schwerfließend. Während des Abkühlens wird es, so wie Schwefel, mehr dünnfließend, dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich eben so nach dem Abkühlen. Wird hingegen 1 Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel vermengt, so vereinigen sie sich völlig, und der Schwefel erhält eine schmutziggraue gelbe Farbe. Geringere Mengen Schwefel, welche dem Schwefel, Selenium zugesetzt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach dem Abkühlen; sie geben ihm eine bleisähere Farbe. Von vielem Schwefel wird es undurchsichtig.

Das einzige Mittel, welches bis jetzt aufgefunden wurde, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium

zu erhalten, ist, eine Auflösung von Selenensäure durch Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, erhält eine schön zitrongelbe Farbe, allein das Schwefel: Selenium setzt sich nur langsam ab. Wird eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt, so erfolgt die Fällung besser, und wenn das Gemenge erwärmt wird, so sammelt sich der Niederschlag zu einem oraniengelben, beinahe rothen, elastischen, zusammenhängenden Körper, in welchem 100 Theile Selenium mit 80,75 Schwefel verbunden sind.

Das durch das angegebene Verfahren dargestellte Schwefel: Selenium ist sehr leicht schmelzbar. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu fließen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluß. Bei einer noch höheren Temperatur fängt es an zu kochen, und destillirt über. Es ist dann nach dem Abkühlen gelblich roth, durchsichtig und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Die Salpetersäure löst das Schwefel: Selenium langsam auf; leichter wird es von der salpetrichen Säure zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel ist stellenweise röthlich von Farbe und hält das Selenium sehr lange an sich; sobald es aber in der concentrirten sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach dem Abkühlen gelb wird, so ist es von Selenium frei. Das Schwefel: Selenium wird von den ähnden feuerbeständigen Alkalien und von den Schwefelwasserstoff: Alkalien aufgelöst; die Auflösung hat eine dunkelbrandgelbe Farbe. Säuren schlagen Schwefel: Selenium nieder.

Wird Schwefel: Selenium erhitzt und im freien Feuer entzündet, so verbreitet es zuerst den Geruch nach schweflichter Säure, nachher mischt sich dieser Geruch mit einem Rettiggeruch; dieser wird zuletzt herrschend. Ist Mangel an Sauerstoff, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende, schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

14. Läßt man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so löst es sich auf, und die Auflösung senkt sich im Phosphor in Gestalt rother Streifen nieder. Das Selenium kann demnach in allen Verhältnissen von schmelzendem Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtfließende Verbindung, welche nach dem Abkühlen eine dunkle, in's Braune spielende Farbe, vielen Glanz und einen glasigen Bruch hat. Hält das Gemisch Phosphor im Ueberfluß, so kann man Phosphor: Selenium mit Ueberschuß von Phosphor davon überdestilliren, welches dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen übergeheth. Nach dem Erkalten ist seine Farbe braungelb und der Bruch krystallinisch.

Wird Phosphor: Selenium mit Wasser digerirt, so wird ein kleiner Antheil Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht hepatisch, trübt sich an der Luft, und setzt Selenium ab. Wird das Phosphor: Selenium mit einer kaustischen Kalilauge gekocht, so wird es aufgelöst, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenwasserstoffkali. Läßt man die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung, so scheidet sich Selenium ab, ganz wie bei dem Selenwasserstoff: Kali allein.

15. Leitet man über Selenium in einer Glaskugel gasförmige Chlorine, so wird das Gas vom Selenium aufgenommen, wobei sich dieses erhitzt, und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während immer mehr gasförmige Chlorine zugeleitet wird, verwandelt es sich in eine feste, weiße Masse, welche aus Salzsäure und Selenensäure besteht. Wird diese erhitzt, so schrumpft sie ohne zu schmelzen zusammen, verwandelt sich darauf in ein gelbes Gas, der gasförmigen Selenensäure vollkommen ähnlich, und condensirt sich dann in

dem kälteren Theile des Apparates in Gestalt kleiner feiner Kryalle.

Setzt sich während dem fortgehenden Sublimiren eine größere Menge ab, so erwärmt sie sich, und es wird eine weiße, halbgeschmolzene Masse gebildet, welche während des Abkühlens Risse bekommt. Sie löst sich mit Entwicklung von Wärme und bisweilen mit wenigem Aufbrausen in Wasser auf, und bildet eine klare, farblose, scharf saure Flüssigkeit ohne Geruch. Bei dieser Auflösung schien sich ein permasmentes Gas zu entwickeln, allein in so geringer Menge, daß sich nichts in Hinsicht der Natur desselben bestimmen ließ.

16. Das Selenium verbindet sich wie der Schwefel mit den Alkalien, Erden und Metallen. Gewährte nicht ihre rothe oder dunkelbraune Farbe einen leicht zu bemerkenden Unterschied, so mögte man geneigt seyn, diese Verbindungen im ersten Augenblicke für Schwefelverbindungen zu halten.

Das kaustische Ammonium nimmt weder im gasförmigen noch tropfbarflüssigen Zustande das Selenium auf. Wird aber die Verbindung von Selenium und Kalkerde mit Salmiak vermischt, und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich mit Wasser verdünnen läßt, an der freien Luft, sich selbst überlassen, Ammonium ausstößt, und wiederhergestelltes Ammonium von dunkel bleigrauer Farbe zurückläßt.

An der Luft trübt sich bis mit vielem Wasser verdünnte Auflösung des Selen-Ammoniums nach einiger Zeit, und erscheint bei durchgehendem Lichte gelb, im zurückgeworfenen aber blaßroth. Es dauert lange, bis das Selenium sich vollständig absetzt.

Bei der Bereitung des Selenammoniums verdunstet viel Ammonium, und im Halse der Retorte sublimirt sich Selenium. Diese Verbindung ist mithin sehr schwach, und wird selbst von ihrem Zubereitungsprozeß zersezt. Außer salzsaurem Kalk bleibt in der Retorte ein Antheil überschüssig zugesezter Selenkalk zurück, welcher jezt auf Kosten des Wassers im ammonischen Salze einen Theil des Seleniums in Selenensäure, einen anderen Theil in Selenwasserstoff verwandelt hat, wodurch die mit Salzsäure übergossene Masse der Flüssigkeit einen Geruch von Selenwasserstoff mittheilt. Die Flüssigkeit trübt sich an der Luft, und sezt Selenium ab.

Wird gepülvertes Selenium mit concentrirter kausischer Kalilauge gekocht, so wird es allmählig aufgelöst, und es wird eine Flüssigkeit von so dunkler Bierfarbe, daß sie undurchsichtig ist, gebildet. Sie hat einen völlig hepatischen, dem der Schwefelleber gleichen Geschmack. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten sauren Flüssigkeit wird auch von Wasserstoffgas ein kleiner Antheil Selenium gefällt.

Auch durch Zusammenschmelzen läßt sich eine Verbindung des Seleniums mit äßendem Kali bewirken.

Die Verbindung ist äußerlich dunkelbraun, allein die gegen das Glas zu liegende Seite ist zinnoberroth. Das mit Selenium verbundene Kali wird leicht vom Wasser aufgelöst, und zieht nach und nach Feuchtigkeit aus der Luft an.

Erhitzt man ein Gemenge aus gepülvertem Selenium und kohlensaurem Kali in einem pneumatisch-chemischen Apparate, so entweicht viel kohlensaures Gas, und das Selenium verbindet sich mit dem Kali zu einer schwarzen, aufgeschwollenen, porösen Masse, welche bei anfangendem Glühen noch nicht schmilzt. Nach dem Abkühlen erscheint die

Masse als ein braunes Pulver. Mit einer geringen Menge Wasser übergossen wird sie mit dunkeler Bierfarbe aufgeldet. Bei einem bedeutenderen Zusatz von Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Farbe der Flüssigkeit wird blässer. Wurde ein Ueberschuß von Selenium genommen, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben und die Mischung wird von den Säuren ohne Aufbrausen zerlegt; waltet aber das Alkali vor, so erhält sich das Selenium in der Auflösung besser, wenn Wasser zugesetzt wird.

Lebende Kalkerde mit Selenium beinahe bis zum Glühen erhitzt vereinigen sich und bilden eine schwarze oder rothbraune, zusammengesinterte Masse, welche nach dem Erkalten weder Geruch noch Geschmack hat, und im Wasser unauflöslich ist. Zerrieben giebt sie ein dunkelbraunes Pulver, und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken aus.

Wird die dunkelrothe Verbindung bis zum Glühen erhitzt, so entweicht Selenium und ihre Farbe wird hellrothbraun. Sie giebt nun durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich, wie die mit der größten Menge von Selenium verbundene Kalkerde. — Durch Vermischung einer Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenalkali wird ein fleischrother Niederschlag erhalten, welcher aus derselben Verbindung bestehet.

Berzelius erhielt die Selenkalkerde krystallförmig, als eine Auflösung von Selenwasserstoffkalk in Wasser in einem unvollkommen verschlossenen Glase durch die Luft allmählig zerlegt wurde. Die Krystalle hatten eine dunkelbraune Farbe, waren klein und undurchsichtig, und schienen vierseitige Prismen mit quer abgeschnittenen Enden zu seyn. Die meisten

hatten sich zu drei und drei unter Winkeln von 120° an einander gefügt; bei einigen waren die Winkel nicht völlig gleich groß, und einige hatten sich sternförmig als Sterne mit vier bis fünf Strahlen angehäuft. Die Flüssigkeit hielt noch Kalkerde aufgelöst.

Die Salze der Baryterde, Strontianerde, Zinkerde, Alaunerde und der übrigen Erden geben mit einer Auflösung von Selenkali unaufslöliche, fleischrothe Verbindungen, aus denen durch Säuren Selenium abgeschieden wird. Baryt und Strontianerde bleiben im Glühen mit dem Selenium vereinigt.

Das Selenium vereinigt sich als elektronegativ mit den Metallen, welche dagegen elektropositiv sind, und bringt (mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung hervor, wie der Schwefel; jedoch ist die Intensität des Feuers etwas schwächer.

Die Selenmetalle kommen in den äußeren Kennzeichen fast ganz mit den Schwefelmetallen überein. Die meisten haben ein metallisches Ansehn, sind schmelzbarer als die Metalle selbst, und wenn sie im offenen Feuer stark erhitzt werden, verbrennt das Selenium langsam mit schwarzer, azurblauer Flamme und mit Rettiggeruch. Das Selenium läßt sich durch Röhren schwerer als der Schwefel fortreiben, welches von der geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von der Salpetersäure langsamer als das Selenium an und für sich aufgelöst, und einige, wie z. B. das Selen-Quecksilber, werden davon nur äußerst langsam oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen erfolgen in bestimmten Verhältnissen.

Wird ein Metallsalz mit einem Selenalkali vers

mischt, so schlägt sich das Selenium zugleich mit dem Metallsoryd nieder. Diese Niederschläge scheinen mit Selenium verbundene Metallsoryde zu seyn.

Werden Selenium und Kalium zusammengeschmolzen, so vereinigen sich beide mit Entwicklung eines rothen Feuers, zugleich wird ein kleiner Theil der Verbindungen sublimirt.

Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase wegnehmen läßt, und im Bruche krystallinisch ist. Es wird ohne Entwicklung von Gas und ohne Rückstand im Wasser aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier ähnelnd. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, weil das Selenwasserstoff-Kali, das sich bei dieser Auflösung bildet, einen Antheil Selenium auflöst, wobei Selenwasserstoff-Kali entsteht.

Wird Selenium mit überschüssigem Kalium vermischt, so erfolgt die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform versetzten überschüssigen Kalium aus dem Gefäße geworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; dieses geschieht auch in diesem Falle mit rother Farbe, welche jedoch mehr ins Weinrothe spielt.

Metallisches Arsenik wird nach und nach von schmelzendem Selenium aufgelöst. Das von diesem oder jenem überschüssig Zugesetzte wird sublimirt, und man erhält eine leicht schmelzbare, schwarze Masse. Bei'm Kochglühen geräth diese Verbindung in's Kochen, und man erhält ein Sublimat, welches Arsenik mit Selenium im Maximum zu seyn scheint. Nachher fließt die Verbindung unter fortwährendem Glühen ganz ruhig. Bei'm vollen Weißglühen destillirt sie in Tropfen über. Sie ist nach dem Abkühlen

kühlen schwarz, in's Braune spielend, mit schwarzglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruche.

17. Geschmolzenes Wachs und fette Oele, nicht aber flüchtige, lösen das Selenium auf. Eine Auflösung des Selenium in Baumöl erscheint bei durchgehendem Lichte gelblich, bei zurückgeworfenem blauroth und trübe. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert bei'm Erstarren die rothe Farbe, diese kommt aber bei'm Schmelzen wieder. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oeles zersetzt.

Das Gewicht eines Massentheilschen Selenium bestimmt Herr Berzelius gleich 495,91.

Die Gegenwart des Seleniums ist von Herrn Berzelius, wiewohl in unbedeutender Menge, in dem Schwefelkies, der in Fahlun zur Verereitung des Schwefels angewandt wird, wahrgenommen worden. Desgleichen und zwar in größerer Menge in einem Fossil, das Herr Berzelius unter dem Namen eines schwedischen Tellurerzes erhalten hatte, welches aus einer nunmehr obde liegenden Kupfergrube bei Strickerum im Kirchspiel Tryserum in der Provinz Småland herkommt, und lange für eine Art von Wismuth war gehalten worden. Herr Berzelius schlägt vor, diesem Fossil den Namen Eufairit (von *Eunaios*, opportunus, welches eben zur rechten Zeit kommt) zu geben, um an diesen Namen die Erinnerung zu knüpfen, daß dieses Fossil gerade in einem Zeitpunkte, da es für die Geschichte des Seleniums am meisten interessirte, entdeckt wurde. Als Bestandtheile desselben wurden gefunden: Silber 38,93; Kupfer 23,05; Selenium 26; erdartige, fremde Stoffe 8,9.

Ferner ist das Selenium noch in einem anderen

Fossil, ebenfalls von Strickerum, in Verbindung mit Kupfer, als Selenkupfer angetroffen worden.

Man sehe: Neues Journal für Chemie und Physik B. XXIII. S. 309 ff; S. 430 ff. Herr L. Smelin hat Selen in Vitrioldl von Kresslich in Böhmen gefunden. (Gilbert's Annalen B. LXV. S. 206.)

Dem Selenium wurde eine Stelle unter den Metallen angewiesen, weil, wie Herr Berzelius bemerkt, es doch zu einer Klasse von Naturkörpern gerechnet werden muß. Es gehört, nach ihm, vorzugsweise unter die elektronegativen Metalle (d. h. diejenigen, welche Säuren bilden), wo es einen Uebergang vom Schwefel und Phosphor zum Arsenik macht, und wo es also die Reihe anfängt. Man vergleiche hiemit, was im vierten Supplementbände des chemischen Wörterbuchs Seite 772 und 773 gesagt wurde.

Filfter Abschnitt.

Von dem Tellur.

In Siebenbürgen auf den Gruben Maria Porretto, Mariahilfe und Sigismundi zu Facebay bei Salathna wurde ein Erz von bleigrauer Farbe, auch zinnweißer, zur silberweißen sich hinneigenden Farbe gefunden, über dessen Natur die Mineralogen lange Zeit zweifelhaft waren. Darüber war man einig, daß es etwas Gold enthalte; der größere Theil desselben bestand jedoch aus einer Substanz, die einige für Wismuth, andere für Antimonium hielten. Herr Müller von Reichenstein untersuchte es im Jahre 1782, und folgerte aus seinen Versuchen,