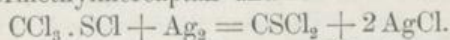


tetrachlorids, SnCl_4 , bildet sich beim Sättigen von Schwefeldichlorid mit Chlor bei -30° ; die Dissociation dieses Tetrachlorids beginnt schon bei -20° und ist bei $+6^\circ$ nahezu vollständig. Durch Wasser wird es in SO_2 und 4 HCl zerlegt. Mit einigen Chloriden, wie SnCl_4 , AsCl_3 , tritt das Schwefeltetrachlorid zu beständigen krystallisirenden Verbindungen zusammen. —

Mit Brom gibt der Schwefel eine rubinrothe, bei $190-200^\circ$ unter Dissociation siedende Flüssigkeit S_2Br_2 ; mit Jod kennt man zwei krystallisirende Substanzen, das Schwefelmonojodid S_2J_2 und das Schwefelhexajodid SJ_6 , welch' letzteres sich schon beim längeren Liegen an der Luft unter Entweichen von Jod zersetzt.

Kohlenstoffsulfochlorid oder Thiocarbonylchlorid (Thiophosgen), CCl_2S .

Aus Perchlormethylmercaptan und fein zertheiltem Silber:



Zur Darstellung grösserer Mengen von Thiophosgen reducirt man das Mercaptan mit Zinnchlorür: $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl} + \text{SnCl}_2 = \text{CCl}_2\text{S} + \text{SnCl}_4$.

Rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, Siedep. 73° . Specif. Gew. bei $15^\circ = 1.5085$. Das Thiophosgen ist ein in der organischen Chemie mitunter benutztes brauchbares Reagens.

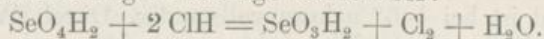
10. Selen.

Se = 79.1.

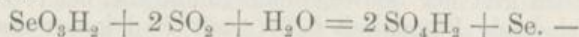
Das Selen ist zwar in der Natur ziemlich verbreitet, kommt jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor und gehört daher zu den selteneren Elementen. Gediegenes Selen findet sich bei Culebras in Mexico, und wurde auch in Verbindung mit Schwefel bei einigen Vulkanen beobachtet. Meistens trifft man es in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Blei, Silber und Quecksilber. Ferner findet es sich in Eisenkiesen und Kupferkiesen und wenn man diese zur Fabrication der Schwefelsäure verwendet, sammelt das Selen sich in dem Bodensatz oder Schlamm der Bleikammern an, indem das beim Rösten der Kiese entstandene Selendioxyd durch SO_2 zu Selen reducirt wird. Im Jahre 1817 entdeckte Berzelius dieses Element im Bodensatz einer Bleikammer in Gripsholm, wo Fahluners Schwefelkies verarbeitet wurde; er nannte dasselbe Selen (von $\sigma\epsilon\lambda\acute{\eta}\nu\eta$, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des „Tellurs“ anzudeuten. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius die Darstellung und Untersuchung seiner wichtigsten Verbindungen. Mitscherlich beobachtete dann zuerst 1827 die der Schwefelsäure entsprechende Selensäure.

Aus dem Kammerschlamm wird das Selen isolirt, indem man denselben in Wasser vertheilt und Chlor einleitet, wodurch das Selen in lösliche selenige Säure und zuletzt auch in Selensäure SeO_4H_2 übergeht. Dampft man das gelöste Selen nach dem Abfiltriren auf ein kleines

Volum ein, und erhitzt mit starker Salzsäure, so geht alle Selenensäure unter Chlorentwicklung in selenige Säure über:



In die Lösung der selenigen Säure leitet man Schwefeldioxyd ein, oder fügt vorsichtig Bisulfidlösung zu, wodurch das Selen als rothes Pulver ausfällt:



Man kann auch den ausgewaschenen Schlamm mit conc. Cyankaliumlösung extrahiren und aus dem gelösten CNSeK das Selen durch Salzsäurezusatz ausfällen. —

Leitet man SO_2 in eine kalte Lösung von seleniger Säure ein, so wird das Selen als rother, amorpher Niederschlag, spec. Gew. 4.26, abgeschieden, welcher sich in viel Schwefelkohlenstoff löst; aus einer erwärmten Lösung wird es dagegen als schwarzes, krystallinisches, indessen gleichfalls lösliches Pulver, spec. Gew. 4.28, gefällt. Auch das sog. metallische Selen (s. u.) geht, geschmolzen und rasch stark erkaltet, wieder in amorphes lösliches Selen über, dann eine dunkle spröde in dünnen Schichten roth durchscheinende Masse von muschligem Bruch, spec. Gew. 4.28. Auch aus seiner grünen Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure wird Selen durch Wasser theilweise wieder amorph ausgefällt. Schwefelkohlenstoff als Krystallisationsmittel gibt kleine, durchscheinende dunkelrothe Krystalle, die mit dem monoclinalen Schwefel isomorph sind, vom spec. Gew. 4.5. Einen scharfen Schmelzpunkt haben diese löslichen Modificationen des Selens nicht.

Erwärmt man das amorphe oder krystallinische lösliche Selen einige Zeit auf 100° , so erhitzt es sich plötzlich auf hohe Temperatur bis über 200° , und geht in eine krystallinische, bläulichgraue Masse über, das metallische, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen vom Schmp. 217° ; spec. Gew. 4.8. Es krystallisirt hexagonal-rhomboedrisch und ist vollkommen isomorph mit dem natürlich vorkommenden Tellur. Dieselbe Modification bildet sich auch, wenn man geschmolzenes, stark erhitztes Selen rasch auf 210° abkühlt und auf dieser Temperatur hält, bis es unter Steigerung der Temperatur auf 217° plötzlich zur metallischen Modification erstarrt. Aus einer Lösung von Selenkalium scheidet sich an der Luft schwarzes, blättrig krystallinisches Selen vom spec. Gew. 4.8 ab. Selen siedet gegen 670° , unter Umwandlung in einen dunkeln gelben Dampf; seine Dampfdichte nimmt mit steigender Temperatur fortwährend ab und entspricht oberhalb 900° , von wo an sie constant wird, der Formel Se_2 .

Das Verhalten des Selens stimmt somit ganz mit dem des Schwefels überein, da auch in den Modificationen des Selens eine schrittweise stärkere gegenseitige Anziehung der Selenatome (messbar durch das immer grösser werdende specifische Gewicht und somit kleinere Atomvolum) deutlich zu Tage tritt, die ihr Maximum im sog. metallischen Selen erreicht:

rhombischer S	spec. G. 2.07	metallisches Se	spec. G. 4.80
monocliner S	spec. G. 1.96	aus CS_2 kryst. Se	spec. G. 4.50
in CS_2 unlöslicher S	spec. G. 1.91	amorph, rothes Se	spec. G. 4.26

Amorphes oder glasartiges Selen leiten die Elektrizität nicht; das metallische Selen leitet die Elektrizität weit besser, wenn man es dem Lichte aussetzt, als dies im Dunkeln der Fall ist. Im Sonnenlichte wächst eigenthümlicherweise das Leitungsvermögen bis auf das Zehnfache, während es umgekehrt beim Erwärmen abnimmt.

Das Selen gleicht nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Schwefel. Erhitzt man Selen an der Luft, so verbrennt es mit röthlichblauer Flamme und eigenthümlichem, an Rettig erinnernden Geruch zu Seldioxyd SeO_2 . Selen verbindet sich mit Metallen und mit Nichtmetallen, indem es 2-, 4- oder 6-werthig fungirt.

Selenwasserstoff, SeH_2 .

Entsteht durch directe Vereinigung seiner Elemente, besonders reichlich bei 500° . Es entweicht als Gas durch Zersetzung von Selenisen FeSe mit verdünnter Salzsäure oder beim Erwärmen von Selen mit Colophon. Farbloses, giftiges Gas von stechend widerlichem Geruch; schmilzt bei -68° , siedet bei -41° , dissociirt sich oberhalb 150° , die Dissociation steigert sich bis 270° , um dann abzunehmen und bei 520° fast ganz zu verschwinden; bei noch höherem Erhitzen nimmt sie schliesslich wieder zu. Die wässrige Lösung röthet Lakmus und erleidet rasch durch den Sauerstoff der Luft Zersetzung, unter Abscheidung von Selen. Mit einer Reihe von Metallsalzlösungen erhält man Niederschläge von Seleniden, ähnlich wie durch SH_2 .

Selenmonochlorid, Se_2Cl_2 .

Die Chloride des Selen sind beständiger als diejenigen des Schwefels; das Selenchlorür wird wie die entsprechende Schwefelverbindung aus seinen Componenten erhalten und bildet ein braungelbes Oel vom spec. Gew. 2.91 bei 17° . Durch Wasser wird es allmählich zerlegt; für sich destillirt es ohne Zersetzung und seine Dampfdichte wurde der theoretischen entsprechend gefunden.

Selentetrachlorid, SeCl_4 .

Durch Einwirkung von Chlor auf das Monochlorid oder aus SeO_2 und 2PCl_5 . Hellgelber krystallinischer Körper, beim Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen und in einer Röhre im Chlorstrom bei 200° ohne Zersetzung sublimirbar; in einer Stickstoffatmosphäre bei 300° ist dagegen der Dampf zerfallen nach der Gleichung: $2\text{SeCl}_4 = \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Cl}_2$.

Selenmonobromid, Se_2Br_2 , ist eine schwarzrothe Flüssigkeit; Selentetrabromid, SeBr_4 , bildet eine braunrothe, krystallinische Masse; Selenmonojodid, Se_2J_2 , und Selentetrajodid, SeJ_4 , sind körnig krystallinische Substanzen.

Seldioxyd, SeO_2 .

Wie der Schwefel zu Schwefeldioxyd, verbrennt das Selen in der Luft oder in Sauerstoff mit intensiv blauer Flamme zu Seldioxyd oder Selenigsäureanhydrid, SeO_2 . Dasselbe bildet lange, vierseitige, glänzend weisse Prismen, welche, ohne zu schmelzen, bei etwa 330° sublimiren.

Selenige Säure, SeO_3H_2 .

Die selenige Säure wird durch Erwärmen von Selen mit Salpetersäure erhalten. Sie bildet sich auch beim Auflösen des Seldioxyds in Wasser. Löst man 5 Theile Dioxyd in 1 Theil heissem Wasser, so scheiden sich bei der Abkühlung salpeterähnliche Krystalle des Säurehydrats aus; beim Erhitzen geben dieselben das Hydratwasser wieder ab, unter Rückbildung von Seldioxyd. Schweflige Säure reducirt die selenige Säure

zu rothem, pulverigen Selen (wie es sich im Kammerschlamm und im Flugstaub der Schwefelsäurefabrication findet): $\text{SeO}_3\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Se}$. Die selenige Säure bildet als zweibasische Säure die Selenite; ausser den neutralen und sauren kennt man auch übersaure Salze. Alle sauren Selenite sind wasserlöslich, von den neutralen lösen sich nur die Alkalisalze leicht in Wasser. — Selenylchlorid, SeOCl_2 , bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, bei $+10^\circ$ schmilzt und bei 179.5° siedet. Es entsteht aus Selendioxyd und Selentetrachlorid: $\text{SeO}_2 + \text{SeCl}_4 = 2\text{SeOCl}_2$.

Selensäure, SeO_4H_2 .

Oxydirt man das Selen oder die selenige Säure bei Gegenwart von Wasser vermittelst Chlor, so erhält man Selensäure: $\text{SeO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{SeO}_4\text{H}_2 + 2\text{HCl}$.

Durch Abdampfen lässt sich die vom Chlorwasserstoff befreite (s. u.) wässrige Lösung der Selensäure unter gewöhnlichem Druck nur bis zu einem gewissen Grade concentriren; steigert man die Temperatur bis auf 265° , so resultirt eine Flüssigkeit mit 95 Proc. Selensäure, spec. Gew. 2.61° ; erhitzt man die noch wasserhaltige Selensäure im Vacuum bis auf 180° , dann erstarrt sie beim Abkühlen zu einer farblosen harten Krystallmasse von Smp. 58° ; spec. Gew. 2.9508 . Dargestellt wurde auch ein krystallisirtes Hydrat $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vom Smp. 25° . Selensäure mischt sich, wie die Schwefelsäure, mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Oberhalb 280° zerfällt die Selensäure in SeO_2 , O und H_2O . Ihr Anhydrid kennt man nicht. In der verdünnten Säure lösen sich Eisen, Zink, Nickel etc. unter Wasserstoffentwicklung zu selensauren Salzen oder Selenaten; andere Metalle, wie Kupfer, selbst das Gold, werden unter Bildung von seleniger Säure oxydirt und dann zu Selenaten aufgelöst.

Beim Erwärmen mit Salzsäure geht die Selensäure unter Chlorentwicklung wieder in selenige Säure über, worauf bei der Darstellung Rücksicht zu nehmen ist; am besten fällt man zur Trennung von Salzsäure selensaures Kupfer durch Alkoholzusatz aus, und zersetzt dasselbe in wässriger Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff.

Zum Nachweis und für die quantitative Bestimmung des Selen benutzt man die Reducirbarkeit der Selensäure durch vorsichtiges Erhitzen mit Salzsäure, sowie die Möglichkeit, aus der so erhaltenen selenigen Säure durch SO_2 oder Bisulfitlösung freies Selen quantitativ abzuscheiden. Das Selen wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und durch nochmalige Wägung aus der Gewichtszunahme bestimmt. — Ebenso verfährt man beim Tellur.

II. Tellur.

$T = 125.3$.

Wie das Selen, muss auch das Tellur als eines der selteneren Elemente bezeichnet werden; es findet sich theils gediegen, theils in Verbindung mit Gold und Silber im Schrifttellur $\text{Ag}_2\text{Te}_3 + \text{AuTe}_3$, oder als Tellurblei mit Silber und Blei, als Tetradymit mit Wismuth, besonders in Siebenbürgen und Ungarn; ähnliche Vorkommnisse hat man neuerdings auch in Colorado (Amerika) aufgefunden. Mit Sauerstoff bildet es das Tellurigsäureanhydrid (Tellurit) und tellursaure Salze. Das gediegene Tellur aus Siebenbürgen wurde 1782 von Müller von Reichenstein als eigenthümliche Substanz erkannt, was Klaproth 1798 bestätigte. Letzterer gab dem neuen Element den Namen Tellur (von tellus, die Erde); lange hielt man es wegen seines Metallglanzes für ein Metall, bis man erkannte, dass es sich in seinem Gesamtverhalten auf's Engste an die Elemente Schwefel und Selen anreihet. Um