Die Verbindungen der Radikale der eigentlichen Erden mit Schwefel und Phosphor, sind nicht untersucht.

II. Die Radikale der Metalloxyde.

A. Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden; elektronegative Metalle.

1. Selenium.

Dieser Mineralkörper wurde im Jahre 1817 auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft des Herrn Gottlieb Gahn, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure in Gripsholm bedient. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher, bei einer Prüfung vor dem Löthrohre, wie verfaulter Rettig roch und ein Bleikorn zurückliefs. Dieser Geruch ist von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Herr Gahn bemerkte dabei, dafs er bei den Rostgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, oft einen Geruch von Tellur bemerkt hatte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich blofs defswegen anstellte, um das Tellur abzuscheiden, aber wobei kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liefs dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine gröfsere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung, wobei ich fand, dafs sie einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnelt. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selenium, vom griechischen Worte Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Selenium scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. Hier in Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr bearbeiteten Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobcubischen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; es scheint in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und es ist neulich von Leopold Gmelin in einer Schwefelsäure, die in Deutschland fabricirt war, gefunden worden.

Bis jetzt kann ich jedoch kein anderes Mittel, dieses Metall zu erhalten, angeben, als aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzt, wenn der Fahluner Schwefel angewandt wird. Dieser Schlamm enthält eine Quantität Selenium, mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozefs, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, mufs mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selenium herrührende rothe Farbe verloren und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selenium, von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber begleitet, niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutziggelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den aufge-

lösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, bis er eine reine citronengelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem und salzsaurem Zinnoxyd, salzsaurem Quecksilberoxyd mit ein wenig Arseniksäure und sehr viel Selensäure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali gemischt, wodurch das Zinnoxyd und das Quecksilberoxyd herausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platinatiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte oder etwas mehr vorher feingeriebenen salzsauren Ammoniak gemischt, wonach die Masse in eine gläserne Retorte gelegt, und bei einer allmählig vermehrten Hitze destillirt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selenium enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selenium als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selenium reducirt ist. Die Theorie dieser Operation ist, daſs von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen, nur das selensaure zu selensaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Selensäure oxydirt, und Selenium, während sich Stickstoffgas entwickelt, sich reducirt, wobei das Stickstoffgas einen Antheil Selenium, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selenium unaufgelöst zurückläſst, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es

gut

gut aus, trocknet es, und destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selenium; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nur in kleinen Portionen flüssige, schweflichte Säure zu, welche das Selenium reducirt und es in schwarzen Flocken niederschlägt.

Es ist wahrscheinlich, daſs man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selenium im Groſsen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müſste aber bei einem so groſsen Zutritt von Luft geschehen, daſs der Schwefel entweder gänzlich, oder zum gröſsten Theil verbrannt würde.

Selenium ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es wäre also für die Chemiker von der gröſsten Wichtigkeit, sich ihn verschaffen zu können.

Selenium für sich in metallischer Form hat folgende Eigenschaften:

Wenn Selenium nach vorhergegangener Destillation erkaltet, nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, ins rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, einem polirten Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallisch-glänzend. Läſst man geschmolzenes Selenium sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und ist nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selenium die vorhergenannten äuſseren Charaktere. Selenium ist wenig geneigt, eine krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Hydro-

selenammoniak langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, wogegen die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrößerungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmäßig ist; aber auf der unteren Seite kann man ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipiden aussehen. Sogar im Hydroselenammoniak schießt Selenium auf den Seiten des Glases an, je nachdem es von der Einwirkung der Luft zerstört wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet werden kann.

Die Farbe dieses Körpers variirt sehr. Ich habe angeführt, daß sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel ist, ins Braune spielend, und daß die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schweflichter Säure, ist sie zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von Selensäure in Wasser mit schweflichter Säure oder mit schweflichtsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefäße gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schweflichten Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selenium zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und

wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon pulverisirt werden. In dünnen Lagen ist Selenium durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei + 100° halbflüssig und schmilzt bei einigen wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, zu einem bedeutenden Grade biegsamen Dräthen ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Drath ist, im zurückprallenden Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Wird Selenium bis nahe ans Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es ins Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer sehr gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Salzsäure-Superoxyduls, ausfällt. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfliefsen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selenium in der offenen Luft, oder in weiten Gefäfsen, worin das Selengas von der von Aufsen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in der Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehn eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, dafs eine Oxydation statt findet.

Selenium leitet nicht den Wärmestoff. Man kann es zwischen den Fingern halten und es ein Paar Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne dafs man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selenium, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, dafs es den Conductor berührte, so gab dieser $\frac{3}{4}$ Zoll lange Funken, so oft ein Ab-

leiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selenium mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Seleniums und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Seleniums gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, daſs der Schlag über die Oberfläche des Seleniums ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Seleniums keine so deutliche Spuren von Elektricität erregen können, daſs dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte.

Selenium ist nicht hart, wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selenium inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Das Selenium hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren; aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äuſseren Kante der Flamme eine schöne, reine azurblaue Farbe, und das Selenium verfliegt mit einem starken Rettiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat.

Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Seleniums, welches ich jedoch nicht rein und ohne Beimischung von atmosphärischer Luft habe darstellen können. Da diesem Oxyd die Eigenschaft, sich mit andern oxydirten Körpern zu verbinden, zu fehlen scheint, so ge-

hört es, so wie das Kohlenoxyd, zur Klasse der Suboxyde. Ich werde anführen, was ich davon weiſs.

Selenoxyd. Wenn Selenium in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Florentiner Flasche erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in der Flasche befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, aufs Lackmuspapier wie Säure schwach zu reagiren, und von Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil Selensäure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wasser geschüttelt wird, erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloſs in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselenium in Königswasser auflöst, so daſs die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zerstört wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die Selensäure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selenium, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden Selensäure und Selenium zusammengemischt und erhitzt, so erhält man auch eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, giebt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in gröſserer Menge, als von Wasser, absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben.

Selensäure. Erhitzt man Selenium in einer mit Sauerstoffgas angefüllten Florentiner Flasche, so verfliegt

es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphärischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selenium in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen läſst, so entzündet es sich gerade wenn es ins Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weiſsen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich-grünen Flamme, wobei Selensäure gebildet und sublimirt wird. Das Selenium verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überflüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergieſst man Selenium mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selenium mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selenium backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit im concentrirten Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Läſst man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schieſsen darin groſse prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind Selensäure.

Wird Selenium in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Seleniums erhalten. Auch wenn Selensäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selensaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von Selensäure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit der Salzsäure und die Selensäure bleibt, in Form einer weiſsen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der

Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie also beide auf einmal erhitzt werden, so wird die Selensäure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das von Selensäure gebildete Gas ist dunkelgelb von Farbe, etwas bleicher als das Gas des Seleniums allein, und kann dem Ansehen nach nicht vom Salzsäure-Superoxydul unterschieden werden.

Das selensaure Gas condensirt sich, auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Gröfse, bis zu der Länge von ein Paar Zoll, erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure darauf als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die Selensäure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Läfst man sie an der offenen Luft stehen, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, dafs die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Boraxsäure geschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion Selensäure so schnell zu wägen, dafs sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wasser angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die Selensäure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurückläfst. Die gas-

förmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Proportionen vom siedendheifsem Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheifse Auflösung von Selensäure in Wasser, schiefst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen; diese sind wasserhaltige Selensäure. Während eines allmähligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren von concentrischen Strahlen. Die Selensäure wird ebenfalls leicht und in grofser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine *concentrirte Auflösung von Selensäure in Alkohol, so wird ein wenig Selenium reducirt,* und das *Destillat* besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von Schwefelsäure-Aether und Salpetersäure-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dafs sich bei der *Sättigung des Destillats mit salzsaurem Kalk, kein Aether abscheiden liefs.* Es blieb *Selensäure* in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von Selensäure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch, aufgelöst, enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender *Theil von Selenium.* Der widerliche Geruch des Destillats hat mich gehindert, es näher zu untersuchen. Es wird ohnedies nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Selensäure und Salzsäure (Selenium und Chlor). Es scheint nicht, als hätte die Selensäure eine besondere Verwandtschaft zu wasserhaltigen Säuren, weil die flüchtigeren davon abdestillirt werden können, und weil die Selensäure von den weniger flüchtigen sich abdestilliren läfst, ohne dafs dabei irgend eine Erscheinung eintritt, die auf etwas anders als auf eine mechanische Mischung hindeutet. Dagegen hat die Selensäure mit vielen anderen Säuren die gemeinschaftliche Eigenschaft, mit wasserfreier Salzsäure zu einer eigenen Doppelsäure von gleicher Be-

schaffenheit mit derjenigen, die von der Salzsäure in Verbindung mit Phosphorsäure oder Kohlensäure erhalten wird, verbunden werden zu können.

Wenn Selenium in eine an einer Barometer-Röhre ausgeblasene gläserne Kugel hineingelegt wird, wodurch man Salzsäure-Superoxydul leitet, so nimmt das Selenium das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Während dafs mehr und mehr vom Salzsäure-Superoxydul hineingeleitet wird, verwandelt es sich zu einer festen, weifsen Masse, die aus Salzsäure und Selensäure besteht. Erhitzt man diese, so schrumpft sie, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selensauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weifse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, dafs sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand dies immer nur in so geringer Menge statt, dafs ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die Auflösung in Wasser ist klar, farbenlos, ohne Geruch, und scharf sauer.

Wird die trockene Doppelsäure mit mehr Selenium versetzt, so erhält sie sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die Doppelsäure ist. Sie sinkt im Wasser und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es werden Selensäure und Salzsäure im Wasser aufgelöst, und Selenium bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Salzsäure vom zurückbleibenden Selenium zu trennen, und es ist mir immer so gegangen, dafs, nachdem ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem

Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, dieses von der Einwirkung der Salzsäure ganz mürbe wurde.

Die Zusammensetzung der Selensäure konnte nicht direct ausgemittelt werden, aber durch die Bestimmung des Salzsäuregehalts in der Doppelsäure, die ich so eben beschrieben habe, habe ich sie mit ziemlicher Sicherheit finden können. 100 Theile Selensäure enthalten 28,730 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Selenium nehmen 40,33 Theile Sauerstoff auf.

Bei einem Versuche, die Doppelsäure mit Selenium zu sättigen, bis dafs sie in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, *dafs die Doppelsäure noch 3mal so* viel Selenium *aufzunehmen* fähig ist, als sie vorher enthält. Ich zerlegte eine gewogene Portion davon mit Wasser, und wog das unaufgelöst zurückgebliebene Selenium. Es überstieg um ein Weniges, 3mal das in dem vom Wasser aufgelösten Theile sich befindliche; aber es fand sich, wenn nach dem Trocknen das Filtrum gewogen werden sollte, dafs dieses, wie gewöhnlich, von der Einwirkung der Salzsäure, die sich nicht durch Auswaschen völlig entfernen liefs, mürbe geworden war. Wenn also diese Verbindung ein salzsaures Selenoxyd, und nicht eine Auflösung von Selenium in salzsaurem Selenoxyd ist, so ist das Selenium in diesem Oxyde nur mit $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff verbunden, als in der Säure.

Die Selensäure wird sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von Selensäure mit Salzsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Salzsäure-Superoxydul. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selenium wird allmählig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige Selensäure mit Schwefelsäure gemischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht das Niederschlagen nur sehr lang-

sam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit etwas Schwefel oder Arsenik aufgelöst, so wird das Selenium äufserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selenium läfst, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Selenium zurück.

Die beste Methode, Selenium aus Selensäure oder selensauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schweflichtsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie, schweflichte Säure, durch welche das Selenium nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist Anfangs klar, fängt nachdem an gelb zu werden, wird trübe, erhält darauf zinnoberrothe Farbe, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selenium wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, mufs man die Flüssigkeit kochen, und zwar mufs dieses Kochen eine halbe Stunde fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schweflichtsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schweflichter Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dafs die Salpetersäure von der schweflichten Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, das trockene Salz aufgelöst und das Niederschlagen mit schweflichter Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dafs, wenn Selensäure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak gemischt und erhitzt wird, sich selensaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selenium zurückläfst. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selenium, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dafs die in der Re-

torte sich befindliche obere Salzschicht unzersetzte Selensäure enthält, so dafs die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schweflichtsaurem Gas niedergeschlagen wird. Ich habe zugleich immer bei dieser Reduction bemerkt, dafs sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selenium sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selenium gemengt, und die sich während der Reduction entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Selenwasserstoff. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; diese ist Selenkalium. Mischt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, so schlägt sich eine Portion Selenium nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch von Schwefelwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Salzsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selenium in losen Flocken ab, und Selenwasserstoffgas entwickelt sich. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Salzsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selenium herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas angeschwängerte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flecken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmählig von oben an trübe, färbt sich roth und

setzt Selenium in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zerstört den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem ich diese Säure zugesetzt hatte, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Selenwasserstoffgas dampft nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, dafs das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas als von Schwefelwasserstoffgas erhält. Ein mit der Hälfte seines Volumens Selenwasserstoffgas angeschwängertes Wasser, riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, dafs das Wasser mehr davon aufnimmt als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einem Wasser, das mit Selenwasserstoff angeschwängert ist, niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hievon machen jedoch die Niederschläge von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird er sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, wenn der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selenium dringt so in poröse, besonders organische Stoffe ein, dafs es nicht mehr mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, dafs sogar ein Stück von einer dünnen Cautschukröhre, die bei einem Versuche, Selenwasserstoffgas zu bereiten, angewandt wurde, nach beendigtem Versuche queer durch die ganze Masse roth geworden war.

Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt Selenwasserstoffgas sehr heftige Wirkungen hervor, von denen es scheint, als wenn sie leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu fühlen, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von kieselhaltigem, flußsaurem Gas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich gewaltsamer. Die Augen werden augenblicklich roth; der Geruch ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, als eine Gasblase, vielleicht nicht größer als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher hereingekommen war, hatte ich für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, daß ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder; aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt in zwei Wochen an.

Ein anderes Mal, als ich diese Gasart bereitete, und der Apparat nicht völlig dicht hielt, wodurch ein unbedeutender hepatischer Geruch sich um ihn verbreitete, trug ich den Apparat unter den Rauchfang im Laboratorium. Ich fühlte darauf ein schwaches Stechen in der Nase, erhielt rothe Augen und einen gelinden Schnupfen, aber in unbedeutendem Grade. Es stellte sich dagegen nach einer halben Stunde ein sehr peinlicher, trockener Husten ein, der von Zeit zu Zeit wiederkam. Dieses dauerte mehrere Tage mit einem geringen Aufhusten, wobei der schleimige Stoff ganz so schmeckte, wie eine kochende Auflösung von Sublimat riecht. Diese Symptome wurden aber durch ein über die Brust gelegtes Zugpflaster vertrieben. Ich glaube inzwischen versichern zu können, daß die Quantität Selenium, welche bei diesen beiden Gelegenheiten auf meine Organe des Athemholens wirkte, kleiner gewesen war, als es von irgend einem anderen schädlichen Kör-

per erfordert wird, um merkliche Wirkungen hervorzubringen.

Um die Zusammensetzung von Selenwasserstoff zu bestimmen, leitete ich Selenwasserstoffgas durch eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd, welches vorher durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit war. Der dabei gebildete Niederschlag wurde eingesammelt, mit kochendem Wasser wohl gewaschen, und bei einer Temperatur getrocknet, die + 100° weit überstieg.

Durch Analyse dieses Niederschlags fand ich, daſs 100 Theile des Silbers sich mit 36,78 Theilen Selenium verbunden hatten, und da das Silber 7,898 Theile Sauerstoff aufnimmt, so müssen diese bei der Reduction 0,836 Theile Wasserstoff aufgenommen haben. Der Selenwasserstoff hat also demzufolge eine völlig gleichförmige Zusammensetzung mit Schwefelwasserstoff.

Das Selenwasserstoffgas bestehet, dieser Untersuchung nach, in 100 Theilen aus 97,56 Theilen Selenium und 2,44 Theilen Wasserstoff.

Schwefelselenium. Selenium kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 pro Cent, macht es leicht flüssiger, röther von Farbe, und durchsichtig. So lange das Gemenge sich heiſs erhält, ist es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird, anderer Seits, ein Theil Selenium mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzige, orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselenium beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selenium zu erhalten, ist eine Auflösung von Selensäure, mit Schwefelwasser-

stoffgas niederzuschlagen. Die Flüssigkeit trübt sich, und erhält eine schöne citronengelbe Farbe; aber das Schwefelselenium setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Salzsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge warm gemacht wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefelselenium schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch zu zerfliefsen, und bei einigen Graden darüber kommt es in Flufs. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, und ähnelt geschmolzenem Auripigment.

Schwefelselenium wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hie und da röthliche Flecken, und behält das Selenium sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selenium frei. Schwefelselenium wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien und von Hydrothionalkali aufgelöst. Die Auflösung ist dunkelgelb. Säuren schlagen Schwefelselenium nieder.

Wird Schwefelselenium in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schweflichter Säure, und zu diesem mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflichte Säure, und es wird Selenium sublimirt.

Das Schwefelselenium ist in der Zusammensetzung mit der Selensäure proportional. 100 Theile Selenium nehmen darin $80\frac{3}{4}$ Theile Schwefel auf. Ob sich das Selenium mit dem Schwefel in anderen Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt.

Phosphorselenium. Läfst man Selenium auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird jenes aufgelöst, und

und die Auflösung senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselenium in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selenium gesättigt, so erhält man eine leichtflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, ins Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemenge überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit dem Selenium verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe, und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselenium mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selenium ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selenium ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selenium und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selenium mit Cyankalium mit verdünnter Salzsäure behandelt wird, bin ich veranlaſst zu glauben, daſs eine solche Verbindung wirklich statt findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohlenstoff analog sein dürfte.

Selenmetalle. Selenium verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuererscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Daſs nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selenium, eben so wie bei dem Schwefel, davon her, daſs mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuererscheinung her-

vorbringen müſsten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, daſs das Selenium abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen und Zink der Fall.

Selenmetalle haben beinahe dieselben äuſseren Kennzeichen, wie die geschwefelten Metalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt Selenium nur langsam mit schwacher, azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selenium durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Seleniums herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer wie das Selenium allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Seleniums mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selenium mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selenium in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Seleniums übergeht, und eine Verbindung zurückläſst, welche, so wie ich es weiterhin erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen. Dann erst kommt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selenium zu mischen, und den Ueberschuſs durch Destilliren zu entfernen.

Selenkalium. Wird Selenium mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuer-

entwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen läſst und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas, und schlagen Selenium nieder.

Wird Selenium mit einem Ueberschuſs von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuſs des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr ins Weinrothe schillernde Farbe.

Selenium hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, daſs wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selenium in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmählig auf, und man erhält eine Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, daſs sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selenium nieder, und aus der filtrirten, klaren Auflösung wird von Schwefelwasserstoffgas eine Portion Selenium niedergeschlagen, ein Beweis, daſs sich bei dieser Auflösung eine Portion Selensäure zugleich gebildet hat. Bei dieser Gelegenheit wird also ein Theil des Kali's vom Selenium reducirt, auf dessen Kosten die Selensäure erzeugt wird; aber es entsteht hier nicht, wie beim Schwefel, eine niedrigere Säurungsstufe. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es

ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selenium dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selenium in einem gläsernen Gefäfse mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selenium wird durch Glühen davon nicht verflüchtiget. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selensaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt werden und ein Theil in selensaures Kali verwandelt wird. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit pulverisirtem basischen, kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selensaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Quantität Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Seleniums in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschufs von Selenium genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf; aber ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selenium in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Seleniums mit Natrium sind gar nicht untersucht.

Selenammonium. Kaustisches Ammoniak nimmt Selenium eben so wenig als Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak versetzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vor-

lage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen läſst, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und wiederhergestelltes Selenium von einer dunkelbleigrauen Farbe zurückläſst. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden blaſsroth. Es dauert lange, ehe sich das Selenium völlig absetzt.

In welchen Verhältnissen das Selenium sich mit den Radikalen der Alkalien verbinden kann, ist, wie oben bemerkt worden, noch nicht untersucht; man sieht aber aus dem Angeführten, daſs es mit ihnen mehrere Verbindungsstufen einzugehen im Stande ist.

Selencalcium. Wenn Selenium mit reiner kaustischer Kalkerde gemischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe und Säuren scheiden daraus Selenium in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, daſs sie nicht eine bloſse mechanische Mischung von Kalk mit Selenium gewesen ist. Diese Verbindung ist Selencalcium in Maximum, mit selensaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der gegenwärtigen Selensäure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selenium ab, und man erhält Selencalcium in Minimum von hellrothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das mit Selenium in Maximum verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von salzsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, wenn

eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoff in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmählig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An den Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Gröfse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit queer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren von 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden, geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selenium abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selenium im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenmetalle werden von der Luft zersetzt. Das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selenium sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selenium auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selenium krystallinisch erscheint. Ein selensaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefäfsen setzt sich das reducirte Selenium in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Hydroselensalze. Der Selenwasserstoff hat mit dem Schwefel- und dem Tellurwasserstoff die Eigenschaft gemein, dem Lackmuspapier eine rothe Farbe zu geben, und sich wie eine Wasserstoffsäure mit den Salzbasen verbinden zu können. Diese Verbindungen haben den Geruch und den Geschmack von Hepar, und können also

durch diese Kennzeichen von den entsprechenden Hydrothionsalzen nicht unterschieden werden. Sie sind von zweierlei Art. Entweder nimmt die Base nur so viel Selenwasserstoff auf als nöthig ist, um sie in ein Selenmetall zu verwandeln, wobei dann auch nur ein Selenmetall gebildet wird, oder sie nimmt noch einmal soviel Selenwasserstoff auf, und bildet eine Verbindung von Selenmetall in Minimum mit Selenwasserstoff, worin das Metall und der Wasserstoff gleichviel Selenium enthalten. Diese Salze geben der Haut, nach der ungleichen Intensität des Färbestoffs, eine schwarzbraune oder gelbe Farbe, die nicht abgewaschen werden kann.

Die Hydroselensalze sind farbenlos, sie färben sich aber roth in der Luft, indem der Wasserstoff sich oxydirt und ein Selenmetall, das doppelt so viel Selenium als das im Minimum erhält, gebildet wird. Diese Verbindungen sind noch nicht genau untersucht.

Die beste Art, die Hydroselensalze zu erhalten, ist, wenn man Seleneisen in Salzsäure auflöst und in einem kleinen Woulfischen Apparat das Gas in eine Auflösung der Base leitet, die damit gesättigt werden soll. Das Gas wird völlig aufgelöst, und man erleidet hierbei keinen solchen Verlust von uneingesogenem Gas, als wenn man Hydrothionsalze auf gleiche Weise bereitet. Ich habe nicht versucht, andere, als Hydroselenammonium und Hydroselencalcium, zu erhalten. Ich leitete Selenwasserstoffgas in eine Glocke über Quecksilber, die mit Ammoniakgas zur Hälfte gefüllt war. Als die Gase sich trafen, wurden sie in der Form eines weifsen Rauchs condensirt; dieser Rauch legte sich aufs Glas und bildete eine blafsrothe, nicht im geringsten krystallinische Masse. Ob diese Farbe von atmosphärischer Luft herrührte, die im Ammoniakgas eingemengt sein konnte, kann ich nicht entscheiden. Die Verbindung röthete sich geschwind in der Luft. Wasser löste sie mit dunkelrother Farbe auf.

Ich fand, als Selenwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung durch Kalkwasser geleitet wurde, dafs sich die Flüssigkeit zuerst trübte und ein fleischrothes Pulver ab-

setzte; sie wurde darauf klar, farbenlos und erhielt sich so, obgleich eine Quantität Selenwasserstoffgas nachher davon eingesogen wurde. Die erste Trübung rührte sehr deutlich von einer Zersetzung des Selenwasserstoffs, durch die im Kalkwasser enthaltene atmosphärische Luft, her. Die klare, farbenlose Flüssigkeit, die in einer Flasche war stehen geblieben, die ich als luftdicht zugepfropft ansah, fing nach ein Paar Tagen an von oben roth zu werden, ohne daſs sich die Flüssigkeit trübte, und dieses nahm zu, bis daſs sie durch ihre ganze Masse eine dunkelrothe Bierfarbe erhalten hatte. Nachdem dieses geschehen war, fing ein dunkelrothbraunes Häutchen sich an der Oberfläche zu bilden an, und dieses nahm zu, bis daſs nach Verlauf von 3 Wochen alles Selenium, in Form von Selencalcium, niedergeschlagen war, wovon ein Theil, auf der beim Selencalcium angeführten Weise, auf der inwendigen Seite des Glases in kleinen Krystallen anschoſs.

Sowohl Baryt- und Strontian-, als Talkerde, geben mit dem Selenwasserstoff auflösliche Verbindungen. Das Hydrat der Talkerde wird sehr leicht aufgelöst, wenn man es mit Wasser mischt, worin Selenwasserstoffgas geleitet wird. Hydroselenammoniak schlägt die Salze der übrigen Erden mit fleischrother Farbe, und die der Thonerde mit dunkelrother Farbe nieder.

Wird Selenium mit trockenem Cyankalium und Cyaneisen gemischt und geschmolzen, so entbindet sich Stickstoffgas mit etwas Selenkohlenstoff, und man erhält, nebst unauflöslichem Seleneisen, ein in Wasser auflösliches Selenio-Cyanur von Kalium. Die Auflösung enthält kein Eisen, und zur Syrupsdicke abgeraucht, setzt sie das wasserfreie Selenio-Cyanur in Krystallen ab, welche denen des Sulfo-Cyanurs ähnlich sind. Sie ertragen beim Ausschluſs der Luft eine höhere Temperatur. Von Säuren werden sie zersetzt und Selenium daraus gefällt. Was dabei aus dem Cyanogen wird, und welche Verbindungen daraus entstehen, ist noch nicht untersucht. Man weiſs nur, daſs das Selenio-Cyanur des Kaliums eben so

von Salzen mit schwächeren Basen, wie von freien Säuren, zerlegt wird.

Selenium hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selenium in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückprallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehen. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert im Gestehen ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selenium hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Selensaure Salze. Die Selensäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als von der Salzsäure. Sie verjagt durch ihre geringere Flüchtigkeit sowohl Salzsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muſs dagegen, durch ihre eigene Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Boraxsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Base besitzen, so wie die phosphorsauren, arseniksauren und boraxsauren, die Eigenschaft, einen alkalischen Geschmack zu haben und alkalisch zu reagiren. Alle neutralen Salze mit anderen Basen sind unauflöslich oder wenigstens sehr schwerauflöslich. In diesen Salzen enthält die Selensäure zweimal soviel Sauerstoff als die Base, und ihre Sättigungs-Capacität ist = 14,37. Sie giebt saure Salze von zwei Sättigungsstufen; in der ersten nimmt die Base doppelt soviel Säure als im neutralen Salze auf, und diese Salze sind alle in Wasser auflöslich. Einige Basen, z. B. Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, bringen keine sauren Salze hervor. In den sauren Salzen der ersten

Sättigungsstufe, die ich der Kürze wegen Biseleniate nennen will, enthält die Säure viermal soviel Sauerstoff als die Base. Diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, reagiren deutlich sauer, und man kann keine völlig neutrale Verbindung der Selensäure mit einem Alkali auf eine andere Weise erhalten, als wenn man Auflösungen des neutralen mit dem sauren Salze mischt, bis dafs die Flüssigkeit nicht mehr reagirt; aber im Abdampfen scheidet sich das saure Salz in Krystallen ab, und das sogenannte neutrale bleibt in der Auflösung zurück und reagirt alkalisch. In der höchsten Sättigungsstufe, die ich Quadriseleniat nennen will, ist die Base mit 8mal soviel Sauerstoff, als im neutralen, verbunden. Ich weifs wenig mehr von dieser Klasse von selensauren Salzen, als dafs sie mit einigen Basen, besonders mit den Alkalien, wirklich existiren.

Die Selensäure ist im Gegentheil sehr wenig geneigt, basische Salze zu bilden; selbst mit solchen Basen, die mit anderen Säuren leicht basische Salze geben, z. B. mit Bleioxyd kann man durch Digestion mit kaustischem Ammoniak kein basisches, selensaures Salz erhalten, obgleich neutrales selensaures Bleioxyd sonst in der Destillation einen Theil seiner Säure verliert und ein basisches Salz zurückläfst. Mit Kupferoxyd giebt sie jedoch sehr leicht eine basische Verbindung. Ich habe aber nicht Gelegenheit gehabt, das relative Verhältnifs der Säure und der Basis in den basischen Salzen zu untersuchen.

Selensaure Salze sind öfters, wenn sie auch nur äufserst gelinde gebrannt werden, einer partiellen Zersetzung unterworfen, und diese rührt von fremden, brennbaren Stoffen her, wovon sich gewöhnlich bei jeder Behandlung eine kleine Quantität, besonders vom Filtrirpapier, einmengen kann. Es wird ein kleiner Theil der Selensäure zersetzt, und Selenium bleibt in Verbindung mit dem Radikal der Basis zurück. Alkalische Salze werden dann mit einer röthlichen Farbe aufgelöst, und Säuren schlagen daraus Selenium nieder; und wenn die Erdsalze in Salzsäure aufgelöst werden, bleibt Selenium in

rothen Flocken unaufgelöst zurück. Dieser Umstand trifft nicht ein, wenn man das Salz vor dem Brennen mit ein wenig Salpeter mischt, dessen Säure dann vorzugsweise zersetzt wird.

Werden selensaure Salze, die entweder ein Alkali oder eine Erde zur Base haben, mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt, so wird Selenium reducirt, aber es erhält sich in Verbindung mit dem Radikal der Base. Aus der Verbindung mit den eigentlichen Erden wird es im Glühen verjagt. Es entsteht bei diesen Zersetzungen keine Verpuffung.

Die Selensäure giebt ihren Salzen keinen von der Säure abhängenden eigenthümlichen Geschmack. Die alkalischen Salze haben einen schwachen, aber rein salzigen Geschmack, welcher demjenigen der salzsauren und phosphorsauren Salze gleich kommt. Die Erd- und Metallsalze schmecken nach der Base, eben so wie es mit den Salzen anderer Säuren der Fall ist.

1. Selensaures Kali. Das neutrale Salz ist beinahe in allen Proportionen in Wasser auflöslich. Nach Abdampfung, bis zur Consistenz des Honigs, überzieht es sich mit einer Salzrinde, die aus kleinen Krystallkörnern besteht, deren Form ich nicht habe bestimmen können. Diese Körner setzen sich auch am Boden des Gefäſses ab. Es schieſst während de- Erkaltens der Flüssigkeit nicht an, sondern es muſs fortwährend abgedampft werden. Es trocknet endlich zu einer unebenen schroffen Salzmasse ein, die sich in der Luft ein wenig anfeuchtet. Im Feuer flieſst es bei angehendem Glühen, und ist dann gelblich, aber es wird weiſs im Abkühlen. Dieses Salz ist in Alkohol nicht auflöslich.

Das Biseleniat schieſst nur langsam an, nachdem die Masse die Consistenz eines dünnen Syrups erhalten hat; sie bildet während der Abkühlung federähnliche Krystalle, welche endlich die ganze Masse anfüllen, so daſs sie gesteht. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an; wird zum geringen Theil in Alkohol aufgelöst; unter fortgesetztem Glühen giebt es die überschüssige Säure ab.

Das Quadriseleniat ist nicht zum Anschiefsen zu bringen, und wenn es eingetrocknet wird, so zerfliefst es sehr schnell.

2. Selensaures Natron. Das neutrale Salz löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in Wasser auf. Es schmeckt wie Borax. Nachdem die Aflösung dieses Salzes die Consistenz eines Extrakts erhalten hat, setzt sie unter fortgesetztem Abdampfen, aber nicht durch Abkühlung, kleine Krystallkörner ab, und die Oberfläche der Flüssigkeit wird mit einer emaille-weifsen Rinde überzogen. Völlig eingetrocknet, erhält es sich in der Luft unverändert. Es wird nicht von Alkohol aufgelöst.

Das Biseleniat *schiefst erst an, nachdem seine Auflösung bis zur Consistenz von Syrup abgedampft worden ist, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte sich selbst überlassen wird.* Es bildet eine Sammlung theils sternförmiger Figuren, theils kleiner Graupen, die aus concentrischen Strahlen bestehen. *Das Salz fatiscirt nicht, aber wenn es erhitzt wird, so verliert es Wasser, und schmilzt dann zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach der* Abkühlung weifs, krystallinisch und im Bruch strahlig ist. Bei angehendem Glühen entweicht die überschüssige Selensäure als ein weifser Rauch, und läfst endlich das neutrale Salz zurück.

Das Quadriseleniat schiefst in Strahlen an, wenn es der freiwilligen Abdampfung überlassen wird. Es fatiscirt nicht.

3. Selensaures Ammoniak. Man erhält das neutrale Salz, wenn Selensäure in einem kleinen Ueberschufs von concentrirtem Aetzammoniak aufgelöst wird und man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäfse an einem warmen Orte stehen läfst. Es schiefst dabei allmählig an, und die Krystalle ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an.

Das Biseleniat bildet sich, wenn die Auflösung des vorhergehenden Salzes sich selbst überlassen wird, wobei Ammoniak mit verdampft und eine strahlige, krystallinische Salzmasse sich absetzt. Sie verändert sich nicht an der Luft.

Das Quadriseleniat wird erhalten, wenn das vorhergehende Salz entweder in der Wärme abgedampft, oder mit mehr Säure gemischt wird. Man kann es nicht zum Anschiefsen bringen; wenn es bis zur Trockne abgedampft wird, so zerfliefst es bald wieder in der Luft.

Wird selensaures Ammoniak für sich in einem Destillationsgefäfse erhitzt, so entweicht erst Ammoniak und Wasser, dann fängt das Salz sich so zu zersetzen an, dafs der Wasserstoff des Ammoniaks die Selensäure reducirt; es entwickeln sich darauf Stickstoffgas und Wasser in Menge. Es wird ein wenig Quadriseleniat sublimirt und geht mit der Flüssigkeit in die Vorlage über, oder es setzt sich bisweilen in trockener Form im Gewölbe der Retorte ab, und am Boden fliefst geschmolzenes Selenium. Die Zersetzung dieses Salzes geschieht mit heftigem Aufbrausen, aber ohne Verpuffung, wenigstens bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich sie zu versuchen Gelegenheit gehabt habe.

4. Selensaure Baryterde. Die neutrale Verbindung ist ein in Wasser unauflösliches, weifses Pulver, welches die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers nicht verändert, und welches sowohl in Selensäure, als in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Das Salz schmilzt nicht bei der Temperatur, bei welcher Glas schmilzt, und es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten.

Das Biseleniat erhält man, wenn so lange kohlensaure Baryterde in Selensäure aufgelöst wird, bis ein Aufbrausen entsteht. Wird die Auflösung abgedampft, so schiefst das Salz in runden, bisweilen an der Oberfläche polirten Körnern an, die concentrisch-strahlicht zusammengesetzt sind. Befindet sich im Salze nicht der geringste Ueberschufs von Säure, aufser dem im Biseleniat enthaltenen, und wird die Auflösung einer freiwilligen Abdampfung überlassen, so schiefst sie in einer emailleweifsen, verworrenen, körnigen Salzmasse an, die nur langsam von Wasser wieder aufgenommen wird. Das neutrale Salz wird niedergeschlagen, wenn man die Auflösung mit kaustischem Ammoniak mischt.

5. Selensaure Strontianerde. Das neutrale Salz ist ein unauflösliches weifses Pulver. Man erhält das Biseleniat, wenn kohlensaure Strontianerde so lange von Selensäure aufgelöst wird, bis kein Aufbrausen mehr statt findet. Es setzt sich bei einem allmähligen Abdampfen, in der Form einer emaille-weifsen, wenig oder gar nicht krystallinischen Masse ab, und diese läfst sich sogar in kochendes Wasser, nur sehr langsam, auflösen. Das trokkene Salz schmilzt, wenn es erhitzt wird, giebt sein Wasser ab, und schwillt darauf zu einer porösen Masse an, woraus unter fortgesetztem Brennen der Ueberschufs von Säure verjagt wird. Das rückständige neutrale Salz schmilzt nicht.

6. Selensaure Kalkerde. Das neutrale Salz ist schwerauflöslich, und es wird niedergeschlagen, wenn kohlensaurer Kalk in Selensäure aufgelöst wird. Getrocknet ist es krystallinisch und weich anzufühlen, ganz so wie gefällte kohlensaure Kalkerde. Dieses Salz schmilzt im Glühen. Es greift dabei das Glas sehr stark an, und es entsteht ein Aufbrausen, wobei die Masse des Glases, aber nicht die des Salzes, sich mit Blasen anfüllt, die sich nach und nach erweitern und das Glas durchbohren, so dafs das geschmolzene Salz ausläuft. Diese Eigenschaft, welche dieses Salz mit selensaurer Talkerde und selensaurem Manganoxydul gemein hat, ist eine sehr sonderbare Erscheinung, die ich nicht recht erklären kann.

Das Biseleniat ist in Wasser auflöslich und schiefst bis zum letzten Tropfen in kleinen prismatischen Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern. Kaustisches Ammoniak zieht die überschüssige Säure aus; diese verliert das Salz ebenfalls, wenn es geglüht wird.

7. Selensaure Talkerde. Die Selensäure zerlegt kohlensaure Talkerde, ohne sie aufzulösen, und bildet ein schwerauflösliches, neutrales Salz, welches nach dem Trocknen krystallinisch ist. Dieses Salz löst sich in vielem kochenden Wasser auf und schiefst aus dieser Auflösung, unter fortgesetztem Abdampfen, in feinen Körnern an, die sich unter dem Vergröfserungsglase theils als

kleine vierseitige Tafeln, theils als kleine vierseitige Prismen zeigen. Erhitzt man dieses Salz, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird weifs wie Emaille. Es schmilzt nicht im Glühen und verliert seine Säure nicht; aber es greift das Glas an, welches von einer Menge Blasen durchbohrt wird.

Das Biseleniat erhält man, wenn das Vorhergehende in Selensäure aufgelöst, und die überschüssig zugesetzte Säure mit Alkohol ausgezogen wird, wobei es als eine weiche, teigige Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, abgeschieden wird.

8. Selensaure Thonerde. Das neutrale Salz ist unauflöslich. Man erhält es, wenn salzsaure Thonerde, die durch Abdampfung ihre überschüssige Säure verloren hat, in Wasser aufgelöst und mit dem Biseleniat des Ammoniaks gefällt wird. Eine Auflösung von Alaun wird nicht durch Selensäure niedergeschlagen, sondern dazu ist ein neutrales selensaures Alkali nöthig. Der Niederschlag ist ein weifses Pulver. Dieser Niederschlag giebt durch Glühen zuerst Wasser und nachher die Säure.

Das Biseleniat wird erhalten, wenn das Vorhergehende oder das Hydrat der Thonerde in Selensäure aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft wird. Es trocknet zu einer gummiähnlichen, farbenlosen, wasserklaren Masse ein.

9. Selensaure Beryllerde ist ein weifses, unauflösliches Pulver. Das Biseleniat ist auflöslich und trocknet, während des Abdampfens, zu einer gummiähnlichen Masse ein, die nachher Risse erhält. Beide verlieren im Glühen ihre Säure.

10. Selensaure Yttererde bildet einen weifsen, käseähnlichen Niederschlag, der in überschüssiger Selensäure nicht auflöslich ist. Getrocknet ist sie ein weifses Pulver, welches durch Glühen zuerst Wasser und dann die Säure abgiebt.

11. Selensaure Zirkonerde ist ein weifses, unauflösliches Pulver; sie wird nicht von Selensäure aufgelöst und im Brennen zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während dafs er verschiedene charakteristische Eigenschaften, die man als dem Metalle hauptsächlich eigenthümlich ansah, z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere ebenso wesentliche, z. B. die Eigenschaft, die Elektricität und den Wärmestoff zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, dafs keine solche in ihren äufseren Carakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, dafs von allen Körpern Selenium dem Schwefel am meisten und dann dem Tellurium ähnelt, so dafs es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selenium gezählt werden mufs, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse brennbarer einfacher Körper, für welche ich den Namen Metalloïde vorgeschlagen habe, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist und Selenium so viel von den Eigenschaften beider hat, dafs es mit gleichem Rechte zu der einen als zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle erhalten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, dafs, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selenium diesen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jedem Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden mufs, so glaube ich, dafs es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen (es sind

sind diejenigen, welche Säuren bilden) aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Arsenik. *(Arsenicum.)*

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor, man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus verschiedenen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wufste, dafs weifses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weifses Arsenik mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefäfses und bildet eine stahlgraue, metallisch-glänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weifses Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Flufs mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dafs der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgemacht werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten,