bloß in dünner Lage der Luft ausgesetzt gewesen war, jede für sich, gesammelt, die letztere aber, da sich unter der zerriebenen eine geringe Menge abgeriebenen Glases befinden mußte, gleichfalls mit einer kleinen Quantität äußerst fein geriebenen Glases versetzt, um auf beiden Seiten die etwaige Mit- oder Gegenwirkung möglichst gleicher Umstände herbeizuführen.

Zwei gleiche Quantitäten Traubenzucker, jede in 10 Theilen destillirtem Wasser gelöst, wurden jetzt, die eine mit der zerriebenen, die andere mit der unzerstörten Hefe gemischt, und beide im Wasserbade einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt.

Die mit unzertrümmerter Hefe gemischte Flüssigkeit fing nach Verlauf einer halben Stunde an zu gähren, und ihre Gährung schritt, unter Steigerung der Intensität, normalmäßig fort, bis nach Verlauf zweier Tage sämtlicher Zucker zersetzt war.

Die zerriebene Hefe entwickelte in ihrer Flüssigkeit während dieser Zeit auch nicht ein einziges Gasbläschen.

XVIII. *Zur Geschichte des Selens;* *von N. W. Fischer.*

Zu den ausgezeichneten Eigenschaften dieses höchst interessanten Stoffs gehört vorzüglich das Verhalten bei der Oxydation zu Selen- und seleniger Säure, so wie umgekehrt die Desoxydation und Reduction desselben aus diesen Säuren. Dadurch unterscheidet es sich auch vom Schwefel, mit dem es so viel Uebereinstimmendes zeigt, indem die beiden Säuren dieses Stoffes, welche im Uebrigen so ähnlich und isomorph den Säuren des Selens sind, nämlich die schweflige und Schwefelsäure, ganz verschieden in Beziehung der Darstellung und Zersetzung sich verhalten. So kann die Schwefelsäure durch Einwirkung der Salpetersäure

auf Schwefel und noch leichter auf schweflige Säure gebildet werden, besonders unter Mitwirkung von Salzsäure. Das Selen hingegen wird unter diesen Umständen nur zu seleniger Säure oxydirt. Die Schwefelsäure hat einen Siedepunkt von 326° , bei dem sie unverändert destillirt; die Selensäure wird schon bei 280° in Sauerstoff und selenige Säure zersetzt. Salzsäure, welche auf Schwefelsäure ohne alle Wirkung ist, desoxydirt die Selensäure zu seleniger Säure. Eben so wird die selenige Säure, aufser durch schweflige Säure etc., durch viele Metalle reducirt, welche auf schweflige Säure entweder ohne alle Wirkung sind, oder es geht, wenn sie sich auf Kosten eines Theils dieser Säure oxydiren, der andere Theil mit dem ausgeschiedenen Schwefel eine Verbindung zu unterschwefliger Säure ein, und die Wirkung besteht darin, dafs sich ein unterschwefligsaures Salz bildet, wie dieses namentlich beim Zink der Fall ist.

Folgende Abweichung dieser Angaben, welche ich bei einer neulichen Darstellung der selenigen Säure fand, glaube ich als nicht ganz uninteressant mittheilen zu dürfen. Ich hatte dazu Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, die zugleich etwas salpetrige Säure enthielt, angewandt. Die als schönes gelbes Gas sich entwickelnde selenige Säure hatte sich genau, wie es Berzelius angiebt, in langen nadelförmigen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen in dem oberen Theil der Retorte condensirt, aber aus der Retorte genommen und der Luft ausgesetzt, wurden diese Krystalle bald *feucht* und *zeflossen* nach einiger Zeit gänzlich. Als Grund dieses so sehr abweichenden Verhaltens erkannte ich bald die Gegenwart von *Selensäure*, indem diese Krystalle, mit Salzsäure erhitzt, Chlor entwickelten, und mit einer Auflösung von Chlorbarium und freier Salzsäure einen Niederschlag bildeten, welcher erst beim Kochen, ebenfalls unter Entwicklung von Chlor, sich auflöste. Anfangs glaubte ich diesen Gehalt an Selensäure dadurch erklären zu können, dafs die geringe Menge, welche durch die concentrirte Salpetersäure — freilich wider die bisherige Annahme — gebildet wurde, bei der Sublimation der seleni-

gen Säure, ungeachtet der hohen Temperatur, mit fortgerissen worden sey, und hoffte, durch nochmaliges Auflösen der krystallisirten Säure in Wasser, Verdampfen dieser, Auflösen, und rasches und starkes Erhitzen des trocknen Rückstands, den Antheil an Selensäure zu zersetzen und reine selenige Säure sublimirt zu erhalten. Das war aber nicht der Fall. Nach wiederholtem Auflösen und Sublimiren zeigten die Krystalle das obige Verhalten, d. h. einen Gehalt an Selensäure. Da das angewandte Selen aus der Fabrik von Batka in Prag etwas Schwefel, so wie eine geringe Menge Kupfer enthält, so glaubte ich den Grund der unzersetzt mit der selenigen Säure übergehenden Selensäure davon ableiten zu können, dafs es die hier zugleich gebildete Schwefelsäure eigentlich sey, welche die Selensäure mit sich fortreift — obgleich es noch weniger zu erklären ist, warum die Selensäure bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt, unzersetzt bleibt. — Ich wandte daher reines Selen, welches sich aus der Auflösung des unreinen in Kalilösung an der Luft abscheidet, zur Darstellung der selenigen Säure an; aber auch diese enthielt Selensäure, indem die grofsen nadelförmigen Krystalle, unmittelbar aus der Retorte genommen, ganz trocken waren, in kurzer Zeit an der Luft nafs wurden, und das angegebene Verhalten zu Salzsäure und Barytauflösung zeigten. Ich glaube diesem nach zur Erklärung dieser Erscheinung als wahrscheinlich annehmen zu dürfen, dafs die Selensäure, in einem bestimmten Verhältnifs mit seleniger verbunden, bei einer noch höheren Temperatur, als bei welcher sie isolirt die Zersetzung erleidet, unzersetzt sublimirt wird. Ueber die Richtigkeit dieser Annahme, und ob diese Verbindung eine eigenthümliche Säure, analog der Unterschwefelsäure, oder eine Doppelsäure, wie die Verbindung der Schwefel- mit der schwefligen Säure oder der Salpeter- mit der salpetrigen Säure sey, wird erst bei fortgesetzten Versuchen entschieden werden können. Dieser Annahme zufolge wäre die unter den angegebenen Umständen erhaltene krystallisirte Säure gröfstentheils zwar sele-

nige Säure, die jedoch mehr oder weniger von dieser Verbindung der selenigen mit der Selensäure enthält, von welcher sie auch leicht getrennt werden kann, wenn sie auf Filtrirpapier gelegt und so lange mit frischem geprefst wird, bis es trocken bleibt.

Für eine solche Verbindung scheint auch folgende Beobachtung zu sprechen, die ich vor mehreren Jahren gemacht, und sowohl H. Rose als Redtenbacher in Prag damals mitgetheilt habe. Wird reine selenige Säure im Wasser gelöst und die Auflösung bei 60° bis 100° oder bei einer noch höheren Temperatur verdampft, so erscheint der trockne Rückstand röthlich gefärbt, und scheidet im Wiederauflösen mehr oder weniger Selen aus. Und dieses ist immer der Fall, so oft auch die Säure von Neuem aufgelöst, die Auflösung durchfiltrirt und von Neuem zum trocknen Rückstand verdampft wird. Hat dieses mehrmals stattgefunden, so wird die trockne Säure an der Luft feucht und zerfließt nach einiger Zeit; kurz die Säure enthält Selensäure, welche sich auf Kosten eines Theils seleniger Säure, und folglich unter Ausscheidung von Selen gebildet hat. Da nun diese veränderte selenige Säure bei einer Temperatur von 20° bis 30° noch ganz trocken ist, und erst bei niedriger, gewöhnlicher Temperatur zerfließt, so ist es wohl wahrscheinlich, daß hier kein bloßes Gemenge, sondern eine chemische Verbindung der beiden Säuren vorhanden ist.

Eine ähnliche Verbindung, wie die Selensäure, bildet auch die Schwefelsäure mit der selenigen, wie aus Folgendem hervorgeht. Als ich zur Darstellung der selenigen Säure auf schwefelhaltiges Selen concentrirte Salpetersäure einwirken ließ, und die nach Verdampfen der Flüssigkeit erhaltene weiße Masse zur Sublimation der selenigen Säure stark erhitze, floß eine ölige Flüssigkeit von der Wölbung der Retorte in Streifen nach dem Boden derselben, welche, nachdem alle selenige Säure sublimirt war, beim Erkalten der Retorte zu einer weißen, festen, unkrystallisirten Masse erstarrte, und, an die Luft gebracht, schnell zerfloß, und als eine Verbindung von Schwefel- und seleniger Säure sich verhielt.

Weit merkwürdiger, wie dieses Verhalten bei der Oxydation, ist das bei der Reduction dieses Stoffes aus der selenigen Säure. Nach meinen Beobachtungen im J. 1827 wird diese, nicht nur wie bereits Berzelius angegeben, durch Zink und Eisen, sondern durch alle Metalle, welche das Silber reduciren, ja selbst durch dieses Metall bewirkt ¹⁾ (diese Annal. Bd. 10, S. 153). Aber der Grund dieser Reduction kann unmöglich derselbe seyn, auf dem die Wiederherstellung der Metalle aus ihren Auflösungen durch andere Metalle beruht, dafs nämlich die letzteren oxydirbarer oder mehr positiv elektrisch als das aufgelöste sind, da zwischen Selen und den angegebenen Metallen das Umgekehrte stattfindet; sondern die Wiederherstellung des Selen aus der selenigen Säure beruht auf der doppelten Verwandtschaft, welche die Metalle einerseits zum Selen und andererseits im oxydirten Zustand zu der selenigen Säure haben. Es werden daher hier zwei Producte gebildet, ein Selenmetall und ein selenigsaures Salz, welche auch in einem bestimmten Verhältnifs zu einander stehen, so dafs niemals alle selenige Säure reducirt wird. Diesem nach wirken auch diejenigen Metalle am stärksten, und selbst auf eine sehr verdünnte Auflösung der selenigen Säure ein, welche eine starke Anziehung zum Selen haben, wie dieses beim Silber und nach neueren Versuchen in noch höherem Grade beim Kupfer der Fall ist. Weit langsamer und weniger empfindlich wirken Blei, Wismuth und Antimon ein. Wenn beim Zink und Eisen das Selen allein abgeschieden werden sollte, so müßte angenommen werden, dafs bei diesen Metallen nur die reine (praedisponirende) Verwandtschaft der Oxyde zu der Säure thätig sey, nach welcher sie sich auf Kosten eines Theils der selenigen Säure oxydiren. Doch hat Berzelius in dem durch Eisen reducirten Selen etwas Seleneisen gefunden, und dieses dürfte wohl auch in dem durch Zink dargestellten der Fall seyn. Die Gegenwart einer anderen Säure begünstigt die Reduction, theils dadurch, dafs sie

1) Vielleicht ist dieses mit ein Grund, weshalb Berzelius das Selen — einen idioelektrischen Stoff — nach wie vor zu den Metallen zählt.

das gebildete selenigsaure Salz, welches unlöslich ist, auflöst, theils dafs sie eine stärkere Anziehung zu dem gebildeten Oxyd, als die selenige Säure besitzt, und sich folglich damit verbindet. In diesem letzteren Falle kann daher *alle* selenige Säure reducirt werden. Dafs diese begünstigende Wirkung von der Natur, sowohl der fremden Säure, als des reducirenden Metalls, abhängen wird, versteht sich von selbst.

Ueberraschend ist die Wirkung, welche diese Metalle auf die grüne Auflösung des Selen in Schwefelsäure ausüben, indem sie sich fast augenblicklich mit dem gebildeten Selenmetall überziehen, wie dieses besonders mit dem Silber und Kupfer der Fall ist. Ein Kupferdraht in diese Auflösung gestellt, bildet in kurzer Zeit eine so dicke Rinde von Selenkupfer und selenigsaurem Kupferoxyd, dafs sie von dem ungelöst gebliebenen Kupferdraht als Röhrchen abgezogen werden kann.

Auch diejenigen Metalle, welche die selenige Säure nicht reduciren, wie Gold, Platin und Palladium ¹⁾, zeigen eine starke Anziehung zum Selen. Wird daher auf diese Metalle ein Tropfen von der grünen Auflösung des Selen in Schwefelsäure gebracht und der Luft ausgesetzt, so haftet das durch die Anziehung der Feuchtigkeit der Luft sich allmählig abscheidende Selen so fest an diesen Metallen, dafs es nicht weggewischt werden kann.

Breslau, den 10. Febr. 1846.

1) Das Palladium wirkt noch schwach reducirend auf selenige Säure bei erhöhter Temperatur ein.