Ein solcher Kasten, dessen Anfertigung viel Arbeit erfordert, gestattet wohl kaum ein gutes gleichmäßiges Sieden, schwerlich die Anwendung von Mitteln gegen den Siedeverzug, wird von Schwefelsäure, welche bekanntlich, sobald sie das Volumgewicht 1,71, also vielleicht die Siedetemperatur 193° hat, nicht mehr in Blei gekocht werden darf, angegriffen, wodurch die Siedeflüssigkeit mehr oder weniger geändert werden dürfte usw.

Ich trage deshalb kein Bedenken, die unabhängig von Hrn. Sprengel angestellten Beobachtungen und erlangten Resultate hiermit zu veröffentlichen.

Aachen, im April 1874.

VII. *Ueber die Krystallform und die Modificationen des Selens; von C. Rammelsberg.*

I. Die Krystallform des Selens.

Mitscherlich bestimmte die Form der aus Schwefelkohlenstoff sich abscheidenden Selenkrystalle¹⁾, was bei ihrer geringen GröÙe und ihren zahlreichen Flächen mit groÙen Schwierigkeiten verbunden war. Er fand sie *zwei- und eingliedrig*, und gab ihnen eine solche Stellung, daÙ

$$a : b : c = 1,62 : 1 : 1,60$$

und der Winkel der schiefen Axen (α) = 75° 54' ist.

Wiewohl er im Eingange seiner Abhandlung sagt, die Kenntniß der Form des Selens sey besonders wegen seiner Beziehungen zum Schwefel wichtig, so gedenkt er weiterhin eines Zusammenhanges ihrer Formen nicht, offenbar deswegen, weil die von ihm beobachteten Selenkrystalle sich mit denen des Schwefels nicht vergleichen lieÙen. Und doch war die Isomorphie beider Elemente

1) Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1855, 409.

nicht unwahrscheinlich, wenn man sich an die gleiche Struktur von Selen- und Schwefelsilber, von Selen- und Schwefelblei und an die Isomorphie der selensauren und schwefelsauren Salze erinnerte.

Dennoch ist die Krystallform des Selens derjenigen des zwei- und eingliedrigen Schwefels gleich. Um dies zu erkennen, genügt es, den Selenkrystallen eine andere Stellung zu geben, als die ist, welche Mitscherlich ihnen angewiesen hat. Macht man seine nie sonderlich entwickelte Horizontalzone ($M, 2m, h, g$) zur Diagonalzone einer hinteren schiefen Endfläche $r' = a' : c : \infty b$ (h), und seine basische Endfläche (P) zu einer vorderen $r = a : c : \infty b$, so bestehen die beobachteten Combinationen aus den Flächen:

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & (o) \\ q &= b : c : \infty a & (U) \\ r &= a : c : \infty b & (P) \\ r' &= a' : c : \infty b & (h) \\ o &= a : b : c & (e_2) \\ o' &= a' : b : c & (2m) \\ \frac{o'}{2} &= a' : b : \frac{1}{2}c & (3u^3) \\ s' &= a' : \frac{1}{2}b : c & (M) \\ {}^2p &= 2a : b : \infty c & (o^2) \\ b &= b : \infty a : \infty c & (g) \end{aligned}$$

und man erhält, mit Zugrundelegung der drei gemessenen Winkel $o' : o' = 103^\circ 40'$, $r : r' = 104^\circ 6'$ und $q : r = 112^\circ 36'$

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,99 : 1 : 1,270 \\ o &= 89^\circ 15'. \end{aligned}$$

Beim zwei- und eingliedrigen Schwefel ist nach Mitscherlich

$$\begin{aligned} a : b : c &= 0,99 : 1 : 1,00 \\ o &= 84^\circ 14'. \end{aligned}$$

Das Verhältniß $a : b$ ist mithin für beide genau gleich; in der That ist

$$p : p = 90^\circ 32' \text{ beim Schwefel} \\ 90^\circ 34' \quad \text{„} \quad \text{Selen.}$$

Die Axen c verhalten sich fast $= 5 : 4$. Denkt man sich beim Schwefel die Flächen $q_4^b = 4b : 5c : \infty a$, und $r_4^b = 4a : 5c : \infty b$, so würde

$$q_4^b : q_4^b = 77^\circ 36' = q : q = 76^\circ 26' \text{ beim Selen} \\ r_4^b : r_4^b = 76 \quad 42 = r : r' = 75 \quad 54 \quad \text{„} \quad \text{„}$$

Schwefel und Selen sind folglich isomorph.

Bedürfte diese Behauptung noch einer Bestätigung, so finden wir eine solche im *Schwefelselen*. Beide Elemente gehen keine Verbindungen ein, sondern bilden isomorphe Mischungen von mannichfachen Atomverhältnissen, welche, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, bald die Form des einen, bald des anderen haben, und beim Umkrystallisiren neue Mischungen liefern. Wir wissen dies aus den Untersuchungen von Bettendorff und vom Rath ¹⁾. Die Mischungen aus 1 At. Selen und 2, 3 und 4 At. Schwefel sind *zwei- und eingliedrig*,

$$a : b : c = 1,054 : 1 : 0,7146 \\ o = 88^\circ 17'.$$

Offenbar besitzen sie die Form des Selens; die Axen a sind auch hier fast identisch; ihr c aber ist annähernd $= \frac{3}{4}c$ des Selens ($= 0,762$). Ihre Flächen beziehen sich theils auf a oder $\frac{a}{2}$, theils auf c oder $\frac{c}{2}$.

Die schwefelreichste der untersuchten Mischungen, Se S^b , bildet zweigliedrige Krystalle von der Form des Schwefels.

Das Verhältniß der Axen c wäre demnach für die zwei- und eingliedrigen Krystalle von

	Schwefelselen		Schwefel		Selen
beobachtet	0,94	:	1,31	:	1,666
angenommen	1	:	1,333	:	1,666.

1) Pogg. Ann. Bd. 139, S. 329.

II. Die Modificationen des Selens.

Die Umänderung des glasigen Selens in graues metallähnliches wurden schon von Berzelius beobachtet, besonders aber von Hittorf¹⁾, und später von Regnault²⁾ näher untersucht. Sie erfolgt bekanntlich bei etwa 90° und ist mit einem Freiwerden von Wärme verbunden. Beide Modificationen sind in der Farbe, Dichte, dem elektrischen Verhalten und ihrer Löslichkeit verschieden. Schon früher hatte Graf Schaffgotsch³⁾ das V.-G. des amorphen Selens (auch des fein zertheilten rothen) = 4,26 bis 4,28, das des grauen = 4,80 gefunden.

Dann zeigte Mitscherlich, daß nur das amorphe sich in Schwefelkohlenstoff auflöst, das graue aber nicht, und daß die aus jener Lösung erhaltenen braunrothen Krystalle beim Erwärmen über 100° dunkel, undurchsichtig und unlöslich werden, während sie zuvor in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Da ihr V.-G. = 4,46 bis 4,51 ist, so hätten wir zu unterscheiden:

	V.-G.
amorphes Selen, löslich	4,28
krystall. „ löslich	4,46 bis 4,51
graues „ unlöslich	4,80.

Da die Krystalle nach dem Erhitzen 4,7 wiegen, so sind sie in die graue unlösliche Modification übergegangen.

Nun ist bekannt, daß auf der dunkelrothen Auflösung von Selenkalium oder Selennatrium an der Luft eine schwarze Haut von Selen sich bildet. Auch dieses Selen ist krystallinisch, seine Form jedoch nach Hittorf nur unter dem Mikroskop deutlich. Sein V.-G. ist nach Demselben = 4,808, nach Mitscherlich = 4,76 bis 4,788. Dieser Chemiker erklärt es demzufolge für identisch mit dem grauen unlöslichen Selen.

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 214.

2) Pogg. Ann. Bd. 98, S. 418.

3) Monatsber. d. Berl. Akad. 1847, S. 422.

In den von Pape¹⁾ herausgegebenen Untersuchungen Neumann's über die specifische Wärme ist das V.-G. des grauen körnigen Selen sehr abweichend von Schaffgotsch nur zu 4,406 angegeben, und dieser Umstand, welcher die Identität mit dem aus Selenalkalien in Frage stellt, bewog mich zu einigen Versuchen.

Dabei ist vorweg zu bemerken, daß die V.-G.-Bestimmungen an Selen ihre Schwierigkeit haben, weil es vom Wasser schwer benetzt wird. Im Fall daher durch Auskochen eine Molekularänderung eintreten würde, muß man die Wägungen in Alkohol vornehmen. Selbst die Anwendung der Luftpumpe ist nicht genügend.

Graues körniges Selen. — Dasselbe war durch Erhitzen des glasigen auf 120° bis 150° dargestellt. Es ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die Wägungen geschahen theils in Wasser, theils in Alkohol bei 19° bis 20° und gaben:

4,437 — 4,464 — 4,487 — 4,545 — 4,563 — 4,590
oder im Mittel 4,514.

Alle diese Zahlen liegen den von Neumann 4,4 viel näher als der von Schaffgotsch 4,8.

Blättriges Selen aus Selenalkalien. — Die Verbindung von Selen und Natrium erfolgt unter Feuererscheinung. Mit luftfreiem heißen Wasser giebt die schwarze Masse eine dunkelbraunrothe Auflösung, welche an der Luft sich mit einer krystallinischen Haut bedeckt. Nach dem Trocknen erscheint dieses Selen schwarz, mit einem Stich ins Röthliche, bildet sehr dünne voluminöse aber undurchsichtige *Blättchen*, welche unter dem Mikroskop als Aggregate sehr kleiner Krystalle erscheinen und ist in Schwefelkohlenstoff *unlöslich*, wobei bemerkt werden darf, daß es oft ein wenig rothes amorphes Selen enthält, welches sich durch jenes Lösungsmittel fortnehmen läßt. Verdünnt man die Auflösung von Selennatrium, so fällt (ohne Mitwirkung der Luft) rothes amorphes Selen nieder. Dieses *blättrige* Selen zeigt beim Erhitzen bis 140° kein Frei-

1) Pogg. Ann. Bd. 126, S. 123.

werden von Wärme, keine Veränderung im Ansehen und im V.-G. Letzteres habe ich

4,77 — 4,79 — 4,86

gefunden, also übereinstimmend mit Hittorf und Mitscherlich.

Krystallisirtes Selen aus Schwefelkohlenstoff. — Zur Darstellung der Krystalle diente theils rothes, durch schwefelige Säure gefälltes, theils gepulvertes glasiges. Es wurde mit dem Lösungsmittel Tage lang in Berührung gelassen, zeitweilig auch im Wasserbade bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Nach Mitscherlich löst sich 1 Theil Selen in 1000 Theilen kochendem und in 6250 Th. Schwefelkohlenstoff von 0°. Ich habe für die Löslichkeit bei 20° sehr verschiedene Zahlen gefunden: 1 Th. Selen in 1376 — 2464 — 3746 Th. Schwefelkohlenstoff und glaube nicht, daß ein besonderer Werth darauf zu legen sey.

Die braunrothen, durchsichtigen, diamantglänzenden, aber äußerst kleinen Krystalle habe ich vielfach in Alkohol gewogen, allein bei der zur Verfügung stehenden geringen Menge oft sehr abweichende Resultate erhalten, deren mittlere = 4,418 — 4,54 — 4,59 waren, d. h. etwa ebenso schwankend, wie die von Mitscherlich gefundenen.

Amorphes Selen. — Das durch schwefelige Säure gefällte wird beim Erhitzen der Flüssigkeit dunkler, ist aber noch amorph, denn sein V.-G. fand sich 4,27 und 4,34 und es geht bei höheren Temperaturen in das graue über. Geschmolzenes Selen wog 4,29 und 4,36 und nach der Verwandlung in graues 4,495.

Hiernach ist das graue körnige Selen mit dem blättrigen aus Selenalkalien nicht identisch und wir hätten vier Modificationen:

	V.-G.	
1. Amorphes	4,3	roth, löslich
2. Krystallisirtes	4,5	roth, löslich
3. Körniges	4,4—4,5	grau, unlöslich
4. Blättriges	4,8	fast schwarz, unlösl.

1 und 2 gehen bei 90° in 3 über; die drei letzteren verwandeln sich durch Schmelzen und rasches Abkühlen in amorphes, durch langsames in körniges. Alle diese Modificationen sind beständig und an einem und demselben Stück erhalten sich amorphes und körniges mit scharfer Gränze unverändert. Ob aber ein wesentlicher Unterschied im V.-G zwischen 2 und 3 besteht, ist schwer zu sagen.

Da das körnige und blättrige Selen sicherlich als krystallisirt zu bezeichnen sind, so wäre es trimorph, zur Zeit jedoch nur in einer Form bekannt.

Diese Form ist nicht beständig, indessen doch weit mehr als die gleiche des *Schwefels*. Alle drei werden durch Schmelzen und rasches Abkühlen amorph; ähnlich der Schwefel, doch bildet sich bei ihm der amorphe erst in einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Amorpher Schwefel ist aber nicht beständig bei gewöhnlicher Temperatur, während der Uebergang in den krystallisirten Zustand durch Wärme bei beiden fast gleichzeitig (90°) erfolgt. Amorpher Schwefel ist unlöslich, krystallisirter löslich; amorphes Selen ist löslich, krystallisirtes der einen Form löslich, der beiden anderen Formen unlöslich. Aber keine Modification des Schwefels erscheint mit den physikalischen Eigenschaften eines Metalles (Wärme- und Elektricitätsleitung) wie die graue des Selens. Auch mit dem *Phosphor* lassen sich interessante Vergleiche anstellen, doch fehlt bei jenem noch manches zur Kenntniß seiner Modificationen.