

Stellen der wenigen dunklen Linien, welche bei feuchter Luft auftreten, verglichen mit der Lichtintensität des gesammten Spectrums, keineswegs einer so großen Absorption der Wärme, wie sie nach Hrn. Tyndall stattfinden soll. Mit größerem Recht könnte man umgekehrt behaupten, daß gerade die geringe Abnahme der Lichtintensität bei feuchter aber vollkommen durchsichtiger Luft eine Bestätigung dafür liefert, daß auch die Wärmestrahlen sehr wenig von solcher Luft absorbirt werden.

Wie sehr man sich daher auch bemüht den durchsichtigen Wasserdämpfen ein sehr großes Absorptionsvermögen für die Wärme beizulegen, so geht doch aus den angeführten Versuchen, noch mehr aber aus den Erscheinungen des Thaus hervor, daß die starke Absorption nicht den durchsichtigen, sondern nur den nebelförmigen Dämpfen zukommt.

IX. *Beitrag zur Kenntniss der Zinnselenide; von R. Schneider.*

Schon Berzelius ¹⁾ hat beobachtet, daß Zinn und Selen unter Feuererscheinung leicht zusammenschmelzen. Nach Uelsmann ²⁾ wird beim Erhitzen von Zinn mit überschüssigem Selen Einfach-Selenzinn erhalten. Es ist nach ihm hellgrau, metallglänzend, von grobblättrig krystallinischem Bruch und leicht spaltbar; im Glasrohr schmilzt es nicht, zersetzt sich nicht beim Erhitzen in Wasserstoffgas und verbrennt an der Luft, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Selen zu Zinnsäure.

Das durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Selenwasserstoff erhaltene Einfach-Selenzinn ist nach Uelsmann (l. c.) ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach

1) Lehrbuch Bd. II, S. 603.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116, S. 124.

dem Trocknen ein fast schwarzes, zartes Pulver darstellt und der in kaustischen Alkalien und Schwefelalkalimetallen löslich ist.

Das Zweifach-Selenzinn ist gleichfalls zuerst von Berzelius dargestellt worden. Er erhielt es beim Fällen einer Zinnchloridlösung mit Selenwasserstoff als einen dunkelgelbrothen, nach dem Trocknen hellrothbraunen Niederschlag, der beim Erhitzen in Wasserstoffgas die Hälfte des Selens verlor, sich in Einfach-Selenzinn verwandelnd. Die Angaben von Berzelius über diesen Gegenstand sind in neuerer Zeit durch Uelsmann (l. c.) bestätigt worden.

Auf trockenem Wege ist die Darstellung des Zweifach-Selenzinns bisher nicht gelungen. Die Angabe von Little¹⁾, wonach beim Erhitzen von Zinn in Selendampf sich Zweifach-Selenzinn bilden soll, scheint auf einem Irrthum zu beruhen, — ist auch bereits auf Grund der späteren Beobachtungen von Uelsmann durch Wöhler²⁾ berichtigt worden.

1. Krystallisirtes Einfach-Selenzinn.

Das durch Zusammenschmelzen von Zinn und Selen dargestellte rohe Einfach-Selenzinn ist gewöhnlich nicht genau nach der Formel SnSe zusammengesetzt und kann es auch nicht seyn, da man bei der Darstellung einen geringen Ueberschuß des einen oder des anderen Elementes mit Sicherheit zu vermeiden nicht im Stande ist. Die im Folgenden beschriebene Methode gestattet die Darstellung eines reinen und zwar krystallisirten Einfach-Selenzinns.

Schon vor längerer Zeit habe ich gezeigt, daß gewisse Schwefelmetalle sich in den entsprechenden Chloriden bei höherer Temperatur in erheblicher Menge auflösen und daß aus solchen Lösungen beim Erkalten das Schwefelmetall entweder verbunden mit dem Chloride oder für sich herauskrystallisirt. So löst Quecksilberchlorid, im zugeschmolzenen Glasrohr bis zum Sieden erhitzt, etwa $\frac{1}{10}$ seines Ge-

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, S. 213.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116, S. 122 Note.

wichts Zinnober auf und läßt beim Erkalten die Verbindung 2HgS , HgCl herauskrystallisiren¹⁾; schmelzendes Chlorwismuth oder Ammonium-Wismuthchlorid löst Dreifach-Schwefelwismuth und giebt beim Erkalten die in hübschen kleinen Nadeln anschießende Verbindung 2BiS_3 , BiCl_3 ²⁾; bis gegen seinen Siedepunkt erhitztes wasserfreies Zinnchlorür löst eine nicht unbedeutende Menge von Einfach-Schwefelzinn, das sich während des Erkaltes der Lösung in dunkelbleigrauen, glänzenden Krystallen ausscheidet³⁾. Dieses letztere Verhalten bietet den sichersten Weg zur Darstellung eines chemisch reinen Einfach-Schwefelzinns.

Es war zu vermuthen, daß auf ähnliche Weise chemisch reines Einfach-Selenzinn erhalten werden könne. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt gefunden.

Trägt man gepulvertes rohes Einfach-Selenzinn, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 3 Theilen Zinnfeile und 2 Theilen Selen erhalten, in schmelzendes Zinnchlorür ein, so löst es sich in ziemlich bedeutender Menge darin auf. Die Lösung hat eine dunkelbraune Farbe und ist in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig. Während des Erkaltes erfüllt sich dieselbe mit zahlreichen, glänzenden kleinen Krystallen von Einfach-Selenzinn. Um diese für sich zu gewinnen, braucht man den erstarrten, in grobe Stücke zerschlagenen Salzkuchen nur mit salzsauerm Wasser zu übergießen und einige Zeit unter häufigem Bewegen damit in Berührung zu lassen. Das Zinnchlorür löst sich, das Selenzinn scheidet sich am Boden des Gefäßes ab, zum Theil als braunes Pulver, zum größeren Theil in kleinen, lebhaft glänzenden Krystallen. Diese letzteren können durch Schlämmen, Anfangs mit salzsauerm, zuletzt mit reinem Wasser leicht und vollständig von dem braunen Pulver getrennt werden.

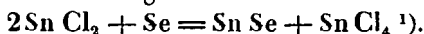
Mit gleicher Leichtigkeit wird krystallisirtes Einfach-

1) Diese Annalen Bd. 95, S. 167.

2) Diese Annalen Bd. 93, S. 464.

3) Diese Annalen Bd. 96, S. 169.

Selenzinn erhalten, wenn man in schmelzendes wasserfreies Zinnchlorür fein pulverisirtes Selen einträgt und so lange erhitzt, bis die flüssige Masse in dünnen Schichten klar und durchsichtig erscheint. Während des Erhitzens entweicht eine große Menge von Zinnchlorid. Die Wirkung des Selen auf das Zinnchlorür verläuft demnach im Sinne der folgenden Gleichung:



Das hierbei entstehende Einfach-Selenzinn löst sich im Ueberschuß des angewandten Zinnchlorürs und krystallisirt daraus beim Erkalten ²⁾).

Das krystallisirte Einfach-Selenzinn bildet kleine, lebhaft metallglänzende Prismen (Blättchen) von stahlgrauer Farbe. Es ist, abgesehen von seiner etwas dunkleren Farbe, dem krystallisirten Einfach-Schwefelzinn äußerst ähnlich und wahrscheinlich auch isomorph mit diesem. Das spec. Gewicht desselben habe ich (bei 15°) zu 5,24 bestimmt.

Bei der Analyse der Verbindung wurden folgende Resultate erhalten.

- 1) 0,714 Grm., so lange bei freiem Luftzutritt erhitzt, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand, gaben 0,544 Grm. Zinnsäure von graugelber Farbe.
- 2) 1,037 Grm. wurden zunächst durch Rösten von der größten Menge des Selen befreit; der noch selenhaltige Rückstand wurde mit dem Sechsfachen eines Gemenges von Soda und Schwefel geschmolzen, die erkaltete Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen anhaltend bei Luftzutritt ge-

1) $\text{Sn} = 118$. $\text{Se} = 79,5$.

2) Es möge hier beiläufig bemerkt werden, daß sich Schwefel gegen wasserfreies Zinnchlorür ganz ebenso verhält wie Selen: es bildet sich unter Entweichen von Zinnchlorid Einfach-Schwefelzinn, das sich im Ueberschuß des Zinnchlorürs auflöst und sich beim Erkalten der Masse in Krystallen ausscheidet. — Diese Beobachtung stimmt mit einer älteren Angabe von Proust, wonach die Wirkung im Sinne der folgenden Gleichung $2\text{Sn Cl}_2 + \text{S}_2 = \text{Sn S}_2 + \text{Sn Cl}_4$ verlaufen soll, nicht überein.

glüht. Dabei wurden 0,798 Grm. Zinnsäure erhalten.

Die gefundenen Zahlen stehen mit der Formel SnSe in genügender Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden:	
		I.	II.
Sn = 118	59,75 Proc.	59,93	60,51
Se = 79,5	40,25 "	—	—
<hr/> 197,5	<hr/> 100,00.		

Das krystallisirte Einfach-Selenzinn wird von Salzsäure selbst beim Sieden nur sehr langsam und träge unter Entwicklung von wenig Selenwasserstoff angegriffen.

Dagegen erfährt es durch siedende, mäßig concentrirte Salpetersäure eine bemerkenswerthe Veränderung: es färbt sich nämlich dadurch, ohne daß die Krystallblättchen ihre Gestalt und ihren Glanz verlieren, schön kupferroth. Unterwirft man, wenn diese Farbenveränderung eingetreten ist, die Blättchen einer sorgfältigen mikroskopischen Betrachtung, so findet man in denselben, namentlich in den größeren, noch einen deutlich wahrnehmbaren dunkeln Kern von schwarzgrauer Farbe, — offenbar unverändertes Einfach-Selenzinn, das sich der Wirkung der Salpetersäure entzogen hatte. Führt man nun fort, die kupferrothen Blättchen mit Salpetersäure zu kochen, so wird die Farbe allmählich heller und heller, die Blättchen zeigen unter dem Mikroskope keinen dunkeln Kern mehr, dagegen farblose durchscheinende Ränder und endlich nach sehr lange fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure erscheinen sie durch die ganze Masse farblos. Sie sind nun vollständig in Zinnsäure verwandelt. — Ich habe nicht finden können, daß die Reaction in irgend einem Zeitpunkte anhält und ein Zersetzungsproduct von constanter Zusammensetzung erhalten wird. Der Verlauf der Reaction dürfte wesentlich der seyn, daß sich das Zinn unter Ausscheidung des Selens allmählich in Zinnsäure verwandelt; das vorübergehend ausgeschiedene Selen bedingt die rothe Farbe der Krystallblättchen und diese verschwindet

in dem Maafse, als das Selen durch die Salpetersäure in selenige Säure verwandelt und als solche aufgelöst wird.

Durch Königswasser wird das krystallisirte Einfach-Selenzinn leicht und vollständig zersetzt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Durch Ammoniakflüssigkeit und mäßig concentrirte Natronlösung erfährt es, selbst beim Sieden, kaum eine bemerkbare Veränderung. Durch diese Schwerzersetzbarkeit in den Lösungen ätzender Alkalien unterscheidet sich das krystallisirte wesentlich von dem auf nassem Wege dargestellten Einfach-Selenzinn. — Von Schwefel- und Selenalkalimetallen dagegen wird auch die krystallisirte Verbindung leicht mit rother Farbe aufgelöst.

Bei Luftabschluss erhitzt, verträgt das krystallisirte Einfach-Selenzinn, ohne sich zu verändern, eine hohe Temperatur. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich unter Verlust des Selens allmählich in Zinnsäure; doch muß ausdrücklich bemerkt werden, daß die Umwandlung, namentlich gegen das Ende des Röstens, sehr langsam stattfindet und daß sie erst nach mehrmaligem Zerreiben und wiederholtem Glühen des ersten Röstproductes eine vollständige ist.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird die Verbindung, wie schon Uelsmann angegeben hat, nicht reducirt. Die Masse sintert bei Anwendung einer starken Hitze zusammen, ein kleiner Theil beschlägt die obere Kugelwölbung der Reductionsröhre, aber eine bemerkenswerthe Zersetzung findet nicht statt. Enthält das Selenzinn etwas Schwefelzinn — (wie es, wenn das zur Bereitung angewandte Selen schwefelhaltig war, der Fall ist) —, so entweicht beim Erhitzen im Wasserstoffstrome etwas Schwefelwasserstoff und dem in der Reductionsröhre zurückbleibenden Selenzinn ist etwas metallisches Zinn bigemengt.

2. Verhalten des Einfach-Selenzinns gegen Iod.

Erhitzt man ein inniges Gemenge gleicher Aequivalente Einfach-Selenzinn und Iod (d. h. nahezu 4 Theile Selen-

zinn und 5 Theile Iod), so findet schon bei sehr mäßiger Temperatur Einwirkung statt: die Masse verflüssigt sich vollständig, indem sich die Reaction von der zuerst erhitzten Stelle allmählich durch das ganze Gemenge verbreitet. Nimmt man den Versuch in einer Glasröhre vor, in die man das Gemenge in einer dünnen Lage eingeschüttet hat und erhitzt man dasselbe am einen Ende bis zur Einwirkung, so setzt sich diese von selbst bis zum anderen Ende fort. Während der Einwirkung tritt eine äußerst geringe Menge von Ioddampf auf.

Wird die erstarrte und völlig erkaltete rothbraune Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sie sich zum größeren Theil mit dunkelgelber Farbe darin auf unter Hinterlassung eines rothbraunen Pulvers.

Aus der Lösung scheidet sich beim Beginn des Verdampfens eine sehr geringe Menge kleiner dunkelrother Krystalle aus, die in Schwefelkohlenstoff schwer löslich und die ihrem sonstigen Verhalten nach reines Selen sind. Bei weiterem Verdampfen giebt die Lösung — und zwar bis auf den letzten Tropfen — octaëdrische Krystalle von der Farbe des zweifach-chromsauren Kalis. Diese sind reines *Zinniodid*.

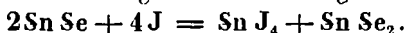
0,881 Grm. derselben gaben nämlich bei der nach bekannten Methoden ausgeführten Analyse 0,210 Grm. Zinnsäure und 1,309 Grm. Iodsilber, entsprechend 18,75 Proc. Zinn und 80,29 Proc. Iod. Die Formel Sn J_4 verlangt 18,85 Proc. Zinn und 81,15 Proc. Iod.

Das rothbraune, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Pulver besteht wesentlich aus *Zweifach-Selenzinn*, doch enthält es gewöhnlich eine geringe Menge von Einfach-Selenzinn und von Selen beigemennt (s. w. unten).

0,775 Grm. desselben hinterließen beim Erhitzen an der Luft unter Ausgabe massenhafter Selendämpfe 0,417 Grm. Zinnsäure von graugelber Farbe. Dem entsprechen 42,15 Proc. Zinn, während die Formel Sn Se_2 42,59 Proc. Zinn erfordert.

Die Wirkung des Iods auf das Einfach-Selenzinn ver-

läuft also bei Anwendung gleicher Aequivalente beider Stoffe im Sinne der folgenden Gleichung:



Dieses Verhalten bietet, wie weiter unten näher gezeigt werden soll, einen bequemen Weg zur Darstellung des Zweifach-Selenzinns.

Erhitzt man anstatt gleicher Aequivalente ein Gemenge von 1 Aequivalent Einfach-Selenzinn und 2 Aequivalenten Iod (oder 1 Theil des ersteren und $2\frac{1}{2}$ Theile des letzteren), so findet auch schon bei sehr mäßiger Temperatur Einwirkung statt, wobei die ganze Masse sich vorübergehend verflüssigt. Freies Iod tritt dabei nur zu einer Spur auf. Die erkaltete Masse löst sich zum größeren Theil in Schwefelkohlenstoff und die Lösung giebt beim Verdampfen außer einer kleinen Menge Selen nur Krystalle von Zinniodid; der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand bildet nach dem Auswaschen ein gleichmäßiges, dunkel schwarzbraunes Pulver, das sich wie reines Selen verhält.

Die Reaction ist also ausgedrückt durch die Formelgleichung



Wendet man auf 1 Aequivalent Einfach-Selenzinn mehr als 2 Aequivalente Iod an, so bleibt die Reaction dieselbe: es entsteht Zinniodid, das Selen wird ausgeschieden und der Ueberschuß von Iod bleibt unverbunden.

Das letztere Verhalten zeigt, daß zwischen Selen und Iod ein sehr geringes Vereinigungsstreben besteht. Diese Beobachtung befindet sich im Einklang mit einer älteren Angabe von Trommsdorff¹⁾, wonach der aus gleichen Aequivalenten von Selen und Iod zusammengeschmolzenen, schwärzgrauen Masse durch absoluten Alkohol alles Iod entzogen werden kann.

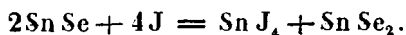
Ganz ebenso wie trocknes Iod, so wirkt eine Auflösung von Iod in Schwefelkohlenstoff und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Einfach-Selenzinn. In der

1) Neues Journal der Pharm. 12, 2, 45.

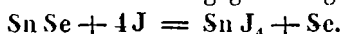
That: übergießt man sehr fein pulverisirtes, am Besten geschlämmtes Einfach Selenzinn mit Schwefelkohlenstoff und fügt dazu langsam unter Umschütteln eine Auflösung von Iod in Schwefelkohlenstoff, so verschwindet schnell die rothe Farbe der letzteren, sie färbt sich von aufgelöstem Zinniodid gelb, während das graue Einfach-Selenzinn sich allmählich in ein dunkelrothbraunes Pulver von Zweifach-Selenzinn verwandelt.

1,127 Grm. des auf diese Weise erhaltenen braunen Pulvers gaben nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff beim Rüsten an der Luft 0,632 Grm. Zinnsäure = 44,1 Proc. Zinn. Die Formel Sn Se_2 verlangt 42,59 Proc.

Bei Anwendung gleicher Aequivalente Selenzinn und Iod erfolgt also auch hier die Zersetzung im Sinne der Gleichung:



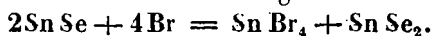
Fügt man, wenn die Reaction bis zu diesem Stadium verlaufen ist, noch einmal so viel Iod hinzu, als bereits angewandt wurde, so sind die Endproducte der Reaction Zinniodid, das sich (nebst etwas Selen) löst und Selen das als dunkelschwarzbraunes Pulver ungelöst bleibt. Es gilt dann also wieder die Zersetzungsgleichung:



3. Verhalten des Einfach-Selenzinns gegen Brom.

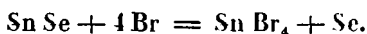
Beim Auftröpfeln von Brom auf pulverisirtes Einfach-Selenzinn findet unter Zischen und Temperaturerhöhung eine kräftige Einwirkung statt. Diese läßt sich mäfsigen und kann in ihren einzelnen Stadien deutlich verfolgt werden, wenn man das Selenzinn mit Schwefelkohlenstoff übergießt und unter Umschütteln langsam Brom zusetzt.

Wird auf 1 Aequivalent Einfach-Selenzinn 1 Aequivalent Brom angewandt, so entstehen Zinnbromid, das sich mit Leichtigkeit im Schwefelkohlenstoff auflöst, und Zweifach-Selenzinn nach der Gleichung:



Nimmt man auf 1 Aequivalent Selenzinn 2 Aequiva-

lente Brom, so bildet sich Zinnbromid unter Ausscheidung des Selen, von dem sich übrigens ein kleiner Theil mit dem Zinnbromid im Schwefelkohlenstoff auflöst. Die Zersetzung erfolgt also dann im Sinne der Gleichung:



Bis zu diesem Punkte ist, wie man bemerken wird, die Einwirkung des Broms auf das Einfach-Selenzinn ganz entsprechend der des Iods (s. oben). Werden aber auf 1 Aequivalent Einfach-Selenzinn mehr als 2 Aequivalente Brom angewandt, so erfährt zwar das zunächst entstehende Zinnbromid keine weitere Veränderung, aber der Ueberschufs des Broms wirkt auf das ausgeschiedene Selen ein und es entstehen Verbindungen dieser beiden Elemente in verschiedenen Verhältnissen je nach der Menge des zugesetzten Broms.

Ich habe diese Verbindungen zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung gemacht und werde in einem der nächsten Hefte dieser Annalen ausführlicher darauf zurückkommen.

4. Zweifach-Selenzinn.

Wie oben bereits bemerkt wurde, beruht die Angabe von Little, daß beim Erhitzen von Zinn in Selendampf Zweifach-Selenzinn erhalten werde, wahrscheinlich auf einem Irrthum. Was Little unter Händen hatte, war wohl Einfach-Selenzinn. Ich vermuthe dieß unsomehr, als das von ihm (für sein Zweifach-Selenzinn) angegebene specifische Gewicht (5,133) dem von mir für das specifische Gewicht des krystallisirten Einfach-Selenzinns gefundenen Werthe (5,210) ziemlich nahe liegt.

Sicher ist — und ich muß in dieser Richtung die Angabe von Uelsmann (l. c.) bestätigen — daß beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Aequivalent Zinn mit 2 oder mehr Aequivalenten Selen, unter Verflüchtigung eines Theils des letzteren, immer nur Einfach-Selenzinn erhalten wird.

Der Versuch, nach einer der Darstellung des Musivgoldes entsprechenden Methode Zweifach-Selenzinn zu bereiten, gab kein günstiges Resultat. Als nämlich ein in-

niges Gemenge von 120 Th. Zinn, 60 Th. Quecksilber, 60 Th. Salmiak und 160 Th. Selen in einem langhalsigen, lose bedeckten Kolben sehr langsam und vorsichtig, zuletzt bis zum schwachen Glühen erhitzt wurde, zeigte sich zwar bald unter Auftreten weißgrauer Dämpfe Einwirkung, doch konnte dabei die Bildung von Zweifach-Selenzinn nicht beobachtet werden. Später sublimirte Selen in den oberen Theil des Kolbens und zuletzt, als die Hitze schon ziemlich hoch gestiegen war, bedeckte sich der Rückstand am Boden des Kolbens mit einzelnen kleinen, weißgrauen, glänzenden Krystallen, die ich indeß nach ihrem äußeren Ansehen und mit Rücksicht auf die hohe Temperatur, bei der sie entstanden waren, für Einfach-Selenzinn ansprechen mußte. Die Menge derselben war übrigens für eine nähere Untersuchung viel zu gering.

Es scheint hiernach, daß sobald höhere Temperaturgrade ins Spiel kommen, sich das Zweifach-Selenzinn nicht unter den Bedingungen seiner Bildung und seines Bestehens befindet.

Es ist weiter oben angegeben, daß das Einfach-Selenzinn durch Iod im Sinne der Gleichung $2\text{Sn Se} + 4\text{J} = \text{Sn J}_4 + \text{Sn Se}_2$ zersetzt wird. Will man von diesem Verhalten zur Darstellung des Zweifach-Selenzinns Anwendung machen, so ist, wennsonst ein reines Präparat erhalten werden soll, die Beobachtung gewisser Vorsichtsmaafsregeln unerläßlich.

Vor Allem muß dafür gesorgt werden, daß das zu erhitze Gemenge von Iod und Einfach-Selenzinn möglichst innig und gleichmäßig sey. Ist es dieß nicht, so entzieht sich beim Erhitzen desselben leicht ein Theil des Selenzinns der Einwirkung des Iods, während ein anderer Theil durch das nun (an einzelnen Stellen) im Ueberschuß vorhandene Iod im Sinne der Gleichung $\text{Sn Se} + 4\text{J} = \text{Sn J}_4 + \text{Se}$ zersetzt wird. Es ist klar, daß in diesem Falle dem gebildeten Zweifach-Selenzinn unverändertes Einfach-Selenzinn sowohl, als auch Selen beigemengt seyn muß.

Der gleiche Fall tritt dann ein, wenn das Gemenge

von Iod und Einfach-Selenzinn in einem Kolben oder in einer Retorte erwärmt wird, weil sich hier die Reaction von der zuerst erwärmten Stelle mit großer Heftigkeit und unter so bedeutender Temperaturerhöhung durch die ganze Masse des Gemenges verbreitet, daß das Anfangs gebildete Zweifach-Selenzinn, zum Theil wenigstens, in Einfach-Selenzinn und Selen zerfällt. Weit besser ist es, das Gemenge in dünner Lage in eine Glasröhre einzuschütten und durch mäßiges Erwärmen an dem einen Ende die Reaction einzuleiten. Diese verbreitet sich langsam durch die ganze Masse und es findet, da auf einmal nur kleine Mengen von Substanz in Action treten, in keinem Zeitpunkte eine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Unter diesen Umständen bleibt das Zweifach-Selenzinn zum größten Theil unzersetzt.

Immerhin ist es sehr schwierig, auf trockenem Wege ein von Einfach-Selenzinn und Selen völlig freies Zweifach-Selenzinn darzustellen. Der Grund davon liegt hauptsächlich darin, daß sich das Iod wegen seiner krystallinisch blättrigen Beschaffenheit nur äußerst schwierig zu einem feinen Pulver zerreiben und sich folglich nicht innig genug mit dem Einfach-Selenzinn vermengen läßt.

Auch wenn man das Iod, in Schwefelkohlenstoff gelöst, dem feingepulverten Einfach-Selenzinn unter stetem Umrühren zusetzt, ist es kaum zu vermeiden, daß vorübergehend die Bedingungen der Zersetzungsgleichung $\text{SnSe} + 4\text{J} = \text{SnJ}_4 + \text{Se}$ Platz greifen; die Folge davon muß seyn, daß etwas Einfach-Selenzinn unzersetzt bleibt, welches sich gleichzeitig mit dem freigewordenen Selen dem Zweifach-Selenzinn beigemengt.

Ein Verfahren, das von den hier angedeuteten Fehlerquellen fast ganz frei ist und dem ich daher für die Darstellung des Zweifach-Selenzinns den Vorzug gebe, ist das folgende.

Man reibt 5 Theile Iod mit 8 bis 10 Theilen von reinem krystallisirten Zinniodid¹⁾ solange zusammen, bis das

1) Die bequemste Art das Zinniodid zu bereiten, besteht darin, daß man 1 Theil Zinnfeile im verschließbaren Glase mit etwa dem sechsfachen Gewicht Schwefelkohlenstoff übergießt und unter Abkühlung des Ge-

Gemenge dem unbewaffneten Auge als ein gleichmäßiges, dunkelgelbes Pulver erscheint. Der Zusatz des Zinniodids hat lediglich den Zweck, das Pulverisiren des Iods zu erleichtern und er entspricht diesem Zwecke vollkommen. Dem innigen Gemenge von Iod und Zinniodid setzt man darauf 4 Theile geschlämmtes Einfach-Selenzinn hinzu, mengt Alles durch anhaltendes, aber leises Reiben möglichst innig und fügt auf einmal unter schnellem Umrühren soviel Schwefelkohlenstoff hinzu, daß eine gleichmäßige breiartige Masse entsteht. Dieses eine Gemenge von Zinniodid und Zweifach-Selenzinn behandelt man darauf mit größeren Mengen Schwefelkohlenstoff, worin sich das Zinniodid mit Leichtigkeit auflöst¹⁾, während das Zweifach-Selenzinn als dunkel rothbraunes Pulver ungelöst bleibt. Dieses wird zuletzt auf dem Filtrum mit Schwefelkohlenstoff vollständig ausgewaschen und dann getrocknet.

Mehrere nach dieser Methode dargestellte Präparate ergaben bei der Analyse Folgendes:

- 1) 1,621 Grm., bei freiem Luftzutritt solange erhitzt, bis kein Selen mehr verflüchtigt wurde, gaben 0,869 Grm. Zinnsäure.
- 2) 0,720 Grm. (einer anderen Darstellung) gaben 0,394 Grm. Zinnsäure.
- 3) 1,122 Grm. gaben 0,611 Grm. Zinnsäure.

Diese Zahlen führen zu der Formel Sn Se_2 .

		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Berechnet:				
$\text{Sn} = 118$	— 42,59 Proc.	42,17	43,04	42,84
$\text{Se}_2 = 159$	— 57,41 "	—	—	—
	<hr/> 277. 100,00.			

fäßes allmählich 4 Theile Iod in kleinen Portionen zusetzt. Trotz des angewandten Ueberschusses von Zinn bildet sich nur Zinniodid. Sobald die über dem ungelösten Zinn stehende Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat, gießt man sie klar ab und läßt sie bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Sie giebt Krystalle von reinem Zinniodid.

- 1) 1 Theil Schwefelkohlenstoff löst bei mittlerer Temperatur 1,45 Theile Zinniodid.

Das nach der hier beschriebenen Methode dargestellte Zweifach-Selenzinn ist ein dunkel rothbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver, das sich beim Erwärmen auf 100° vorübergehend dunkler färbt. Das specifische Gewicht desselben ist $= 4,85$.

Von Wasser und verdünnten Säuren wird es nicht verändert, auch von concentrirter Salzsäure, selbst kochender, wird es kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es allmählich zersetzt, indem selenige Säure in Lösung tritt und Zinnsäure ungelöst bleibt. , Königswasser wirkt beim Erwärmen energisch ein und giebt eine vollständige Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Hitze eine nicht unbedeutende Menge von Zweifach-Selenzinn mit schmutzig olivengrüner Farbe; gießt man diese Lösung in viel Wasser, so scheidet sich Selen als rothes Pulver aus, während schwefelsaures Zinnoxid in Lösung bleibt.

Von Kali- und Natronlösung wird das Zweifach-Selenzinn schon in der Kälte, schneller bei mäßigem Erwärmen mit blutrother Farbe aufgelöst. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung wird das Selenzinn als schön dunkelrother Niederschlag wieder abgeschieden. Ammoniak wirkt ähnlich wie die fixen Alkalien.

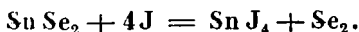
5. Verhalten des Zweifach-Selenzinns gegen Iod und Brom.

Der Verfasser hat früher ¹⁾ gezeigt, daß beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Aequivalent Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold) und 2 Aequivalenten Iod eine aus Schwefelkohlenstoff gut krystallisirende Verbindung erhalten wird, die ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach als SnS_2 , S_2I_2 aufgefaßt werden muß.

Der Versuch, auf analoge Weise eine Selenverbindung von entsprechender Zusammensetzung darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Ein Gemenge von 1 Aequivalent Zweifach-Selenzinn und 2 Aequivalenten Iod schmilzt bei sehr mäßiger Temperatur zu einer dunkel blutrothen Flüssigkeit zusammen; bei fortgesetztem Erhitzen sublimirt

1) Diese Annalen, Bd. 111, S. 249.

daraus zuerst etwas Iod, dann Zinniodid. Wird die erstarrte Masse mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst sich Zinniodid und im Rückstande bleibt Selen. Die stattgehabte Wirkung ist also ausgedrückt durch die Formelgleichung



Ganz denselben Verlauf wie auf trockenem Wege nimmt die Reaction dann, wenn man 1 Aequivalent Zweifach-Selenzinn mit einer Auflösung von 2 Aequivalenten Iod in Schwefelkohlenstoff behandelt: Selen wird ausgeschieden und Zinniodid (nebst einer kleinen Menge Selen) tritt in Lösung.

Gegen Brom verhält sich das Zweifach-Selenzinn ebenso wie gegen Iod.

Berlin, im April 1866.

X. *Commutator von neuer Form; von Ad. Hörmann,*

Lehrer an der Bergakademie in Clausthal.

Bei physikalischen Apparaten, die für den Unterricht bestimmt sind, ist es, wie bekannt, stets wünschenswerth, daß dieselben möglichst übersichtlich sind. Zumal bei solchen ist dieses nöthig, die zur Leitung des galvanischen Stromes dienen, damit die Schüler mit einem Blick leicht und sicher den Lauf des Stromes verfolgen können. Der vorliegende Commutator, den ich schon seit einiger Zeit für meine Vorträge benutze, ist aus dem Streben nach möglichster Uebersichtlichkeit hervorgegangen. Auch habe ich gesucht die einzelnen Theile so zu construiren, daß sie sich möglichst leicht anfertigen lassen.

Auf dem viereckigen Brettchen A (Fig. 1 bis 4 Taf. VI) sind vier Klemmschrauben *a*, *b*, *c* und *d* befestigt, deren zwei, z. B. *a* und *b*, zur Aufnahme der Poldrähte des Elektromotors