

lich färbt, dann bilden sich gelbliche Flocken, die eine immer dunklere Nuance annehmen und schliesslich unter Dunkelrothfärbung den Röhreninhalt in eine völlig feste Masse verwandeln.

Diese stellt nach dem Zerreiben ein fast schwarzes Pulver dar, welches bei mehreren Analysen recht verschiedene Werthe ergab.

0.1706 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0066 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0082 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0010 g H₂O.

Gef. C 52.11, 51.31, 59.64, H 0.4, 0.68, 0.08.

Die so gewonnenen Präparate lösen sich bereits in kaltem Wasser mit einer ausserordentlich intensiven eosinrothen Farbe.

Viel schneller verläuft die Selbstzersetzung des Kohlensuboxyds bei etwa 37°. Auch hier erhält man ein tiefschwarzroth gefärbtes, sehr hartes Product. Es führte zu folgendem analytischem Ergebniss¹⁾:

0.1089 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.0122 g H₂O.

Gef. C 75.33, H 1.2.

In Wasser ist diese Substanz nur zum Theil löslich. Die Lösung sieht in diesem Falle nicht eosinroth, sondern dunkelbraun aus.

Wird endlich ein Röhrchen mit Kohlensuboxyd plötzlich auf 100° gebracht, indem man es in den Dampf siedenden Wassers einführt, so erfolgt die Umwandlung bereits nach wenigen Augenblicken.

97. Robert Marc: Notiz zur Kenntniss der allotropen Formen des Selens.

[Mittheilung aus dem phys.-chem. Institut der Universität Leipzig.]

(Eingeg. am 3. Februar 1906; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. H. Grossmann.)

Das Selen existirt bekanntlich in einer Reihe verschiedener Modificationen.

Amorphes Selen, welches als Unterkühlungsproduct des flüssigen Selens zu betrachten ist, geht beim Erhitzen in der Gegend von 80—130°, je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit, unter sehr starker Wärmeabgabe in schwarzes, krystallinisches Selen über. Beim Abkühlen geschmolzenen Selens findet der gleiche Vorgang, jedoch viel schwieriger, statt. Selbst bei sehr langsamem Abkühlen, 40° pro Stunde, erhält man nach dem Erkalten noch amorphes Selen. Die

¹⁾ Auffallend ist der hohe Werth für Wasserstoff. Wir glauben dies durch die Beobachtung erklären zu können, dass das Product sehr hygroskopisch ist und bereits beim Abwägen um einige Milligramm zunahm. Alle diese Erscheinungen sollen durch ein gründliches und systematisches Studium aufgeklärt werden.

Fähigkeit, sich unterkühlen zu lassen, wächst sehr stark mit der Reinheit des Selen. Um reines Selen bei absteigender Temperatur zu krystallisiren, hält man am besten die Temperatur in der Gegend von 200° constant. Nach einigen Stunden tritt der Vorgang unter geringer Wärmeentwicklung ein und hält mehrere Stunden an.

Ausser dieser metallischen, krystallinischen Form existirt noch eine, vielleicht zwei sehr nahe verwandte Formen des rothen, krystallinischen Selen, die man durch Eindampfen von Lösungen amorphes Selen in Schwefelkohlenstoff erhält.

Lässt man amorphes Selen in Berührung mit einem Lösungsmittel am Licht liegen, so bedeckt es sich an seiner Oberfläche mit Krystallen der rothen Form. Im Finstern tritt dieser Vorgang nicht ein. Die rothe Form, die nach Muthmann monoklin krystallisirt, ist in ihrem ganzen Verlaufe labil und hat einen labilen Schmelzpunkt in der Gegend von 170° . Diesbezügliche Beobachtungen sind ausser von älteren Forschern in letzter Zeit von Saunders¹⁾ eingehend beschrieben worden.

Ein besonderes Interesse besitzt jedoch die metallische, graue Form, da sie es ist, die ihre Leitfähigkeit für den elektrischen Strom bei Belichtung ausserordentlich stark vermindert. Zur Erklärung dieses Vorganges haben bereits früher eine Reihe von Forschern, z. B. Siemens²⁾, Ruhmer³⁾, Marc⁴⁾, Berndt⁵⁾, die Existenz zweier verschieden gut leitender Selenmodificationen angenommen, die durch Belichtung in einander umgewandelt werden. Hierfür sprach, dass scheinbar eine gut leitende, nicht lichtempfindliche und eine relativ schlecht leitende, stark lichtempfindliche Form existiren.

Da jedoch diese Versuche mit Selen undefinirter Reinheit angestellt waren, so hatten sie wenig Beweiskraft, und Bidwell⁶⁾ nimmt an, dass gerade die Verunreinigungen (Selenide) es sind, die die Lichtempfindlichkeit hervorrufen

Saunders⁷⁾ versuchte auf dilatometrischem Wege die Existenz einer zweiten metallischen Selenform nachzuweisen, konnte jedoch keine Andeutung für eine solche finden. Mir schienen die negativen Ergebnisse von Saunders wenig bindend, da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass von zwei möglichen Formen — einer stabilen und einer labilen — in Gegenwart eines Lösungsmittels (Dilatometerflüssigkeit) die

¹⁾ Journ. of phys. chemistry 4, 423 [1900].

²⁾ Pogg. Ann. 159, 117—141.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 3, 20, 468.

⁴⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 37, 459.

⁵⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 5, 5, 121.

⁶⁾ Phil. Mag. 20, 178 [1885]; 5, 233 [1895].

⁷⁾ l. c.

Letztere gar nicht entsteht oder sich sofort in die Erstere weiter umwandelt und sich so der Beobachtung entzieht.

Meine mit sorgfältig gereinigtem Selen angestellten Versuche haben nun thatsächlich gezeigt, dass zwei stark verschiedene Formen des metallischen, leitenden Selen existiren¹⁾.

Es zeigte sich, dass die zuerst durch Erhitzen des amorphen Selen entstehende, graue, krystallinische Form labil ist. Ich will sie der Einfachheit halber Modification A nennen. A geht, praktisch bei allen Temperaturen, mit messbarer Geschwindigkeit oberhalb 170° in eine zweite Form B über. Dieser Uebergang ist, wie die Theorie es für eine monotrope Umwandlung verlangt, von einer positiven Wärmetönung begleitet. Die Messung derselben wurde so ausgeführt, dass die eine Lötstelle eines constanten Kupfer-Thermoelementes in das Selen, die andere in das Bad tauchte und so die Differenzen zwischen Badtemperatur und Selentemperatur gemessen wurden. Ist die Temperatur gleich, so dürfte praktisch kein Ausschlag am Galvanometer beobachtet werden können; da aber die Temperatur im Selen beim Erwärmen stets etwas hinter der des Bades zurückbleibt, so wird immer ein kleiner, ziemlich constanter, negativer Ausschlag beobachtet werden müssen, solange nicht Wärmetönungen in Folge Ueberganges einer Form in eine andere eine Aenderung in dieser Differenz hervorrufen.

Nachdem das amorphe Selen krystallisiert war, was von einer starken Wärmeentwicklung begleitet ist, und die Selentemperatur wieder gleich der Badtemperatur geworden war, wurde weiter erwärmt; man erhielt folgende Zahlen:

Badtemperatur	Galvanometer- ausschlag 1 cm = 0.72°	Temperatur differenz $t_{Se} - t_{Bad}$
175°	— 0.1 cm	— 0.07°
179	— 0.1 »	— 0.07
192	— 0.4 »	— 0.29
202	+ 0.4 »	+ 0.29
206	+ 0.9 »	+ 0.65
208	+ 1.0 »	+ 0.72
213	+ 0.8 »	+ 0.58
beginnendes Schmelzen		
217	— 0.9 »	— 0.65
218	— 5 »	— 3.6

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Resultate der sehr ausgedehnten Versuche, sowie der grösste Theil der zahlenmässigen Belege werden demnächst in der Zeitschr. für anorg. Chemie veröffentlicht werden. In Nachstehendem soll nur eine kurze Wiedergabe der wichtigsten Resultate erfolgen.

Der Uebergang der Form A in B wird also in diesem Fall zwischen 190° und 200° bemerkbar. In anderen Fällen, bei langsamerem Erhitzen, konnte er bereits bei 172° beobachtet werden.

Eine nähere Prüfung zeigte, dass aber selbst bei Temperaturen ziemlich dicht unter dem Schmelzpunkt (217°) die Umwandelungsgeschwindigkeit von A in B verhältnissmässig gering ist und mehrere Tage in Anspruch nimmt. Während dieser Zeit blieb die Temperatur im Selen dauernd höher als die Badtemperatur.

Es soll hier auf die diesbezüglichen Versuche nicht näher eingegangen werden.

Um die Verhältnisse genauer zu untersuchen, wählte ich eine andere Methode, nämlich die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten.

Zu diesem Behufe wurde das krystallisirte Selen fein gepulvert in Pastillen gepresst und als Elektroden zwei eben solche Pastillen aus Flockengraphit verwendet. Diese wurden an die Selenpastille mittelst starker Stahlfedern angepresst. Auf diese Weise erhielt man wohl reproducirbare Bedingungen.

Die Modification A leitet bei Zimmertemperatur den elektrischen Strom sehr schlecht; ihr specifischer Widerstand in Form gepressten Pulvers ist rund $5 \cdot 10^5$ Ohmcentimeter. Beim Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit rasch zu und beträgt bei 170° bereits etwa das Zwanzigfache ihres ursprünglichen Betrages. Bei raschem Auf- und Niedergehen mit der Temperatur erhält man stets dieselben Werthe, so lange man nur rasch genug verfährt und 170° nicht wesentlich überschreitet.

Bei der Umwandlung der Form A in die Form B findet sehr starke Zunahme der Leitfähigkeit statt; sie steigt weiter auf etwa das Zehnfache der Leitfähigkeit von A bei 170° . Diese Zunahme vollzieht sich aber ziemlich langsam, und es dauert 3×24 Stunden bei 200° , ehe die Leitfähigkeit einen annähernd constanten Werth erreicht hat.

Es wurde nun erwartet, dass die Form B die bei allen Temperaturen stabile Form des Selens darstellen würde. Dies war aber merkwürdigerweise nicht der Fall. Kühle man nämlich rasch ab, so nahm die Leitfähigkeit fast geradlinig zu und wuchs bis zur Zimmertemperatur noch, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, etwa auf das 3—5-fache ihres Werthes für 200° , sodass die Leitfähigkeit der Form B bei Zimmertemperatur etwa 1000—2000 Mal grösser ist als die der Form A. Die Leitfähigkeit nahm aber beim ruhigen Stehen bei Zimmertemperatur fortgesetzt ab. Dementsprechend zeigen die Leitfähigkeits-Curven langsamerer Abkühlung unterhalb $100-80^{\circ}$ ein Maximum; es handelt sich also deutlich um einen unterkühlten

Zustand, der langsam dem stabilen Zustand zustrebt. Wo der constante Werth für Zimmertemperatur lag, dem sich die Leitfähigkeit näherte, war nicht abzusehen.

Der constante Werth wurde aber durch Zufall erreicht, indem eine solche Pastille zerrieben und wieder gepresst wurde, dabei sank die Leitfähigkeit auf etwa $\frac{1}{100}$ ihres Werthes und schien sich nun bei constanter Temperatur nicht mehr zu verändern. Die Umwandelungsgeschwindigkeit der Form B wird also durch Reiben wesentlich erhöht.

Es handelte sich nun darum, zu ergründen, welches denn die stabile Form des Selens sei. Es war anzunehmen, dass dieses bei höheren Temperaturen, wo die Umwandelungsgeschwindigkeit gross ist, am ehesten bestimmt werden könnte. Es zeigte sich nun die merkwürdige Thatsache, dass im Intervall $217 - 160^\circ$ ein Gleichgewicht zwischen zwei Modificationen des Selens als einzige beständige Form besteht. Die Curve dieses erreichten Gleichgewichtes konnte in diesem Temperaturgebiet von beiden Seiten her erreicht werden und verläuft mit positivem Temperaturcoefficienten in dem gemessenen Gebiet ziemlich geradlinig; die Leitfähigkeiten des erreichten Gleichgewichtes nehmen also mit sinkender Temperatur ab.

Verfahren wurde so, dass beim Abkühlen und Erwärmen an jedem Punkte so lange die Temperatur gehalten wurde, bis constante Leitfähigkeit eingetreten war. Unterhalb 160° waren die Einstellungsgeschwindigkeiten bereits zu gering geworden; doch ist man wohl aus dem Verhalten der Modification B bei Zimmertemperatur berechtigt, auch für diese Temperaturen ein Gleichgewicht anzunehmen und die durch Reiben der Form B erhaltene Leitfähigkeit als die Leitfähigkeit des Gleichgewichtes für Zimmertemperatur anzusehen.

Es liegt also hier ein ganz analoger Fall vor, wie der beim Schwefel von Smith und Holmes¹⁾ studirte, wo im Temperaturgebiet $120 - 448^\circ$ ein Gleichgewicht zwischen den beiden Formen $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ bestehend gefunden wurde, nur dass dort das Gleichgewicht in der flüssigen Phase, beim Selen dagegen in der festen Phase besteht.

Ich übergehe hier eine Reihe von Versuchen über die Erwärmungs- und Abkühlungs-Curven der Form B, die bereits sich dem Gleichgewicht theilweise genähert hat, ebenso wie diejenigen der theilweise umgewandelten Form A und einige wichtige Schlüsse, die sich daraus ziehen lassen, und will deshalb nur noch einmal auf die schon angekündigte eingehende Abhandlung hinweisen.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 42, 469; 52, 602; 54, 257.

Es sei nur noch erwähnt, dass sichere Beweise dafür noch nicht vorliegen, ob das Gleichgewicht als zwischen A und B bestehend anzunehmen ist, oder ob zwei neue Formen B_1 und B_2 vorliegen, die mit einander das Gleichgewicht bilden.

Eine Aufklärung steht aus einem weiteren Stadium des Verlaufes der Gleichgewichtcurve zu hoffen. Die Aussicht dafür wird bestärkt durch Andeutungen, dass die Einstellungsgeschwindigkeit durch gewisse Katalysatoren sehr beschleunigt werden kann.

Die Verhältnisse seien nur an einem einzigen Beispiel zahlenmässig erläutert.

Pastille VII

Widerstand	Form	Temperatur
1×10^6 Ohm	A	20°
5.55×10^4 »	»	168°

wurde 5×24 Stunden zwischen 170° und 180° constant gehalten, wobei in die Form B übergang:

Widerstand	Form	Temperatur
4.76×10^3 Ohm	B	171°
1.49×10^3 »	»	20°
nach 2×24 Stunden		
2.06×10^3 Ohm		20°
nach dem Zerreiben und Wiederpressen		
1.55×10^5 Ohm		20°

Gleichgewicht beim Constanthalten der Temperatur an jedem Punkt zwischen 210° und 170° .

Pastille VI.

Von oben		Von unten	
Temperatur	Widerstand in Ohm	Temperatur	Widerstand in Ohm
208°	2.46×10^3	175°	3.62×10^3
198	2.71×10^3	182	3.10×10^3
188	3.05×10^3	191	2.79×10^3
180	3.12×10^3	201	2.54×10^3
174	3.26×10^3	181	3.06×10^3
181	3.02×10^3	193	2.57×10^3

Von nicht geringem Interesse sind auch die äusseren Eigenschaften der beiden metallischen Selenformen. Während die amorphe Form des Selens in dünnen Schichten deutlich roth erscheint, ist die Form A metallisch grau, hat jedoch gleichfalls einen schwach röthlichen Schimmer und rothen Strich, die Form B dagegen ist blaugrau.

Das amorphe Selen ist ausserordentlich spröde und zerstäubt beim Pulvern fast wie batavische Thränen, die Form A zeigt noch eine ge-

wisse Sprödigkeit, sie lässt sich sehr bequem pulvern, die Form B aber ist dehnbar fast wie Metall. Die Pastillen der Form A hielten nur schwach zusammen, nach der Umwandlung in die Form B hatten sie den Anschein eines einzigen Stückes Metall, liessen sich hämmern und bequem an der Drehbank bearbeiten.

Die Hoffnung, in der verschiedenen Löslichkeit der beiden Formen A und B in Schwefelkohlenstoff ein Mittel zu haben, um auch chemisch ihre Verschiedenheit darzuthun, erfüllte sich leider nicht. Weder A noch B haben bei Zimmertemperatur in reinem Schwefelkohlenstoff eine messbare Löslichkeit. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu einigen Angaben der Literatur [Petersen¹⁾, Saunders²⁾], wonach Selen selbst bei andauerndem Erhitzen nicht vollständig krystallisiren und noch lösliche Bestandtheile enthalten soll.

Ich kann diese Befunde nur mit der unvollständigen Reinheit der Präparate dieser Forscher erklären. Thatsächlich zeigte ein Versuch, dass gewisse ungereinigte Selenpräparate mehr als 100 Mal so lange zu einer scheinbar vollständigen Krystallisation brauchen als das ganz reine Selen.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass zwei Objectgläser mit einer dünnen Schicht des Selens bestrichen wurden und auf einem eisernen Klotz neben einander langsam erwärmt wurden. Das reine Selen begann bei etwa 100° merklich zu krystallisiren und war in kaum einer Minute scheinbar vollständig krystallisirt, während Stangen-Selen Merck erst bei 160° und nach Verlauf von 50 Minuten scheinbar vollständig krystallisirt war. Abgesehen von dieser Eigenthümlichkeit ist es natürlich auch möglich, dass die Verunreinigungen die Löslichkeit in irgend einer Weise beeinflussen.

Auf die grosse Einwirkung, welche die Verunreinigungen auf das Verhalten des Selens ausüben, will ich noch mit einigen Worten eingehen.

Ebenso wie die Krystallisationsgeschwindigkeit beim Erhitzen, so ist auch die beim Erstarren geschmolzenen Selens für reines Selen viel grösser als für unreines, während die spontane Krystallisationsgeschwindigkeit, d. h. die Neigung zur Keimbildung, beim reinen viel geringer ist.

Reines Selen brauchte nach eingetretener Krystallisation bei 200° 3–4 Stunden, ungereinigtes 10 Stunden bis zur vollständigen Krystallisation. Andererseits lässt sich reines Selen, wie bereits erwähnt, nach dem Schmelzen sehr bequem unterkühlen. Selbst bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 4 Stunden für das Intervall 210–70°

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 612–616. ²⁾ loc. cit.

trat keine Krystallisation ein, obgleich für das Intervall 130—90°, in welchem bei ansteigender Temperatur amorphes, reines Selen in wenigen Secunden krystallisirt, 1 Stunde 20 Minuten gebraucht wurden.

Es genügte aber, über die erstarrende Masse zu hauchen, oder sie zu berühren, um sofort Krystallisation durch die ganze Masse hervorzurufen.

In einem langsamen Kohlensäurestrom tritt selbst bei viel grösserer Abkühlungsgeschwindigkeit, 2 Stunden von 250—70°, vollständige Krystallisation ein.

Interessant ist auch die viel grössere Fähigkeit des reinen Selens, Metalle anzugreifen. Es wurden Objectgläser mit einer Schicht Glanzplatin bedeckt, diese in der Mitte geritzt und dann eingebrannt. Es wurde sodann Selen aufgestrichen und der elektrische Widerstand dieser Zellen bei hohen Temperaturen gemessen. Der Widerstand des unreinen Selens wurde im Augenblick des Schmelzens unendlich und blieb dies auch bei weiterem Erhitzen; erst bei hohen Temperaturen, 250—270°, wurde er wieder messbar, blieb aber immer noch ausserordentlich gross (90000 Ohm für den Spalt). Bei reinem Selen dagegen wurde der Widerstand bei 217° im Augenblicke des Schmelzens unendlich, sofort darauf aber bei 218—219° trat vorzügliche Leitfähigkeit ein (100 Ohm): es hatte sich ein Platinselenid gebildet.

Dies bestätigte sich auch dadurch, dass eine Probe reinsten Selens nach dem Schmelzen im Platintiegel bei gewöhnlicher Temperatur in amorphem Zustand recht gut leitend war. Der Platintiegel war trotzdem nicht sichtbar angegriffen.

Reines Selen ist nach dem Schmelzen leichtflüssig und sehr schwer auf Glas auszubreiten, unreines Selen dagegen ist meist dickflüssiger und wird erst bei wesentlich höheren Temperaturen dünnflüssig.

In allen Fällen waren aber auch die chemischen Verunreinigungen des als unrein bezeichneten Selens nicht sehr bedeutend und bestanden theilweise in mechanisch beigemengten Verunreinigungen, Kieselsäure, Eisen etc.; eine nähere Prüfung wurde nicht angestellt.

Ich bin auf den letzten Theil hauptsächlich deswegen eingegangen, um zu beweisen, dass zumal physikalische Messungen am Selen nur dann sichere Resultate geben können, wenn sie an vollständig einwandfreiem Material gemacht worden sind, und dass die meisten sich widersprechenden oder nicht reproducirbaren Beobachtungen über das Verhalten des Selens, die sich in der Literatur finden, auf eine mangelhafte Reinigung des Letzteren zurückzuführen sind.