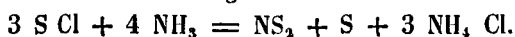


stanzen sich bilden. Der Rückstand löst sich nicht vollständig in Wasser; es bleibt Schwefel in der durch Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification (vergl. S. 259) und in der Lösung ist neben Chlorammonium auch viel Schwefel gelöst enthalten, nach Fordos und Gélis' Vermuthung in Form der leicht zersetzbaren Verbindung NH_3 , 2SO_2 , welche H. Rose untersucht hat. Abgesehen von diesen secundären Zersetzungsproducten lasse sich das Endresultat der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel durch die Gleichung darstellen :



Bei Anwendung von Chlorschwefel $\text{S}_2 \text{ Cl}$ sey das Endresultat dasselbe, nur werde mehr Schwefel erhalten.

Ueber die Allotropie des Selens.

Berzelius hatte beobachtet, dass das Selen, je nachdem es nach dem Schmelzen rasch oder langsam erkaltete, verschiedene äußere Eigenschaften hat, langsam erkaltet eine körnige Oberfläche und körnigen Bruch, schnell erkaltet eine spiegelnde Oberfläche und muschligen, glasartigen Bruch. Hittorf *) beobachtete, dass das langsam erkaltete, körnige Selen erst bei 217° , und zwar ohne vorher zu erweichen, aus dem festen Zustand in den flüssigen übergeht. Bei gewöhnlichem Erkalten bleibt die Masse lange flüssig, durchläuft alle Grade der Weichheit und erhärtet allmähig unterhalb 50° als amorphes Selen; bei diesem Erkalten zeigt ein eingetauchtes Thermometer nirgends einen Stillstand, die latente Schmelzwärme des Selens wird unter diesen Umständen nicht abgegeben. Amorphes Selen bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Zustand; auf 80

*) Pogg. Ann. LXXXIV, 214.

bis 217° erwärmt, geht es unter Wärmeentwicklung in den krystallinischen Zustand über. Am schnellsten ist dieß der Fall, wenn die Temperatur 125 bis 180° beträgt. Als etwa 20 Grm. amorphes Selen, in welche ein Thermometer eingeschmolzen war, in einem Oelbad über 125° erwärmt wurden, stieg das Thermometer rasch um 40 bis 50° höher, als die Temperatur des Oels war, und fiel dann wieder auf letztere. Ist das Selen von einem schlechtern Wärmeleiter als Oel umgeben,¹ so ist das Freiwerden von Wärme bei dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand noch auffallender. Wird amorphes Selen mit einem eingeschmolzenen Thermometer in einem Luftbad auf 125 bis 130° erhitzt, so steigt das Thermometer rasch auf 210 bis 215° . Bei niedrigeren Temperaturen findet der Uebergang in die amorphe Modification langsamer statt; unter sonst gleichen Umständen findet er schneller statt bei gepulvertem als bei compactem amorphem Selen. Oberhalb 180° verlangsamt sich die Umwandlung. Das rothe Selen, welches aus der selenigen Säure durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink oder Eisen gefällt wird, welches aus Selenwasserstoffwasser sich an der Luft absetzt oder aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser gefällt wird, ist amorphes Selen; Hittorf überzeugte sich, daß auch bei dem Erwärmen von diesem auf etwa 80° ein beträchtliches Freiwerden von Wärme, das Zeichen des Uebergangs aus dem amorphen Zustand in den krystallinischen, stattfindet. Aus Lösungen von Selenkalium oder Selenammonium setzt sich an der Luft hingegen krystallinisches Selen ab; Hittorf bestimmte das specifische Gewicht solcher Krusten aus mikroskopischen Krystallen zu 4,808 bei 15° .

Das amorphe Selen ist ein Nichtleiter der Electricität. Das körnige leitet die Electricität weit besser, und sein Leitungsvermögen nimmt bei steigender Temperatur rasch zu.
