Studien über kolloides Selen.

Die Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure und die Reversibilität der dabei entstehenden dispersen Systeme.

Von A. Gutbier und Fr. Heinrich (Stuttgart).

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen und dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Eingegangen am 12. April 1913)

Die Tatsache, daß sowohl der Entdecker des kolloiden Selens, H. Schulze[1]), als auch der eine von uns[2]) einige Beobachtungen über die Reversibilität der bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure sich bildenden Systeme mitteilen konnten, und die Erwartung, auf dem Wege systematischer Versuche zu allgemeinen Aufschlüssen über das Verhalten von kolloidem Selen zu gelangen, hat uns zu einer sehr ausgedehnten Experimentaluntersuchung veranlaßt, über deren hauptsächlichste Ergebnisse wir in kurzem Auszuge berichten wollen.

I. Die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf wässerige Lösungen von seleniger Säure.

Das Selendioxyd, das zu allen in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen diente, war aus von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogenem Selen so bereitet worden, daß man das möglichst fein gepulverte Material in mäßig verdünnte, erwärmte Salpetersäure eintrug, die Lösung auf dem Wasserbade eindunstete und den Rückstand einige Male mit Wasser abdampfte. Man nahm das Dioxyd in Wasser auf, verdampfte das Filtrat zur Trockene und sublimierte den Rückstand, nachdem man ihn vorher durch Erhitzen wasserfrei erhalten

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 390 (1885).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 106 (1902).

hatte. Aus der wässerigen Lösung des Sublimats fällte man nicht mehr als höchstens 85 Proz. des Selens in der Siedehitze mittels Hydraziniumchlorids aus. Das schwarze Pulver wurde mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und abermals in Selendioxyd übergeführt, das man mehrere Male mit Wasser abdampfte, bis nahe zur Sublimation erhitzte und darauf in wässeriger Lösung mit frischbereitetem, reinem Barytwasser[1]) behandelte. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der entwässerte Rückstand drei Mal nacheinander in kleinen Anteilen sublimiert.

Das schließlich erhaltene Präparat stellte schneeweiße kleine Nadeln dar, die sich im Exsikkator während der ganzen Untersuchung aufbewahren ließen, ohne rot anzulaufen, d. h. ohne Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Wässerige Lösungen genau abgewogener Mengen dieses Präparats dienten zu unseren Versuchen.

A. Die Einwirkung von schwefliger Säure auf selenige Säure.

Die älteren Forscher, wie z. B. H. Rose[2]), waren der Ansicht, daß Reduktion von seleniger Säure durch wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd sich nur in Gegenwart von Salzsäure vollziehen könnte. Indessen fand schon H. Schulze, daß die Reduktion zu elementarem Selen vollkommen auch in rein wässerigen Lösungen stattfindet, vorausgesetzt, daß die beiden mit einander reagierenden Stoffe im Verhältnis $1 SeO_2 : 2 SO_2$ auf einander wirken, und daß die Reduktion unvollständig verläuft oder gar ausbleibt, wenn man sich von diesem Verhältnisse nach der einen oder der anderen Richtung entfernt.

Unsere eigenen Versuche führten zu einer Bestätigung der Angaben Schulze's. Die Schwefeldioxydlösungen wurden zu den einzelnen Versuchsreihen immer frisch und zwar so bereitet, daß sie zunächst ungefähr molar waren, und dann mit Wasser in entsprechender Weise verdünnt. Ihr Gehalt an Schwefeldioxyd wurde maßanalytisch ermittelt.

Zur Verwendung kamen eine 1,39prozentige wässerige Lösung von Selendioxyd und eine 0,564prozentige Lösung von Schwefeldioxyd. Gearbeitet wurde bei gewöhnlicher Temperatur und in den ersten Versuchsreihen verfuhr man so, daß man die Lösung des Schwefeldioxyds zu der des Selendioxyds hinzufügte.

Um Wiederholungen zu vermeiden, ist im folgenden ccm SeO_2 und ccm SO_2 als Abkürzung für ccm der entsprechenden wässerigen

[1]) J. Thomsen, Ber. 2, 598 (1869).

[2]) Pogg. Ann. 113, 472.

Lösungen gebraucht. Ebenso sind die später gewählten Abkürzungen zu verstehen.

Die ersten Versuchsreihen ergaben zunächst in Uebereinstimmung mit den Befunden H. Schulze's, daß wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd in der Tat rein wässerige Lösungen von seleniger Säure zu elementarem Selen zu reduzieren vermögen. Es bedarf also keineswegs eines Zusatzes von Salzsäure, um die Reduktion zu bewirken bzw. einzuleiten.

Die maximale Reduktionswirkung — unter dieser Bezeichnung ist ein für alle Mal die stärkste Abscheidung von rotem Selen und die fast vollständige Entfärbung des Reaktionsgemisches verstanden — wurde sowohl nach 3, als auch nach 21 Stunden bei denjenigen Versuchen konstatiert, bei welchen 1 ccm SeO_2 mit 3,7 ccm SO_2 vermischt worden waren. Das entspricht dem schon von H. Schulze gefundenen Molekularverhältnis von 1 SeO_2 : 2 SO_2. Wir fanden, daß ein derartiges Reaktionsgemisch nach 5 Minuten in der Durchsicht rein gelb ist; nach 3 Stunden hat sich schon fast das gesamte Selen als roter flockiger Bodensatz ausgeschieden, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint nur noch schwach grüngelb. Dagegen wurde in der unmittelbaren Nähe des Konzentrationsverhältnisses folgendes beobachtet:

Versuch Nr. 9. Das Gemisch von 1 ccm SeO_2 und 4 ccm SO_2 ist nach 1 Minute schwach gelb, nach 8 Minuten deutlich gelb, nach 3 Stunden bläulichrot und hat nach 21 Stunden eine geringe Menge von rotem Selen abgeschieden. In der Aufsicht ist rote Fluoreszenz zu bemerken.

Versuch Nr. 20. Bei einem Mischungsverhältnis von 1,2 ccm SeO_2 : 3,8 ccm SO_2 ist die Flüssigkeit nach 3 Minuten schwach gelb, nach 12 Minuten rein gelb und nach 3 Stunden bläulichrot mit roter Fluoreszenz. Nach 21 Stunden hat sich das Reaktionsgemisch weder in der Durchsicht noch in der Aufsicht weiter verändert, aber einen geringen roten Bodensatz abgeschieden.

Versuch Nr. 29. 1,4 ccm SeO_2 und 3,6 ccm SO_2 reagieren nach 6 Minuten unter Gelbfärbung miteinander. Nach 3 Stunden ist die Flüssigkeit rot, fluoresziert rot und hat wenig Selen in Form roter Flocken ausgeschieden. Nach 21 Stunden hat sich die Menge des Selens noch etwas vermehrt; die über dem Niederschlage stehende klare Lösung ist hellrot und weist noch rote Fluoreszenz auf.

Versuch Nr. 19. Als 1,5 ccm SeO_2 und 3,5 ccm SO_2 vermischt wurden, beobachtete man nach 3 Minuten Gelbfärbung, nach 12 Minuten Gelbrotfärbung und Auftreten von roter Fluoreszenz, die erst nach 21 Stunden verschwand. Die Flüssigkeit war nach 16 Minuten hellrotbraun, nach 35 Minuten leuchtend rotbraun, schied nach 3 Stunden, ohne die Farbe in der Durchsicht zu ändern, wenige Flocken von rotem Selen aus und war nach 21 Stunden unter geringer Vermehrung des Bodensatzes rein rot.

Der Unterschied in den Durchsichtsfärbungen der Reaktionsgemische in einem so sehr beschränkten Konzentrationsintervalle von 1—1,5 ccm SeO_2 und 4—3,5 ccm SO_2 war ebenso frappant als charakteristisch.

Es erschien wichtig, festzustellen, ob das anfängliche Vorwalten der einen oder der anderen Komponente von Einfluß auf den Reduktionsvorgang und die Eigenschaften der gebildeten dispersen Systeme sei oder nicht. Deshalb wurde bei einer neuen Versuchsreihe die Mischungsart umgekehrt, d. h. die Lösung der selenigen Säure zu der abgemessenen Menge der Schwefeldioxydlösung hinzugegeben. Man fand dabei u. a folgendes:

Versuch Nr. 33. Die aus 3 ccm SO_2 und 2 ccm SeO_2 gebildete Flüssigkeit ist nach 15 Minuten noch fast farblos, nach 3 Stunden sehr hell rötlichgelb, nach 21 Stunden grüngelb und weist dann rote Fluoreszenz auf.

Versuch Nr. 34. Ein Gemenge von 2 ccm SO_2 und 3 ccm SeO_2 ist nach 15 Minuten gelb, nach 3 Stunden rotbraun, nach 21 Stunden unter Absonderung eines roten Bodensatzes grüngelb und hat rote Fluoreszenz angenommen.

Versuch Nr. 35. Eine aus 1,8 ccm SO_2 und 3,2 ccm SeO_2 bestehende Lösung ist nach 12 Minuten dunkelgelb, nach 3 Stunden rotbraun, nach 21 Stunden karmesinrot und von roter Fluoreszenz. Sie scheidet dann rotes Selen ab und ist nach 27 Stunden in der Durchsicht grüngelb.

Versuch Nr. 36. Das Gemisch von 1,5 ccm SO_2 und 3,5 ccm SeO_2 war nach 12 Minuten rotgelb, nach 3 Stunden unter Abscheidung eines geringen roten Niederschlags goldgelb und nach 21 Stunden, ohne daß sich die Menge des Bodensatzes erheblich vermehrt hätte, rotbraun. Sie fluoreszierte rot.

Versuch Nr. 37. Bei einem Mischungsverhältnis von 1,4 ccm SO_2 : 3,6 ccm SeO_2 ist die Flüssigkeit nach 10 Minuten hell rotbraun,

nach 3 Stunden hell grünrot, beginnt dann etwas rotes Selen auszuscheiden, dessen Menge sich nur sehr langsam vermehrt, und ist nach 21 Stunden rotbraun und fluoresziert rot.

Versuch Nr. 38. 1,3 ccm SO_2 und 3,7 ccm SeO_2 bilden nach 12 Minuten eine hellrote, trübe Lösung, die nach 3 Stunden unter starker Abscheidung von rotem flockigen Selen grüngelb geworden ist und nach 21 Stunden hellgrün erscheint. Sie enthält nach dieser Zeit kaum noch Spuren von Selen kolloid gelöst.

Versuch Nr. 39. Als 1,2 ccm SO_2 und 3,8 ccm SeO_2 gemischt wurden, lag nach 10 Minuten eine rötlichgelbe, nach 3 Stunden eine unter Absonderung von wenig roten Flocken grünlichgelb gewordene Flüssigkeit vor. Nach 21 Stunden war ziemlich viel Selen ausgefallen, doch fluoreszierte die über dem Niederschlage stehende, in der Durchsicht klargrüne Lösung noch deutlich rot.

Versuch Nr. 40. Die Mischung von 1 ccm SO_2 und 4 ccm SeO_2 ist nach 10 Minuten hellgelb, nach 3 Stunden goldgelb, nach 21 Stunden bläulichrot mit roter Fluoreszenz und hat nach dieser Zeit nur wenig Flocken von rotem Selen ausgeschieden.

Es ergab sich also, daß es für den Eintritt und den Verlauf der Reaktion vollkommen gleichgiltig ist, welche der beiden Komponenten anfänglich im Ueberschusse vorhanden ist. Die maximale Reduktionswirkung trat auch hier bei dem Mischungsverhältnisse von 1,3 ccm SO_2 : 3,7 ccm SeO_2, d. h. bei dem Molekularverhältnisse von $2\,SO_2 : 1\,SeO_2$ ein.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als von der Konzentration des Schwefeldioxyds abhängig. So wurde z. B. in dicken Schichten eine deutliche Veränderung der mit einander vermischten Flüssigkeiten in der Durchsicht oder der Aufsicht wie folgt beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Zeit	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Zeit
1 a	5	0,05	24 Stund.	15 a	2,5	2,5	5 Min.
12 a	4,6	0,4	19 „	17 a	2	3	3 „
13 a	4	1	19 „	18 a	1,8	3,2	3 „
25 a	3	2	10 Min.	19 a	1,5	3,5	3 „

Von einem Mischungsverhältnisse 0,7 ccm SeO_2 : 4,3 ccm SO_2 ab trat selbst im Verlaufe von 42 Stunden bei gewöhnlicher Tem-

peratur keine Veränderung der Flüssigkeiten in der Durchsicht oder der Aufsicht, also keine Reduktion der selenigen Säure mehr ein.

Zu bemerken ist noch, daß die Farbe der entstandenen dispersen Systeme sich, wie aus der folgenden Zusammenstellung einiger Versuche hervorgeht, mit dem erhöhten Vorwalten von schwefliger Säure im Reaktionsgemische mehr und mehr von bläulichrot nach grün verschiebt.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Zeit Stunden	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
1	5	0,05	42	bläulichrot	rötlich	—
2	5	0,015	42	„	rot	—
3	4,5	0,5	42	bläulich	rotbraun	wenig
4	4	1	42	blau	„	„
5	3	2	42	grünblau	rot	„
6	2,5	2,5	42	grüngelb	—	stärker
7	2	3	42	„	—	„
21	1	4	43	hellgrün	—	wenig

B. Die Einwirkung von primärem Natriumsulfit auf selenige Säure.

Ueber diese Reaktion ist in kolloidchemischer Beziehung unseres Wissens noch nicht berichtet worden. Wir haben daher das Verhalten verdünnter Lösungen von primärem Natriumsulfit gegen solche von seleniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur in mehreren Versuchsreihen untersucht.

Zur Verwendung kamen eine 1,112prozentige Lösung von seleniger Säure und eine zu den einzelnen Versuchsreihen immer frisch bereitete Lösung von primärem Natriumsulfit, die mit Wasser so verdünnt wurde, daß sie 2,287 g $NaHSO_3$ in 100 ccm enthielt. Ihr Gehalt wurde maßanalytisch bestimmt.

Die Versuche lehrten, daß die Erscheinungen, die man bei dieser Reaktion beobachtet, den unter A mitgeteilten ziemlich nahe verwandt sind: Wässerige Lösungen von primärem Natriumsulfit reduzieren rein wässerige Lösungen von Selendioxyd, ohne daß es zur Bewirkung bzw. Einleitung der Reduktion eines Zusatzes von Salzsäure bedürfte. Intermediär entstehen disperse Systeme, die in geeigneter Verdünnung beständig sind.

Eine maximale Reduktionswirkung wurde auch hier beobachtet. Die Wirkung wächst also auch hier nicht mit der Menge

des zugesetzten Reduktionsmittels, sondern durchläuft ein Optimum. Dieses Optimum tritt aber bei primärem Natriumsulfit nicht ganz so scharf ausgeprägt auf, wie bei der Reduktion mit schwefliger Säure.

Im allgemeinen ließ sich die maximale Reduktionswirkung unter den folgenden Bedingungen nachweisen.

Versuch Nr. 42. Ein Gemenge von 3 ccm SeO_2 und 2 ccm $NaHSO_3$ färbt sich nach 3 Minuten hellgrün, beginnt nach 20 Stunden rötlich zu fluoreszieren, ist nach 71 1/2 Stunden immer noch hellgrün, weist dann aber grünlichrote Fluoreszenz auf und hat ziemlich viel rotes Selen an den Wandungen des Reagierrohres ausgeschieden. Nach 91 1/2 Stunden erscheint die Flüssigkeit nur noch wenig rotstichig grün, während der Niederschlag sich bedeutend vermehrt hat und die Fluoreszenz gelbrot geworden ist.

Versuch Nr. 48. Bei einem Mischungsverhältnis von 4,5 ccm SeO_2:5,5 ccm $NaHSO_3$ ist die Flüssigkeit nach 3 1/2 Stunden grünlichgelbrot und fluoresziert dunkelgelbrot. Nach 25 Stunden scheidet sich aus der nun rötlichgrün gewordenen Lösung, die grünlichrot fluoresziert, rotes Selen an den Gefäßwandungen ab. Nach 52 3/4 Stunden liegt eine in der Durchsicht grüne, in der Aufsicht rötlichgrün fluoreszierende Flüssigkeit vor, in der reichlich rote Flocken von Selen supendiert sind, und nach 147 1/2 Stunden ist sie nur noch ganz schwachgrün und fast ihres gesamten Selengehaltes beraubt.

Versuch Nr. 57. 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $NaHSO_3$ reagieren nach 5 Minuten unter Grünfärbung miteinander. Die Flüssigkeit wird nach 30 Minuten etwas trübe und ist nach 19 3/4 Stunden hellgrünlichrot geworden, während sie rotbraun fluoresziert. Nach 71 1/4 Stunden ist fast das gesamte Selen ausgeschieden und die über dem flockigen Niederschlage stehende Lösung in der Durchsicht hellgrüngelb.

Versuch Nr. 63. Als 2 ccm SeO_2, 1,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $NaHSO_3$ vermischt wurden, beobachtete man nach 10 Minuten Hellgrünfärbung und nach 4 Stunden, ohne daß die Farbe in der Durchsicht sich geändert hatte, gelblichrote Fluoreszenz. Nach 25 Stunden war die Lösung rötlichgrün und von grünstichig roter Fluoreszenz, die nach und nach über grünlichrosa verschwand, während die Flüssigkeit unter fast vollständiger Abscheidung des Selens nach 52 3/4 Stunden schwachgrün war.

Versuch Nr. 64. Das Gemisch von 2 ccm SeO_2, 1 ccm H_2O und 3 ccm $NaHSO_3$, das nach 10 Minuten hellgrün ist, nach 4 Stunden

gelblichrot fluoresziert, wird nach 25 Stunden rötlichgrün und nach 52¾ Stunden unter reichlicher Selenabscheidung grün.

Das Optimum der Reduktionswirkung wurde also in denjenigen Fällen konstatiert, in welchen das Molekularverhältnis der mit einander reagierenden Stoffe 1 SeO_2 : 2,5—2,7 $NaHSO_3$ war. In der Nähe dieser Konzentrationsverhältnisse wurde dagegen nur geringe Selenabscheidung beobachtet. U. a. ergab sich:

Versuch Nr. 41. Das Gemenge von 4 ccm SeO_2 und 1 ccm $NaHSO_3$ war noch nach 20 Stunden farblos, begann dann grünlichhellrot zu fluoreszieren, wurde nach 71½ Stunden grün und schied Spuren von Selen an den Gefäßwandungen ab, während die Flüssigkeit grünlichhellrot fluoreszierte.

Versuch Nr. 43. Eine Lösung, die aus 2 ccm SeO_2 und 3 ccm $NaHSO_3$ bestand, war nach 3 Minuten hellgrün, begann nach 20 Stunden grünlichrot zu fluoreszieren und hatte, ohne ihre Farbe in der Durchsicht zu verändern, nach 91½ Stunden sehr wenig Selen an die Gefäßwandungen abgelagert.

Versuch Nr. 56. 2 ccm SeO_2, 1 ccm H_2O und 2 ccm $NaHSO_3$ reagieren nach 5 Minuten unter Hellgrünfärbung miteinander. Nach 19¾ Stunden wird die Flüssigkeit hell grünlichrot, beginnt rotbraun zu fluoreszieren und zeigt nach 71¼ Stunden geringe Selenabscheidung an den Gefäßwandungen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängig. Deutliche Veränderung der vermischten Flüssigkeiten in der Durchsicht oder der Aufsicht wurde z. B. folgendermaßen beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$NaHSO_3$ ccm	Zeit
51a	2	2,7	0,3	71¼ Stunden
59a	2	3,5	0,5	20 „
53a	2	2,3	0,7	19¾ „
60a	2	3	1	4 „
61a	2	2,5	1,5	10 Minuten
55a	2	1,5	1,5	5 „

Von einem Mischungsverhältnisse von 1 ccm SeO_2 : 4 ccm $NaHSO_3$ ab trat im Verlaufe von 91½ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur keine sichtbare Veränderung der Reaktionsgemische mehr ein. In einem Falle wurde allerdings bei einem Gemenge von 2 ccm

SeO_2 und 8 ccm $NaHSO_3$ nach 147 1/2 Stunden ganz schwach grünliche Fluoreszenz beobachtet.

Was die Farbe der entstandenen dispersen Systeme anlangt, so traten auch hier mit dem Vorwalten des Reduktionsmittels die grünen Töne mehr in den Vordergrund. Es wurde u. a. gefunden:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$NaHSO_3$ ccm	Zeit Stunden	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
46	6	—	4	76 1/2	rotgrün	rötlichgrün	stärker
47	5	—	5	76 1/2	grün	rötlichgrün	stärker
42	3	—	2	91 1/2	grünlichrot	gelbrot	sehr stark
43	2	—	3	91 1/2	grün	grünlichrot	wenig
59	2	3,5	0,5	147 3/4	rosa	rosa	wenig
60	2	3,0	1	147 3/4	hellgrün	gelblichrosa	wenig
61	2	2,5	1,5	147 3/4	grün	rötlichgelb	stärker
54	2	2	1	19 3/4	rötlich	rotbraun	—
55	2	1,5	1,5	19 3/4	rot	rotbraun	—
56	2	1	2	19 3/4	grünlichrot	rotbraun	—
57	2	0,5	2,5	19 3/4	rötlichgrün	grünlichrot	—

C. Die Einwirkung von primärem Ammoniumsulfit auf selenige Säure.

Da wir auch über diese Reaktion in kolloidchemischer Beziehung keine Literaturangaben finden konnten, haben wir das Verhalten verdünnter Lösungen von primärem Ammoniumsulfit gegen solche von seleniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls in mehreren Versuchsreihen untersucht.

Zur Verwendung kamen eine 1,112 prozentige Lösung von seleniger Säure und zu den ersten vier Versuchsreihen eine immer frisch bereitete Lösung von primärem Ammoniumsulfit, die mit Wasser zu einem Gehalte von 8,94 g NH_4HSO_3 in 100 ccm verdünnt wurde. Zur fünften Versuchsreihe benutzten wir eine Lösung mit 1,788 g NH_4HSO_3 in 100 ccm. Der Gehalt der Reduktionsflüssigkeit wurde maßanalytisch bestimmt.

Auch hier ergab sich ziemlich weitgehende Uebereinstimmung mit den unter A geschilderten Erscheinungen: rein wässerige Lösungen von Selendioxyd werden durch wässerige Lösungen von primärem Ammoniumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur zu elementarem Selen reduziert, ohne daß ein Zusatz von Salzsäure notwendig wäre. Auch

hier entstehen intermediär disperse, in geeigneter Verdünnung beständige Systeme.

Betreffs der maximalen Reduktionswirkung ergab sich in den ersten vier Versuchsreihen ganz dasselbe Bild wie bei den Versuchen mit primärem Natriumsulfit, denn folgendes wurde konstatiert:

Versuch Nr. 70. Das Gemenge von 5 ccm SeO_2 und 1 ccm NH_4HSO_3 ist nach 3 Minuten hell grünlichgelb, nach 10 Minuten grün, nach 30 Minuten gelblichgrün und nach 6 Stunden hell grünlichrot, während es rot zu fluoreszieren beginnt. Nach 30 Stunden ist die Lösung grüngelb und hat schon viel rotes Selen an den Gefäßwandungen ausgeschieden. Nach 72 Stunden ist die Flüssigkeit unter Vermehrung der Abscheidung noch grüngelb und ebenso noch nach 144 Stunden, während jetzt sich auch noch ein roter flockiger Bodensatz vorfindet.

Versuch Nr. 79. Bei einem Mischungsverhältnis von 4 ccm SeO_2 und 6 ccm NH_4HSO_3 ist die Flüssigkeit nach 21 Stunden hellstichig rotgrün und fluoresziert grünlichrot. Von 49 Stunden ab ist das Reaktionsgemisch hellgrün, fluoresziert hell rötlichgrün und scheidet etwas Selen an den Gefäßwandungen ab, dessen Menge sich nach 72 1/4 Stunden bedeutend vermehrt hat. Nach 145 Stunden findet man auch noch einen reichlichen flockigen Bodensatz von rotem Selen, während die Flüssigkeit noch schwach rötlichgrün fluoresziert.

Versuch Nr. 89. 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 4,5 ccm NH_4HSO_3 reagieren miteinander so, daß die Flüssigkeit nach 16 1/2 Stunden hellgrüne Durchsichtsfarbe, die sich nicht mehr ändert, aufweist und grün fluoresziert. Nach 46 1/2 Stunden liegt schon viel Selen am Boden und den Wandungen des Reagierrohres, und nach 61 1/4 Stunden ist fast das gesamte Selen ausgeschieden, während die Fluoreszenz in der Aufsicht über hell rötlichgrün in hellrot übergegangen ist.

Versuch Nr. 99. Als 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 3,5 ccm NH_4HSO_3 vermischt wurden, lag nach 20 1/2 Stunden eine hell grünrote, rot fluoreszierende, nach 48 1/2 Stunden hellgrüne Flüssigkeit vor, aus der sich nach dieser Zeit bereits viel rotes Selen an den Gefäßwandungen abgeschieden hatte. Nach 143 1/4 Stunden war die größte Menge des Selens in der hell gelbgrünen Flüssigkeit suspendiert.

Versuch Nr. 100. Das Gemisch von 2 ccm SeO_2 und 4 ccm NH_4HSO_3 war nach 20 1/2 Stunden unter roter Fluoreszenz hell grünlichrot, nach 48 1/2 Stunden hellgrün und hatte ziemlich viel Selen ausgeschieden. Nach 143 1/4 Stunden war fast das gesamte Selen teils

an den Gefäßwandungen, teils als flockiger Bodensatz niedergeschlagen und die Flüssigkeit, die noch rötlichgrün fluoreszierte, hell gelbgrün in der Durchsicht geworden.

Das Optimum der Reduktionswirkung, das wieder nicht so scharf ausgeprägt ist, als bei der Einwirkung von schwefliger Säure, wurde somit bei dem Molekularverhältnis von 1 SeO_2 : 1,8—2,0 NH_4HSO_3 beobachtet. In der Nähe dieser Konzentrationsverhältnisse fand nur geringe Selenausscheidung statt, denn es ergab sich u. a. folgendes:

Versuch Nr. 68. Das Gemenge von 5,7 ccm SeO_2 und 0,3 ccm NH_4HSO_3 färbte sich erst nach 30 Minuten hellgrün, begann nach 6 Stunden gelb zu fluoreszieren, war nach 30 Stunden grünlichrosa und hatte nach 72 Stunden Spuren von Selen an den Gefäßwandungen ausgeschieden. Obwohl die Farbe des Reaktionsgemisches nach 144 Stunden in helles Grüngelb übergegangen war, hatte sich der Selenniederschlag kaum vermehrt.

Versuch Nr. 71. Eine Lösung, die aus 4,5 ccm SeO_2 und 1,5 ccm NH_4HSO_3 bestand, war nach 3 Minuten hell grünlichgelb, nach 10 Minuten gelblichgrün, nach 30 Stunden grüngelb, nach 125 Stunden intensiv grünstichgelb und schied erst nach dieser Zeit Spuren von Selen an den Wandungen des Reagierrohres aus. Nach 144 Stunden war keine Vermehrung der Abscheidung zu bemerken.

Versuch Nr. 88. 2 ccm SeO_2, 1 ccm H_2O und 4 ccm NH_4HSO_3 reagieren nach 16 1/2 Stunden unter Hellgrünfärbung miteinander. Nach 46 1/2 Stunden ist die Flüssigkeit hell rötlichgrün, fluoresziert hellrot und hat Spuren von Selen ausgeschieden. Der Bodensatz vermehrt sich nur langsam. Nach 61 1/4 Stunden ist die Flüssigkeit in der Durchsicht hellgrün.

Versuch Nr. 90. Das Gemisch von 2 ccm SeO_2 und 5 ccm NH_4HSO_3 ist nach 16 1/2 Stunden hellgrün und fluoresziert grün. Nach 46 1/2 Stunden ist die Fluoreszenz immer noch grün, die hellgrüne Flüssigkeit hat etwas Selen an den Gefäßwandungen und als Bodensatz abgeschieden. Nach 61 1/4 Stunden hat sich der Selenniederschlag etwas vermehrt; die über ihn stehende klare Lösung ist noch gelbrot und fluoresziert hell gelbrot.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich ebenfalls als von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängig. Das konnte besonders gut in der fünften Versuchsreihe konstatiert werden, wo, wie oben bemerkt, eine stärker verdünnte Reduktionsflüssigkeit benutzt

wurde und wo eine deutliche Veränderung der Reaktionsgemische in der Durchsicht oder der Aufsicht z. B. folgendermaßen beobachtet wurde.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	NH_4HSO_3 ccm	Zeit
101	2	3,5	0,5	23 1/4 Stunden
102	2	3,0	1	1 3/4
103	2	2,5	1,5	15 Minuten

Während bei einem Mischungsverhältnis von 4 ccm SeO_2 : 2 ccm NH_4HSO_3 wenigstens noch nach 144 Stunden minimale Reduktion unter Hellrosafärbung eintrat, blieben die Gemenge von 3,5 ccm SeO_2 : 2,5 ccm NH_4HSO_3 ab auch nach 144 Stunden noch absolut farblos.

Was die Farbe der entstehenden dispersen Systeme anlangt, so traten, wie besonders deutlich aus den Ergebnissen der fünften Versuchsreihe zu ersehen ist, auch bei primärem Ammoniumsulfit, wenn es im Reaktionsgemisch vorwaltet, die grünen Töne mehr in den Vordergrund. Es wurde z. B. gefunden.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	NH_4HSO_3 ccm	Zeit Stunden	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
101	2	3,5	0,5	23 1/4	hellrosa	grünlichrosa	—
102	2	3	1	23 1/4	hellrosa	hellrosa	—
103	2	2,5	1,5	23 1/4	hellrosa	rosa	—
104	2	2	2	23 1/4	hell rötlichgrün	rosa	wenig
105	2	1,5	2,5	23 1/4	hell rötlichgrün	rosa	—
106	2	1	3	23 1/4	hellgrün	dunkelrosa	—
107	2	0,5	3,5	23 1/4	hellgrün	dunkelrosa	—
108	2	—	4	23 1/4	hellgrün	grün	—

D. Die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf selenige Säure.

Die reduzierende Wirkung von Natriumhydrosulfit auf selenige Säure ist bereits von Julius Meyer[1]) und von O. Brunck[2]) studiert worden.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 51 (1903).

[2]) Liebig's Ann. d. Chem. **336**, 296 (1904).

Während O. Brunck konstatierte, daß auch in verdünnten Lösungen von seleniger Säure auf Zusatz von Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein roter Niederschlag von Selen entsteht, fand J. Meyer, daß man aus sehr verdünnter seleniger Säure und etwas Hydrosulfit eine sehr schöne und haltbare Lösung von kolloidem Selen erhält, indem die zunächst farblose Lösung schnell eine rotbraune Färbung annimmt und beim Erwärmen oder auf Zusatz von Elektrolyten amorphes Selen abscheidet.

Da bisher unveröffentlichte Versuche des einen von uns gezeigt hatten, daß Natriumhydrosulfit in der Tat ein ganz ausgezeichnetes Mittel zur Bereitung disperser Systeme ist, haben wir auch mit dieser Verbindung sehr eingehende Versuche angestellt und gefunden, daß die durch Natriumhydrosulfit hervorgerufenen Erscheinungen annähernd eine Mittelstellung zwischen denjenigen einnehmen, welche wir bei der Reduktion von seleniger Säure durch wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd einerseits und durch verdünnte Lösungen von Hydrazin und seinen Salzen andererseits beobachteten.

Im ganzen wurden sechs Versuchsreihen angestellt und dabei kamen folgende Lösungen zur Verwendung. Zu den beiden ersten Versuchsreihen wurden 1,112 prozentige Lösungen von Selendioxyd und frisch bereitete Lösungen von Natriumhydrosulfit[1]) mit einem maßanalytisch ermittelten Gehalte von 3,49 g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm benutzt. Zu den übrigen Versuchen dienten eine 1,118 prozentige Lösung von seleniger Säure und eine Reduktionsflüssigkeit, die in 100 ccm 3,486 g $Na_2S_2O_4$ enthielt.

Aus allen angestellten Versuchen geht hervor, daß im Vergleich zu den anderen Reduktionsmitteln, deren Wirkung wir studiert haben, die reduzierende Wirkung des Natriumhydrosulfits auf wässerige Lösungen mit der größten Geschwindigkeit verläuft.

So ergab sich u. a. folgendes (siehe die erste Tabelle auf S. 426).

Eine maximale Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Es zeigte sich im Gegenteile, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der zugesetzten Menge des Reduktionsmittels wächst, und daß sie mit steigender Verdünnung der angewandten Lösungen sich verringert. Das geht aus den folgenden Versuchen deutlich hervor (siehe die zweite Tabelle auf Seite 426).

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Versuchsreihe	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Zeit Minuten	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
I	109	6	—	0,2	2	gelb	—
I	110	5,5	—	0,5	2	schwach rot	—
I	111	5	—	1	2	hellrot	—
I	112	4	—	2	2	rot	—
I	113	3	—	3	2	rot	stark
I	117	0,05	—	6	2	trübe hellrot	stark
II	118	2	3,5	0,5	2	rötlichgelb	—
II	122	2	1,5	2,5	2	trübe rot	stark
III	126	2	0,9	0,1	1	gelb	—
III	127	2	0,8	0,2	1	rotstichig gelb	—
III	130	2	0,5	0,5	1	gelblichrot	—
III	134	2	0,1	0,9	1	intensiv dunkelrot	—
IV	135	2	2,8	0,2	1	gelb	—
IV	137	2	2	1	1	gelbrot	—
IV	140	2	0,5	2,5	1	trübe rot	—
IV	141	2	—	3	1	trübe rot	stark
V	142	2	5,8	0,2	2	gelb	—
V	144	2	5	1	2	rot	—
V	149	2	2	4	2	trübe rot	stark
V	150	2	—	6	2	trübe rot	sehr stark
VI	151	2	9,8	0,2	2	gelb	—
VI	152	2	9,5	0,5	2	dunkelgelb	—
VI	154	2	8	2	2	rot	—
VI	155	2	7	3	2	trübe rot	—

Versuchsreihe	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Zeit	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
IV	135	2	2,8	0,2	15 Minuten	gelb	—
IV	136	2	2,5	0,5	15 „	dunkel gelbrot	—
IV	137	2	2	1	15 „	rot	wenig
IV	139	2	1	2	15 „	trübe rot	stärker
IV	140	2	0,5	2,5	15 „	trübe rot	stark
IV	141	2	—	3	15 „	trübe rot	sehr stark
V	142	2	5,8	0,2	18 Stunden	rötlichgelb	—
V	143	2	5,5	0,5	18 „	rotgelb	wenig
V	144	2	5	1	18 „	gelbrot	stärker
V	145	2	4,5	1,5	18 „	rotgelb	stark
VI	151	3	9,8	0,2	47 „	rötlichgelb	—
VI	153	2	9	1	47 „	gelbrot	—
VI	154	2	8	2	47 „	gelbrot	wenig
VI	155	2	7	3	47 „	trübe rot	stärker
VI	156	2	5	5	47 „	farblos	sehr stark

Höchst bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen der zur Sedimentation erforderlichen Zeit und der angewandten Menge des Reduktionsmittels, die sich aus folgendem ergibt:

Versuchsreihe	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Koagulation tritt ein nach	Abscheidung von rotem Selen
IV	135	2	2,8	0,2	18 Stunden	wenig
IV	136	2	2,5	0,5	18 „	wenig
IV	137	2	2	1	15 Minuten	wenig
IV	139	2	1	2	15 „	stärker
IV	140	2	0,5	2,5	15 „	stark
IV	141a	2	—	3	15 „	sehr stark
VI	151	2	9,8	0,2	550 1/2 Stunden	wenig
VI	152	2	9,5	0,5	550 1/2 „	stärker
VI	153	2	9	1	550 1/2 „	stärker
VI	154a	2	8	2	550 1/2 „	stark
VI	155a	2	7	3	550 1/2 „	sehr stark
VI	157	2	3	7	550 1/2 „	sehr stark, schwarzer Bodensatz

Die Versuchsergebnisse lehren, daß man bei größerer Verdünnung und geringer Hydrosulfitkonzentration gegebenenfalls wochenlang warten kann, ehe Koagulation der dispersen Phase eintritt. Bei Anwesenheit von größeren Mengen des Reduktionsmittels stellt sich die Abscheidung von rotem Selen schon nach relativ kurzer Zeit ein und kann, wie die folgenden Angaben zeigen, zu sehr weitgehender Entfärbung der Reaktionsgemische führen.

Versuch Nr. 122 (Versuchsreihe II). Das Gemisch von 2 ccm SeO_2, 1,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $Na_2S_2O_4$ ist nach 2 Minuten trübe rot und hat bereits viel Selen an den Gefäßwandungen und als Bodensatz ausgeschieden. Es ist nach 17 1/2 Stunden in der Durchsicht absolut farblos geworden.

Versuch Nr. 134 (Versuchsreihe III). Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2, 0,1 ccm H_2O und 0,9 ccm $Na_2S_2O_4$ ist die Flüssigkeit nach 1 Minute bereits intensiv dunkelrot, nach 18 Stunden hellgrün und hat dann schon viel rotes Selen ausgeschieden. Nach 134 3/4 Stunden liegt eine in der Durchsicht sehr schwach gelbe Lösung vor, unter der sich ein sehr starker Bodensatz von rotem flockigen Selen befindet.

Versuch Nr. 138 (Versuchsreihe IV). 2 ccm SeO_2, 1,5 ccm H_2O und 1,5 ccm $Na_2S_2O_4$ reagieren nach 1 Minute unter Bildung einer trüben roten Lösung, die nach 18 Stunden hell gelbgrün ist, ziemlich viel Selen ausgeschieden hat und nach 47 Stunden unter deutlicher Vermehrung des Niederschlags in der Durchsicht farblos erscheint.

Versuch Nr. 140 (Versuchsreihe IV). Eine Lösung, die aus 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $Na_2S_2O_4$ bestand und nach 1 Minute trübe rot erschien, hatte schon nach 15 Minuten ziemlich viel Selen ausgeschieden und war nach 18 Stunden farblos.

Versuch Nr. 145 (Versuchsreihe V). Das Reaktionsgemisch von 2 ccm SeO_2, 4,5 ccm H_2O und 1,5 ccm $Na_2S_2O_4$ ist nach 2 Minuten rot und etwas trübe, nach 18 Stunden unter Absonderung von viel Selen hell rotgelb und nach 70 1/2 Stunden farblos.

Versuch Nr. 155 (Versuchsreihe VI). Als 2 ccm SeO_2, 7 ccm H_2O und 3 ccm $Na_2S_2O_4$ miteinander gemischt wurden, war die Flüssigkeit nach 2 Minuten trübe rot, hatte nach 18 Stunden ziemlich viel Selen an den Gefäßwandungen niedergeschlagen und war nach 47 Stunden farblos.

Vollständige Entfärbung wurde auch noch besonders unter den folgenden Bedingungen beobachtet:

Versuchsreihe Nr.	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Zeit Stunden
I	114	2	—	4	18
I	115	1	—	5	18
I	116	0,5	—	5,5	18
I	117	0,05	—	6	18
II	123	2	1	3	17 1/2
II	124	2	0,5	3,5	17 1/2
II	125	2	—	4	17 1/2
IV	139	2	1	2	47
IV	141	2	—	3	18
V	146	2	4	2	138 3/4
V	148	2	3	3	18
V	149	2	2	4	18
V	150	2	—	6	18
VI	156	2	5	5	47
VI	157	2	3	7	47

Es hatte bei oberflächlicher Betrachtung den Anschein, als ob die schnell verlaufende Ausflockung unter gleichzeitiger Entfärbung der

Flüssigkeiten schon nach kurzer Zeit zu einer quantitativen Abscheidung des Selens geführt hätte. Durch Ansäuerung der Filtrate konnte aber mit Ausnahme des gleich noch zu besprechenden Versuchs Nr. 150, bei dem sich auf Zusatz von verdünnter Säure nur kolloider Schwefel bildete, noch eine Abscheidung von roten Flocken bzw. Bildung von kolloidem Selen hervorgerufen werden.

Besonderer Erwähnung wert ist die Tatsache, daß man bei den Dauerversuchen auch eine Umwandlung des zunächst roten Selens in die schwarze Modifikation beobachten konnte. Der Reaktionsverlauf der diesbezüglichen Versuche spielte sich folgendermaßen ab:

Versuch Nr. 149 (Versuchsreihe V). Das Gemenge von 2 ccm SeO_2, 2 ccm H_2O und 4 ccm $Na_2S_2O_4$ war nach 2 Minuten trübe rot und hatte viel rotes Selen, das zunächst in der Flüssigkeit suspendiert blieb, abgeschieden. Nach 10 Minuten war die Lösung noch rot und wies einen starken Bodensatz von rotem Selen auf. Nach 18 Stunden war die über dem roten flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos. Nach 551 Stunden wurde beobachtet, daß der Bodensatz an der oberen, der Flüssigkeit zugekehrten Seite noch rot war, an den der Glaswand zugekehrten Stellen dagegen sich schwarz gefärbt hatte.

Versuch Nr. 150 (Versuchsreihe V). Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2 und 6 ccm $Na_2S_2O_4$ lag nach 2 Minuten eine trübe rote Flüssigkeit vor, in der sehr viel Selen suspendiert war. Nach 10 Minuten war schon ein sehr starker roter Bodensatz vorhanden und nach 18 Stunden die Flüssigkeit klar und farblos geworden. Nach 551 Stunden hatte sich das am Boden liegende rote Selen vollständig in die schwarze Modifikation verwandelt. Es ist oben schon darauf hingewiesen worden, daß unter diesen Versuchsbedingungen quantitative Reduktion der selenigen Säure eingetreten war.

Versuch Nr. 156 (Versuchsreihe VI). 2 ccm SeO_2, 5 ccm H_2O und 5 ccm $Na_2S_2O_4$ reagieren nach 2 Minuten unter Bildung einer sehr trüben roten Flüssigkeit, aus der sich nach 8 Minuten schon recht viel rotes Selen an die Gefäßwandungen abgelagert hat. Die Lösung ist nach 18 Stunden vollkommen farblos geworden, und das Selen hat sich in Gestalt von roten Flocken zu Boden gesenkt. Nach 550 1/2 Stunden ist der sehr reichliche Niederschlag genau wie bei Versuch Nr. 149 teils noch rot geblieben, teils hat er sich aber bereits in schwarzes Selen umgewandelt.

Versuch Nr. 157 (Versuchsreihe VI). Die Reaktionsflüssigkeit, die aus 2 ccm SeO_2, 3 ccm H_2O und 7 ccm $Na_2S_2O_4$ bestand, war nach 2 Minuten sehr trübe rot, hatte nach 8 Minuten schon ziemlich viel rotes Selen ausgeschieden und war nach 18 Stunden unter sehr erheblicher Vermehrung des Bodensatzes ganz und gar farblos geworden. Während nach 47, 70½ und 138¼ Stunden keine weitere Veränderung beobachtet werden konnte, hatte sich nach 550½ Stunden das am Boden liegende flockige Selen vollkommen in die schwarze Modifikation umgewandelt.

E. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf selenige Säure.

Mit Hilfe dieser Reaktion hat der eine von uns[1]) bereits vor einigen Jahren sehr beständige Hydrosole von Selen bereiten können. Es kam daher für uns jetzt nur noch darauf an, das Verhalten dieses Reduktionsmittels bei gewöhnlicher Temperatur in systematisch angestellten Versuchsreihen zu studieren. Und diese Versuche lehrten, daß die Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure durch verdünnte wässerige Lösungen von Hydrazin — sowie seiner Salze, wie sich noch zeigen wird — ganz anders verläuft, als die unter A bis D beschriebenen Vorgänge.

Zur Verwendung kamen eine Lösung von Kahlbaum'schem reinem Hydrazinhydrat 1 : 1000 und zu der ersten Versuchsreihe eine 11,12 prozentige, zur zweiten Versuchsreihe eine 1,39 prozentige wässerige Lösung von Selendioxyd.

Die Reduktion tritt mit ziemlich großer Geschwindigkeit ein und schreitet dann sehr schnell vorwärts. So wurde bei den beiden Versuchsreihen, bei welchen so sehr verschieden konzentrierte Selendioxydlösungen angewendet wurden, deutliche Veränderung der Reaktionsgemische in der Durchsicht und Fortschreiten der Reduktion wie folgt beobachtet.

Versuch Nr. 163 (Versuchsreihe II). Als 5 ccm SeO_2 mit 1 Tropfen N_2H_4 versetzt wurden, war die Mischung nach 5 Minuten sehr schwach, nach 15 Minuten etwas deutlicher hellgelb und nach 6½ Stunden gelb.

Versuch Nr. 164 (Versuchsreihe II). Das Gemenge von 5 ccm SeO_2 und 2 Tropfen N_2H_4 ist nach 5 Minuten sehr schwach hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und nach 6½ Stunden gelb.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 106 (1902).

Versuch Nr. 158 (Versuchsreihe I). Bei einem Mischungsverhältnis von 5 ccm SeO_2 und 0,15 ccm N_2H_4 färbt sich die Flüssigkeit nach 3 Minuten schwach gelb, nach 5 Minuten hell rotgelb und nach 1 Stunde trübe rot. Nach 23 Stunden hat sich ein starker roter Bodensatz und darüber eine fast farblose Lösung gebildet.

Versuch Nr. 165 (Versuchsreihe II). 5 ccm SeO_2 und 0,2 ccm N_2H_4 reagierten so miteinander, daß die Lösung nach 5 Minuten sehr schwach hellgelb und nach 15 Minuten rosa war. Sie zeigte nach 6 1/2 Stunden keine Farbenänderung.

Versuch Nr. 166 (Versuchsreihe II). Das Gemisch von 5 ccm SeO_2 und 0,5 ccm N_2H_4 war nach 5 Minuten schwach hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und hatte nach 6 1/2 Stunden, ohne seine Durchsichtsfarbe zu ändern, wenig rotes Selen in Flocken abgesondert.

Versuch Nr. 159 (Versuchsreihe I). Eine Mischung von 5 ccm SeO_2 und 1 ccm N_2H_4 ist nach 2 Minuten hell gelbrot und fluoresziert grünlich. Nach 6 Minuten ist sie intensiv rot, nach 12 Minuten trübe hellrot, nach 1 1/4 Stunden blau und hat dann schon rote Flocken von Selen ausgeschieden. Nach 23 Stunden findet sich ein starker roter Bodensatz und über ihm eine farblose Lösung vor.

Versuch Nr. 167 (Versuchsreihe II). Als 5 ccm SeO_2 und 1 ccm N_2H_4 gemischt wurden, war die Flüssigkeit nach 5 Minuten hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und nach 6 1/2 Stunden unter Abscheidung von wenig flockigem Selen rosa geworden.

Versuch Nr. 168 (Versuchsreihe II). Das Gemenge von 5 ccm SeO_2 und 1,5 ccm N_2H_4 ist nach 5 Minuten hellgelb, nach 15 Minuten rosa, nach 6 1/2 Stunden dunkelrosa und hat dann schon etwas rotes Selen abgesondert.

Versuch Nr. 169 (Versuchsreihe II). Bei einem Mischungsverhältnisse von 5 ccm SeO_2 und 2 ccm N_2H_4 ist die Flüssigkeit nach 5 Minuten hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und wird dann dunkelrosa. Nach 6 1/2 Stunden hat sich ziemlich viel rotes Selen als Bodensatz und wenig an den Gefäßwandungen niedergeschlagen.

Versuch Nr. 160 (Versuchsreihe I). 5 ccm SeO_2 und 3 ccm N_2H_4 reagieren so miteinander, daß die Flüssigkeit nach 1 Minute gelb, nach 2 Minuten trübe hellrotbraun, nach 7 Minuten intensiv hellrot erschien und nun bereits flockiges Selen abzusondern begann, dessen Menge sich schnell vermehrte. Nach 50 Minuten ist die Lösung blau und nach 23 Stunden vollkommen farblos geworden.

Maximale Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Die Koagulation der verschieden konzentrierten dispersen Systeme erfolgte, wie aus der Beschreibung der Versuche hervorgeht, bei Anwesenheit von beliebigen Mengen des Reduktionsmittels zu annähernd gleichen Zeiten und führte sehr bald zur vollkommenen Entfärbung der Flüssigkeiten.

F. Die Einwirkung von Hydraziniumchlorid auf selenige Säure

wurde ebenfalls in mehreren Versuchsreihen systematisch untersucht, nachdem über den Verlauf dieser Reduktion in kolloidchemischer Beziehung noch nichts bekannt geworden war.

Zunächst wurde eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine Reduktionsflüssigkeit benutzt, die man durch Neutralisation einer Hydrazinhydratlösung 1 : 1000 mit verdünnter Salzsäure erhalten hatte.

Die Reduktion verlief auch hier mit ziemlich großer Geschwindigkeit und führte zu blaustichig roten Hydrosolen, die aber schon nach ziemlich kurzer Zeit — meist 5 3/4 Stunden — zu koagulieren begannen und nach 31 1/2 Stunden fast das gesamte Selen als roten flockigen Bodensatz abgelagert hatten. Die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten erschienen dann in der Durchsicht hellrot mit geringem bläulichen Stich und zeigten in der Aufsicht geringe Fluoreszenz. Trotzdem war der Reaktionsprozeß noch nicht zu Ende verlaufen; denn bei vorsichtigem Erwärmen flockten die Sole schon bald vollständig aus, und bei weiterem Erhitzen trat wieder Rotfärbung der farblosen Filtrate ein.

Der Reaktionsverlauf war u. a. folgender:

Versuch Nr. 176. Das Gemenge von 3 ccm SeO_2 und 2 ccm N_2H_5Cl ist nach 5 Minuten hellgelb und von rötlicher Fluoreszenz, nach 30 Minuten rosa und fluoresziert hellrot. Nach 1 1/4 Stunden ist die Flüssigkeit blaustichig rot und weist rote Fluoreszenz auf.

Versuch Nr. 177. Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2 und 3 ccm N_2H_5Cl ist die Lösung nach 5 Minuten gelb, nach 30 Minuten hellrot und nach 1 1/4 Stunden blaustichig rot. In der Aufsicht wurde nach den angegebenen Zeiten immer Fluoreszenz und zwar zunächst hell rötlich, dann hellrot, dann stark rot beobachtet.

Bei der zweiten Versuchsreihe dienten eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 1,31 prozentige Lösung von Kahlbaum'schen Hydraziniumchlorid zur Anstellung der Reaktionen.

Hier schien eine maximale Reduktionswirkung bei dem Volumenverhältnis 1 : 1 zu konstatieren zu sein, denn es ergab sich in der Nähe dieses Konzentrationsverhältnisses folgendes:

Versuch Nr. 182. Das Gemenge von 3 ccm SeO_2 und 2 ccm N_2H_5Cl ist nach 20 Minuten rosa und von rötlicher Fluoreszenz, nach 1 Stunde karmesinrot und fluoresziert stark rot, nach 5 1/2 Stunden blaustichig rot und hat dann wenig rote Flocken von Selen abgeschieden.

Versuch Nr. 183. Eine Mischung von 2,5 ccm SeO_2 und 2,5 ccm N_2H_5Cl verhält sich bis zu 1 Stunde genau wie die bei Versuch Nr. 182 verwandte. Nach 5 1/2 Stunden ist die Flüssigkeit blaustichig rot, fluoresziert rot und hat sehr viel rotes Selen abgesondert.

Versuch Nr. 184. Als 2 ccm SeO_2 und 3 ccm N_2H_5Cl miteinander vermischt wurden, vollzog sich die Reaktion genau wie bei bei Versuch Nr. 182. Auch hier war die Menge des nach 5 1/2 Stunden ausgefallenen flockigen Selens nur gering.

Auch unter den hier gewählten Versuchsbedingungen war die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Ende gegangen, denn beim Erhitzen der Filtrate konnte wieder eine neubeginnende Reduktion konstatiert werden. Interessant war hierbei, daß die nunmehr in der Hitze gebildeten dispersen Systeme sich als weit beständiger erwiesen, als die bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten.

In der nun folgenden dritten Versuchsreihe kamen eine 1,39prozentige Lösung von Selendioxyd und eine aus Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid bereitete Reduktionsflüssigkeit 1 : 1000 zur Verwendung.

Hier wurden folgende Mischungen angesetzt:

Versuch Nr.	187	188	189	190	191	192	193	194
ccm SeO_2	4,9	4,5	4	3	2	1	0,5	0,1
ccm N_2H_5Cl	0,1	0,5	1	2	3	4	4,5	4,9

Nach 32 Stunden hatte sich aus allen diesen Flüssigkeiten Selen in roten Flocken ausgeschieden. Die grobdispersen Systeme erschienen in der Durchsicht blaustichig hellrot und wiesen in der Aufsicht nur schwache Fluoreszenz auf.

Beim Erhitzen entstand nun schon bei relativ niederer Temperatur unter vollständiger Ausflockung schwarzes Selen und dann trat bei stärkerem Erhitzen plötzlich wieder Rotfärbung auf, die bei manchen Proben trotz andauernden Kochens sich hartnäckig erhielt. Schließlich ergab sich folgendes:

Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von Selen
187	farblos	rötlichgelb	—
188	sehr schwach hellrosa	rosa	sehr wenig, schwarz
189	hellrosa	rosa	wenig, schwarz
190	rosa	rot	wenig, schwarz
191	trübe rot, geht schnell über blaurot in blauschwarz über	anfänglich stark rot	ziemlich viel, schwarz
192			
193			
194	rosa	rot	schwarz

Beim Filtrieren blieben die ausgeschiedenen schwarzen Teilchen natürlich am Papier liegen, doch die Sole liefen glatt durch und ließen erst bei mehrmaliger Wiederholung der Filtration einen geringen roten Beschlag auf dem Filter zurück.

Ganz auffallender Weise passierten auch die blauschwarzen Sole zunächst das Papier, ohne vollständig zu koagulieren, so daß man schon zu hoffen wagte, ein blauschwarzes disperses System von einiger Beständigkeit gewinnen zu können. Die Flüssigkeiten vertrugen indessen das notwendige mehrmalige Filtrieren gar nicht und waren bald farblos geworden.

Die Erscheinungen, die wir weiter an diesen Systemen noch beobachteten, sind folgende:

Versuch Nr.	Nach der letzten Filtration		Nach weiteren 18 Stunden		Nach $3^1/_2$ Tagen	
	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
188	sehr schwach hellrosa	hellrosa	farblos	rosa	farblos	hellrosa
189	hellrosa	hellrosa	farblos	rosa	farblos	hellrosa
190	rosa	rosa	hellrosa	trübe rosa	farblos	hellrosa
191	farblos	—	farblos	hellrosa	farblos	hellrosa
192	farblos	—	rosa	trübe hellrot	hellrosa	hellrosa
193	farblos	—	rosa	trübe hellrot	hellrosa	hellrosa
194	hellrosa	hellrosa	hellrosa	trübe rosa	hellrosa	hellrosa

Bei dem vom Versuche Nr. 192 herstammenden Sole hatte sich nach den 18 Stunden rotes Selen als Bodensatz ausgeschieden.

In der vierten Versuchsreihe endlich wurden eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 1,31 prozentige Lösung von

Kahlbaum'schen Hydraziniumchlorid benutzt und folgende Ergebnisse beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	N_2H_5Cl ccm	Zeit Minuten	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
195	3	6,8	0,2	10	farblos	—
196	3	6,5	0,5	10	farblos	hell grüngelb
197	3	6	1	10	farblos	hellgrün
198	3	5	2	10	gelb	hell rötlichgrün
199	3	4	3	10	gelb	rosa
200	3	3	4	10	rosa	hell rotbraun
201	3	2	5	10	rosa	rotbraun
202	3	1	6	10	rosa	rotbraun
203	3	—	7	10	rosa	rotbraun

Nach 23 Stunden hat sich bei allen Mischungen, an den Gefäßwandungen festhaftend, rotes Selen abgeschieden, dessen Menge mit zunehmender Konzentration an Hydraziniumchlorid wächst; auch sind viele Flocken von Selen in den Flüssigkeiten suspendiert und als Bodensatz abgesondert. Nach dem Filtrieren zeigen alle Flüssigkeiten in der Durchsicht nur schwach rötlichgelbe Färbung und in der Aufsicht nur schwache rötliche Fluoreszenz.

Eine maximale Reduktionswirkung, deren Auftreten nach den ersten Versuchen wahrscheinlich war, wird also tatsächlich nicht beobachtet.

G. Die Einwirkung von Hydraziniumsulfat auf selenige Säure.

Da bekanntlich Hydraziniumsulfat wegen seiner energischen reduzierenden Eigenschaften in der analytischen Chemie bereits Eingang gefunden hat, haben wir es in kolloidchemischer Beziehung ebenfalls näher untersucht.

Zur Verwendung gelangten eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 1,63 prozentige Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumsulfat.

Es zeigte sich, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des Sulfats ebenfalls ziemlich groß ist, und daß die Reaktion unter geeigneten Bedingungen zu blaustichig roten Hydrosolen führt, die ziemlich schnell zu koagulieren beginnen. U. a. wurde folgendes beobachtet:

Versuch Nr. 204. Das Gemenge aus 4,5 ccm SeO_2 und 0,5 ccm $N_2H_6SO_4$ ist nach 5 Minuten trübe rötlichgelb, nach 20 Minuten trübe blaustichig rosa, nach 1 3/4 Stunden blaustichig rot und hat dann bereits rotes flockiges Selen ausgeschieden. Nach 20 Stunden ist die Flüssigkeit unter vermehrter Abscheidung von Selen hellrosa geworden.

Versuch Nr. 205. Bei einem Mischungsverhältnis von 4 ccm SeO_2 und 2 ccm $N_2H_6SO_4$ ist die Lösung nach 5 Minuten trübe rosa, nach 20 Minuten trübe blaustichig rot, hat nach 1 3/4 Stunden schon ziemlich viel Selen abgeschieden und ist nach 20 Stunden nur noch hellrosa.

Versuch Nr. 206. 3 ccm SeO_2 und 2 ccm $N_2H_6SO_4$ reagieren miteinander so, daß nach 5 Minuten eine trübe hellrote, nach 20 Minuten eine trübe rote, nach 1 3/4 Stunden eine blaustichig rote Lösung vorliegt, die nun reichlich Selen abgeschieden hat und nach 20 Stunden hellrosa geworden ist.

Versuch Nr. 207. Die Mischung von 2,5 ccm SeO_2 und 2,5 ccm $N_2H_6SO_4$ ist nach 5 Minuten trübe hellrot, nach 20 Minuten trübe dunkelrot, nach 1 3/4 Stunden unter reichlicher Selenabscheidung blaustichig rot und nach 20 Stunden hellrosa.

Versuch Nr. 208. Als 2 ccm SeO_2 und 3 ccm $N_2H_6SO_4$ miteinander vermischt wurden, war die Flüssigkeit nach 5 Minuten trübe rotbraun und verhielt sich dann ganz so weiter, wie die von Versuch Nr. 207.

Versuch Nr. 210. Ein Zusatz von 4 ccm $N_2H_6SO_4$ zu 1 ccm SeO_2 bewirkte, daß das Gemisch nach 5 Minuten trübe rosa, nach 20 Minuten trübe hellrot, nach 1 3/4 Stunden bei reichlich ausgefallenem Selen blaustichig rot und nach 20 Stunden hellrosa war.

Versuch Nr. 212. Das Gemenge von 0,1 ccm SeO_2 und 4,9 ccm $N_2H_6SO_4$ erscheint nach 5 Minuten trübe gelb, nach 20 Minuten trübe rosa, nach 1 3/4 Stunden trübe rot und hat nach 20 Stunden unter Hellrosafärbung reichlich rotes Selen abgesondert.

Auch in größerer Verdünnung — die Selendioxydlösung wurde vor dem Zusatze des Hydraziniumsulfats mit abgemessenen Mengen von Wasser verdünnt — war relativ bald starke Koagulation der dispersen Systeme zu bemerken.

Versuch Nr. 213. Bei einem Mischungsverhältnis von 3 ccm SeO_2, 6,8 ccm H_2O und 0,2 ccm $N_2H_6SO_4$ war die Lösung nach 5 Minuten noch farblos, nach 15 Minuten hellgelb, nach 1 3/4 Stunden trübe gelb und nach 20 Stunden unter reichlicher Selenabscheidung hellrosa.

Versuch Nr. 216. 3 ccm SeO_2, 5 ccm H_2O und 2 ccm $N_2H_6SO_4$ reagierten so miteinander, daß die Flüssigkeit nach 5 Minuten rosa, nach 15 Minuten hellrot und nach 20 Stunden trübe rosa erschien, während viel rotes Selen ausgefallen war.

Versuch Nr. 218. Das Gemenge von 3 ccm SeO_2, 3 ccm H_2O und 4 ccm $N_2H_6SO_4$ ist nach 5 Minuten rosa, nach 15 Minuten rot, hat nach 1¾ Stunden rote Flocken von Selen abgesondert und ist nach 20 Stunden unter Vermehrung des Niederschlages rosa geworden.

Was die Selenausscheidung anlangt, so konnte festgestellt werden, daß die Mengen mit wachsendem Gehalte der Reaktionsgemische an Hydraziniumsulfat zunehmen, daß also auch hier keine maximale Reduktionswirkung nachzuweisen ist. Beim Erhitzen der nach vier Tagen filtrierten Flüssigkeiten, die vollkommen farblos waren und nur teilweise eine ganz schwache Fluoreszenz aufwiesen, zeigte es sich, daß die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur wohl sehr weit vorgeschritten aber doch nicht ganz vollständig verlaufen war. Nach dem Aufkochen wiesen z. B. einige Filtrate folgende Eigenschaften auf:

Filtrat von Versuch Nr.	Ursprünglich angewandt SeO_2 ccm	$N_2H_6SO_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
204	4,5	0,5	sehr schwach rosa	gelblichrosa
205	4	1	blaustichig rosa	rosa
206	3	2	blaustichig rosa	hellrot
207	2,5	2,5	blaustichig hellrot	rot
208	2	3	blaustichig rot	bläulichrot
209	1,5	3,5	blaustichig rot	bläulichrot
210	1	4	blaustichig hellrot	bläulichrot
211	0,5	4,5	rotgelb	ockergelb
212	0,1	4,9	bläulichrosa	rosa

Alle diese unter E bis G mitgeteilten Resultate zwangen dazu,

H. Die Möglichkeit einer quantitativen Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure durch Hydrazin und seine Salze bei gewöhnlicher Temperatur,

besonders zu untersuchen. Es wurden daher die folgenden Versuche angestellt:

1. Hydrazinhydrat. Man bereitete unter Verwendung einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer Hydrazinhydratlösung 1 : 1000 Mischung folgender Art:

Versuch Nr.	222	223	224	225	226	227	228
SeO_2 ccm	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ccm	6	4	2	—	—	—	—
N_2H_4 ccm	2	4	6	8	10	12	15

und beobachtete ihr Verhalten längere Zeit hindurch.

Nach 5 Minuten waren die Systeme mit niederer Hydrazinkonzentration in der Durchsicht noch farblos, die mit höherer Hydrazinkonzentration hellgelb, nach 25 Minuten waren sie farblos bzw. hell rotgelb und nach 4 1/2 Stunden waren sie alle trübe rosa geworden und hatten von Versuch Nr. 225 ab rote Flocken von Selen abgeschieden. Die Gemische wurden, damit der Reduktionsvorgang möglichst beendet werden konnte, noch weitere vier Tage sich selbst überlassen, dann aufgeschüttelt und von dem in allen Fällen reichlich abgeschiedenen roten Selen durch Filtration befreit. Trotzdem die Filtrate in der Durchsicht vollkommen farblos waren, hatten die verschiedenen Hydrazinmengen, die man angewandt hatte, in keinem Falle genügt, um vollständige Reduktion zu bewirken. Beim Erhitzen erfolgte bei allen Filtraten sogleich wieder Rosafärbung der Flüssigkeiten und nach kurzem Stehen waren alle Systeme rot bis dunkelrot gefärbt. Nach dem vollständigen Erkalten schieden sie auch noch allmählich rote Flocken von Selen aus.

2. Hydraziniumchlorid. Die Reaktionsgemische, die unter Verwendung einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer 1,31 prozentigen Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid in den folgenden Verhältnissen:

Versuch Nr.	229	230	231	232	233	234	235
SeO_2 ccm	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ccm	6	4	2	—	—	—	—
N_2H_5Cl ccm	2	4	6	8	10	12	15

bereitet wurden, verhielten sich so, daß die Gemenge mit niederer Hydraziniumchloridkonzentration nach 5 Minuten ockergelb, nach 25 Minuten rosa, die mit höherer Konzentration an Hydraziniumchlorid nach 5 Minuten rotbraun, nach 25 Minuten blaustichig dunkelrot in der Durchsicht geworden waren. Nach 4 1/2 Stunden lagen in allen Fällen hellrote Flüssigkeiten vor, während reichlich rotes flockiges Selen ausgefallen war. Nach abermals weiteren vier Tagen wurde aufgeschüttelt und filtriert. Die Filtrate waren alle vollkommen farblos, und beim Erhitzen zeigte es sich, daß die Reduktion wirklich sehr weit vor-

geschritten war. Zwar war bei Versuch Nr. 229 und 230 nicht ganz vollständige Reduktion eingetreten, denn die Filtrate färbten sich beim Erhitzen rosa, wurden dann beim Stehen auch rot und setzten noch etwas Selen ab. Die Filtrate, die von den übrigen Versuchsflüssigkeiten erhalten wurden, blieben aber beim Kochen absolut farblos in der Durchsicht und zeigten auch — mit Ausnahme des Filtrates von Versuch Nr. 231, das äußerst geringe Fluoreszenz aufwies — keine Spur eines Schimmers in der Aufsicht.

Durch diese Versuchsreihe wurde also erwiesen, daß wässerige Lösungen von seleniger Säure durch solche von Hydraziniumchlorid ohne weiteren Zusatz von Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ zu Selen reduziert werden. Voraussetzung hierfür ist, daß das Reduktionsmittel in erheblichem Ueberschusse vorhanden ist.

Es wäre interessant gewesen, zu erforschen, welchen Einfluß dabei die Konzentration der selenigen Säure ausübt. Doch lag das nicht im Rahmen der vorliegenden Untersuchung, die überhaupt schon einen viel größeren Umfang angenommen hatte, als anfänglich beabsichtigt war.

3. Hydraziniumsulfat. Unter Verwendung einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer 1,63 prozentigen Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumsulfat wurden die folgenden Mischungen untersucht:

Versuch Nr.	236	237	238	239	240	241	242
SeO_2 ccm	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ccm	6	4	2	—	—	—	—
$N_2H_6SO_4$ ccm	2	4	6	8	10	12	15

Die Gemenge mit geringem Gehalte an Reduktionsmittel waren nach 5 Minuten hellgelb, nach 25 Minuten ockergelb, die mit höherer Hydraziniumsulfatkonzentration nach 5 Minuten ockergelb, nach 25 Minuten rotbraun. Nach Verlauf von 4 1/2 Stunden waren alle Systeme in der Durchsicht rot und hatten reichlich rotes flockiges Selen abgesondert. Man ließ sie wiederum vier Tage stehen, schüttelte dann auf und filtrierte.

Es ergab sich, daß die Reduktion bei weitem nicht so stark vorgeschritten war wie beim Hydraziniumchlorid. Das Filtrat vom Versuch Nr. 236 war hellgelb und fluoreszierte rosa, das vom Versuch Nr. 237 war zwar farblos, fluoreszierte jedoch deutlich gelb. Beim Erhitzen der Filtrate wurde folgendes beobachtet:

Filtrat von Versuch Nr.	Farbe in der Duchsicht
236	blaustichig dunkelrot
237	rot
238	rosa
239	hellgelb
240	schwach hellgelb
241	sehr schwach hellgelb
242	farblos

Es erscheint also auch eine quantitative Reduktion der selenigen Säure durch Hydraziniumsulfat ohne Zusatz von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur möglich, doch ist dazu ein weit größerer Ueberschuß des Reduktionsmittels anzuwenden, als im Falle des Hydraziniumchlorids.

I. Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Reduktionswirkung von schwefliger Säure, Hydrazin und seinen Salzen auf verdünnte wässerige Lösungen von seleniger Säure.

Nachdem schon unter D festgestellt worden war, daß Natriumhydrosulfit von den gewählten Reduktionsmitteln mit der größten Geschwindigkeit auf verdünnte wässerige Lösungen von Selendioxyd einwirkt, war es für die weiteren Versuche, die wir angestellt haben, wünschenswert, auch die Geschwindigkeit der Reduktionswirkung im Falle der anderen Reduktionsmittel zu kennen. Wir haben deshalb die Reduktionsgeschwindigkeit durch vergleichende Untersuchungen einfacher Art festzustellen gesucht, indem wir je 2 ccm einer 1,39-prozentigen Lösung von seleniger Säure mit einer entsprechenden Menge Wasser vermischten und dann das Reduktionsmittel — zur Verwendung kamen eine 0,564 prozentige wässerige Lösung von Schwefeldioxyd, eine Hydrazinhydratlösung 1 : 1000, eine 1,31 prozentige Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid und eine 1,63-prozentige Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumsulfat — möglichst schnell hinzugaben. Unter diesen Bedingungen wurde bei gewöhnlicher Temperatur folgendes beobachtet (siehe Tabelle S. 441).

Die Reduktion setzt also bei Hydraziniumchlorid und schwefliger Säure am schnellsten ein, dann folgt Hydraziniumsulfat und zuletzt Hydrazinhydrat. Die Bildung von Selen schreitet weiter sehr schnell bei Verwendung von Hydraziniumchlorid fort, wo in kürzester Zeit das charakteristische rote Hydrosol gebildet wird. Langsamer schon

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	Reduktionsmittel ccm	Farbe in der Durchsicht nach 5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
				1. Schweflige Säure.				
243	2	7	1	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
244	2	5	3	hellgelb	hellgelb	hellgelb	schwachgelb	schwachgelb
245	2	4	4	hell grünlichgelb	hell grünlichgelb	hell grünlichgelb	hell grünlichgelb	grüngelb
246	2	3	5			gelb	rötlichgelb	ockergelb
247	2	2,5	5,5	hell grünlichgelb	grünlichgelb	rötlichgelb	gelblichrot	rotbraun
248	2	2,3	5,7					
249	2	2	6					bräunlichrot
250	2	1,5	6,5				rötlichgelb	ockergelb
251	2	—	8			grüngelb	grüngelb	grüngelb
				2. Hydrazinhydrat.				
252	2	7	1	farblos	farblos	farblos	farblos	sehr hellrosa
253	2	5	3			schwach rötlichgelb	sehr hellrosa	hellrosa
254	2	3	5		schwach rötlichgelb		sehr hell gelblichrosa	rosa
255	2	1	7					
256	2	—	8	schwach rötlichgelb	hell rötlichgelb	hell rötlichgelb	hell gelblichrosa	
				3. Hydraziniumchlorid.				
257	2	6	2	hell rötlichgelb	rötlichgelb	rosa	rosa	dunkelrosa
258	2	4	4		gelbrot	hellrot	hell blaustichig rot	blaustichig rot
259	2	2	6	gelbrot	rot	dunkelrot	dunkelblaustichig rot	
260	2	—	8					
				4. Hydraziniumsulfat.				
261	2	6	2	schwach rötlichgelb	hell rötlichgelb	rosa	rosa	dunkelrosa
262	2	4	4		rötlichgelb	dunkelrosa	dunkelrosa	hellrot
263	2	2	6			gelblichrot	hellrot	rot
264	2	—	8				rot	

geht die weitere Wirkung bei Anwesenheit von Hydraziniumsulfat vor sich, wo zunächst nur rötlichgelbe disperse Systeme entstehen, deren Farbe allmählich in rot übergeht. Dann folgt schweflige Säure, bei deren Verwendung anfangs grünstichgelbe Hydrosole sich bilden, deren Farbe nur selten über ein reines dunkles Gelb hinausgeht. Am langsamsten endlich vollzog sich die Reduktion in Gegenwart von Hydrazinhydrat, das ja allerdings auch in der geringsten Konzentration zur Verwendung gelangte, und das unter den von uns eingehaltenen Bedingungen keine dunkleren als rosafarbige disperse Systeme zu liefern imstande war.

II. Die bei den untersuchten Reduktionsprozessen entstehenden reversiblen Sole.

Nachdem bisher lediglich die Wirkung der verschiedenen Reduktionsmittel auf wässerige Lösungen von seleniger Säure studiert worden war, sind nunmehr auch die bei den einzelnen Reaktionen entstehenden Niederschläge auf ihre Fähigkeit, kolloide Lösungen zu bilden, untersucht worden.

A. Die mittels schwefliger Säure erhaltenen Systeme.

Zu den Versuchen dienten wiederum eine 1,39 prozentige wässerige Lösung von seleniger Säure und eine 0,564 prozentige wässerige Lösung von Schwefeldioxyd, von denen man bestimmte Mengen mit einander vermischte und, um die Reduktion möglichst weit vor sich gehen zu lassen, 43 Stunden sich selbst überließ.

Nach dieser Zeit wurde bei der ersten Versuchsreihe folgendes beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
265	5	0,05	bläulich	rötlich	—
266	5	0,15	bläulich	rot	—
267	4,5	0,5	bläulichgrün	—	sehr wenig
268	4	1	blau	—	wenig
269	3	2	grünblau	—	wenig
270	2,5	2,5	grüngelb	—	stärker
271	2	3	grüngelb	—	stärker
272	1,5	3,5	grüngelb	—	sehr stark
273	1	4	grüngelb	—	stärker
274	0,5	4,5		unverändert	
275	0,1	5		unverändert	

Als alle Mischungen aufgeschüttelt wurden, erschienen sie als homogene Suspensionen von ungleich intensiver roter Färbung, deren Stärke in der Reihe 272 → 271 → 270 → 269 → 268 → 273 → 267 → 266 → 265 abnahm, doch koagulierten sie schon nach kurzer Zeit — etwa in 1/4 Stunde — wieder weitgehend. Die über den Niederschlägen stehenden elektrolythaltigen Flüssigkeiten wurden vorsichtig abgegossen und durch reines Wasser ersetzt, mit dem aufgeschüttelt die Rückstände rote disperse Systeme bildeten. Die Intensität der Rotfärbung war auch hier verschieden: am stärksten rot war das von Versuch Nr. 271 herrührende Sol; dann folgten der Reihe nach schwächere Intensität aufweisend die Sole von den Versuchen Nr. 270, 272, 269, 268, 273 und 267.

Die so gewonnenen dispersen Systeme erwiesen sich als sehr beständig: Sie sind leicht filtrierbar, lassen dabei nur einen sehr geringen roten Rückstand auf dem Papiere zurück und können über freier Flamme bis zur Trockene verdampft werden, ohne auszuflocken; Die Rückstände wurden in Spuren wieder von Wasser zu kolloiden Lösungen aufgenommen. Nach etwa 20 stündigem Stehen beginnen die Sole sich abzusetzen, doch geht der Prozeß sehr langsam vor sich; die Systeme lassen sich durch Aufschütteln immer wieder in unveränderter Form herstellen und bleiben immer noch ohne Rückstand filtrierbar.

In der zweiten Versuchsreihe wurden nach 43 Stunden folgende Erscheinungen konstatiert:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
276	4,6	0,4	hell gelbrot	sehr wenig
277	4	1	hell gelbrot	sehr wenig
278	3	2	hell grünlichrot	wenig
279	2,5	2,5	hell grünlichrot	stärker
280	2,2	2,8	hell grünlichrot	stärker
281	2	3	dunkelrot	stark
282	1,8	3,2	dunkelrot	stark
283	1,5	3,5	dunkelrot	stark
284	1,2	3,8	hell blaurot	sehr stark
285	1	4	hell blaugrün	sehr stark
286	0,7	4,3	unverändert	
287	0,3	4,7	unverändert	

Wieder wurden die elektrolythaltigen Flüssigkeiten abgegossen und das abgeschiedene Selen mit 5 ccm destilliertem Wasser kräftig

durchgeschüttelt. So erhielt man wieder disperse Systeme mit den folgenden Farben in der Durchsicht:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht
276	schwach blaustichig hellrosa	281	rot
277		282	
278		283	
279	wenig blaustichig hellrot	284	bläulichrot
280	blaustichig hellrot	285	sehr hell bläulichrosa

Alle diese Systeme filtrieren sehr leicht und lassen auf dem Papier nur einen geringen Rückstand von rotem Selen zurück. Wir beobachteten nach dem Filtrieren der Hydrosole folgende Farbenerscheinungen in der Durchsicht:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht
276	sehr schwach blaustichig hellrosa	281	trübe rot
277	schwach blaustichig hellrosa	282	
278	schwach blaustichig rosa	283	
279	blaustichig hellrot	284	hellblaustichig rot
280		285	hellbläulich

Im allgemeinen stimmten die Resultate beider Versuchsreihen mit einander überein: Das durch Reduktion von seleniger Säure mit schwefliger Säure entstehende System ist reversibel — solange es nicht bei höherer Temperatur getrocknet ist, denn beim Eindampfen der Hydrosole über freier Flamme verliert der verbleibende Rückstand die Eigenschaften, sich im Wasser wieder zu kolloider Lösung zu verteilen, während die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedenen flockigen Niederschläge nach Entfernung der elektrolythaltigen Flüssigkeiten von reinem Wasser schnell zu recht beständigen dispersen Systemen aufgenommen werden.

Weitere Versuche zeigten, daß es relativ leicht gelingt, aus den bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mit solchen von Schwefeldioxyd entstehenden dispersen Systemen ein

festes Sol zu gewinnen, wenn man, wie u. a. die Beschreibung des folgenden Versuches zeigt, die Flüssigkeit nur vorsichtig behandelt und im Exsikkator in der Luftleere langsam eindunstet.

Versuch Nr. 291. 2 ccm einer wässerigen, 11,12prozentigen Lösung von Selendioxyd wurden mit 40 ccm einer wässerigen 0,564-prozentigen Lösung von Schwefeldioxyd 17 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch hatte sich nach dieser Zeit in eine trübe rote Flüssigkeit verwandelt und wurde nach dem Aufschütteln sechs Tage lang in Pergamentpapierschläuchen, die längere Zeit ausgewässert worden waren, gegen reines Wasser dialysiert. Das disperse System ist während der ausgiebigen Dialyse keineswegs vollkommen beständig, sondern sedimentiert teilweise. Es zeigt nach dem Dialysieren die typische trübe rote Farbe von kolloidem Selen in der Durchsicht und läßt beim Filtrieren einen geringen roten Rückstand auf dem Papier zurück. Läßt man das Filtrat ruhig stehen, so teilt es sich recht langsam in zwei Schichten: Der obere Teil der Flüssigkeit ist vollkommen klar und farblos, und unten lagert das konzentrierte trübrote flüssige Hydrosol. Man goß die farblose Flüssigkeit vorsichtig ab und bewahrte das trübe rote Hydrosol 40 Tage im luftleer gepumpten Exsikkator auf, wobei es vollständig zur Trockene eindunstete. Behandelt man jetzt den trockenen roten Rückstand mit Wasser, so geht zunächst nur ein ganz geringer Teil davon in Lösung und zwar mit grüngelber Farbe in der Durchsicht und mit schwach rötlicher Fluoreszenz in der Aufsicht. Die Flüssigkeit entspricht in Durchsicht und Aufsicht durchaus den verdünnten dispersen Systemen, die man bei der Koagulation der in der Kälte bereiteten roten Hydrosole nach bestimmter Zeit im oberen Teile der Gefäße vorfindet. Ein weiterer und größerer Teil der eingedunsteten Masse läßt sich kolloid in Lösung bringen, wenn man den Rückstand mit wenig Wasser verreibt. Man erhält zunächst einen dicken roten Brei, der mit Wasser verdünnt das bekannte trübe rote Hydrosol liefert. Etwas rotes Selen setzt sich allerdings sogleich wieder ab, der übrige Teil des Hydrosols geht aber beim Filtrieren, fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen, durch das Papier hindurch. Eine Probe des Filtrats wurde in Glas eingeschmolzen aufbewahrt; sie war nach 17 Tagen ziemlich weitgehend koaguliert, doch ließ sich der rote Bodensatz in der darüber stehenden hell gelbroten Flüssigkeit immer noch teilweise beim Aufschütteln wieder zu einem dunkel gelblichroten dispersen Systeme verteilen.

B. Die mittels primärem Natriumsulfit erhaltenen Systeme.

Die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten waren eine 1,112 prozentige wässerige Lösung von Selendioxyd und eine Reduktionsflüssigkeit mit einem Gehalte von 2,287 g $NaHSO_3$ in 100 ccm.

In der ersten Versuchsreihe beobachtete man nach 6 Tagen folgendes:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$NaHSO_3$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
295	2	3,5	0,5	schwach hellrosa	—	wenig
296	2	3	1	hellgrün	gelblichrosa	stärker
297	2	2,5	1,5	hellgrün	rötlichgelb	stark
298	2	2	2	grün	rötlichgrün	sehr stark
299	2	1,5	2,5	grün	rötlichgrün	sehr stark
300	2	1	3	grün	rötlichgrün	sehr stark
301	2	0,5	3,5	grün	grünlichrosa	wenig
302	2	—	4	grün	grün	wenig

Als die über dem Selen stehenden elektrolythaltigen Flüssigkeiten durch reines Wasser ersetzt wurden, gingen die Rückstände alle fast vollkommen wieder kolloid in Lösung. Die entstandenen dispersen Systeme waren in den beiden ersten Fällen hell blaustichig rosa und von hellroter Fluoreszenz, in den vier nächsten Fällen blaurot und von roter Fluoreszenz, im siebenten Falle blaustichig rosa und von hellroter Fluoreszenz und im achten Falle hellrosa und von hell rosafarbigem Schimmer in der Aufsicht. Sie erwiesen sich jedoch als nicht sehr beständig, denn sie begannen schon nach ½ Stunde zu koagulieren und konnten auch nicht, ohne starke Zersetzung zu erleiden, durch Papier filtriert werden. Bei den Dialysierversuchen waren sie nach 10 Tagen schon fast vollständig zugrunde gegangen; auch die vorher dunkelsten erschienen in der Durchsicht nur noch äußerst schwach blaustichig rosa und zeigten in der Aufsicht nur noch äußerst geringe rötlichblaue Fluoreszenz.

In einer zweiten Versuchsreihe, in der die beiden Flüssigkeiten ohne Zusatz von Wasser vermischt wurden, ergab sich nach 6 Tagen folgendes Verhalten:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	$NaHSO_3$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
303	8	2	hellgrün	rötlich	stark
304	6	4	grün	rötlichgrün	sehr stark
305	5	5	grün	rötlichgrün	sehr stark
306	4,5	5,5	grün	grünlichrot	am stärksten
307	4	6	grün	grünlichrot	sehr stark
308	2	8	farblos	schwach grünlich	—
309	1	9		unverändert	

Die Selenabscheidungen ließen sich unter der Einwirkung von reinem Wasser fast vollständig wieder kolloid in Lösung bringen. Nach dieser Behandlung der Niederschläge lagen disperse Systeme mit folgenden Eigenschaften vor:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
303	hell blaustichig rot	rot
304	rot	dunkelrot
305	dunkelrot	dunkelrot
306	dunkelrot	dunkelrot
307	dunkel blaustichig rot	dunkelrot

Die Flüssigkeiten erwiesen sich nicht als sehr beständig. Abgesehen davon, daß sie nicht unzersetzt filtriert werden können, beginnen sie schon nach ½ Stunde zu koagulieren. Versucht man, kleine Proben über freier Flamme vorsichtig einzudampfen, so werden sie immer dunkler blaurot und, sobald der Trockenzustand erreicht ist, ist auch bei weitem der größte Teil in unlösliches schwarzes Selen umgewandelt. Nur an den Wandungen des Gefäßes sind noch geringe Spuren von rotem Selen zu bemerken, die sich dann auch beim Schütteln mit Wasser zum geringen Teile wieder aufnehmen lassen; wenigstens weist das abgegossene und filtrierte Wasser schwach rosafarbige Fluoreszenz in der Aufsicht auf. Durch dieses Verhalten beim Erhitzen unterscheiden sich also die hier entstehenden dispersen Systeme sehr scharf und weitgehend von den durch Reduktion mit schwefliger Säure erhaltenen. Sie gehen auch bei der Dialyse schon nach kurzer Zeit regelrecht zugrunde.

C. Die mittels primärem Ammoniumsulfit erhaltenen Systeme.

Hier kamen eine 1,112 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine Reduktionsflüssigkeit mit einem Gehalte von 0,894 g NH_4HSO_3 in 100 ccm zur Verwendung. Nach 6 Tagen wurde in der ersten Versuchsreihe folgendes beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	NH_4HSO_3 ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
310	8	2	hellgrün	hell grünlichrosa	wenig
311	6	4	grün	hell rötlichgrün	stärker
312	5	5	grün	hell rötlichgrün	stark
313	4,5	5,5	grün	hell rötlichgrün	stark
314	4	6	grün	hell rötlichgrün	sehr stark
315	2	8	farblos	hellgrün	—
316	1	9		unverändert	

Gießt man die über den Selenausscheidungen stehenden Flüssigkeiten ab und schüttelt man dann die Rückstände mit reinem Wasser durch, so erhält man Hydrosole, die in der Durchsicht blaurot sind und in der Aufsicht blaustichig rot fluoreszieren. Sie waren nach 18½ Stunden vollkommen koaguliert, doch ging nach dem Aufschütteln das Selen wieder, ohne einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen, glatt mit durch das Filter. Im Laufe der Dialyse gehen sie unter starker Aufhellung der Durchsichtsfarbe sehr weit zugrunde.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Lösung der selenigen Säure erst noch mit gemessenen Mengen von Wasser versetzt, ehe man das Reduktionsmittel zugab, und unter diesen Bedingungen wurden nach 6 Tagen folgende Beobachtungen gemacht:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	NH_4HSO_3 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
317	2	3,5	0,5	sehr hellrötlich	wenig
318	2	3	1	hellrötlich	wenig
319	2	2,5	1,5	hell rötlichgrün	stärker
320	2	2	2	hellgrün	ziemlich stark
321	2	1,5	2,5	hellgrün	ziemlich stark
322	2	1	3	hell gelbgrün	stark
323	2	0,5	3,5	hell gelbgrün	sehr stark
324	2	—	4	hell gelbgrün	sehr stark

Schüttelte man die nach dem Abgießen der elektrolythaltigen Flüssigkeiten hinterbleibenden Niederschläge mit Wasser auf, so erhielt man wiederum Hydrosole und zwar:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
317	sehr hellrosa	rosa
318	hellrosa	hellrot
319	hell bläulichrosa	hellrot
320	bläulichrot	hellrot
321	bläulichrot	hellrot
322	bläulichrot	hellrot
323	bläulichrot	bläulichrot
324	bläulichrot	bläulichrot

Sie wiesen sonst die gleichen Eigenschaften auf, wie die in der ersten Versuchsreihe gewonnen dispersen Systeme.

Vergleicht man nun die Reversibilität der mittels primärem Natrium- und Ammoniumsulfit erhaltenen Systeme, so erkennt man, daß die ersteren viel leichter wieder kolloide Lösungen liefern, während die letzteren haltbarer sind.

D. Die mittels Natriumhydrosulfit erhaltenen Systeme.

Zur Verwendung kamen eine 1,112 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 3,49 prozentige Lösung von Natriumhydrosulfit.

In der ersten Versuchsreihe ergab sich nach 2 Tagen:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
325	6	0,2	trübe rotgelb	—
326	5,5	0,5	trübe gelblichrot	wenig
327	5	1	gelblichrot	stärker
328	4	2	rötlichgelb	stark
329	3	3	farblos	stark
330	2	4	farblos	stark
331	1	5	farblos	wenig
332	0,5	5	farblos	wenig

Bei der üblichen Behandlung mit Wasser lieferten die Abscheidungen wieder Hydrosole, und zwar war das von Versuch Nr. 326 herrührende sehr trübe rötlichgelb, das nächste sehr trübe gelbrot und die übrigen trübe rot. Sie koagulierten ziemlich schnell wieder.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden der Selendioxydlösung vor dem Vermischen mit dem Reduktionsmittel erst noch Wasser hinzugegeben und unter diesen Bedingungen nach 23 Tagen folgendes beobachtet:

Versuch Nr. 333. Das Gemenge von 2 ccm SeO_2, 9,8 ccm H_2O und 0,2 ccm $Na_2S_2O_4$ hat sich in eine deutlich geschichtete Flüssigkeit verwandelt, die oben hellrot, unten rot ist. Es hat sich eine geringe Abscheidung von rotem Selen an den Gefäßwandungen und ein geringer roter Bodensatz gebildet.

Versuch Nr. 334. Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2, 9,5 ccm H_2O und 0,5 ccm $Na_2S_2O_4$ liegt ebenfalls eine deutlich geschichtete, unten rote, oben hellrote Lösung vor, die viel Selen an die Gefäßwandungen und ziemlich viel als roten Bodensatz ausgeschieden hat.

Versuch Nr. 335. 2 ccm SeO_2, 9 ccm H_2O und 1 ccm $Na_2S_2O_4$ haben wieder eine in zwei Schichten geteilte Flüssigkeit gebildet, die oben klar rot, unten trübe rot ist. Ziemlich viel rotes Selen hat sich an den Gefäßwandungen und viel als Bodensatz abgesondert.

Versuch Nr. 336. Die Flüssigkeit aus 2 ccm SeO_2, 8 ccm H_2O und 2 ccm $Na_2S_2O_4$ ist klar rötlichgelb geworden und hat recht viel rotes Selen an den Gefäßwandungen und als Niederschlag abgeschieden.

Versuch Nr. 337. 2 ccm SeO_2, 7 ccm H_2O und 3 ccm $Na_2S_2O_4$ haben eine farblose Lösung geliefert, unter der sich ein starker Bodensatz von rotem Selen befindet. An den Gefäßwandungen ist nur wenig Selen abgesondert.

Versuch Nr. 338. Das Gemenge von 2 ccm SeO_2, 5 ccm H_2O und 5 ccm $Na_2S_2O_4$ ist in eine farblose Flüssigkeit übergegangen. Das Selen hat sich vollständig zu Boden gesenkt und ist teils noch rot, teils aber schon in die schwarze Modifikation übergegangen.

Versuch Nr. 339. 2 ccm SeO_2, 3 ccm H_2O und 7 ccm $Na_2S_2O_4$ haben ebenfalls eine farblose Flüssigkeit geliefert, unter der sich ein reichlicher Niederschlag von vollkommen schwarz gewordenen Selen abgelagert hat.

Als die Niederschläge von den elektrolythaltigen Flüssigkeiten befreit und mit reinem Wasser geschüttelt worden waren, hatten sie sich wieder in Wasser verteilt. Im ersten Falle war eine blaustichig rosafarbige, rosa fluoreszierende, im zweiten, dritten und vierten Falle eine trübe rote, im fünften Falle eine blaurote, im sechsten Falle eine rötlich blauschwarze und im letzten Falle eine grau Flüssigkeit entstanden.

Die zur Koagulation erforderliche Zeit ist hier sehr verschieden. Die ersten Dispersionen sind echte Hydrosole und dementsprechend beständig; die letzten stellen aber nur ganz grobe Suspensionen dar und beginnen daher sogleich zu sedimentieren. Nach einiger Zeit lagen folgende Systeme vor:

Von Versuch Nr.	Zeit Minuten	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von Selen
333	10	blaustichig rosa	rosa	sehr wenig, rot
334	10	trübe rot	—	sehr wenig, rot
335	10	trübe rot	—	sehr wenig, rot
336	10	trübe rot	—	wenig, rot
337	5	blaurot	—	stärker, rot
338	3	grau	rötlich	stark, schwarz

Beim Filtrieren erscheint bei den einzelnen Flüssigkeiten:

Von Versuch Nr.	Rückstand auf dem Filter	Farbe des Filtrats in der Durchsicht	Fluoreszenz des Filtrats in der Aufsicht
333	sehr wenig, rot	hell blaustichig rosa	hellrosa
334	wenig, rot	trübe rot	—
335	wenig, rot	trübe rot	—
336	etwas mehr, rot	trübe rot	—
337	ziemlich viel, rot	farblos	hellrosa
338	ziemlich viel, schwarz	farblos	hellrosa
339	ziemlich viel, schwarz	farblos	hellgrau

In einer dritten Versuchsreihe endlich wurde folgendes konstatiert:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von Selen an den Gefäßwandungen	Abscheidung von Selen als Bodensatz
340	2	5,8	0,2	gelbrot	wenig, rot	wenig, rot
341	2	5,5	0,5	rotgelb		
342	2	5	1	gelbrot	stark	ziemlich viel, rot
343	2	4,5	1,5		dunkelrot	viel, rot
344	2	4	2			
345	2	3	3		—	sehr viel, rot
346	2	2	4	farblos	—	sehr viel, rot
347	2	1	5		—	sehr viel, oben rot, unten schwarz
348	2	—	6		—	sehr viel, schwarz

Die von den überstehenden elektrolythaltigen Flüssigkeiten befreiten Niederschläge lassen sich mit reinem Wasser wieder aufschütteln, und zwar die ersteren nur in geringem Maße, die letzteren fast vollständig. Auch hier zeigen sich wieder große Unterschiede in der Beständigkeit.

Von Versuch Nr.	Direkt nach dem Aufschütteln Farbe in der Durchsicht	Nach 15 Minuten		Nach 18 Stunden	
		Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von Selen	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von Selen
340	hell blaustichig rosa	hell blaustichig rot	—	hell blaustichig rosa	sehr wenig, rot
341	trübe rot	trübe rot	—	trübe rot	ziemlich viel, rot
342			—		
343			—		
344			—		
345	rot, grobe Suspension	blaurot	viel, rot	farblos	viel, rot
346					
347	blauschwarz, grobe Suspension	farblos	viel, schwarz		viel, schwarz
348					

Man erhält also bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels Natriumhydrosulfit unter bestimmten Bedingungen reversible, beständige Sole. Merkwürdigerweise stimmen die Grenzen, innerhalb welcher die Systeme beständig sind, genau mit denjenigen überein, innerhalb welcher auch die bei der Ausfällung zur Sedimentation erforderliche Zeit die längste ist. Reversible Sole wurden bis zu einem molekularem Verhältnis von 1 SeO_2 : 2 $Na_2S_2O_4$ erhalten. Wird eine größere Menge des Reduktionsmittels angewandt, so sind die Abscheidungen wohl auch noch mit reinem Wasser aufschüttelbar, aber die Systeme sedimentieren innerhalb der kürzesten Zeit. Bemerkenswert ist, daß man hier infolge der bei einem großen Ueberschuß an Natriumhydrosulfit nach längerer Zeit eintretenden Umwandlung des ausgeschiedenen roten Selens in dessen schwarze Modifikation auch ein blauschwarzes Dispersoid erhalten kann; doch stellt dieses kein eigentliches Hydrosol mehr dar, sondern ist eine grobe Suspension, die dann auch schon nach wenigen Minuten sedimentiert.

E. Die mittels Hydrazin und seiner Salze erhaltenen Systeme.

Endlich sind auch noch die gleichen Versuche mit Hydrazinhydrat, Hydraziniumchlorid und -sulfat ausgeführt worden.

1. Hydrazinhydrat. Zu der ersten Versuchsreihe dienten eine 1,112prozentige Lösung von Selendioxyd und eine Hydrazinhydratlösung 1:1000, mit deren verschiedenen Mischungen nach 24 Stunden folgendes beobachtet wurde:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	N_2H_4 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
349	5	0,15	fast farblos	stark
350	5	1	farblos	stärker
351	5	3		
352	5	5		
353	5	10		sehr stark

Die einzelnen Proben wurden abfiltriert und das auf den kleinen Filtern verbliebene Selen mit je 5 ccm Wasser in Reagierröhren übergespült und darin mit dem Dispersionsmittel kräftig durchgeschüttelt. Dabei bildete nur die Abscheidung von Versuch Nr. 349 ein grobes Dispersoid, dessen einzelne Teilchen bei erneuter Filtration jedoch vom Papier fast vollständig zurückgehalten wurden. Das Filtrat war in der Durchsicht hellrosa und wies in der Aufsicht nur eine geringe hellrote Fluoreszenz auf. Bei den übrigen Proben entstanden nur ganz grobe Suspensionen, die in der Durchsicht blau erschienen und beim Filtrieren in Durch- und Aufsicht vollkommen klare und farblose Filtrate lieferten.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd angestellt, während die Reduktionsflüssigkeit von gleicher Konzentration war wie bei den ersten Versuchen. Man ließ in diesem Falle die verschiedenen Mischungen nur 7 Stunden stehen und fand dann folgendes:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	N_2H_4 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
354	10	0,1	hellgelb	—
355	10	0,5	hellrosa	—
356	10	1	hellrosa	sehr wenig
357	10	2	trübe rosa	—
358	10	3	dunkelrosa	wenig
359	10	4	trübe hellrot	ziemlich viel
360	10	6	trübe hellrot	ziemlich viel
361	10	8	hellrosa	sehr stark

Die Abscheidungen, in gleicher Weise wie in der ersten Versuchsreihe behandelt, lieferten Flüssigkeiten, die in der Durchsicht folgende Färbungen aufwiesen:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht
356	sehr hellrosa	359	rosa
357	hellrosa	360	hellrot
358	rosa	361	rot

Es zeigte sich aber, daß diese Flüssigkeiten keine wahren Hydrosole mehr waren, denn sie hielten nicht einmal eine Filtration aus, ohne vollständig zu koagulieren.

Bildung von kolloiden Lösungen findet also bei den durch Hydrazinhydrat bewirkten Selenabscheidungen nur in geringstem Maße statt und auch nur dann, wenn während der Reduktion selenige Säure ganz bedeutend im Ueberschusse vorhanden ist.

2. Hydraziniumchlorid. Die mittels einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer 1,313 prozentigen Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid bereiteten Reaktionsgemische wurden 4½ Stunden sich selbst überlassen.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	N_2H_5Cl ccm	Farbe in der Durchsicht
362	4,5	0,5	hellgelb
363	4	1	rötlichgelb
364	3	2	hell rotbraun
365	2,5	2,5	karmesinrot
366	2	3	hell rotbraun
367	1,5	3,5	rötlichgelb
368	1	4	rötlichgelb
369	0,5	4,5	hellgelb
370	0,1	4,9	farblos

Mit Ausnahme von Versuch Nr. 370 hatte sich in allen Fällen reichlich — maximal in Versuch Nr. 365 — rotes flockiges Selen abgeschieden, das nun durch Filtration von der überstehenden elektrolythaltigen Flüssigkeit befreit und dann mit reinem Wasser durchgeschüttelt wurde. Es entstanden zwar grobe rote Dispersionen, aber keine echte Hydrosole, denn die Flüssigkeiten wurden beim

Filtrieren vollkommen zerstört; das gesamte Selen blieb auf dem Papier zurück und alle Filtrate waren sowohl in der Durchsicht, als auch in der Aufsicht vollkommen farblos und klar.

Es ergab sich also, daß die durch Reduktion mit Hydraziniumchlorid erzeugten Systeme vollständig irreversibel sind.

3. Hydraziniumsulfat. Auch hier wurde in keinem einzigen Falle Reversibilität der Niederschläge festgestellt.

Zusammenfassung der Resultate.

I.

1. Die Untersuchungsergebnisse von H. Schulze wurden bestätigt: Das Maximum der Reduktionswirkung bei Verwendung von schwefliger Säure tritt bei einem Molekularverhältnis von $1\,SeO_2 : 2\,SO_2$ auf.

2. Die Farbe der bei der Reduktion von verdünnten wässerigen Lösungen von seleniger Säure durch wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd entstehenden dispersen Systeme neigt mit dem Vorwalten der selenigen Säure mehr gegen rotgelb, mit dem Vorwalten der schwefeligen Säure mehr gegen grün hin. Auch das nur anfängliche Vorwalten der einen oder der anderen Komponente bewirkt eine Farbenverschiebung in dem angedeuteten Sinne.

3. Bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von primärem Natrium- und Ammoniumsulfit tritt ebenfalls ein Maximum der Reduktionswirkung auf, das bei den molekularen Verhältnissen von $1\,SeO_2 : 2{,}5 - 2{,}7\,NaHSO_3$, bzw. von $1\,SeO_2 : 1{,}8 - 2{,}0\,NH_4\,HSO_3$ liegt; es stimmt also in dem letzteren Falle mit dem Maximum der Reduktionswirkung, das bei schwefliger Säure beobachtet wird, überein. Ein Zusammenhang zwischen den Schwankungen obiger Werte und den Verdünnungen ließ sich nicht feststellen.

4. Wie bei der Reduktion mit schwefliger Säure bewirkt auch im Falle des primären Natrium- und Ammoniumsulfits das Vorwalten des Reduktionsmittels ein stärkeres Hervortreten der grünen Farbtöne.

5. Bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von Natriumhydrosulfit verläuft die Reaktion mit großer Geschwindigkeit, die mit der Menge des zugesetzten Reduktionsmittels wächst und sich mit der zunehmenden

Verdünnung der angewandten Lösungen verringert. Ein Maximum der Reduktionswirkung war hier nicht zu beobachten.

Zwischen der zur Sedimentation des Selens erforderlichen Zeit und der Menge des zugesetzten Natriumhydrosulfits besteht ein Zusammenhang, indem nämlich bei nur wenig Hydrosulfit die Sedimentation außerordentlich langsam erfolgt, während bei Anwesenheit größerer Hydrosulfitmengen schon nach wenigen Minuten alles ausgeflockt ist. In letzterem Falle tritt nach längerem Stehen des Selenniederschlags mit der elektrolythaltigen Flüssigkeit auch eine Umwandlung des roten Selens in seine schwarze Modifikation ein; eine Erscheinung, die nur hier zu beobachten ist.

Trotz alledem verläuft die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ. Erst bei Anwendung eines sehr erheblich großen Ueberschusses an Natriumhydrosulfit scheint annähernd vollständige Reduktion möglich zu sein.

6. Die Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von Hydrazinhydrat erfolgt ziemlich schnell. Ein Maximum der Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Auch die Koagulation erfolgt bei jeder beliebigen Menge des Reduktionsmittels annähernd zu gleicher Zeit. Eine quantitative Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur konnte nicht festgestellt werden.

7. Hydraziniumchlorid und -sulfat wirken auf verdünnte wässerige Lösungen von seleniger Säure genau wie Hydrazinhydrat. Maximale Reduktionswirkung tritt nicht auf. Quantitative Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur scheint bei einem großen Ueberschusse des Reduktionsmittels möglich zu sein.

8. Beim Vergleiche der Reduktionsgeschwindigkeit ergab sich, daß unter der Einwirkung von schwefliger Säure und von Hydraziniumchlorid am schnellsten Selenabscheidung auftritt; dann folgt Hydraziniumsulfat und endlich Hydrazinhydrat. Natriumhydrosulfit wirkt von allen Reduktionsmitteln, die wir untersuchten, mit der größten Geschwindigkeit ein.

II.

1. Das aus wässerigen Lösungen von Selendioxyd durch schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen geht beim Schütteln mit Wasser kolloid wieder in Lösung. Das so gebildete rote disperse System ist fast ohne Rückstand filtrierbar und koaguliert außerordentlich langsam. Es bildet während der Sedimentation eine deutlich geschichtete Flüssigkeit, die oben klar blaustichigrosa bis

grüngelb, unten trübe rot ist. Auch nach vollständigem Absetzen läßt es sich wieder zu dem ursprünglichen Hydrosol aufschütteln.

2. Ein festes Hydrosol des Selens läßt sich durch vorsichtiges Eindunsten des nach 1 bereiteten Systems im luftleer gepumpten Exsikkator erhalten. Es bildet ein rotbraunes Pulver, von dem ein Teil in Wasser sehr leicht zu einem grüngelben Hydrosol löslich ist, während ein trübrotes Sol erst beim Verreiben des Pulvers mit Wasser entsteht.

3. Das durch Reduktion mittels Lösungen von primärem Natrium- und Ammoniumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen ist ebenfalls reversibel, doch geht das durch das Natriumsalz gefällte Selen leichter wieder in den kolloiden Zustand über, als das durch die Ammoniumverbindung abgesonderte. Ferner setzen sich die in ersterem Falle entstehenden konzentrierten Sole schneller ab als die viel verdünnteren, durch primäres Ammoniumsulfit gebildeten.

4. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur erhält man unter bestimmten Bedingungen reversible, beständige Sole, und zwar solange, als das molekulare Verhältnis der beiden Komponenten nicht größer ist als 1 SeO_2 : 2—2,8 $Na_2S_2O_4$; bei einem größeren Ueberschusse an Natriumhydrosulfit sind die Fällungen zwar auch noch mit Wasser aufschüttelbar, doch koagulieren die so entstehenden Systeme innerhalb kürzester Zeit.

Infolge der hier unter bestimmten Bedingungen eintretenden Umwandlung des roten Selens in seine schwarze Modifikation konnte auch ein blauschwarzes Dispersoid erhalten werden, das aber sehr wenig beständig ist und, trotzdem es bei dem Filtrieren nur einen sehr geringen Rückstand auf dem Papier hinterläßt, sogleich wieder koaguliert.

5. Das durch Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Hydrazinhydratlösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen ist nur in geringem Maße dann, wenn die selenige Säure ganz bedeutend im Ueberschusse ist, durch Wasser wieder in ein Kolloid überführbar. Im allgemeinen wird bei diesen Niederschlägen keine Reversibilität beobachtet.

6. Die durch Reduktion mittels Hydraziniumchlorid und -sulfat erzeugten Abscheidungen von Selen erwiesen sich als vollständig irreversibel.