

diesen Zweck zur Verdunstung steht. Zugleich hielt ich es für geboten die Versuche über Catechugerbsäure und Catechu nochmals aufzunehmen, um die analytischen Resultate von beiden in einen schärferen Vergleich zu stellen.

Frankfurt a. M., Juli 1873.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Selensäure.

Von

Otto Pettersson.

Zur Bestimmung der Selensäure ohne vorhergehende Reduction bediente man sich früher der Methode die Selensäure als selensauren Baryt auszufällen, verliess dieselbe aber wieder, weil der selensaure Baryt in noch höherem Grade als der schwefelsaure die Eigenschaft hat, andere an und für sich lösliche Barytsalze und Salze der Alkalien mit niederzureissen, so zwar, dass man den Niederschlag durch Auswaschen nicht von denselben befreien kann, — sodann aber auch, weil der selensaure Baryt in Wasser, mehr noch in verdünnter Säure, weit löslicher ist, als der schwefelsaure.

Um in Betreff der Löslichkeit in Wasser mich genauer zu unterrichten, stellte ich durch Behandlung reinen selensauren Baryts mit siedendem und mit kaltem Wasser gesättigte Lösungen dar und bestimmte die darin gelösten Mengen des Salzes.

100 CC. der in Siedehitze gesättigten wässrigen Lösung hinterliessen 0,0138 Grm. selensauren Baryt, und

100 CC. der kalt gesättigten Lösung 0,0118 Grm. — Ich bemerke, dass bei diesen Bestimmungen die erforderliche Correctur vorgenommen wurde für die geringe Menge Abdampfungsrückstand, welche 100 CC. des destillirten Wassers an und für sich hinterliessen.

Was das Verhalten des selensauren Baryts beim Glühen anbetrifft, so fand ich, dass derselbe Stunden hindurch einer schwachen Glühhitze ausgesetzt werden kann, ohne an Gewicht abzunehmen, dass er bei stärkerem Glühen theilweise, in der Weissglut aber vollständig unter Sauerstoffabgabe in selenigsauren Baryt übergeht. Ich habe diese Thatsache bei wiederholten Versuchen bestätigt gefunden, so dass ich mich dieser Methode zur Bestimmung des Selenäquivalentes bedienen konnte.

Aus einem vorbereitenden Versuche führe ich an, dass 1,3583 Grm. schwach geglühten selensauren Baryts wiederholt der stärksten Hitze des Schlösing'schen Gebläses ausgesetzt wurden. Nach zweimal wiederholtem Glühen verminderte sich das Gewicht des Tiegels nicht mehr. Der selenigsaure Baryt wog 1,2801 Grm., der selensaure Baryt hatte also 0,0782 Grm. oder 5,76 % verloren. Der berechnete Verlust beträgt, wenn man das Aequivalent des Selens zu 39,5 annimmt, 5,71 %. — Bei diesen Versuchen ist es durchaus nothwendig, den zu wägenden Tiegel vor dem Glühen in einen anderen einzusetzen, um das Eindringen von reducirenden Gasen zu verhüten.

Wie bekannt, wird Selensäure beim Kochen mit Salzsäure unter Entwicklung von Chlor zu seleniger Säure reducirt. Der Gedanke liegt nahe, diese Reaction zur Bestimmung der Selensäure zu benutzen, denn bestimmt man das entweichende Chlor, so lässt sich daraus die vorhandene Selensäure berechnen. Aber der Verlauf dieser Reduction beim Kochen mit Salzsäure war bisher nicht hinlänglich genau studirt und daher waren auch die Ansichten irrig, welche man in Betreff der darauf beruhenden Bestimmungsmethode der Selensäure gründete. Otto*) bemerkt z. B. ausdrücklich, dass die Reaction nicht leicht vor sich geht, und Wohlwill**) hält aus denselben Gründen die erwähnte Bestimmungsmethode für unmöglich.

Ich habe den Gegenstand studirt und bemerkte darüber Folgendes:

1) Freie Selensäure und lösliche selensaure Salze werden, mit überschüssiger, einigermassen concentrirter Salzsäure gekocht, leicht und vollständig zu seleniger Säure reducirt.

2) Auch unlösliche selensaure Salze, z. B. selensaurer Baryt, werden durch Kochen mit etwas concentrirter Salzsäure sehr leicht reducirt (bei dem Barytsalz muss man nach dem Kochen Wasser zusetzen, um das gebildete, in Salzsäure schwer lösliche Chlorbaryum zu lösen.)

3) Sehr verdünnte Salzsäure wirkt langsam und unvollständig auf Selensäure und die löslichen Salze derselben ein; auf die unlöslichen ist die Einwirkung selbst beim Kochen nicht sehr bedeutend.

4) Wenn man bei Ausführung von Analysen dies berücksichtigt und nicht zu verdünnte Salzsäure anwendet, so ist nach einem Kochen von

*) Graham-Otto, Lehrb. der Chem. 4. Aufl. II. 1. S. 634.

**) Ueber die isomorphen Mischungen der selensauren Salze. Göttingen 1860.

5—10 Minuten alle Selensäure reducirt, und das Chlor vollständig ausgetrieben.

Man sieht ein, dass in diesem Fall der jodometrischen Bestimmung des entwickelten Chlors nichts im Wege steht. Ich führe hier eine jodometrische Bestimmung der Selensäure an in selensaurer Kali-Thonerde.

In 0,2915 Grm. derselben wurde die Selensäure jodometrisch bestimmt, und dabei 46,38 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron verbraucht, entsprechend 49,13 CC. der angewandten Jodlösung, wovon ausserdem 0,39 CC. zur Zurücktitrirung verbraucht wurden.

Die Jodlösung enthielt 5,30749 Grm. Jod in 1000 CC.

Von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons entsprachen 100 CC. 97,90 CC. der Jodlösung.

Die bei der Analyse ausgeschiedene Jodmenge war also 0,2605 Grm., entsprechend 0,1302 Grm. $\text{Se O}_3 = 44,69\%$. Die berechnete Selensäuremenge ist 44,72%.

Ich habe mich dieser Methode beinahe jedesmal bedient, wo ich Selensäure zu bestimmen hatte, und sehr oft Gelegenheit gehabt sie zu controliren, theils durch Rechnung, theils durch Bestimmung in anderer Weise. Immer habe ich sehr genaue Resultate erhalten.

Die Ausführung der Bestimmung ist ganz dieselbe, welche in Fresenius, Anleit. zur quantitativen Analyse V. Auflage, § 130 ausführlich beschrieben ist.

Da die Reduction beim Kochen mit ziemlich concentrirter Salzsäure vollständig ist, und die Titrirung des Jods mit unterschwefligsaurem Natron eine der schärfsten Methoden der analytischen Chemie; da fernerhin für jede Gewichtsmenge von Selensäure sich das doppelte Gewicht Jod ausscheidet, wird die Bestimmung ausserordentlich genau, selbst bei sehr geringen Mengen der zu analysirenden Substanz. Der oben erwähnte Umstand, nämlich dass einer Gewichtsmenge Selensäure gerade das doppelte Gewicht Jod entspricht (das Aequivalent der Selensäure = 63,5; Jod = 127) macht die Berechnung äusserst einfach. Man braucht nur die Hälfte des unmittelbar bestimmten Jods zu nehmen, um die gesuchte Menge der Selensäure zu erhalten.