Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens.

Von

A. Gutbier und F. Engeroff.

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

Durch die unter dem gleichen Titel kürzlich erschienene Abhandlung des Herrn Julius Meyer[1]) werden wir zu einigen Bemerkungen und zur Mitteilung von Versuchsergebnissen veranlasst, die teils schon vor Jahren von dem einen von uns mit anderen Mitarbeitern, teils von uns selbst gelegentlich einer ausgedehnten Untersuchung über kolloides Selen[2]) gewonnen worden sind.

Bei diesen Untersuchungen handelte es sich besonders darum, den Selengehalt von reinem und von durch organische Schutzkolloide verunreinigtem Selen möglichst genau zu bestimmen. Wir waren daher gezwungen, unsere Präparate in Salpetersäure aufzulösen, beziehungsweise die organische Komponente durch Salpetersäure zu zerstören[3]) und dann das Selen aus dem so gebildeten Selendioxyd, beziehungsweise der selenigen Säure, durch ein geeignetes Reduktionsmittel zur quantitativen Abscheidung zu bringen. Jedenfalls stand man vor der Notwendigkeit, das Selen aus Salpetersäure enthaltenden Lösungen zu reduzieren. Denn dass man aus solchen Flüssigkeiten die Salpetersäure nicht, ohne erhebliche Verluste an Selen zu erleiden, durch Abrauchen mit Salzsäure entfernen kann, war uns aus der diesbezüglichen Mit-

[1]) Diese Zeitschrift **53**, 145 (1914).

[2]) Hierüber wird in der Kolloid-Zeitschrift berichtet werden.

[3]) Je nach der Art des organischen Schutzkolloids genügte bei einigen von diesen Präparaten schon einfaches Erhitzen der Substanz mit entsprechend konzentrierter Salpetersäure, um glatt und rückstandslos farblose Lösung zu erzielen, wahrend bei anderen der Aufschluss im Rohre von Carius erfolgen musste.

teilung von B. Rathke[1]) und aus den Arbeiten des einen von uns zur Genüge bekannt[2]).

Da unsere Untersuchungen schon lange vor dem Erscheinen der Abhandlung von Julius Meyer im Gange waren, waren die meisten von ihm beschriebenen Versuche teils von uns selbst, teils von früheren Mitarbeitern bereits ausgeführt worden. Man hatte ebenfalls beobachtet, dass sich beim Eindunsten von mit Salpetersäure versetzten Lösungen von reinem Selendioxyd, beziehungsweise seleniger Säure, und bei länger fortgesetztem Erhitzen des Rückstandes auf dem Wasserbade Selendioxyd in merklichen Mengen verflüchtigt, wie das ja schon B. Rathke mitgeteilt hatte. Nur waren diese Verluste nicht ganz so erheblich, als Julius Meyer sie unter den gleichen Umständen beobachtet hat. Und ferner wurde auch von uns die, übrigens nicht — wie es seinen Ausführungen nach den Anschein erwecken könnte — zuerst von Julius Meyer, sondern von P. Jannasch und M. Müller[3]) aufgefundene Tatsache bestätigt, dass sich Selen auch aus Salpetersäure enthaltenden Lösungen von Selendioxyd, beziehungsweise seleniger Säure,

[1]) Journal f. prakt. Chemie **108**, 235 (1869); diese Zeitschrift **9**, 484 (1870).

[2]) Wir können es daher auch nicht verstehen, dass sich auch in der neuesten, 6. Auflage von F. P. Treadwell's Lehrbuch der analytischen Chemie — II. Band, Quantit. Analyse, S. 235 — die von Julius Meyer schon beanstandete Vorschrift wiederfindet, nach der man Selen oder Selenide in Königswasser löst und die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen der Lösung mit Salzsäure in Gegenwart von 1—2 *g* Kaliumchlorid zu vertreiben hat.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 2393 (1898). P. Jannasch und M. Müller betonen ja ausdrücklich: „Das Tellur wird in salzsaurer Lösung mit schwefelsaurem Hydrazin ebenfalls gefällt, dagegen nicht in salpetersaurer, worin sich das Selen seinerseits sehr leicht ausscheidet", und: „Die Bestimmung des Selens wurde in analoger Weise vorgenommen, wie früher mit salzsaurem Hydroxylamin, und sei daher hier nur auf das dort Gesagte hingewiesen". Jene Vorschrift aber lautet: „. . . . Selen wurden . . . . in einer Porzellanschale mit verdünnter Salpetersäure angefeuchtet und alsdann auf dem Wasserbade mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und zur Trockne eingedampft. Der mit heissem Wasser aufgenommene Rückstand wurde in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert, eine Lösung von 20 *g* salzsaurem Hydroxylamin hinzugefügt . . . . . Durch anhaltendes Kochen schied sich das Selen vollkommen aus".

durch die, übrigens nicht zum erstenmale von Julius Meyer[1]), sondern von P. Jannasch in Gemeinschaft mit W. Heimann[2]) und mit M. Müller[3]) mit Vorteil zur Reduktion empfohlenen Salze des Hydrazins und Hydroxylamins, sowie durch das ebenfalls nicht zuerst von Julius Meyer, sondern von A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann[4]) zu Selenbestimmungen vorgeschlagene Hydrazinhydrat[5]) leicht und vollständig ausfällen lässt. Dass hierbei die freie Salpetersäure, wie Julius Meyer hervorhebt, «einen gegebenenfalls nicht unerheblichen Teil des Reduktionsmittels unbrauchbar macht», kann sicher keine Rolle spielen, denn man bedient sich in Wissenschaft und Technik, um zufriedenstellende Analysenergebnisse zu erhalten, ja vielfach noch weit teuerer

---

[1]) Es ist vom historischen Standpunkte aus zu beanstanden, wenn Julius Meyer schreibt: „Neben der schwefligen Säure werden auch Hydroxylamin- und Hydrazinsalze mit Vorteil zur Reduktion empfohlen“ und dazu als Literaturbeleg angibt: „Jul. Meyer, Zeitschrift f. anorg. Chemie **31**, 400 (1902). Historisch ist vielmehr richtig, dass P. Jannasch in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 2377 (1898) — zuerst die Verwendung dieser Verbindungen empfohlen hat. Vor Julius Meyer hat ja auch bekanntlich Viktor Lenher, Journal of the americ. chemical society **20**, 555 (1898), bei seinen Arbeiten über das Atomgewicht des Selens die Reduktion von Ammoniumhexabromoseleneat, $(NH_4)_2 SeBr_6$, durch Hydroxylammoniumchlorid mit benutzt.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 2386 (1898).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 2393 (1898).

[4]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **41**, 291 (1904).

[5]) A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann fassten damals das Urteil ihrer Versuchsergebnisse mit folgenden Worten zusammen: „Die Verwendung von Hydrazinhydrat ist sehr zu empfehlen, da die mit Hilfe dieses Reduktionsmittels ausgeführten Analysen sich auf die einfachste Art und Weise ausführen lassen“. Wenn Julius Meyer jetzt schreibt: „Wir haben uns daher schliesslich nur auf die Reduktion mit Hydrazin beschränkt und geben dem Hydrazinhydrat vor allen anderen Salzen den Vorzug“, so ist das eine Bestätigung der Angaben von A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann, deren Mitteilung Julius Meyer unbekannt geblieben zu sein scheint. Wenn Julius Meyer aber diesem Satze als Literaturbeleg abermals hinzufügt: „Vergl. dazu Julius Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **31**, 399 (1902)“, so müssen wir das für einen bedauerlichen Irrtum erklären, denn in der zitierten Abhandlung können wir nicht den geringsten Hinweis darauf finden, dass Julius Meyer sich schon damals mit der Verwendung von Hydrazinhydrat zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Selens beschäftigt hätte. Das ist, soweit wir die Literatur kennen, zum ersten Male von A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann geschehen.

Reagenzien als Hydrazinhydrat. Von einer Anwendung der Hydroxylaminsalze wurde allerdings von vorherein abgesehen, denn das Urteil von A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann lautete betreffs des Hydroxylammoniumchlorids weniger günstig folgendermaßen: «Betreffs des Hydroxylaminchlorhydrats haben wir zu erwähnen, dass die erhaltenen Resultate zwar recht genau sind, dass aber ein ziemlich lang andauerndes Kochen — P. Jannasch und Müller selbst schreiben einstündiges Erhitzen vor — notwendig ist, ehe man überhaupt eine quantitative Abscheidung des Selens erwarten kann. Von ganz besonders grosser Wichtigkeit für das Gelingen einer Analyse nach dieser Methode sind aber die Konzentrationsverhältnisse, unter denen wir mit unseren oben gemachten Angaben das Richtige getroffen zu haben glauben, denn das von uns angewandte geringe Volumen hat auch bei anderen Analysen, welche nach der vorliegenden Methode ausgeführt worden sind, zu recht annehmbaren Resultaten geführt. Im allgemeinen jedoch bietet diese Methode gegenüber der Verwendung von schwefliger Säure keinerlei Vorteile». Ebenso wenig haben wir Schwefeldioxyd in unsere Untersuchung mit einbezogen, nachdem A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann über dieses Reduktionsmittel folgendes sagen mussten: «Was die Anwendung der schwefligen Säure . . . . . betrifft, so ist zu erwähnen, dass man bei genauer Einhaltung der Vorschrift recht genaue Resultate erhält. Doch hat diese Methode den einen Nachteil, dass man in ziemlich stark salzsaurer Lösung arbeiten muss, um das bei Zugabe der Reduktionsmittel immer gebildete und recht beständige, flüssige Hydrosol des Selens quantitativ zu zerstören; ausserdem läuft man, namentlich bei der Verwendung einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd, leicht Gefahr, sehr grosse Flüssigkeitsmengen zu erhalten, die man bei Analysen dieser Art doch gern vermeidet». Dagegen haben wir neben dem Hydrazinhydrat auch Hydraziniumsulfat verwendet, von dem A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann schon sagen konnten: «Wir können die Ansicht von P. Jannasch und Müller, dass das Hydrazinsulfat bedeutend energischer auf das Selendioxyd einwirkt als das Hydroxylaminchlorhydrat, nur bestätigen; nach unseren Untersuchungen ist dieses Reduktionsmittel für die quantitative Bestimmung des Selens ganz besonders zu empfehlen, zumal frisch gefälltes Selen gegen heisse verdünnte Schwefelsäure vollkommen unempfindlich ist». Aus unseren, im experimentellen Teile mitgeteilten Analysenergebnissen geht denn

auch hervor, dass die früher erhaltenen, zufriedenstellenden Resultate mit Hydrazinhydrat und -Sulfat immer wieder bestätigt worden sind.

Julius Meyer bespricht weiterhin die Verluste an Selen, die man bekanntlich beim Eindunsten von Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen von seleniger Säure beobachtet, und die er durch eine neue Versuchsreihe wiederum bestätigt. Wir greifen, da wir uns auf Grund eigener experimenteller Erfahrungen zu dieser Frage äussern möchten, aus der Mitteilung von Julius Meyer die folgenden Sätze heraus: «Bei Gegenwart von Salzsäure scheint sich die selenige Säure zum Teil in Selentetrachlorid umzusetzen, das noch bedeutend flüchtiger ist als das Dioxyd. Da die Selentetrachloridmenge mit der Konzentration der Salzsäure anwächst, so wird das Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure natürlich stärkere Verluste als die Anwendung verdünnter Salzsäure bedingen. . . . . Um die Verflüchtigung des Selens beim Abdampfen der salzsauren Lösung zu verhindern, wird ein Zusatz von Kalium- oder von Natriumchlorid empfohlen. . . . . Diese und ähnliche Methoden scheinen auf eine Bemerkung B. Rathkes zurückzugehen: «Selenigsaure Salze scheinen nämlich der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zu unterliegen». Ein experimenteller Beweis für die Nichtzersetzbarkeit der Alkaliselenide durch Chlorwasserstoffsäure ist von Rathke nicht erbracht worden. Es ist im Gegenteil schon von vornherein anzunehmen, dass sich die Salze der schwachen selenigen Säure mit der starken Chlorwasserstoffsäure umsetzen, dass sich also freie selenige Säure und dann in Gegenwart von starker Salzsäure auch das noch flüchtigere Selentetrachlorid bilden wird, das allerdings möglicherweise zu einem gewissen, wahrscheinlich nicht erheblichen Teile mit dem vorhandenen Alkalichlorid zu einem nicht- oder schwerflüchtigen Doppelsalze, zum Beispiel K_2SeCl_6, zusammentreten wird. Erheblich kann dieser Anteil aber nicht sein, und man darf so von vornherein annehmen, dass ein Zusatz von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid zu der salzsauren Lösung der selenigen Säure die Flüchtigkeit des Selens im Gegensatze zu den bisherigen Anschauungen nur wenig oder garnicht vermindern wird . . . . Es gehen also, entgegen den bisherigen Annahmen, auch in Gegenwart von reichlichen Alkalichloridmengen beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure recht beträchtliche Selenmengen verloren».

Zu diesen Ausführungen haben wir das folgende zu bemerken:

1. Julius Meyer hat leider vollkommen übersehen, dass schon im Jahre 1893 W. Muthmann und J. Schäfer[1]) in einer für die Chemie des Selens recht bemerkenswerten Arbeit festgestellt haben, dass man durch Einwirkung von Kaliumchlorid auf eine Lösung von Selendioxyd in konzentrierter Salzsäure überhaupt nicht zu dem Chlorosalze K_2SeCl_6 gelangen kann. W. Muthmann und J. Schäfer äussern sich nämlich hierüber folgendermaßen: «Die Versuche, welche wir angestellt haben, auf analoge Weise eine Chlorverbindung des Selens zu erhalten, waren resultatlos. Es wurde in der Weise verfahren, dass eine Lösung von Selendioxyd in konzentrierter Salzsäure mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzt, dies letztere unter Erwärmen aufgelöst, das ganze eingedampft und durch schnelles Abkühlen zum Kristallisieren gebracht wurde. Es kristallisierte so indessen nur Chlorkalium aus; auch durch langsames Verdunstenlassen einer so hergestellten Lösung erhielten wir nichts anderes. Wurde statt der konzentrierten Salzsäure verdünnte angewendet und zugleich ein grosser Überschuss von Selendioxyd genommen, so entstanden beim Verdunsten schöne farblose, monosymmetrische Kristalle einer Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $KCl\ 2\ SeO_2\ 2\ H_2O$ . . . . . Versuche, ein Ammonium- und Rubidiumselenchlorid darzustellen, verliefen gleich resultatlos».

Auf Grund bisher unveröffentlichter[2]) Versuche, die A. Gutbier und W. Grünewald[3]) gelegentlich ihrer Studien über die Hexabromoseleneate bei zahlreichen erfolglosen Bemühungen, auch die entsprechenden Hexachlorosalze des Selens zu bereiten, zu verzeichnen hatten, können wir die Angaben von W. Muthmann und J. Schäfer voll und ganz bestätigen, so weit es sich um Lösungen von Selendioxyd

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, 1008 (1893).

[2]) Ich habe seiner Zeit von einer Veröffentlichung der gemeinsam mit Herrn Dr. W. Grünewald erhaltenen Resultate abgesehen, da ich annehmen zu dürfen glaubte, dass Jeder, der sich mit diesbezüglichen Fragen beschäftigt, die so leicht zu wiederholenden Versuche von W. Muthmann und J. Schäfer selbst ausführen und sich von der Richtigkeit dieser Angaben überzeugen würde. A. G.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **85**, 321 (1912).

in konzentrierter Salzsäure und um die Alkalichloride handelt[1]): Es gelingt auf diese Weise tatsächlich nicht, die Bildung von auch nur geringsten Mengen eines Chlorosalzes nachzuweisen.

Da aber zu der Entstehung eines derartigen Chlorosalzes bekanntlich immer die vorhergehende Bildung der entsprechenden Chlorosäure selbst, in diesem Falle also das Wasserstoffselenchlorids, H_2SeCl_6, im Sinne der Gleichung:

$$SeO_2 + 6\,HCl \longrightarrow H_2SeCl_6 + 2\,H_2O$$

notwendig ist, so folgt aus den von uns bestätigten Versuchen von W. Muthmann und J. Schäfer, dass das Selendioxyd keine Neigung aufweist, in diesem Sinne mit konzentrierter Salzsäure zu reagieren. Das kann zweierlei Gründe haben: Entweder kann das bei einer solchen Umsetzung auftretende und bekanntlich auch in konzentrierter Salzsäure noch immer reaktionsfähige Wasser eine Umkehrung des Prozesses im Sinne der Gleichung:

$$H_2SeCl_6 + 2\,H_2O \rightarrow SeO_2 + 6\,HCl$$

bewirken, so dass das Gleichgewicht in dem Systeme:

$$SeO_2 + 6\,HCl \rightleftarrows H_2SeCl_6 + 2\,H_2O$$

ausserordentlich weitgehend zu Gunsten der linken Seite der Gleichung verschoben ist, oder es kann möglich sein, dass das nach den Versuchen von B. Rathke im Verlaufe der Reaktion:

$$SeO_2 + 4\,HCl \rightarrow SeCl_4 + 2\,H_2O$$

sicher auftretende Chlorid $SeCl_4$ nicht imstande ist, mit Chlorwasserstoffsäure weiter im Sinne der Gleichung:

$$SeCl_4 + 2\,HCl \rightarrow H_2SeCl_6$$

zu reagieren.

Eine direkte experimentelle Bestätigung der Unmöglichkeit, die Verbindung H_2SeCl_6 aus dem Chloride $SeCl_4$ durch Einwirkung von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zu erhalten, lässt sich sehr leicht erbringen. Man braucht nur das nach den Angaben von A. Michaelis[2])

---

[1]) Das Verhalten von Lösungen des Selendioxyds in verdünnter Salzsäure gegen die Alkalichloride wurde gar nicht erst nachgeprüft, da ja auch die Hexabromoseleneate verdünnter Bromwasserstoffsäure gegenüber keine Beständigkeit aufweisen, und es schon durch die Angaben von W. Muthmann und J. Schäfer erwiesen worden ist, dass sich aus solchen Flüssigkeiten ebenfalls nicht Hexachlorosalze des Selens ausscheiden.

[2]) Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters' Handbuch der anorganischen Chemie, VII. Auflage, Band I, Abt. 2, S. 212 (1909).

bereitete Chlorid in konzentrierte Salzsäure einzutragen, um zu sehen, wie sich eine farblose Flüssigkeit bildet, die nun ihrerseits wiederum nicht mit einem Alkalichlorid unter Abscheidung eines Chlorosalzes, sondern unter Ausfällung des Alkalichlorides selbst reagiert. Daraus geht hervor, dass es auch unter diesen Bedingungen nicht zu einer Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Chlorid im Sinne der Gleichung:

$$SeCl_4 + 2\,HCl \longrightarrow H_2SeCl_6$$

kommt, sondern dass in der Hauptsache die Reaktion dahin verläuft, dass der Gehalt der konzentrierten Salzsäure an Wasser Zersetzung des Chlorids nach:

$$SeCl_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SeO_2 + 4\,HCl$$

bewirkt, beziehungsweise zu dem von R. Weber[1]) entdeckten Zwischenprodukte, dem Selenoxychlorid, $SeOCl_2$, nach der Gleichung:

$$SeCl_4 + H_2O \longrightarrow SeOCl_2 + 2\,HCl$$

führt[2]). Alle drei gegebenenfalls in der Lösung vorhandenen Produkte, $SeCl_4$, $SeOCl_2$ und SeO_2 sind natürlich nicht befähigt, Hexachlorosalze zu bilden, und somit ist, wie wir glauben, die Frage gelöst, weshalb Julius Meyer auch beim Zusatze von verhältnismäßig grossen Alkalichloridmengen den Verlust recht beträchtlicher Selenmengen beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure beobachtet hat: Man hat in dem aus Selendioxyd und konzentrierter Salzsäure bestehenden Systeme keineswegs das Gleichgewicht:

$$SeO_2 + 6\,HCl \rightleftarrows H_2SeCl_6 + 2\,H_2O$$

vor sich, sondern hauptsächlich das Gleichgewicht:

$$SeO_2 + 4\,HCl \rightleftarrows SeCl_4 + 2\,H_2O,$$

neben dem auch noch ein zweites:

$$SeCl_4 + H_2O \rightleftarrows SeOCl_2 + 2\,HCl$$

bestehen kann. Da weder $SeCl_4$ noch $SeOCl_2$ zur Bildung von Chlorosalzen befähigt sind, kann ein Zusatz von Alkalichlorid keinen Schutz gewähren. Und da unter den vorhandenen Stoffen das Chlorid $SeCl_4$ am meisten flüchtig ist, wird es, wie die Selenverluste lehren, bei der erhöhten Temperatur mit grösserer Geschwindigkeit aus dem Systeme entfernt.

---

[1]) Poggendorff's Annalen **108**, 615 (1859).

[2]) Das Chlorid, $SeCl_4$, erweist sich, worauf schon Berzelius, Annales de Chimie et de Physique **9**, 225 (1818), hingewiesen hat, gegen Feuchtigkeit in der Tat als ausserordentlich empfindlich.

2. Was die Angabe von B. Rathke: «Selenigsaure Salze scheinen nämlich der Zersetzung durch Chlorwasserstoff nicht zu unterliegen«, anbetrifft, so beruht sie, wie schon Julius Meyer vermutet hat, — der entsprechende Versuch ist übrigens recht leicht ausführbar — auf einer Verkennung der tatsächlich obwaltenden Verhältnisse. Denn das, was man zum Beispiel aus einer mit Salzsäure versetzten Alkaliselenitlösung als Kristallisation erhält, ist das entsprechende Alkalichlorid, während selenige Säure in Lösung verbleibt.

Julius Meyer äussert sich schliesslich auch noch über den Verlauf der Reduktion mittels Hydrazinhydrats folgendermaßen: «Die Reduktion mit Hydrazin hat nun aber einen Nachteil, der gegebenenfalls zu erheblichen Selenverlusten führen kann. Es entwickelt nämlich stürmisch Stickstoff . . . . Nun wird das Selen zuerst in der roten amorphen Form ausgeschieden, die aber bald in die graue kristallinische übergeht. Bei sorgfältigem Arbeiten scheidet sich diese Modifikation nicht in groben Stücken ab, sondern in Form eines sehr feinen Pulvers, das trotz des ziemlich hohen spezifischen Gewichtes dieser Selenmodifikation nicht zu Boden fällt, sondern merkwürdigerweise auf der Oberfläche der Lösung schwimmt, wie es auch fein pulverisierte Holzkohle tut. Dieses feine Selenpulver wird nun von den Stickstoffbläschen mitgerissen und lässt sich vor allem bei siedenden Lösungen nicht durch die in solchen Fällen üblichen Hilfsmittel, wie Auflegen eines Uhrglases auf das Becherglas u. s. w. auffangen. Die Selenverluste können unter ungünstigen Verhältnissen mehrere Prozente betragen».

Im Anschluss hieran beschreibt Julius Meyer einen von J. Jannek[1]) konstruierten Apparat, der den mit Selenpulver beladenen Flüssigkeitsstaub quantitativ aufzufangen gestattet.

Wir haben hierzu auf Grund der Erfahrungen des einen von uns, die auf mehreren Hundert nach diesem Verfahren von seinen Mitarbeitern und ihm ausgeführten Selenbestimmungen beruhen, das folgende zu sagen:

Bei sorgfältigem Arbeiten beobachtet man, dass das Selen nicht zuerst in der roten amorphen Form ausgeschieden wird, sondern dass sich zunächst kolloides rotes Selen bildet, das dann, je nach der Temperatur, schneller oder langsamer in Form des roter amorphen Selens

[1]) Josef Jannek und Julius Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **83**, 51 (1913).

koaguliert; letzteres geht dann seinerseits bei weiter fortgesetztem Erhitzen in die graue, beziehungsweise schwarze Modifikation über. Dass sich das Selen ausschliesslich in Form eines sehr feinen, nicht zu Boden fallenden Pulvers ausscheidet, können wir nicht bestätigen, denn bei sorgfältigem Arbeiten schwimmt wohl auf der Flüssigkeit ein Häutchen von grauem Selen, aber die Hauptmenge fällt doch nieder. Die Stickstoffentwicklung ist zwar lebhaft, aber bei richtig geleiteter Operation doch nicht so stürmisch, dass die üblichen Hilfsmittel, wie Auflegen eines Uhrglases u. s. w., absolut versagen und mechanische Verluste von mehreren Prozenten Selen eintreten könnten. Bei unserer Art der Ausführung hat sich das noch nicht ereignet. Allerdings begeht Julius Meyer unserer Ansicht nach einen grossen Fehler insofern, als er, wenn auch sehr langsam, 10-prozentige Hydrazinhydratlösung in die «siedend heisse» Lösung des Selendioxyds einfliessen lässt. Wir ziehen es dagegen vor, das Reduktionsmittel gleich zu Beginn des Erhitzens zuzusetzen, und kommen so mit der einfachsten Vorrichtung, nämlich mit einem Erlenmeyerkolben oder einem Becherglase, die wir mit einem Uhrglase bedecken, vollkommen aus.

Experimenteller Teil.

Als Analysenmaterial zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen diente immer Selendioxyd, das auf folgende Weise bereitet worden war [1]).

Feinst gepulvertes Selen [2]) wurde in mäßig verdünnte, erwärmte Salpetersäure eingetragen, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand öfters mit Wasser abgedampft. Man nahm das rohe Dioxyd in Wasser auf, verdampfte das Filtrat zur Trockene und sublimierte den Rückstand, nachdem man ihn vorher durch Erhitzen wasserfrei erhalten hatte. Aus der wässrigen Lösung dieses Sublimats wurden nicht mehr als höchstens 85 % des angewandten

[1]) Vergl. hierzu Victor Lenher, Journal of the americ. chemical society **20**, 555 (1898); Hugot, Annales de Chimie et de Physique [7] **21**, 34 (1900); Julius Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **31**, 395 (1902); Josef Jannek und Julius Meyer, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **83**, 51 (1913); A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **41**, 294 (1904) und A. Gutbier und W. Grünewald, Journ. f. prakt. Chemie [2] **85**, 321 (1912).

[2]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

Selens mittels Hydrazinsulfats in der Siedehitze ausgefällt. Man wusch das schwarze Pulver sorgfältig mit heissem Wasser aus und führte es abermals in Dioxyd über, das man mehrere Male mit Wasser abdampfte, dann bis nahe zur Sublimation erhitzte und schliesslich nach der von J. Thomsen[1]) gegebenen Vorschrift in wässriger Lösung mit reinem, frisch bereitetem Barytwasser behandelte. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der entwässerte Rückstand dreimal sublimiert. Ein so gewonnenes Präparat ist schneeweiss und lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, lange Zeit im Exsikkator aufbewahren.

Von diesem Präparate wurden abgewogene Mengen im Messkolben mit Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst, so dass man zu den einzelnen Versuchen die geeignete Menge der Flüssigkeit herauspipettieren konnte.

Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte im Allgemeinen so, wie sie von A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann beschrieben worden ist. Nur verwenden wir jetzt nicht mehr Porzellanschalen, sondern, wie oben schon kurz erwähnt, bedeckte Erlenmeyerkolben, beziehungsweise Bechergläser.

Die Lösungen des Selendioxyds wurden immer so bereitet, dass sie in je 20 *ccm* genau 0,28488 *g* Selen enthielten. Die Hydrazinhydratlösungen, deren Gehalt zwischen 20 % und 5 % schwankte — wir stimmen mit Julius Meyer dahin überein, dass sich am Besten etwa 10-prozentige Lösungen eignen — bereiteten wir nach den Erfahrungen, die A. Gutbier und K. Neundlinger[2]) mitgeteilt haben, zu den einzelnen Versuchen immer frisch. — Vom Hydraziniumsulfat wurden bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen angewandt.

Wir beschränken uns darauf, hier die Ergebnisse von 3 Versuchsreihen mitzuteilen, zu denen das Folgende noch kurz zu bemerken ist.

Die erste Versuchsreihe bezweckte eine Nachprüfung der Angaben von P. Jannasch und M. Müller. Infolgedessen wurde den abgemessenen Mengen der wässrigen Selendioxydlösung Salpetersäure verschiedener Konzentration zugesetzt. Ferner wurde auch mit durch Ammoniak neutralisierten und mit nach erfolgter Neutralisation mit 10-prozentiger Salzsäure angesäuerten Flüssigkeiten gearbeitet. Als Reduktionsmittel diente Hydraziniumsulfat, und gewonnen wurden die in Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **2**, 598 (1869).

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **84**, 203 (1913).

Tabelle I.

Vorhanden Se	Zugesetzt HNO_3		Zugesetzt NH_3	Zugesetzt 10-prozentige HCl	Gefunden Se
g	prozentig	*ccm*		*ccm*	*g*
0,2849	—	—	—	—	0,2846
0,2849	1	0,5	—	—	0,2845
0,2849	5	0,5	—	—	0,2845
0,2849	5	0,5	neutralisiert	—	0,2845
0,2849	5	0,5	„	2,0	0,2844
0,2849	10	0,5	—	—	0,2845
0,2849	10	0,5	neutralisiert	—	0,2842
0,2849	10	0,5	„	1,5	0,2844
0,2849	10	1,0	—	—	0,2840
0,2849	10	1,0	neutralisiert	1,5	0,2841
0,2849	10	2,0	„	2,0	0,2839
0,2849	10	2,5	„	2,0	0,2841

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden ähnliche Versuche mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel angestellt. Die Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, und die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Vorhanden Se	Zugesetzt HNO_3		Zugesetzt NH_3	Zugesetzt 10-prozentige HCl	Gefunden Se
g	prozentig	*ccm*		*ccm*	*g*
0,2849	—	—	—	—	0,2847
0,2849	1	0,5	—	—	0,2845
0,2849	5	0,5	—	—	0,2844
0,2849	5	0,5	neutralisiert	—	0,2843
0,2849	5	0,5	„	2,5	0,2843
0,2849	10	0,5	—	—	0,2841
0,2849	10	0,5	neutralisiert	2,0	0,2841
0,2849	10	1,0	—	—	0,2838
0,2849	10	1,0	neutralisiert	2,0	0,2840
0,2849	15	0,5	„	2,5	0,2837

Schliesslich berichten wir noch in Tabelle III über die Resultate, die wir in einer dritten Versuchsreihe zu verzeichnen hatten, als die mit Salpetersäure versetzten Selendioxydlösungen vor der Reduktion eingedunstet und die Rückstände eine bestimmte Zeit lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurden.

Tabelle III.

Vorhanden Se	Zugesetzt HNO_3		Dauer des Trocknens	Gefunden Se
g	prozentig	*ccm*		*g*
0,2849	5	0,5	nur eingedampft	0,2842
0,2849	5	0,5	1 Stunde	0,2837
0,2849	10	1,0	nur eingedampft	0,2840
0,2849	10	1,0	1 Stunde	0,2833
0,2849	10	1,0	2 Stunden	0,2828
0,2849	15	1,0	nur eingedampft	0,2834
0,2849	15	1,0	1 Stunde	0,2831
0,2849	15	1,0	2 Stunden	0,2826
0,2849	15	1,0	4 „	0,2821
0,2849	15	1,0	6 „	0,2816

Den Herren Dr. Dr. W. Grünewald, H. Micheler, L. von Müller und E. Rohn sind wir für ihre wertvolle Hilfe bei diesen Bestimmungen zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.

Über die Trennung von Palladium und Zinn mittels Dimethylglyoxims.

Nach Versuchen von **C. Fellner**

mitgeteilt von

A. Gutbier.

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

Bei gemeinsam ausgeführten präparativen Versuchen, zinnhaltiges Palladium in seine Bestandteile zu zerlegen, waren C. Fellner und ich vor die Notwendigkeit gestellt, die beiden Elemente auch analytisch möglichst genau von einander zu trennen.