

längere Zeit aufbewahrt werden, so kann man destilliertes Wasser zu ihrer Herstellung benutzen, dessen Kohlensäuregehalt mit demjenigen der Luft im Gleichgewicht ist.

9. Für genaue Arbeiten mit sehr verdünnten Laugen ist es unbedingt erforderlich, dass man entweder den Hauptteil der Säure vorlegt oder mit der Lauge in die Säure titriert.

10. Für die Einstellung macht es sodann keinen Unterschied, ob man den Neutralpunkt von der sauren oder alkalischen Seite her erreicht, wenn man beide Male auf genau dieselbe Endfärbung einstellt. Der Grund für die bisherige gegenteilige Ansicht liegt vielleicht teilweise in ungleichen Endfärbungen (z. B. bei Phenolphthalein), bei säureempfindlichen Anzeigern aber hauptsächlich in dem, seiner Bedeutung nach weit unterschätzten Einfluss der Kohlensäure der Luft auf die stark verdünnten Laugen.

Charlottenburg, 1918.

Die maßanalytische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure.

Von

L. Moser und W. Prinz.

Gelegentlich der Durchführung einer Anzahl von Selenbestimmungen auf maßanalytischem Wege, konnte die Feststellung gemacht werden, dass sich verschiedene Unstimmigkeiten ergaben, welche teils in der Literatur vorhanden waren, teils im Laufe der Untersuchungen auftraten. Im folgenden wurde versucht, die Ursachen dieser Fehlerquellen aufzudecken und die Verfahren derart auszugestalten, dass sie brauchbare Ergebnisse liefern. Dabei wurde in Betracht gezogen, dass das Selen entweder im elementaren Zustande, wie es aus dem Bleikammerschlamm gewonnen wird, oder in Form von seleniger Säure oder Selensäure vorliegt. Da das elementare Selen durch Behandlung mit Salpetersäure in einfacher Weise in selenige Säure übergeführt und aus dieser mittels geeigneter Reduktionsmittel wieder in Selen zurückgeführt werden kann, so beruht auf diesem Verhalten die weitaus überwiegende Mehrzahl der maß- und gewichtsanalytischen Methoden. Seltener wird Selensäure vorliegen, die nur durch Oxydation mit Chlor in wässriger Lösung erhalten wird, es wurde aber auch dieser Stoff als Ausgangsmaterial in Betracht gezogen.

Die angewendeten Lösungen der selenigen Säure wurden durch Lösen von reinstem Selenigsäureanhydrid hergestellt. Letzteres erhielten

wir aus Selen nach dem Verfahren von Thompson¹⁾, oder wir verwendeten ein reines Präparat von Kahlbaum. In beiden Fällen erhielten wir erst nach wiederholtem Umsublimieren im Sauerstoffstrom reinstes Anhydrid. In der Sublimation haben wir ein sicheres Mittel, Verunreinigungen des Selenigsäureanhydrids beobachten und entfernen zu können, so bleiben Bleioxyd, Baryumoxyd, Tellurdioxyd im Verbrennungsschiffchen zurück, während etwa vorhandener Schwefel bei dieser Operation verbrennt und das Sublimat erst nachher rein weiss erscheint.

Die Selenensäurelösung wurde durch Verdünnen von Kahlbaum'scher etwa 67%iger Lösung hergestellt, in der Stärke von etwa $\frac{1}{5}$. Auf selenige und tellurige Säure wurde mit schwefeliger Säure geprüft, auf Tellursäure durch Kochen mit Salzsäure und darauffolgendem starkem Verdünnen mit Wasser, auf Chlor und Brom mit einem Destillationsversuch, wobei das Destillat in einer Jodkaliumlösung aufgefangen wurde. Darnach erwies sich das käufliche Präparat als sehr rein.

Die Bestimmung des Wirkungswertes der Selenigsäurelösung geschah gravimetrisch mit schwefeliger Säure nach Fresenius²⁾, mit Jodkalium nach Peirce³⁾ und mit Hydrazinsulfat nach Gutbier, Metzner und Lohmann⁴⁾. Letztere muss als derzeit beste gewichtsanalytische Methode an erster Stelle genannt werden, weil hier das Selen in kurzer Zeit bei einmaliger Fällung quantitativ in reinster, gut filtrierbarer Form ausfällt. Brauchbar ist auch die klassische Methode von Fresenius, trotzdem sie etwas langwierig in der Durchführung ist; als unbrauchbar muss aber das Verfahren von Peirce bezeichnet werden, da der Niederschlag unter seinen Arbeitsbedingungen stets jodhaltig ist. Im übrigen decken sich unsere Erfahrungen bezüglich der gravimetrischen Selenbestimmungen mit jenen von Gutbier und seinen Schülern, auf die hier nochmals verwiesen werden möge.

A. Selenige Säure.

I. Jodometrie.

Die jodometrischen Methoden zur Bestimmung der selenigen Säure beruhen im wesentlichen auf der Reduktion durch Kaliumjodid in salzsaurer Lösung, und zwar verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **2**, 593 (1869).

²⁾ Quantitative Analyse, 6. Aufl. I, S. 386.

³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **12**, 409, (1896); diese Ztschrft. **50**, 507 (1911).

⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **41**, 291 (1904); diese Ztschrft. **50**, 507 (1911).

Muthmann und Schäfer¹⁾ waren die ersten, welche obige Reaktion für mañanalytische Zwecke verwendeten. Nach ihren Angaben setzt man zu der salzsauren Lösung von Jodkalium die selenige Säure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Der Endpunkt der Reaktion ist unter diesen Versuchsbedingungen schwer zu erkennen, da die Flüssigkeit infolge des ausgeschiedenen Selen stark getrübt ist. Der äusserst feine Selenniederschlag hat nahezu denselben blauroten Farbton, wie die durch die Jodstärke gefärbte Flüssigkeit, und zwar nimmt die Undeutlichkeit des Farbenumschlages mit steigendem Selengehalt zu. Dass dieses Verfahren ungenau ist, wurde von verschiedenen Autoren erkannt, und es wird später auch die eigentliche Fehlerquelle der Reaktion besprochen werden. Auch unsere Versuche, von denen nur sechs angeführt werden sollen, lassen erkennen, dass hier durchweg zu niedrige Resultate erhalten werden.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Angewendet	Verbraucht	Gefunden Se	Fehler Se	
	Se	Na ₂ S ₂ O ₃		mg	%
	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>		
1	0,0387	19,35	0,0379	— 0,8	— 2,0
2	0,0387	19,35	0,0379	— 0,8	— 2,0
3	0,0387	19,30	0,0378	— 0,9	— 2,5
4	0,0387	19,26	0,0377	— 1,0	— 2,5
5	0,0966	48,75	0,0956	— 1,0	— 1,0
6	0,0966	48,65	0,0955	— 1,1	— 1,1

Gooch und Reynolds²⁾ glaubten das Verfahren dadurch verbessern zu können, dass sie die Reduktion, wie oben beschrieben, vornahmen, jedoch das ausgeschiedene Selen vor der Titration durch Absaugen über Asbest entfernten, wodurch der Farbenumschlag deutlicher zu sehen war. Dass hierdurch keine Verbesserung erzielt wurde, beweisen ihre eigenen Ergebnisse wie auch die von uns angestellten Versuche: Es wurde stets zu wenig Selen gefunden, und zwar um so weniger, je mehr selenige Säure als Ausgangsstoff in Frage kam. Die von ihnen gewählten Versuchsbedingungen sind eben der Bildung von Jodselen, der Hauptfehlerquelle des jodometrischen Verfahrens, besonders günstig. Deshalb

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **26**, 1008 (1893).

2) Americ. Journ. science, III, **50**, 254 (1895).

veränderten die beiden Autoren die Versuchsbedingungen derart, dass sie dem Reaktionsgemisch Thiosulfatlösung im geringen Überschusse zufügten, die Mischung einige Zeit stehen liessen und erst dann filtrierten.

Unsere Versuche wurden derart ausgeführt, dass die Lösung von seleniger Säure mit 5 *ccm* Salzsäure ($D = 1,2$), mit Kaliumjodid in wechselnden Mengen und mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung versetzt wurde, worauf wir nach kurzem Umrühren über Asbest filtrierten. Die in nachfolgender Tabelle 2 zusammengestellten Werte zeigen, dass durch diese Modifikation keine Verbesserung erzielt wurde; das Verfahren wird nur umständlicher und der auftretende Fehler ist eben so gross wie früher.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Angewendet Se g	Zusatz		$\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	$\frac{n}{10}$ J-Lösung ccm	Ge- funden Se g	Fehler Se mg	Fehler Se %
		HCl ccm	10 % KJ ccm					
7	0,0387	10	10	22,00	2,40	0,0382	-0,5	-1,2
8	0,0387	10	10	19,80	0,40	0,0378	-0,9	-2,2
9	0,0387	10	10	19,90	0,35	0,0381	-0,6	-1,5
10	0,0967	15	15	49,00	0,35	0,0949	-1,8	-1,8
11	0,0967	15	15	49,00	0,00	0,0956	-1,1	-1,1
12	0,0967	15	20	49,70	0,50	0,0959	-0,8	-0,8
13	0,1935	20	25	98,50	1,10	0,1899	-3,6	-1,8
14	0,1935	20	25	98,60	0,70	0,1909	-2,6	-1,3
15	0,1935	20	25	98,20	0,40	0,1908	-2,7	-1,4

Titer der Lösungen:

1 *ccm* Jodlösung = 1 *ccm* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Lösung.... 0,01250 g J.... 0,00195 g Se.

Nun versuchten Gooch und Reynolds¹⁾ die Reaktion bei Anwendung von höherer Temperatur, und zwar in Form einer Destillation, zu einer vollkommenen zu machen, wobei das Verfahren von Bunsen in Anwendung kam. Wenn nicht mehr wie 0,2 g selenige Säure zur Zersetzung gelangten, erhielten sie durchschnittlich um 0,4 % Se zu wenig, beim Umsatz von etwas grösseren Mengen stieg jedoch dieser Fehler beträchtlich an.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 10, 248 (1895).

Die von uns durchgeführten Kontrollversuche wurden in einem kleinen Rundkolben von ungefähr 200 *ccm* Inhalt im Kohlensäurestrom¹⁾ ausgeführt, wobei als Vorlage ein durch fließendes Wasser gekühlter Erlenmeyerkolben mit Perlensatzrohr diente, welcher mit Jodkaliumlösung beschickt wurde. Nach erfolgter Reaktion wurde sowohl der Vorlageninhalt, wie auch die im Rundkolben zurückgebliebene Flüssigkeit mit Thiosulfat titriert.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	Zusatz		Na ₂ S ₂ O ₃ <i>ccm</i>	J-Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se <i>mg</i>	Fehler Se %
		10% KJ <i>ccm</i>	HCl <i>ccm</i>					
16	0,0387	10	10	19,90	0,10	0,0388	+ 0,1	+ 0,3
17	0,0387	10	10	20,00	0,10	0,0390	+ 0,3	+ 0,7
18	0,0387	10	10	19,90	0,03	0,0389	+ 0,2	+ 0,5
19	0,0387	10	10	20,10	0,20	0,0389	+ 0,2	+ 0,5
20	0,0967	20	10	49,20	0,00	0,0963	- 0,4	- 0,4
21	0,0967	20	10	49,55	0,05	0,0969	+ 0,2	+ 0,2
22	0,0967	20	10	49,45	0,10	0,0966	- 0,1	- 0,1

Titer der Lösungen:

1,025 *ccm* Jodlösung = 1 *ccm* Na₂S₂O₃ Lösung.... 0,01255 *g* J.... 0,001958 *g* Se.

Diese Versuche zeigen, dass hierdurch eine Besserung geschaffen wurde, der Fehler ist nicht mehr ein stets negativer, sondern hat beiderlei Vorzeichen. Sind jedoch grössere Selenmengen wie 0,1 *g* vorhanden, dann ist wieder, wie auf Grund mehrerer Versuche festgestellt werden konnte, ein zu niedriges Resultat zu erwarten.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	Zusatz		Na ₂ S ₂ O ₃ <i>ccm</i>	J-Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se %	Fehler Se <i>mg</i>
		10% KJ <i>ccm</i>	HCl <i>ccm</i>					
23	0,1196	20	10	30,90	} direkt titriert	0,1183	- 1,3	- 1,1
24	0,2392	40	10	61,70		0,2363	- 2,9	- 1,2
25	0,4784	40	15	122,30		0,4684	- 10,0	- 2,0
26	0,2392	40	10	61,80		0,2367	- 2,5	- 1,1

1 *ccm* Na₂S₂O₃.... 0,02455 *g* J.... 0,00383 *g* Se.

¹⁾ Die angewendete Kohlensäure wurde durch eine Waschflasche mit Chromochlorid und durch eine mit Natriumferropyrophosphat beschickte Flasche geleitet, um sie möglichst luftfrei zu machen.

Wegen der stets eintretenden partiellen Festhaltung des Jods schlugen nun Gooch und Peirce¹⁾ im Jahre 1896 eine indirekte Methode vor, wobei sie auf die Titration des abdestillierten Jods verzichten konnten. Sie versetzten die Lösung der selenigen Säure mit einer gemessenen Kaliumjodidmenge, fügten saures arsensaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure (1:1) hinzu und kochten das abgeschiedene Jod im offenen Kolben weg. Nach erfolgter Neutralisation mit Kaliumkarbonat wurde die gebildete arsenige Säure mit Jodlösung titriert.

Die Versuche wurden genau nach den Angaben von Gooch und Peirce durchgeführt, wobei das Eindampfen der Flüssigkeit im bedeckten Kolben so lange erfolgte, bis das ursprüngliche Volumen von ca. 100 *ccm* auf 35 bis 40 *ccm* gesunken war. Da nun aber zur vollständigen Entfernung des ausgeschiedenen Jods die Flüssigkeit längere Zeit gekocht werden muss, so findet, wie aus Tabelle 5 (Versuch 27 bis 29) hervorgeht, trotz des Abschlusses mit einem Trichter ein beträchtlicher Verlust durch Verspritzen der Flüssigkeit statt. Aus diesem Grunde wendeten wir bei den folgenden Versuchen (30 bis 39) wieder einen Destillationsapparat an und hatten hierbei noch den Vorteil, dass durch die Benutzung des indifferenten Gasstromes eine Abkürzung der Erhitzungsdauer erzielt werden konnte. Unter diesen Bedingungen ist das Verfahren zu empfehlen und auch für grössere Selenmengen anwendbar: die Dauer eines Versuches beträgt höchstens 15 bis 20 Min.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Ange- wendet Se <i>mg</i>	KJ <i>ccm</i>	J <i>ccm</i>	Na ₂ S ₂ O ₃ <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se <i>mg</i>	Fehler Se %
27	0,0376	25	5,35	19,60	0,0884	+ 0,8	+ 2,1
28	0,0376	25	5,20	19,74	0,0887	+ 1,1	+ 2,9
29	0,0376	25	5,30	19,64	0,0885	+ 0,9	+ 2,4
30	0,0376	25	5,70	19,24	0,0377	+ 0,1	+ 0,3
31	0,0376	25	5,75	19,19	0,0376	± 0,0	± 0,0
32	0,0376	25	5,68	19,26	0,0377	+ 0,1	+ 0,3
33	0,0376	25	5,73	19,21	0,0376	± 0,0	± 0,0
34	0,0940	50	1,95	48,03	0,0940	± 0,0	± 0,0
35	0,0940	50	1,92	48,06	0,0941	+ 0,1	+ 0,1
36	0,0940	50	2,00	47,98	0,0939	- 0,1	- 0,1
37	0,1880	100	3,78	96,18	0,1883	+ 0,3	+ 0,2
38	0,1880	100	3,82	96,14	0,1882	+ 0,2	+ 0,1
39	0,1880	100	3,80	96,16	0,1883	+ 0,3	+ 0,2

Titer der Lösungen:

1 *ccm* Na₂S₂O₃ 0,01255 *g* J 0,01968 *g* Se; 1 *ccm* KJ 1 *ccm* Na₂S₂O₃.

1) Ztschrft. f. anorg. Chem. 11, 249 (1896); diese Ztschrft. 50, 510 (1911).

Im folgenden wurde nun versucht auf Grund der eigenen Erfahrungen zu einer einwandfreien, möglichst einfach auszuführenden direkten jodometrischen Methode zur Bestimmung der selenigen Säure zu gelangen, welche auch dann ausführbar sein sollte, wenn Mengen wie etwa 0,2 g Selen zu bestimmen sind. Es mussten demnach die Versuchsbedingungen so abgeändert werden, dass die von Muthmann und Schäfer¹⁾ zuerst angewendete Reaktion zu einer praktisch vollkommenen umgestaltet werden konnte. Wird hierbei nach ihren Angaben in der Kälte in der Schüttelflasche gearbeitet, so wird, wie schon mehrfach erwähnt, zufolge des vom Selenniederschlag aufgenommenen Jods bei der Titration mit Thiosulfat nur ein Teil des Jods titriert. Auch nach längerem Stehen der Flüssigkeit gelangt man nicht zum Endpunkte der Reaktion, da immer wieder ein Nachbläuen der Lösung erfolgt, welches stets vom Niederschlag ausgeht und auch dann eintritt, wenn die Schüttelflasche mit Stickstoff gefüllt ist und im Dunkeln aufbewahrt wird. Bei einer angewendeten Selenmenge von ungefähr 0,1 g tritt diese Blaufärbung nach vielen Stunden immer wieder ein. Ob sich unter diesen Bedingungen Jodselenverbindungen oder bloss feste Lösungen der beiden Bestandteile bilden, ist heute noch immer nicht mit Sicherheit entschieden. Es sei hier auf die Arbeiten von Schneider²⁾, der an die Existenz von SeJ_2 und SeJ_4 glaubt, ferner auf jene von Pellini und Pedrina³⁾ und besonders auf die von Beckmann und seinen Schülern^{4) 5) 6)} hingewiesen, welche das Produkt für ein Gemisch von Jod und Selen halten, was besonders aus der zuletzt zitierten Arbeit hervorzugehen scheint. Eigene Versuche mit rotem und metallischem Selen haben ergeben, dass man nur beim Zusammenbringen von rotem Selen mit einer gemessenen Menge von $\frac{1}{10}$ Jodlösung in einer Schüttelflasche bei der nach einiger Zeit folgenden Titration mit Natriumthiosulfat stets weniger Jod findet als der $\frac{1}{10}$ Lösung entspricht, woraus hervorgeht, dass nur das amorphe Selen die Ursache dieser Erscheinung sein kann, da metallisches Selen unter diesen Bedingungen kein Jod adsorbiert.

1) A. a. O.

2) Pogg. Ann. **129**, 627 (1866).

3) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **17**, II, 78 (1908); diese Ztschrft. **48**, 701 (1909).

4) Beckmann und Hanslian, Ztschrft. f. anorg. Chem., **80**, 221 (1913).

5) Beckmann und Grünthal, Ztschrft. f. anorg. Chem., **84**, 97 (1914).

6) Beckmann und Faust, Ztschrft. f. anorg. Chem., **84**, 112 (1914).

Es war nun naheliegend zu versuchen, ob nicht die Reaktion in der Schüttelflasche in der Wärme zu einer vollkommenen ausgestaltet werden könne. Anlass hierzu bot eine Bemerkung am Schlusse der Arbeit von Beckmann und Grünthal¹⁾, wo betont wird, dass die möglicherweise vorhandene Bindung des Jods an das Selen nur eine sehr lockere sein könne, da sich schon bei 100—110° alles Jod austreiben lasse.

Hierbei geht das kolloidale Selen in die kristallinische, dichte Form über, welche, wie gezeigt wurde, kein Jod zurückhält. Wenn also die obige Beobachtung richtig ist, so musste es möglich sein durch längeres Erwärmen der Schüttelflasche im Wasserbade sämtliches Jod in titrierbarer Form zu erhalten. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit liegt in der Erhöhung der Konzentration der Lösung des zugesetzten Jodkaliums. Dieses hat hier eine doppelte Aufgabe, es soll vorerst reduzierend auf die vorhandene selenige Säure wirken, dann aber eine Erhöhung der Löslichkeit des im Niederschlage befindlichen Jods zufolge der Bildung von Trijodion erzielen, wodurch ersteres für die Titration frei wird. Peirce²⁾ hat schon im Jahre 1896 in einer Arbeit gezeigt, dass die selenige Säure dann gravimetrisch bestimmt werden kann, wenn man einen grossen Überschuss der theoretisch erforderlichen Menge von Jodkalium anwendet. Diesen Gedanken hat Norton³⁾ später aufgegriffen und für die Maßanalyse verwendet. Seine Versuche haben gelehrt, dass bei Vorhandensein von geringen SeO_2 Mengen hierdurch wohl die Genauigkeit erhöht wird, traten jedoch grössere Mengen (schon über 0,05 g) in Reaktion, so versagte seine Methode vollkommen, was wohl seinen Grund in dem in der Kälte vorhandenen Gleichgewicht zwischen seleniger Säure und Jodwasserstoff einerseits, anderseits in dem mangelhaften Erkennen der Endreaktion hatte. Wir wissen, dass die Erhöhung der scheinbaren Löslichkeit von Jod in Jodkaliumlösungen allgemein durch die Bildung von Polyjodionen $(\text{J} \cdot \text{J}_x)'$ bedingt ist, und zwar, je konzentrierter die Lösungen sind, desto mehr solcher Ionen werden vorhanden sein. Das Gleichgewicht:



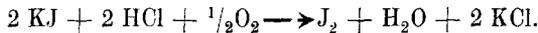
stellt sich unmessbar rasch ein und liegt bei hohen Konzentrationen an Jodkalium fast ganz auf der linken Seite obiger Gleichung. Da nun die Polyjodide einen besonders günstigen Einfluss auf das Lösen von Jod

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **12**, 409 (1896); diese Ztschrft. **50**, 507 (1911).

³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem., **26**, 228 (1899); diese Ztschrft. **50**, 511 (1911).

aus dem Niederschlag haben. so muss unbedingt jede der jodometrischen Selenbestimmungen mit einem grossen Überschuss dieses Salzes durchgeführt werden. Wie gross man denselben vorteilhaft zu wählen hat, ist Sache des Versuches, und dies soll weiter unten besprochen werden. Nun bedingt aber die geforderte hohe Konzentration an Jodkalium eine geringere Beständigkeit solcher Lösungen bei Gegenwart von H-Ion und von Sauerstoff:



Plotnikow¹⁾ hat diesen Vorgang genau untersucht und festgestellt, dass die Geschwindigkeit desselben am Lichte bedeutend grösser wie im Dunkeln ist; bei Abwesenheit von Licht und Sauerstoff findet sowohl in saurer wie in neutraler Lösung keine Jodabscheidung statt. Unter Zugrundelegung dieser Verhältnisse muss man daher stets eine «Blindprobe» in einer 2. Schüttelflasche unter genau denselben Bedingungen durchführen und das hier abgeschiedene Jod von der in der eigentlichen Probe erhaltenen Jodmenge in Abzug bringen.

Die von uns verbesserte Methode von Muthmann und Schäfer²⁾ wurde nun in folgender Weise ausgeführt und liefert, wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, gute Resultate: In einer ungefähr 180 *ccm* fassenden Schüttelflasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel werden 0,05—0,2 *g* selenige Säure mit 20 *ccm* verdünnter Salzsäure und mit der 5—6 fachen Menge der theoretisch notwendigen Menge Jodkalium versetzt, die Flasche mittels Bindfadens zugebunden und im Wasserbade zugleich mit einer Blindprobe bis zum Sieden des Wassers erhitzt, ungefähr fünf Minuten darin belassen und dann langsam abkühlen gelassen. Das vorerst kolloidale Selen bildet nach dem Erhitzen einen dichten Regulus, der jodhaltig ist und am Boden der Flasche liegt. Nach vollständiger Abkühlung wird der Selen-Jodregulus mit Hilfe eines Glasstabes vollkommen zerdrückt und das frei gewordene Jod mit Thiosulfat titriert. Bei Anwendung des oben angegebenen Überschusses an Jodkalium war der Gehalt des Niederschlages an Jod stets sehr gering. Die angewendete Menge Jodkalium ergab sich aus folgenden Versuchen:

1. Angewendet KJ 2 fache theoretische Menge; im Niederschlag sehr viel Jod, nach Zerreiben desselben war das Ende der Jodabscheidung nach 24^h noch nicht erreicht;

¹⁾ Ztschrift. f. physik. Chem., 58, 214 (1907); 64, 215 (1908).

²⁾ A. a. O.

2. Angewendet KJ 6fache theoretische Menge, der Selenregulus gibt beim Zerkleinern etwas Jod ab, nach seiner vollkommene Zerkleinerung ist die Jodabscheidung beendet und tritt auch später im allgemeinen keine Blaufärbung (manchmal eine Spur) mehr ein;
3. Angewendet KJ 10—12fache Menge der Theorie; der sehr spröde Selenregulus gibt beim Zerreiben geringe Jodmengen ab, später trat nie mehr Blaufärbung ein.

Man reicht also mit der ungefähr 6fachen Menge Jodkalium, wie die Theorie verlangt, aus und erreicht dadurch die Verschiebung des Gleichgewichtes im gewünschten Sinne. Von Bedeutung ist das nach der Titration durchzuführende Zerkleinern des Niederschlages mit Hilfe eines Glasstabes, da ersterer stets noch geringe Selenmengen zurückhält, die dadurch dann leicht in Lösung gehen. Interessant ist es, dass die Sprödigkeit des Regulus mit dem Maße seiner Reinheit zunimmt; bei einiger Übung erkennt man an dem Grade seiner Sprödigkeit seinen grösseren oder kleineren Jodgehalt.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Ange- wendet Se <i>g</i>	Zusatz KJ		Ge- sam- Vol.	Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Ent- spricht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <i>ccm</i>	Ge- funden Se <i>g</i>	Fehler Se	
		<i>g</i>	x-fach theor.		Probe <i>ccm</i>	Blind- probe <i>ccm</i>			<i>mg</i>	<i>%</i>
40	0,0478	0,8	2 x	35	—	—	23,40	0,0463	— 1,5	— 3,0
41	0,2392	4,0	2 x	85	—	—	118,00	0,2334	— 5,8	— 2,0
42	0,1196	3,0	3 x	60	60,88	0,70	60,18	0,1190	— 0,6	— 0,5
43	0,2392	8,0	4 x	85	122,00	1,30	120,70	0,2387	— 0,5	— 0,2
44	0,0478	2,0	5 x	35	24,12	0,00	24,12	0,0477	— 0,1	— 0,2
45	0,1196	5,0	5 x	60	60,86	0,50	60,36	0,1194	— 0,2	— 0,2
46	0,1196	6,0	x	43	61,35	0,80	60,55	0,1198	+ 0,2	+ 0,2
47	0,2392	12,0	6 x	86	122,68	1,60	121,08	0,2395	+ 0,3	+ 0,1
48	0,2392	12,0	6 x	85	122,23	1,32	120,91	0,2392	± 0,0	± 0,0
50	0,1196	10,0	10 x	55	61,36	0,72	60,60	0,1199	+ 0,3	+ 0,2
51	0,0178	5,0	12 x	25	24,70	0,60	24,10	0,0477	— 0,1	— 0,2
52	0,1196	12,0	12 x	65	61,88	1,44	60,44	0,1196	± 0,0	± 0,0
53	0,0478	6,0	15 x	40	24,88	0,64	24,24	0,0479	+ 0,1	+ 0,2

Bei 40 und 41 wurde die Titration erst nach 24^h beendigt, die Versuche 44—48 lassen erkennen, dass die 5—6fache theoretisch notwendige Menge Jodkalium hinreichend ist, um gute Ergebnisse zu erzielen. Nachteilig für die Ausführung der Bestimmung auf diesem Wege ist ihre verhältnismässig lange Dauer, die durch das langsame Anwärmen und Auskühlenlassen der Schüttelflaschen bedingt wird, ausserdem macht sich auch ein grosser Verbrauch an Jodkalium, der durch die notwendige Blindprobe noch erhöht wird, unangenehm bemerkbar.

Noch einfacher und rascher lässt sich das Verfahren der Destillation anwenden, weil hierbei stets eine Störung des Gleichgewichtes im gewünschten Sinne erfolgt und es soll gezeigt werden, dass es nur eines kleinen Kunstgriffes bedarf, um auf diesem Wege sehr gute Resultate zu erhalten. Schon bei den Kontrollversuchen nach der Methode von Gooch und Reynolds¹⁾, Versuch 23—26, konnten wir beobachten, dass auch hier der Einfluss des Jodkaliumüberschusses auf die Resultate ein ganz bedeutender ist; diese Forscher behaupten, dass man nach ihrer Arbeitsweise nur dann zu günstigen Ergebnissen kommt, wenn man für die Destillation nicht mehr wie 0,2 g selenige Säure verwendet. Ein von ihnen durchgeführter Versuch mit 0,5 g seleniger Säure ergab einen negativen Fehler von über 8^o/₁₀ Se, sie hatten eben zur Reduktion bloss 3 g Jodkalium verwendet, eine Menge, die annähernd der theoretisch erforderlichen entspricht; unser unter ähnlichen Bedingungen ausgeführter Versuch Nr. 25 ergab bei Zusatz der 2fach theoretischen Menge und bei Anwendung von etwa 0,5 g seleniger Säure bloss einen Fehler von — 2^o/₁₀! Wie einige in nachstehender Tabelle aufgezählte Beispiele zeigen, ist auch hier ein Überschuss von Jodkalium wesentlich, doch genügt schon der 4fache Überschuss der Theorie, um selbst bei Anwendung grösserer Selenmengen (0,2—0,5 g selenige Säure) befriedigende Ergebnisse zu erhalten.

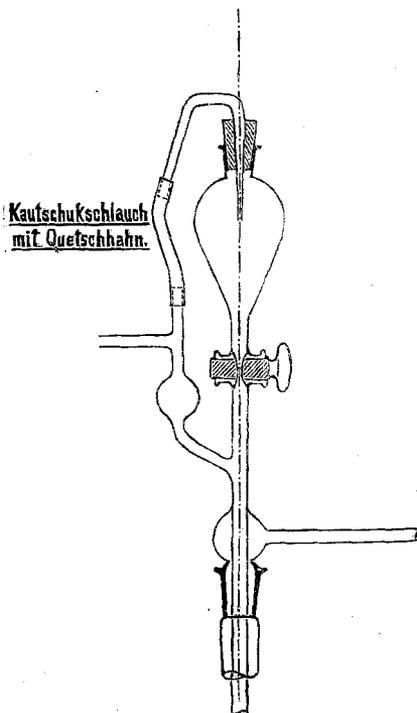
Tabelle 7.

Versuch Nr.	Angewendet	Zusatz KJ	Entspricht	Gefunden Se	Fehler Se	
	g		Na ₂ S ₂ O ₃		mg	%
54	0,2392	8,0	62,32	0,2337	— 0,5	— 0,2
55	0,2392	8,0	62,38	0,2389	— 0,3	— 0,1
56	0,4784	16,0	124,40	0,4765	— 1,9	— 0,4
57	0,4784	16,0	124,52	0,4769	— 1,5	— 0,3
1 ccn Na ₂ S ₂ O ₃			0,02455 g J	0,00383 g Se.		

1) A. a. O.

Noch günstiger aber kann man die Verhältnisse dadurch gestalten, dass man die Reduktion der selenigen Säure nicht schon zum Teil in der Kälte, sondern erst in der Siedehitze vornimmt, also die selenige Säure in kleinen Anteilen der siedenden salzsauren Jodkaliumlösung zufügt. Bei dieser Temperatur wird die Bildung und Umwandlung der labilen Zwischenstufe, des kolloidalen Selen sehr rasch vor sich gehen und ihr so die Gelegenheit zur Adsorption von Jod

Fig. 17.



vorweggenommen. Es wurde hierfür von uns ein einfacher Rundkolben mit eingeschliffenem Hahntrichter verwendet, dessen Röhre bis zum Boden des Kolbens reichte, und welche ein schief angesetztes Seitenrohr für die Zuleitung des Kohlensäurestromes trug. Dieses Rohr hatte oben noch eine Schlauchverbindung mit dem

Tropftrichter, welche durch Quetschhahn verschliessbar war. Der einfache Apparat wird durch Figur 17 veranschaulicht. Man bringt die etwa 4fache Menge des theoretisch notwendigen Jodkaliums in wenig Wasser gelöst und 15—20 *ccm* verdünnte Salzsäure in den Kolben, schliesst mittels des Tropftrichters und verbindet mit der Vorlage. Nun wird im schwachen Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt, wobei

sowohl der Quetschhahn wie der Hahn des Tropftrichters geschlossen bleiben. Hierauf wird die selenige Säure in den Tropftrichter gebracht und der Gummistopfen wieder mit der Schlauchverbindung verbunden.

Nun wird die selenige Säure bei geöffnetem Quetsch- und Glas- hahn tropfenweise durch den Druck des Gasstromes in den Kolben gedrückt, in welchem sich die jetzt siedende Trijodionenlösung befindet; nachher wird dann das Innere des Trichters zwei- bis dreimal mit Wasser

nachgespült, wobei ebenso verfahren wird, wie beim Einbringen der selenigen Säure. Das Ende der Reaktion ist an der hellgelben Färbung des Kolbeninhaltes zu erkennen. Sowohl das überdestillierte Jod in der Vorlage, wie die geringen im Rundkolben verbliebenen Jodmengen werden mit $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfat in üblicher Weise titriert.

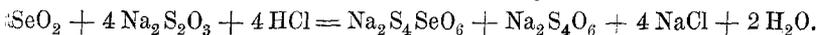
Tabelle 8.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	Zusatz JK <i>g</i>	Zusatz HCl verd. <i>ccm</i>	Ent- spricht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se	
						<i>mg</i>	$\%$
58	0,1196	4	10	31,23	0,1196	$\pm 0,0$	$\pm 0,0$
59	0,1196	4	10	31,20	0,1195	$- 0,1$	$- 0,1$
60	0,2392	8	10	62,38	0,2389	$- 0,3$	$- 0,1$
61	0,2392	8	10	62,40	0,2390	$- 0,2$	$- 0,1$
62	0,4784	16	15	124,60	0,4772	$- 1,2$	$- 0,2$
63	0,4784	16	15	124,65	0,4774	$- 1,0$	$- 0,2$

1 *ccm* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,02455 *g* J 0,00383 *g* Se.

Das derart modifizierte jodometrische Verfahren der Destillation liefert also unter allen Bedingungen richtige Ergebnisse und kann als derzeit beste jodometrische Methode empfohlen werden. Es bedarf kürzerer Zeit als die Durchführung der Reduktion der selenigen Säure in der Schüttelflasche, und man verbraucht ausserdem halb so viel oder häufig noch weniger Jodkalium.

Ein Verfahren, welches auf der Reduktion der selenigen Säure durch Natriumthiosulfat beruht, wurde von Norris und Fay¹⁾ ausgearbeitet, wobei folgende Reaktion vor sich geht:



Es scheidet sich hierbei kein Selen ab, sondern es kommt zur Bildung eines Natriumselentetrathionates; der Überschuss an Thiosulfat muss sofort mit Jodlösung titriert werden. Es wurde so gearbeitet, dass die selenige Säurelösung ein Volumen von 200 bis 300 *ccm* hatte, dann wurden 5 *ccm* Salzsäure ($D = 1,12$) zugefügt und die Mischung auf 0° abgekühlt. Nun erst erfolgt der Zusatz der Natriumthiosulfatlösung und zwar in möglichst geringem Überschuss (Vorversuch machen!) und letzterer wurde sofort mit Jodlösung zurücktitriert. Norton²⁾ untersuchte

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 119 (1900); diese Ztschrft. **50**, 510 (1911).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 221 (1899); diese Ztschrft. **50**, 511 (1911).

sehr ausführlich die Einwirkung von Salzsäure auf Thiosulfat bei Variation der in Betracht kommenden Faktoren, wie Konzentration, Menge, Zeit und Temperatur und stellte als Resultat seiner Arbeit obige Versuchsbedingungen fest. Zu bemerken wäre noch, dass die Bestimmung des Wirkungswertes von Jod- und Thiosulfatlösung unter Zusatz von 5 ccm Salzsäure auch nahe bei 0° erfolgen soll, da die Empfindlichkeit der Stärke als Indikator bis zu einer Temperaturgrenze nach unten zuwächst. In der Tabelle 9 sind unsere Versuche enthalten, welche zeigen, dass das Verfahren brauchbar ist, wenn auch seine Ausführung wegen der Anwendung der tiefen Temperatur etwas umständlich genannt werden muss.

Tabelle 9.

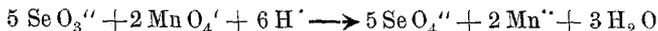
Versuch Nr.	Angewendet Se g	Zusatz HCl 1,12 ccm	Gesamt-Vol.	J ccm	Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	t ^o	Gefunden Se g	Fehler Se	
								mg	o/o
64	0,0376	5	200	1,05	20,36	zwischen 0 — + 5 ^o	0,0377	+ 0,1	+ 0,3
65	0,0376	5	200	3,14	22,48		0,0377	+ 0,1	+ 0,3
66	0,0376	5	220	1,76	21,05		0,0377	+ 0,1	+ 0,3
67	0,0376	5	250	0,38	19,63		0,0377	+ 0,1	+ 0,3
68	0,0376	5	200	1,28	20,55		0,0377	+ 0,1	+ 0,3
69	0,0376	5	230	0,15	19,37		0,0376	± 0,0	+ 0,0
70	0,0940	5	220	0,56	48,76		0,0944	+ 0,4	+ 0,4
71	0,0940	5	250	0,30	48,42		0,0942	+ 0,2	+ 0,2
72	0,0940	5	300	1,94	50,05		0,0941	+ 0,1	+ 0,1
73	0,1880	5	300	3,12	99,10		0,1878	- 0,2	- 0,1
74	0,1880	5	250	1,20	97,55		0,1886	+ 0,6	+ 0,3

Titer der Lösungen:

1 ccm J 1,023 ccm Na₂S₂O₃.1 ccm Na₂S₂O₃ 0,01255 g J 0,001958 g Se.

II. Oxydimetrie.

Gooch und Clemons¹⁾ haben versucht, die Oxydation der selenigen Säure mittels Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vorzunehmen, wobei ihnen als Grundlage die von Brauner²⁾ eingehaltene Arbeitsweise bei Bestimmung der tellurigen Säure diente. Das Reaktionsschema ist das folgende:



1) Ztschr. f. anorg. Chem. 9, 360 (1895); diese Ztschrift. 50, 512 (1911).

2) Monatsh. f. Chem. 12, 29 (1891).

Brauner machte die Beobachtung, dass die bei der Reaktion entstehenden niedrigen Manganoxyde nicht imstande seien, die tellurige Säure zu oxydieren, und er gestaltete die Methode daher zu einer indirekten aus, indem er einen Überschuss von Permanganat zufügt und diesen dann mit n -Oxalsäure zurücktitriert. Trotzdem erhielt er unrichtige Resultate, deren Ursache er in der stets in saurer Lösung auftretenden Sauerstoffentwicklung des Permanganats erblickt. Gooch und Clemons erkannten bei ihren Versuchen als Hauptursache des Sauerstoffverlustes die zu hohe Azidität der Lösung und suchten diese deshalb möglichst herabzusetzen. Nach ihnen wird zu der Lösung von seleniger Säure, die höchstens 5% ihres Volumens an Schwefelsäure enthalten darf, bei 70° $n/_{10}$ -Kaliumpermanganatlösung im Überschuss einfließen lassen, dann nach Abkühlung $n/_{10}$ -Oxalsäure zugegeben bis alle Manganoxyde gelöst sind und der Überschuss der letzteren bei 50° mit Permanganat zurücktitriert. In der Tabelle 10 sind die Kontrollversuche nach dieser Arbeitsweise enthalten:

Tabelle 10.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	$n/_{10}$ KMnO ₄ <i>ccm</i>	$n/_{10}$ Oxalsäure <i>ccm</i>	Verbraucht $n/_{10}$ KMnO ₄ <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se	
						<i>mg</i>	%
75	0,0986	43,93	21,66	23,18	0,0989	+ 0,3	+ 0,3
76	0,1196	38,71	11,08	28,10	0,1199	+ 0,3	+ 0,3
77	0,1972	69,93	24,56	46,40	0,1979	+ 0,7	+ 0,4
78	0,2392	85,30	30,20	56,37	0,2405	+ 1,3	+ 0,5
79	0,3944	136,00	44,90	92,99	0,3967	+ 2,3	+ 0,6

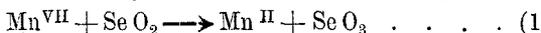
Titer der Lösungen:

1 *ccm* $n/_{10}$ KMnO₄ 0,958 *ccm* Oxals. . . . 0,004266 *g* Selen.

Wie aus den oben zusammengestellten Ergebnissen ersichtlich ist, erhält man nach der Arbeitsweise von Gooch stets etwas zu hohe Werte an Selen, also wird noch immer zu viel Permanganat verbraucht. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in mehreren Momenten, die von diesen Forschern nicht genügend berücksichtigt worden sind.

Wir wissen, dass jedes Oxydationsmittel, also auch Kaliumpermanganat freiwillig, wenn auch nur sehr langsam, unter Abgabe von Sauerstoff zerfallen muss. Dieser Vorgang kann nun durch die gleichzeitige Anwesen-

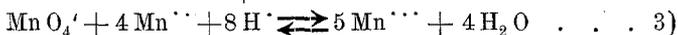
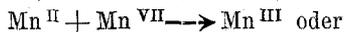
heit von H⁺-Ion oder durch höhere Temperatur beträchtlich beschleunigt werden, eine weitere Beschleunigung kann ausserdem noch durch höhere Manganoxyde, wie dies besonders Skrabal und Preiss¹⁾ gezeigt haben, erfolgen. Alle diese Faktoren für den rascheren Permanganatzerfall sind nun für die von Brauner einerseits und von Gooch und Clemons andererseits gewählten Versuchsbedingungen vorhanden: Es ist H⁺-Ion anwesend, da in schwefelsaurer Lösung gearbeitet wird, die Temperatur beträgt 70°, und endlich entstehen zufolge der Reduktion des Permanganats durch die selenige Säure drei- oder vierwertige Manganoxyde. Skrabal²⁾ hat an mehreren Beispielen nachgewiesen, dass die Reduktion von Kaliumpermanganat durch verschiedene Stoffe prinzipiell unter ähnlichen Umständen verläuft. Es bestehen wohl quantitative Geschwindigkeitsunterschiede bei der Bildung labiler Zwischenreaktionsstufen, der Primäroxide des Mangans, doch wird hierdurch das Gesamtbild des Vorganges nicht verändert. Infolgedessen sind auch ähnliche Überlegungen, die zum Teil auf experimenteller Basis fussen, maßgebend für die Reduktion des Permanganats durch die selenige Säure. Fügt man zu der schwach erwärmten, salpetersauren Lösung der selenigen Säure einige Tropfen einer $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung hinzu, so verschwindet die vorerst auftretende Rotfärbung bald, und es kommt zur Bildung von Selensäure und Manganosalz. Erstere kann durch Zusatz von Baryumchloridlösung in der Siedehitze nachgewiesen werden. Es erfolgt also die Reaktion:



Gleichzeitig findet Zerfall des Permanganats infolge des H⁺-Ionengehaltes und der höheren Temperatur der Lösung statt:³⁾



Bei weiterem Zusatz von Kaliumpermanganat (Mn^{VII}) folgt auf die rasch verlaufende Gleichung 1 die gegenseitige Einwirkung von Mn^{II} und Mn^{VII}, welche Reaktion die Guyard'sche Reaktion genannt wird und für welche die Versuchsbedingungen (nicht zu hohe H⁺-Konzentration und höhere Temperatur) besonders günstig sind:

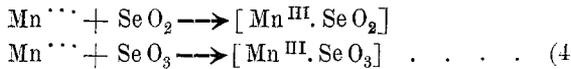


¹⁾ Monatsh. f. Chem. **12**, 302 (1906); diese Ztschr. **50**, 423 (1911)

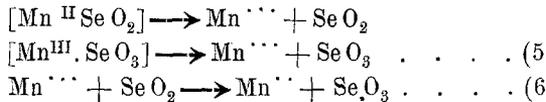
²⁾ Ztschrft. f. anorg Chem. **42**, 1 (1905) Ztschrft. f. Elektrochem. **11**, 653 (1905).

³⁾ Die römischen Ziffern bezeichnen die Oxydationsstufen des Mangans. Die Gleichungen beziehen sich bloss auf den Reaktionsmechanismus, ohne auf die stöchiometrischen Beziehungen Rücksicht zu nehmen.

Da in schwach saurer Lösung gearbeitet wird, so findet vorerst keine hydrolytische Fällung des Mn^{III} -Ions statt, sondern dieses hat Gelegenheit, mit der vorhandenen selenigen Säure oder vielleicht auch mit der Selensäure Komplex-Ionen von relativ grosser Beständigkeit zu bilden:



Die unter 4 aufgeschriebenen Reaktionen verlaufen sehr rasch, denn schon nach dem Zusatz der ersten Tropfen von Kaliumpermanganat zu der erwärmten Lösung von seleniger Säure findet Gelb- bis Rotbraunfärbung der Flüssigkeit statt, tritt also die Farbe der drei- oder vierwertigen Oxydationsstufe des Mangans deutlich hervor. Da die Bildung dieser Primäroxyde mit grosser Geschwindigkeit erfolgt, so muss nach dem Skrabalschen¹⁾ Reguliergesetz die Entstehung der stabilen Endprodukte sehr langsam geschehen, und nach den Gleichungen 5 und 6 vor sich gehen.



Wegen dieses langsamen Zerfalles der Manganikomplexe ist eine direkte Titration von vorneherein ausgeschlossen, wird jedoch ein Überschuss von Permanganat von Haus aus zugefügt, so braucht der Verlauf der Reaktionen 5 und 6 nicht abgewartet zu werden, sondern es werden durch den Zusatz des Reduktionsmittels im Überschuss (ⁿ/₁₀ Oxalsäure) alle höheren Manganoxyde reduziert und der verbleibende Rest der Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert. Dass aber auch dann keine vollständig richtigen Ergebnisse erhalten werden können, ergibt sich aus folgendem: 1. Ein Verlust an Permanganat zufolge Eintretens der Reaktion 2 ist unvermeidlich, kann aber durch kurzes Erwärmen auf höchstens 50° auf ein Minimum beschränkt werden. 2. Der Verlauf der Guyard'schen Reaktion nach 3 birgt keine Quelle zu Fehlresultaten in sich vor dem Zusatz des Reduktionsmittels, der Oxalsäure, wohl aber dann, wenn der Überschuss an letzterer mit Permanganat zu Ende titriert wird unter den von Gooch und Clemons aufgestellten Bedingungen. Sie glauben die Hauptursache des Mehrverbrauches an Permanganat in der Verzögerung des Eintrittes der Rotfärbung zu suchen, die dadurch entsteht, dass ersteres auf das Manganosalz

¹⁾ Ztschrift. f. Elektrochem. 14, 529 (1908).

einwirkt. Da sie aber eine schwach saure Lösung haben, so wird auch durch diese Maßnahme die schädliche Guyard'sche Reaktion nicht vollkommen verhindert. Dies kann nur dadurch erfolgen, dass man nach dem Zusatz der Oxalsäure unter Abkühlung stark ansäuert (mit Schwefelsäure) und erst jetzt den Überschuss des Reduktionsmittels in der üblichen Weise zurücktitriert.

Die in der Tabelle 11 angeführten Versuche wurden unter Berücksichtigung dieser Betrachtungen gefunden und zeigen brauchbare Ergebnisse.

Tabelle 11.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	$\frac{V}{10}$ K Mn O ₄ <i>ccm</i>	$\frac{n}{10}$ Oxalsäure <i>ccm</i>	Verbraucht K Mn O ₄ <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se	
						<i>mg</i>	<i>%</i>
80	0,0986	39,30	16,90	23,11	0,0986	± 0,0	± 0,0
81	0,1196	43,15	15,80	28,01	0,1195	- 0,1	- 0,1
82	0,1196	44,80	17,50	28,03	0,1196	± 0,0	± 0,0
83	0,1196	38,62	11,08	28,01	0,1195	- 0,1	- 0,1
84	0,1972	65,70	20,25	46,30	0,1975	+ 0,3	+ 0,2
85	0,1972	74,12	29,00	46,32	0,1976	+ 0,4	+ 0,2
86	0,2392	83,65	28,70	56,15	0,2395	+ 0,3	+ 0,1
87	0,3944	126,00	34,80	92,66	0,3953	+ 0,9	+ 0,2
88	0,3944	128,70	37,45	92,82	0,3960	+ 1,6	+ 0,4

1 *ccm* K Mn O₄ 0,958 *ccm* Ox. . . . 0,004266 *g* Selen.

Marino¹⁾ versuchte, die Oxydation der selenigen Säure mit Permanganat in alkalischer Lösung vorzunehmen. Er behauptet, dass die Ursache der Ungenauigkeiten bei der Methode von Gooch und Clemons²⁾ in dem Auftreten des braunen Niederschlages liege, welcher je nach dem Verhältnis zwischen Schwefelsäure und seleniger Säure aus wechselnden Mengen von Mangansuperoxyd und aus Manganiselenit bestehe, und welcher die Beobachtung des Endpunktes der Reaktion erschwere. Diese Verbindung bilde sich nun in alkalischer Lösung nicht, wodurch die Bestimmung der selenigen Säure von den Versuchsbedingungen unabhängig werde. Die Behauptung Marinos ist insofern unrichtig, als es sich ja um eine indirekte Methode handelt, wobei also vor Beendigung der Titration der braune Niederschlag in Oxalsäure gelöst und die klare Lösung zu Ende titriert wird; übrigens bilden

1) Ztschrft. f. anorg.. Chem. 65, 32 (1910).

2) A. a. O.

sich beim Arbeiten in alkalischer Lösung ebenfalls niedrige Oxydationsstufen des Mangans, und der Beweis, dass hier keinerlei Komplexbildung auftritt, wurde von Marino nicht erbracht, demnach bestände auch hier die gleiche Unsicherheit im Erkennen des Permanganatüberschusses. Wir haben oben gezeigt, dass die Fehlerquellen beim Arbeiten mit Kaliumpermanganat in schwach schwefelsaurer Lösung anderer Natur sind und bei richtiger Wahl der Arbeitsweise zum grössten Teile behoben werden können. Die Bruttoreaktion bei der Oxydation der selenigen Säure in alkalischer Lösung ist die folgende:



Marino wendet $\frac{1}{5}$ Kaliumpermanganat- und $\frac{1}{5}$ Oxalsäurelösung an, welche letztere mit Schwefelsäure angesäuert wird, um das gesamte in der Permanganatlösung vorhandene Alkali zu neutralisieren. Die Bestimmung wird derart ausgeführt, dass man zur selenigen Säure etwas Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion setzt und unter Umrühren so viel Permanganat einfließen lässt, bis die grüne Flüssigkeit gelblich gefärbt ist, man erhitzt nun zum Sieden und fügt so viel des Oxydationsmittels zu, bis eine stark violette Färbung 4—5' lang bestehen bleibt. Hierauf lässt man etwas abkühlen, säuert mit Schwefelsäure (1:3) an, fügt Oxalsäure bis zur Lösung des Mangansuperoxydes zu und titriert in der auf 80—90° abgekühlten (!) Flüssigkeit den Überschuss von Oxalsäure mit Permanganat zu Ende.

Die Resultate unserer genau nach dieser Vorschrift ausgeführten Versuche sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

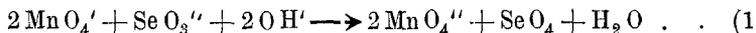
Versuch Nr.	Angewendet Se g	Verbraucht		Gesamt- verbrauch K Mn O ₄ ccm	Gefunden Se g	Fehler Se	
		K Mn O ₄ ccm	Oxalsäure ccm			mg	%
89	0,0197	7,02	4,00	2,74	0,0200	+ 0,3	+ 1,5
90	0,0197	6,65	3,65	2,74	0,0200	+ 0,3	+ 1,5
91	0,0197	12,42	9,06	2,72	0,0199	+ 0,3	+ 1,0
92	0,0493	22,00	14,16	6,83	0,0499	+ 0,5	+ 1,0
93	0,0493	19,90	12,25	6,78	0,0495	+ 0,2	+ 0,5
94	0,0493	21,81	14,00	6,82	0,0498	+ 0,4	+ 1,0
95	0,0986	33,14	18,20	13,65	0,0996	+ 1,0	+ 1,0
96	0,0986	31,77	16,95	13,62	0,0994	+ 0,8	+ 0,8

Titer der Lösungen:

1 ccm K Mn O₄ 0,00730 g Se.

1 ccm Oxalsäure 1,071 ccm K Mn O₄.

Die durchweg positiven Fehler deuten auf einen Mehrverbrauch an Permanganat, der durch die nachfolgenden Überlegungen begründet erscheint. Der Reaktionsmechanismus des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung ist prinzipiell ein ähnlicher wie beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung, nur ist das mit grosser Geschwindigkeit entstehende Primäroxid in diesem Falle das Manganat, was an der grünen Farbe der Lösung erkannt werden kann.

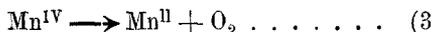


Erst beim Erwärmen findet mit geringerer Geschwindigkeit wieder die Spaltung in die zwei äusseren Oxydationsstufen statt, wobei die grüne Färbung verschwindet, die Lösung gelbbraun wird und die Mangansuperoxydabscheidung einsetzt: ¹⁾



Der Zusatz von Permanganat erfolgt nun so lange, bis ein Vorwalten desselben an der Violettfärbung der Lösung erkennbar ist, und nun wird nach geringfügiger Abkühlung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure-Oxalsäure übersättigt.

Das Hinzufügen der Schwefelsäure verhindert wohl das Auftreten der schädlichen Guyard'schen Reaktion, dagegen findet aber beträchtliche Sauerstoffentwicklung unter Marinos Versuchsbedingungen statt, welche Permanganatverlust zur Folge hat.



Dieser Verlust muss hier um so grösser sein, als die relativ starke Permanganatlösung (ⁿ/₅-normal) bei der Temperatur von rund 80° hierfür besonders geeignet ist.

Wir haben deshalb versucht mit einer neutralen ⁿ/₁₀ Permanganatlösung auszukommen und versetzten jedesmal die selenige Säure mit einem Überschuss von ¹/₂-normalem Alkali, die übrige Arbeitsweise blieb dieselbe, nur wurde vor dem Ansäuern mit ⁿ/₂ Schwefelsäure stark gekühlt (auf 8--10°!) und diese unter stetem Umrühren sehr langsam zugefügt, hierauf mit ⁿ/₁₀ Oxalsäurelösung übersättigt, jetzt erst auf 50--60° erwärmt und mit der Permanganatlösung zurücktitriert. Ein Nachteil bei diesem Verfahren ist die grosse

¹⁾ Für die weitere Betrachtung des Reaktionsverlaufes ist es belanglos, ob sich bloss, wie früher angegeben wurde, Mangansuperoxyd oder ein Manganselenit bildet, da letzteres in der Wärme zerfallen müsste, und das vorhandene vierwertige Mangan auf die selenige Säure ebenfalls oxydierend wirken müsste:



Menge Kaliumpermanganat (zirka das dreifache der Theorie), die man braucht, um die Rotfärbung zu erkennen. Nach dieser Arbeitsweise erhält man bessere Ergebnisse, die in der Tabelle 13 enthalten sind.

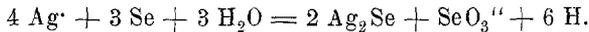
Es soll noch bemerkt werden, dass die Methode von Marino gegenüber dem Arbeiten in schwefelsaurer Lösung keine Vorteile bietet und es liegt kein Grund vor, dass Marino letztere als unverwendbar bezeichnet.

Tabelle 13.

Versuch Nr.	Angewendet Se g	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{10}$	Verbraucht K Mn O ₄ ccm	Gefunden Se g	Fehler Se	
		K Mn O ₄ ccm	Oxalsäure ccm			mg	%
97	0,0984	69,05	43,07	24,69	0,0983	- 0,1	- 0,1
98	0,0984	67,00	41,00	24,77	0,0986	+ 0,2	+ 0,2
99	0,0984	66,00	40,00	24,80	0,0987	+ 0,3	+ 0,3
100	0,1967	148,70	96,30	49,51	0,1970	+ 0,3	+ 0,2
101	0,1967	111,35	60,00	49,55	0,1972	+ 0,5	+ 0,3
102	0,1967	111,20	60,00	49,40	0,1966	- 0,1	- 0,1
103	0,1967	116,40	65,00	49,45	0,1968	+ 0,2	+ 0,1
104	0,3934	196,80	94,00	98,98	0,3939	+ 0,5	+ 0,1
105	0,3934	192,83	91,00	99,10	0,3944	+ 1,0	+ 0,3

III. Fällungsanalyse.

Diese von Friedrich¹⁾ sehr eingehend untersuchte Methode beruht auf der Bildung von Ag₂Se und von H₂SeO₃ bei längerer Berührung von metallischem Selen mit einer $\frac{n}{10}$ ammoniakalischen Silbernitratlösung bei Siedehitze:



Es wird ein gemessenes Volumen ammoniakalischer Silberlösung mit dem auf irgend eine Art gefällten und vollkommen ausgewaschenen Selen gekocht, dann säuert man mit Salpetersäure an und titriert den Überschuss des Ag-Ions nach Volhard. Es ist ein recht umständliches Verfahren, da man die selenige Säure vorher reduzieren muss und das Auswaschen des überschüssigen Fällungsmittels eine langwierige Arbeit ist. Überdies wurde bei unseren Versuchen festgestellt, dass das Erkennen des Farbumschlages bei der Titration mit Rhodan-

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 15, 852 (1902); diese Ztschrift. 50, 511 (1911).

kalium wegen der in der Reaktionsmischung enthaltenen Filterteile nicht leicht ist. Immerhin erhält man brauchbare Zahlen, wenn die vom Autor angegebenen Mengenverhältnisse (nicht mehr wie 0.05 g) eingehalten werden.

Tabelle 14.

Versuch Nr.	Angewendet Se g	$n_{/10}$	$n_{/10}$	Verbraucht AgNO ₃ ccm	Gefunden Se g	Fehler Se	
		AgNO ₃ ccm	NH ₄ CNS ccm			mg	%
106	0,0188	14,8)	9,47	4,96	0,0188	± 0,0	± 0,0
107	0.0188	13,42	8,13	4,97	0,0188	± 0,0	± 0,0
108	0.0376	21,80	11,40	9,96	0,0377	+ 0,1	+ 0,2
109	0,1880	90,20	38,80	49,89	0,1887	+ 0,7	+ 0,4

Titer der Lösungen:

1 ccm AgNO₃ 0,00378 g Selen.

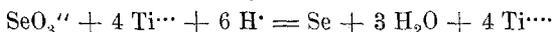
1 ccm NH₄CNS 1,030 ccm AgNO₃.

IV. Azidimetrisches Verfahren.

Die Titration der selenigen Säure kann nach Blarez¹⁾ alkalimetrisch mit $n_{/10}$ Ba(OH)₂ und mit Methylorange als Indikator geschehen, wobei sie sich als einbasische Säure verhält. Fügt man nun einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, so ist bis zum Augenblicke der eintretenden Rotfärbung genau doppelt so viel Alkali erforderlich. Wir konnten die Beobachtung machen, dass es nicht leicht ist, den Farbenumschlag von gelb auf Phenolphthaleinrot in der Lösung präzise zu erkennen, und schlagen daher vor, zwei gesonderte Proben zu machen, da dann der Umschlag mit Sicherheit zu erkennen ist.

V. Reduktionsverfahren.

Es wurde versucht, die wertvollen Eigenschaften des Titantrichlorids²⁾ für Reduktionszwecke von seleniger Säure auszunützen:



Schon im Jahre 1914 beobachteten wir, was inzwischen auch Monnier³⁾ gezeigt hatte, dass sich Selen unter diesen Bedingungen als feiner roter Niederschlag in der Kälte ausscheidet; führt man jedoch die Reduktion in der Siedehitze aus, so verwandelt sich das Selen rasch

1) Die Methoden der Maßanalyse, Braunschweig, 1910, S. 808 u. ff.

2) L. Moser, Chem. Ztg. **36**, 1126 (1912), **39**, 245 (1915).

3) H. Monnier, Chem. Zentrbl. 1916, S. 637.

in die graue Form, und der Niederschlag setzt sich nach kurzer Zeit gut ab. Durch diese Beobachtung ist die Möglichkeit einer maßanalytischen Selenbestimmung unter Anwendung von Methyleneblau als Indikator nahegerückt.

Für die folgenden Versuche wurde eine ungefähr $\frac{1}{5}$ Titantrichloridlösung hergestellt, deren Wirkungswert und Titer mit einer Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalt festgestellt wurde. Wir versetzten die Lösung der selenigen Säure zwecks Vermeidung von Hydrolyse der Titanlösung mit dem halben Volumen konzentrierter Salzsäure, erhitzen im Kohlensäurestrom zum Sieden unter Zusatz von drei Tropfen des Indikators, liessen nun so viel Titantrichlorid einfließen und kochten weiter, bis sich der Niederschlag geballt und die darüber befindliche klare Lösung die Farbe des Ti^{+++} -Ions zeigte, dessen Überschuss mit der Ferrichloridlösung zurückgenommen wurde. Unter Berücksichtigung der für die Reduktion des Methyleneblaus verbrauchten Titanmenge sind in der folgenden Tabelle einige nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Resultate angegeben.

Tabelle 15.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	Ti Cl ₃ <i>ccm</i>	Fe Cl ₃ <i>ccm</i>	Verbraucht Ti Cl ₃ <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se	
						<i>mg</i>	<i>o/o</i>
110	0,0478	18,00	2,88	41,04	0,0483	+ 0,5	+ 1,0
111	0,0478	21,85	12,03	41,28	0,0485	+ 0,7	+ 1,4
112	0,1196	43,50	3,50	102,64	0,1207	+ 1,1	+ 0,9
113	0,1196	42,35	0,63	102,70	0,1208	+ 1,2	+ 1,0
114	0,2392	144,20	0,12	205,37	0,2415	+ 2,3	+ 1,0
115	0,2392	91,15	14,05	204,71	0,2407	+ 1,5	+ 0,6

1 *ccm* Fe Cl₃ 0,003318 *g* Fe . . . 0,001176 *g* Se.

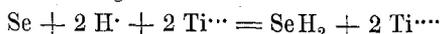
Der konstante Mehrverbrauch an Titantrichlorid ist auffällig und konnte nicht auf einen Sauerstoffgehalt der Lösungen zurückgeführt werden, da diese stets frisch ausgekocht wurden, auch die Kohlensäure wurde zwecks Sauerstofffreiheit mit Chromochlorid und mit Natriumferropyrophosphat gewaschen.

Zur Feststellung, ob ein besonderer Einfluss des roten Selen auf Titantrichlorid vorliege, wurden folgende vier Versuche gemacht:

1. Im CO_2 -Strom wurden 20 *ccm* HCl ausgekocht, dann 20 *ccm* TiCl_3 zugefügt und die Flüssigkeit durch 8 Min. im Sieden erhalten. Bei der darauffolgenden Titration wurden verbraucht TiCl_3 : 46,50 *ccm*.
2. Wie 1, nur unter Zusatz von rotem Selen: . . . 46,10 »
3. Statt der HCl wurden 20 *ccm* Wasser genommen, sonst wie 1: 46,20 »
4. Wie 3, unter Zusatz von rotem Selen: 45,55 »

Das für die Versuche gebrauchte rote Selen wurde durch Fällen von seleniger Säure mit Titantrichlorid dargestellt, der rote Niederschlag so lange mit Salzsäure (1:2) gewaschen, bis im Waschwasser kein Ti^{\dots} -Ion mehr nachweisbar war. Das so gefällte Selen hat jedoch die Eigenschaft, sich in der erhitzten Lösung rasch zu ballen, so dass für den Vergleich nicht genau dieselben Versuchsbedingungen vorliegen.

Wie sich aus den vier angeführten Versuchen und aus jenen der Tabelle ergibt, ist bei Gegenwart von Selen ein konstanter Mehrverbrauch an Titanlösung festzustellen. Dies lässt sich nur so erklären, dass das Titantrichlorid auf das in der roten Form besonders reaktionsfähige Selen unter Bildung von Selenwasserstoff einwirkt:



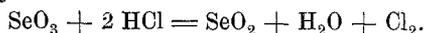
Dass unter solchen Bedingungen Selenwasserstoff entstehen kann, wurde schon von Pleischl¹⁾ erkannt, nach welchem sich nach längerem Erhitzen von feuchtem Selen etwas Selenwasserstoff bildet oder später von Trautmann²⁾, der angibt, dass durch Erhitzen von Selen mit Reduktionsmitteln, wie beispielsweise mit Stannochlorid und Salzsäure, Selenwasserstoff entsteht.

Unsere Versuchsbedingungen liegen für die Bildung dieses Gases insoferne noch günstiger, als das im Entstehungszustande auftretende Selen noch leichter mit dem Reduktionsmittel, dem Titantrichlorid reagieren wird und so einen grösseren Verlust an Selen zur Folge haben muss.

B. Selensäure.

Jodometrie.

Die Reduktion der Selensäure zu seleniger Säure kann nach Pettersson³⁾ in der Wärme mit Salzsäure erfolgen und das frei werdende Chlor jodometrisch bestimmt werden:



1) Kastner Archiv **93**, 430.

2) Bull. soc. ind. de Mülhouse, 87 (1891).

3) Diese Ztschrft. **12**, 287 (1873).

Da Pettersson keine näheren Angaben über die Versuchsbedingungen macht, so unterzogen Gooch und Evans¹⁾ das Verfahren einer genaueren Untersuchung. Nach ihnen soll die zu bestimmende Lösung zirka $\frac{1}{3}$ Volumen konzentrierte Salzsäure enthalten, und es soll so lange destilliert werden, bis sich das Gesamtvolumen um $\frac{1}{3}$ vermindert hat. Da man nicht erkennen kann, wann die Reduktion beendet ist, so ist die Einhaltung dieser empirisch gefundenen Vorschrift, wie wir uns überzeugen konnten, von Wichtigkeit. Bei Anwendung von mehr Salzsäure besteht die Gefahr, dass die gebildete selenige Säure mit der Chlorwasserstoffsäure zu Selentetrachlorid zusammentritt, welches unter den Versuchsbedingungen ebenfalls flüchtig ist und auch Jod ausscheiden würde. Das Verfahren ist wegen seiner einfachen Durchführung sehr zu empfehlen und gibt genaue Resultate.

Wir benützten zu den Versuchen wieder den früher beschriebenen Destillationsapparat.

Tabelle 16.

Versuch Nr.	Angewendet Se g	Verbraucht Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Gefunden Se g	Fehler Se	
				mg	%
116	0,0596	15,22	0,0597	+ 0,1	+ 0,2
117	0,0596	15,20	0,0596	± 0,0	± 0,0
118	0,0596	15,25	0,0598	+ 0,2	+ 0,3
119	0,0596	15,20	0,0596	± 0,0	± 0,0
120	0,1192	30,45	0,1194	+ 0,2	+ 0,2
121	0,1192	30,40	0,1192	± 0,0	± 0,0
122	0,1192	30,42	0,1192	± 0,0	± 0,0
123	0,1192	30,43	0,1193	+ 0,1	+ 0,1
124	0,2384	60,85	0,2385	+ 0,1	± 0,0
125	0,2384	60,90	0,2387	+ 0,3	+ 0,1

1 ccm Na₂S₂O₃ 0,01255 g J 0,00392 g Se.

Auf das Verfahren von Gooch und Scoville²⁾, welches auf der Reduktion der Selensäure zu seleniger Säure mit Bromkalium in schwefelsaurer Lösung beruht, sei hier nur kurz verwiesen. Wir konnten uns überzeugen, dass die Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen von Wichtigkeit ist für das Gelingen der Destillation. Zweifellos ist die Reduktion mit Chlorwasserstoffsäure wegen ihrer Einfachheit vorzuziehen.

¹⁾ Ztschrft. für anorg. Chem. **10**, 253 (1895).

²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **10**, 256 (1910).

Nur in einem einzigen Falle kann man sich des obigen Verfahrens mit Vorteil bedienen, nämlich dann, wenn man nach Gooch und Peirce¹⁾, wie schon bei der selenigen Säure beschrieben wurde, also indirekt arbeitet. Würde man die Reduktion mit Salzsäure machen, so bestünde die Gefahr, dass ein Teil des Arsenrichlorids, soweit es in der wässrigen Lösung nicht hydrolytisch gespalten ist, zufolge seines relativ niedrigen Siedepunktes von 130,2° sich verflüchtigte und demnach ein Zurückmessen des Arseniates unmöglich wäre; der Siedepunkt von Arsentribromid liegt bei 225°, und es besteht so die Gefahr der Verflüchtigung nicht. Auch hier arbeiteten wir nicht im Kolben, sondern wieder im Destillationsapparat, ohne dass das abdestillierende Jod oder Brom quantitativ aufgefangen wurde. Wir versetzten die mit Bromwasserstoffsäure reduzierte Lösung der Selensäure mit einer gemessenen Jodkaliumlösung von bekanntem Jodgehalt, mit 2 g Kaliumarseniat, mit 20 *ccm* Schwefelsäure und mit Wasser bis auf ein Gesamtvolumen von 100 *ccm* und destillierten im Kohlensäurestrom ab bis auf 35 *ccm*. Nach Abkühlung und Übersättigung mit Kaliumbikarbonat wurde die gebildete arsenige Säure mit Jodlösung bestimmt.

In der Tabelle 17 sind einige unserer Versuche aufgenommen.

Tabelle 17.

Versuch Nr.	Ange- wendet Se	KJ- Lösung	Verbraucht Na ₂ S ₂ O ₃	Gefunden Se	Fehler Se	
	<i>g</i>	<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>	<i>mg</i>	%
126	0,0361	25	18,51	0,0363	0,1	0,2
127	0,0361	25	18,53	0,0363	0,2	0,3
128	0,0902	50	46,11	0,0903	0,1	0,1
129	0,0902	50	46,16	0,0904	0,2	0,2
130	0,1804	100	92,11	0,1803	0,1	0,05
131	0,1804	100	92,17	0,1805	0,1	0,05

1 *ccm* KJ 1 *ccm* Na₂S₂O₃ 0,01958 *g* Se.

Eine weitere Möglichkeit, die Selensäure zu reduzieren bietet die Jodwasserstoffsäure; in der Kälte geht dieser Vorgang sehr langsam, in der Hitze und bei Anwendung eines Überschusses aber quantitativ vor sich. Hier liegt wieder ein interessantes Beispiel für das Reguliergesetz.

¹⁾ Diese Ztschrift. 50, 510 (1911).

von Skrabal¹⁾ vor, nach welchem bei rasch verlaufenden Reaktionen unbeständige Zwischenstufen erzeugt werden, und von da ab verläuft dann der Vorgang, welcher zur Bildung des stabilen Endproduktes führt, nur sehr gehemmt. Während sich bei der Reduktion der selenigen Säure mit grosser Geschwindigkeit rotes kolloidales Selen also die unbeständige Form bildet, entsteht bei der langsam verlaufenden Reduktion der Selensäure durch Jodwasserstoff die kristallinische, stabile Form des Selen. Für die maßanalytische Bestimmung ist diese Form die weitaus günstigere, da sie wenig Neigung zur Adsorption von Jod besitzt. Gooch und Reynolds²⁾ fügen zur Lösung der Selensäure, welche nicht mehr wie 0,2 g Selen enthalten soll, 1—3 g Jodkalium und 5 *ccm* Salzsäure ($D=1,2$) hinzu, sie destillieren 10 Min. lang und titrieren das ausgeschiedene Jod in der Vorlage mit Thiosulfat. Die Ursache, warum sie nicht auch grössere Mengen Selen anwenden können, liegt darin, dass sie zu wenig Jodkalium und zu wenig Salzsäure zufügen; auch hier gelten dieselben Überlegungen, die wir bei der Bestimmung der selenigen Säure machten: Man braucht auch hier mindestens die vierfache Jodkaliummenge der Theorie, um das Gleichgewicht im günstigen Sinne zu beeinflussen.

Es soll daher die Vorschrift für die Bestimmung der Selensäure mittels Jodwasserstoff wie folgt lauten:

Man versetzt die Lösung der Selensäure in ungefähr 100 *ccm* Wasser mit 10 *ccm* konzentrierter Salzsäure und mit dem vierfachen der theoretisch notwendigen Jodkaliummenge (für 0,1 g Selen 5 g KJ). Man destilliert im Kohlensäurestrom so lange, bis die zurückbleibende Flüssigkeit höchstens noch schwach gelb gefärbt ist, und bestimmt das Jod nach dem Erkalten in der Vorlage und im Rückstand mit Natriumthiosulfat.

Tabelle 18.

Versuch Nr.	Angewendet Se <i>g</i>	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <i>ccm</i>	n_{10}^{J} <i>ccm</i>	Verbraucht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <i>ccm</i>	Gefunden Se <i>g</i>	Fehler Se	
						<i>mg</i>	$\%$
132	0,0331	27,72	0,12	27,60	0,0360	— 0,1	0,2
133	0,0902	69,26	0,20	68,90	0,0899	— 0,3	— 0,3
134	0,1804	138,0	1,10	137,80	0,1798	— 0,5	— 0,3
135	0,1804	138,25	0,25	137,72	0,1797	— 0,7	— 0,4

1 *ccm* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. . . 0,001305 *g* Se.

1) A. a. O.

2) A. a. O.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Fehlerquellen bei der von verschiedenen Autoren modifizierten jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure erforscht und auf Grund dieser Beobachtungen zwei neue Vorschriften für die direkte maßanalytische Bestimmung der selenigen Säure ausgearbeitet:

a) Die Reduktion derselben mit Jodwasserstoffsäure verläuft bei Wasserbadtemperatur und bei Anwendung der mindestens sechsfachen Jodkaliummenge der Theorie in der Stöpselflasche praktisch vollkommen und gibt bei gleichzeitiger Anstellung einer Blindprobe gute Werte.

b) Es wurde gezeigt, dass es am vorteilhaftesten ist, wenn man die Reduktion der selenigen Säure erst in der Siedehitze in einem geeigneten Destillationsapparat mit dem vierfachen der theoretisch notwendigen Jodkaliummenge vornimmt und das ausgeschiedene Jod in der Vorlage und im Rückstand (nach Zerkleinern desselben) mit Natriumthiosulfat bestimmt. So kann man grössere Mengen von seleniger Säure (bis 0,5g) analysieren, braucht weniger Jodkalium und erspart die Ausführung einer Blindprobe.

2. Die indirekte jodometrische Bestimmung nach Gooch und Peirce gibt nur dann gute Resultate, wenn man nicht im Kolben, sondern ebenfalls im Destillationsapparat arbeitet.

3. Es wurden die theoretischen Grundlagen der Oxydation von seleniger Säure mit Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung besprochen und die bestmöglichen Arbeitsbedingungen festgelegt.

4. Die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung nach Marino liefert deshalb falsche Werte, weil zufolge des Ansäuerns einer relativ starken, alkalischen Permanganatlösung bei 80° unbedingt Sauerstoffverlust auftreten und sich damit ein Mehrverbrauch an Oxydationsmittel ergeben muss. Durch Verwendung von $\frac{2}{10}$ KMnO_4 und durch Abkühlung vor dem Ansäuern auf 8—10° kann man diese unerwünschte Nebenreaktion möglichst verringern.

5. Die volumetrische Bestimmung der selenigen Säure mit Titantrichlorid, wobei das Selen in der roten Form ausfällt, ist deshalb unmöglich, weil sich dabei stets etwas Selenwasserstoff bildet, wodurch ein Mehrverbrauch an Reduktionsmittel bedingt ist.

6. Als beste maßanalytische Methode zur Reduktion der Selen-säure kann jene mit Salzsäure von bestimmter Konzentration gelten,

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure entsteht mit geringerer Geschwindigkeit die kristallinische Modifikation des Selens; für die quantitative Durchführung muss hier ebenfalls die mindestens vierfache Jodkaliummenge gegenüber der Theorie Anwendung finden. Die Bromwasserstoffsäure bietet keine Vorzüge vor obigen Reduktionsmitteln und ist nur in dem einzigen Falle der indirekten Bestimmung nach 2 wegen des höheren Siedepunktes des Arsentribromids mit Vorteil anzuwenden.

Laboratorium für analyt. Chemie an der technischen Hochschule in Wien.

Deutsches Reich. Bekanntmachung des Staatssekretärs des Kriegsernährungsamts über die Zugehörigkeit zu den Ersatzlebensmitteln.

Vom 8. April 1918. (Reichsanz. Nr. 84.)

Auf Grund von § 1 Abs. 2 der Verordnung über die Genehmigung von Ersatzlebensmitteln vom 7. März 1918 (Reichs-Gesetzbl. S. 113)¹⁾ werden folgende Grundsätze aufgestellt:

I. Ersatzlebensmittel im Sinne der Verordnung vom 7. März 1918¹⁾ sind alle Lebensmittel, die dazu bestimmt sind, Nahrungs- oder Genussmittel in gewissen Eigenschaften oder Wirkungen zu ersetzen.

II. Unerheblich für die Zuordnung eines Mittels zu den Ersatzlebensmitteln im Sinne der Verordnung ist:

1. die Frage, ob und inwieweit das Mittel tatsächlich geeignet ist, ein anderes Lebensmittel zu ersetzen;

es kann diesem in der Zusammensetzung, im Nähr- oder Genusswert, im Gehalt an den einzelnen Nähr- oder Genussstoffen mehr oder weniger nahekommen (Kunsthonig), oder es kann bei wesentlich anderer Zusammensetzung nur einzelne Eigenschaften oder Wirkungen des zu ersetzenden Lebensmittels haben (Backpulver für Hefe, Malzkaffee für Kaffee);

2. die Darbietungsform des Mittels;

es kann dem zu ersetzenden Lebensmittel äusserlich und in der Anwendungsart mehr oder weniger ähnlich sein (Kunsthonig, Bierersatz), oder es kann auf einer anderen Stufe der Zubereitung und in einer anderen Form dem Verbraucher dargeboten werden (Kunsthonigpulver, Kunsthonigessenz, Gewürzwüffel, Tunkenpulver);

¹⁾ Veröff. S. 150.