

Nachmittags fand eine Führung durch die Bayerische Jubiläums-Landesausstellung statt, der sich abends ein geselliges Beisammensein in der Ausstellung anschloß.

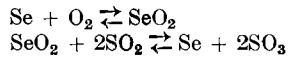
Leider mangelte es dem Berichterstatter an Zeit, um sich an den für Sonntag, den 10. Juni, außerhalb des offiziellen Programms angesetzten Ausflügen nach Rothenburg o. T. und nach Ranna (oberes Pegnitztal in der fränkischen Schweiz), Besichtigung der im Bau befindlichen städtischen Wasserleitung und der Krottenseer Höhle zu beteiligen. Ich kann aber diesen Bericht nicht schließen, ohne den Kollegen aus Nürnberg und Erlangen auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank aller Teilnehmer für die so wunderbar schön gelungene Hauptversammlung 1906 auszusprechen; sie wird uns allen unvergeßlich bleiben!

Auf Wiedersehen in Danzig 1907! R.

Das Verhalten des Selens im Schwefelsäurebetriebe.

Von Fabrikdirektor Dr. SIGMUND LITTMANN.
(Schluß von S. 1044.)

Nachdem wir somit das Selen auf seiner ganzen Wanderung durch den eigentlichen Bleikammerbetrieb und auch bei der Fabrikation von englischer Schwefelsäure begleitet haben und aus praktischen Daten die Umkehrbarkeit der Gleichungen:



beobachten konnten, liegt es mir nun ob, einige wichtige theoretische Schlüsse zu ziehen.

Es wurde mit Sicherheit konstatiert:

I. Unter gewöhnlichen Bleikammerbedingungen wird Selen, resp. alle seine dort vorkommenden Modifikationen, überall zu seleniger Säure oxydiert, wo Bildung von Nitrosylschwefelsäure stattfindet, andererseits entsteht selenige Säure auch überall, wo Nitrosylschwefelsäure vorwiegend durch Hydrolyse zersetzt wird; beide Bildungsweisen von SeO_2 werden durch gleichzeitig anwesenden Überschuß von schwefeligen Gasen nicht wesentlich beeinflußt.

Eine weitere Beweisführung hierfür ist überflüssig; ich erinnere nur einerseits an die angeführten Beobachtungen im Gay-Lussac und im größten Teil der aktiven Kammern, andererseits an die bei der Glovesäure geschilderten Verhältnisse (Durchschnittsmuster), sowie an den Umstand, daß das in der Bodensäure zeitweilig ausgefallte rote Selen bei nitroserem Betriebe anlässlich der hydrolytischen Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure wieder vollständig oxydiert wird.

Dieser für Se weniger wichtige Satz könnte nun für die Bleikammertheorie selbst eine gewisse Bedeutung erlangen; selenreichere Betriebe natürlich vorausgesetzt, gestattet er nämlich umgekehrt die Folgerung, daß man

in allen Teilen eines Kammersystems, wo bei vollständiger Abwesenheit von SeO_2 nur elementares Se auffindbar ist, selbst von einer intermediären Nitrosylschwefelsäureverbindung abschne müßte, denn nicht nur anlässlich Bildung der letzteren, sondern auch bei der hydrolytischen Zersetzung müßten sich zum mindesten Reste von seleniger Säure vorfinden. Es handelt sich um den sogenannten Eintrittszustand, in welcher vorwiegend NO-haltigen und reichlich Schwefelsäure bildenden Region wir die Gleichung:

$$2\text{SO}_2 + 2\text{NO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_5\text{NH}$$

annehmen sollten¹⁰⁾ und zwar in unserem Falle: im Eintrittsrohr, im vordersten und auch unteren Teile der Kammer (denn die sonst bezüglich Schwefelsäurebildung identischen Zonen des Gloverturms werden durch die zugeführte Nitrose in bereits besprochener Weise — soweit es sich um Se handelt — einigermaßen alteriert). Diese Ansicht wird sicherlich nicht entkräfftet durch die Ergebnisse der von mir ausgeführten Versuchsreihe mit verteilter Gaszuleitung (sie wurde schon dort als Arbeitsweise mit gestörter Nitrosebildung bezeichnet), sahen wir doch, daß, entgegen der früheren Arbeit in dem unteren Teil der Kammer der SeO_2 -Gehalt bedeutend reduziert, hingegen starke Ausscheidung von elementarem Se gefunden wurde, welches auch unsere Bodensäure diesmal ständig rot färbte. Der Vermutung, daß bei dieser — auch intensiver — Arbeitsweise mehr schwefliges Arbeiten vorlag, will ich gleich a priori entgegentreten — weitere Publikationen folgen demnächst — denn die Betriebsverhältnisse, also auch Salpeterzufuhr, waren durchaus dieselben; trotzdem hier der Nitrosylschwefelsäure eine viel untergeordnetere Rolle zufiel, war die Kammeratmosphäre durchaus nitros, allerdings vorwiegend NO-haltig; dabei war der Betrieb in jeder Beziehung geregelt und ökonomisch, was durch vielmonatliches Arbeiten unanfechtbar an den Tag gelegt wurde.

Mindestens in qualitativer Beziehung ist somit das Se gewissermaßen ein recht wertvoller Indikator bei Beurteilung der Vorgänge in den Kammern selbst.

Weniger wichtig erschien mir die Aufklärung der Frage, ob wir es vorübergehend etwa mit einer der Nitrosylschwefelsäure analogen Nitro-selenosäure zu tun haben.

Unsere Beobachtungen gestatten weiter die Schlußfolgerung:

II. Der Hauptanteil des im Bleikammerbetriebe von der Abröstung bis zur vollendeten Schwefelsäurebildung mit den Gasen fortgeführten Selens kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile und in niedrigerer Oxydationsstufe — wahrscheinlich SeO -Stufe — stehende Selenverbindung sein, welche je nach vorwiegend schweflinger oder nitroser Umgebung zu elementarem Se reduziert, resp. zu SeO_2 oxy-

¹⁰⁾ Lunges Handbuch der Soda-industrie I, 674 (1903).

dient wird, und dies in wiederholt umkehrendem Spiele. An SO_2 - oder SO_3 -Moleküle gebunden ist diese Verbindung längere Zeit beständig und, in (nitrosefreier) Schwefelsäure gelöst, bei einem gewissen, von Konzentrations- und Temperaturverhältnissen weniger beeinflußten Gleichgewichtszustande existenzfähig.

Diese letztere Lösung ist es, die ich, als gebundenes Se bezeichnet, in den verschiedensten Stadien des Kammersystems faktisch gefunden hatte, und welche ja vielfach auch sonst, bei unvollständigen Reduktionen durch schweflige Säure, im Laboratorium beobachtet werden kann; identische Umstände bewirken wahrscheinlich, daß sich oft sogar in chemisch reiner Schwefelsäure¹¹⁾ ein allmähliches Ausfallen von rotem Se zeigt usw. Ich konstatiere sofort hier, daß es mir auch nicht gelungen ist, das vielgesuchte SeO_3 selbst zu isolieren; dieses ist, in Schwefelsäure mittlerer Konzentration gelöst, stets als schweflig- oder schwefelsaure Verbindung vorhanden, ebenso wahrscheinlich im gasförmigen Zustande, der sich jedoch noch mehr unseren direkten Beobachtungen entzieht. Nichtsdestoweniger glaube ich, im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen, zumindest über Vermutungen hinausgekommen zu sein. — Viele Forscher (H. Schulze¹²⁾, C. Paal und C. Koch¹³⁾, Gutbier¹⁴⁾ allein und im Vereine mit Lohmann¹⁵⁾ usw.), die sich mit kolloidalem Se befafßt haben, werden in der vorliegenden Form vielleicht das kolloidale Se erblicken — teilweise nicht mit Unrecht; doch sei hier nochmals betont, daß ich stets den Zustand bespreche, in welchem sich das Se vor seiner durch freies Auge bemerkbaren Ausscheidung befindet.

Es muß a priori zweifelhaft erscheinen, daß die im Schwefelsäurebetriebe für gewöhnlich auffindbaren und hinreichend bekannten zwei Endprodukte: Se und SeO_2 , von denen ja keines unter 150° mehr flüchtig ist, einen so weiten Weg vom Kiesofen bis in die Hinterkammer zurücklegen können, und dies unter mannigfaltigst abwechselnden Oxydationen und Reduktionen, bei Temperaturen, die oft zur Winterszeit auch nur 10° betragen. Ein mechanisches Mitreißen könnte wohl angenommen werden, ist aber sicherlich keine befriedigende Erklärung. Wir trafen ferner Se und SeO_2 an Orten, wo man sie am wenigsten oder in gegenteiliger Form erwartet hätte, daneben aber eine Se-Verbindung, die uns sowohl in Gasform (Analyse der Kiesofengase; es betreten etwa 80% des Gesamtseins die Kammer, ein Teil davon sogar die kalte Hinterkammer usw.) als auch

¹¹⁾ Schlagdenhauffen und Pagel. Chem. Rep. **24**, 89 (1900); Orlow, Chem.-Ztg. **23**, 66 (1901); Tunnicliffe und Rosenheim. Chem. Rep. **25**, 106 (1901).

¹²⁾ J. prakt. Chem. [2] **32**, 320 (1885).

¹³⁾ Berl. Berichte **38**, 526 (1905).

¹⁴⁾ Z. anorg. Chem. **32**, 106 (1902) und **34**, 448 (1903).

¹⁵⁾ Z. anorg. Chem. **42**, 325 (1904) und **43**, 384 (1905).

schwefelsaurer Lösung (denitrierte Glovesäuren, Tropfsäuren, Destillatsäuren, auch gut donitrierte Kammersäure usw.) insofern auffällig erschien, als dieselbe durch Zeit, Verdunstung, Abkühlung, Licht usw. (und quantitativ oft erst nach Zusatz von HCl) das Se zum Vorschein brachte. Unstreitig handelt es sich bei diesem Zerfall um einen Reduktionsvorgang, aber ebenso unstreitig war es nicht die selektive Säure, die hier reduziert wurde, sahen wir doch vielfach, daß sich letztere aus unserer fraglichen Verbindung schon durch allergelindste Oxydationsmittel (Reste von Nitrose, NO, sogar Luft) quantitativ bildete, indem nach derartiger Vorbehandlung selbst auf Zusatz von HCl kein Se mehr ausgeschieden werden konnte, da sich in der Lösung nur mehr SeO_2 vorfand. Aus diesen einfachen Daten bezüglich Leichtflüchtigkeit (Gasform), leichtem Zerfall (Reduktion) und leichter Oxydierbarkeit andererseits ergibt es sich, daß wir es an allen diesen Orten mit einer zwischen Se und SeO_2 stehenden Verbindung, also logischerweise: SeO -Verbindung zu tun haben. Das vielfache Vorkommen des gebundenen Se, im Zusammenhange mit den bisher geschilderten Erscheinungen, läßt auch keinen Zweifel darüber, daß diese Oxydationsstufe — wenigstens vorübergehend — den Hauptanteil im Kammerbetriebe für sich beansprucht. Den wichtigsten Beweis für meine Behauptung erblicke ich gerade in der leichten Oxydationsfähigkeit dieser Selenverbindung (gleichgültig ob sie gasförmig oder in Lösung ist), denn im Gegensatz hierzu können wir uns ohne weiteres von der verhältnismäßig schwierigen Oxydierbarkeit des elementaren Se selbst überzeugen, sogar wenn dasselbe sich in einer Art status nascendi befindet. Bekanntlich besitzt die neutrale Na_2SO_3 -Lösung die Fähigkeit, Se zu lösen¹⁶⁾. Es entsteht dabei das Na-Salz der Selenoschwefelsäure: H_2SeSO_3 . Aus der Lösung scheidet sich jedoch bei Zusatz von schwächsten Mineralsäuren das Se wieder rot aus. Diese Ausscheidung erfolgt aber quantitativ auch dann, wenn wir schwache Salpetersäure, also direkt ein Oxydationsmittel, zusetzen. Eine ähnliche Erscheinung tritt auf, wenn wir grüngefärbte Se-Lösung (in konz. H_2SO_4) in gewöhnlichem Wasser oder in mit etwas HNO_3 angeseuertem Wasser zur Ausfällung bringen. Ich fand ferner, daß rotes oder metallisches Se mit einem verd. Gemisch von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ auf dem Wasserbad behandelt, selbst nach einer Woche nur bis zu 7% oxydiert wird. Ein Strom von NO, Luft oder O verändert suspendiertes rotes Se überhaupt nicht usw.

Handelt es sich in unserem Falle nun wirklich um die SeO -Stufe? Außer den soeben geschilderten Reaktionen stehen mir ausschlaggebende quantitative chemische Beweise naturgemäß nur unvollständig zur Verfügung. Die einschlägige Literatur ist sehr lückenhaft, indem als einziges Kriterium (Berzelius) der an faulen

¹⁶⁾ Schaffgotsch, Poggendorffs Ann. **90**, 66; Rathke, J. prakt. Chem. **95**, 1 (1865).

Rettig erinnernde Geruch zu nehmen wäre. Für unsere Zwecke, die weniger auf rein theoretische Studien gebaut sind, ist es nun bis zu einem gewissen Grade weniger von Bedeutung, ob wir es hier wirklich mit SeO oder einen noch niedrigeren Oxyde, etwa Se_2O , zu tun haben, mit welcher angeblichen Verbindung Lenherr¹⁷⁾ derzeit noch einzig dasteht. Lenherr hält die Verbindung SeO überhaupt für unwahrscheinlich, da uns von den Cl-Verbindungen des Se nur SeCl_4 und Se_2Cl_2 bekannt sind. Der Analogieschluß ist nicht ganz zutreffend, gibt es doch eine wohlbekannte Verbindung H_2Se , der übrigens Lenherr selbst, an der Ansicht Pierce (und auch Sacc¹⁸⁾) festhaltend, den Rettigeruch zuschreibt. Es sind dies meiner Überzeugung nach jedenfalls nur Vermutungen. Ebenso wie ich die Ansicht Rathkes¹⁹⁾, daß der Rettigeruch nur von Selenkohlenstoff Se_2C herrührt, gar nicht teile. Ich gebe zu, daß Se_2C nach Rettig riecht, aber ein Beweis für die Nichtexistenz von SeO ist dies sicherlich nicht. Mit ebenso viel Recht könnte man nämlich behaupten, daß die im Schwefelsäurebetriebe bei SO_2^- oder SO_3^- -Dämpfen häufig auftretenden äußerst penetranten Gerüche — oft schon beim schwachen Ausstoßen der Kiesöfen gut bemerkbar — von einer Schweißverbindung des Se herrühren. Verbrennt man z. B. bei einem Versuche im Laboratorium mit Se zusammengeschmolzenen S im O- oder Luftstrom, so findet man bei diesen nach Durchgang von verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten (hintereinander: NaOH , Wasser, HCl) stark nach Rettig riechenden Flüssigkeiten, sogar im Aspirator noch einen ziemlich bedeutenden Rettigeruch; selbstverständlich ist hier die Bildung von Se_2C gänzlich ausgeschlossen. — Bei diesem Versuche, ebenso bei den stark riechenden Schwefelsäuredämpfen, handelt es sich um eine unvollständige intermediaire Reduktion zu SeO . Ich möchte also an der ursprünglichen Berzelius-schen Ansicht festhalten, jedoch mit der Verallgemeinerung, daß wir es bei allen Operationen mit Se und Se-Verbindungen, wo Rettigeruch auftritt, mit einer vorübergehenden Bildung von SeO zu tun haben (also nicht nur bei unvollständigen Oxydationen). Bei längerem Arbeiten mit Se wird man diesen Geruch gar nicht los. Die Bildung von SeO tritt somit sehr häufig, wenn nicht gar allgemein auf, und ich halte es für wahrscheinlich, daß bei allen leichten Fällungen, besonders wenn die Nuance gar nicht mit der Temperatur im Einklang steht, ferner überall, wo Se nur allmählich zur Ausscheidung kommt, ebenso bei allen Anlässen, wo kolloidales Se entsteht²⁰⁾, dem Ausfallen eine stufenweise Reduktion vorangeht, d. h. immer SeO als Zwischenkörper entstand.

Ich möchte hier zum Vergleiche das verwandte Tellur heranziehen, welches leichter oxydierbar und etwas schwerer reduzierbar als das Se ist; bekanntlich existiert dessen Monoxyd, TeO , im freien Zustande. Meinen Erfahrungen gemäß nehme ich sogar an, daß letzteres häufig mit dem elementaren Te verwechselt wird, indem vielfach durch Reduktion, auch elektrolytisch, dargestellte pulverförmige Präparate nicht ganz reines Te, sondern zumindest teilweise TeO sind, wovon ich mich öfters bei Analysen überzeugte. Ja, ich erkannte sogar ein von einer mit Recht bestrenommierten Firma bezogenes chemisch reines Te-Präparat (Tellur met. puriss. pulv.) als chemisch reines TeO . (Jedenfalls dürften sich hieraus vielfache Ungenauigkeiten bei der Untersuchung des Te erklären, so sei hier z. B. auch darauf hingewiesen, daß TeO schon in kalter konz. H_2SO_4 die charakteristische amethystrote Färbung gibt, hingegen reines Te-Metall erst bei höherer Temperatur.)

Im Kammerbetriebe haben wir es jedenfalls mit einer schwefelsauren oder schwefligsauren Verbindung des Se zu tun, und ich möchte in Kürze die bisher bekannten Sulfoverbindungen des Se, soweit sie für unsern Fall in Betracht kommen können, besprechen. Die Selenoschwefelsäure, H_2SeSO_3 , können wir aus bereits erwähnten Gründen ganz fallen lassen. Sie ist übrigens nur in Form von Salzen bekannt, bei Anwesenheit von Mineralsäuren nicht beständig, was auch, wenigstens in der Hitze, für die Selentrithionsäure $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$ gilt, welch letztere von Rathke und H. Schulze (loc. cit.) auf verschiedene Weise erhalten wurde. Schulze fand bei seinen Studien über das Verhalten von SeO_2 zu SO_2 (sowie über kolloidales Se), daß die Reaktion: $2\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Se} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ unvollständig ist und im wasserfreien Zustande überhaupt nicht vor sich geht. Bei Anwendung gasförmiger schwefliger Säure ist die Reaktion in verd. Lösung ebenfalls unvollständig, weil seiner Ansicht nach das wasserlösliche, kolloidale Se entsteht, welches aber durch Säuren wie alle Kolloide zerstört wird. Ist SO_2 im Überschuß vorhanden, so entsteht die Selentrithionsäure, welche durch Schwefelsäure nur in heißem und nicht verdünntem Zustande zersetzt wird (identisch mit der Rathkeschen Verbindung). Bei Überschuß an SeO_2 hingegen will Schulze eine Säure von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SSe}_2\text{O}_6$ gefunden haben, deren Wesen und Konstitution jedoch noch weniger aufgeklärt ist. — So interessant seine diesbezüglichen Untersuchungen im allgemeinen und auch für unseren Fall sind, könnte es sich um die hypothetischen freien Säuren bestenfalls in unseren schwefelsauren Lösungen handeln; doch lassen auch hier die Schulzeschen Bestimmungen bezüglich richtiger Zusammensetzung der Säuren aus dem Grunde manchen Zweifel entstehen, weil er den Überschuß der schwefligen Säure statt durch CO_2 durch einen Luftstrom entfernt hatte, wobei, wie wir gesehen haben, weitgehende Oxydation stattfinden kann. Seine Behauptung, daß man SeO_2 im SO_2 -Strom unverändert destillieren kann, unterstützt er dadurch, daß bei Zutritt von Feuchtigkeit rote Selenausscheidung erfolgt;

¹⁷⁾ Chem. Centralbl. II, 1898, 659.

¹⁸⁾ Ann. chim. [3] 21, 119.

¹⁹⁾ Berl. Berichte 36, 600 (1903).

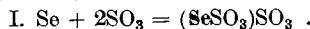
²⁰⁾ Eine Verallgemeinerung in dem Sinne, daß der kolloidale Ausscheidung von Metallen usw. überhaupt stets ein Zustand vorausgehen muß, in welchem sich dieselben vorübergehend in Form eines niedrigeren Oxydes (Sulfides usw.) befinden, wäre möglicherweise auch nicht unzulässig.

meinen Beobachtungen nach ein jedenfalls unzureichendes Argument.

Das größte Interesse müssen wir hingegen der bereits kurz behandelten Verbindung SeSO_3 Selen schwefeltrioxyd, entgegenbringen, welche von R. Weber²¹⁾, Divers und Shimose²²⁾ und C. Schultz-Sellak²³⁾, auch im Zusammenhang mit den ähnlichen Verbindungen des Te (TeSO_3) und des S (SSO_3) studiert wurde, ohne daß diese Studien zur genauen Ermittlung der Konstitution geführt hätten. Nach Angaben der Forscher erfolgt die Darstellung allgemein durch Auflösen von Se im wasserfreien Anhydrid; nach dessen Entfernung ein gelbes Pulver obiger Zusammensetzung resultiert, welches sich in konz. englischer Schwefelsäure mit grüner Farbe löst (die allgemein bekannte Reaktion beim qualitativen Nachweis von Se); bei schwacher Verdünnung geht die Farbe in Braun über, bei stärkerer erfolgt rote Selenausscheidung. Weber bezeichnet es als Dithionoxyd, in welchem also ein Atom S durch Se ersetzt ist. Divers und Shimose fanden verschiedene gefärbte Modifikationen desselben gleicher Zusammensetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt die Verbindung in SeO_2 , SO_2 und Se.

Sowohl aus den Literaturangaben als eigenen Untersuchungen (ofters auch gestützt auf Analogieschlüsse mit dem in dieser Beziehung besser aufgeklärten Verhalten des Tellurs), bin ich zu der Ansicht gekommen, daß „gebundenes“ Se dieser Verbindung sehr nahe stehen muß, ja ich möchte es, solange kein Gegenbeweis vorliegt, als der Zusammensetzung nach identisch, aber in der Konstitution verschiedenen ansprechen.

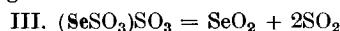
Die Bildung der bekannten grüngefärbten Lösung von Se in konz. H_2SO_4 (praktisch bereits besprochen), erfolgt laut Gleichung:



Die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur gut haltbar, zerfällt aber, sobald das als Lösungsmittel fungierende SO_3 -Mol.²⁴⁾ unter das Doppelhydrat verdünnt wird; also schon bei mäßiger Konzentrationsabnahme:

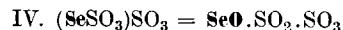


nicht ganz quantitativ, weil die grüne Lösung von Anfang an schon etwas SeO_2 enthält. Bei höheren Temperaturen (270°) zersetzt sich unsere grüne Verbindung unter Entfärbung der Flüssigkeit:



ebenfalls nicht ganz quantitativ, weil sich etwas Se verflüchtigt. Beim Erhitzen hat sich also das Se allmählich auf Rechnung des SO_3 bis zu SeO_2 oxydiert; möglicherweise kann sich aber bei einer gewissen Temperatur (wo noch kein namhaftes Entweichen von SO_2 zu konstatieren und unsre Lösung auch noch nicht gänzlich ent-

färbt ist) auch eine Zwischenstufe gebildet haben, etwa derartig:



Die rechte Seite der Gleichung wollen wir uns als Grundschema merken; selbst soll zum Ausdrucke bringen, daß bei Fortschreiten der Temperatur aber noch unvollendet Oxydation die Verbindung SeSO_3 intermolekular derartig dissoziiert ist, daß sich Se bloß bis zu SeO oxydiert hat, auf Rechnung des einen Mol. SO_3 , an das so entstandene SO_2 -Mol. chemisch gebunden und im zweiten unveränderten SO_3 -Mol. gelöst ist.

Bevor die Reihe an den O des zweiten Mol. SO_3 kommt — bei Zunahme der Oxydation anläßlich fortgesetzten Erhitzens — könnte ferner für kurze Zeit auch eine derartige Umlagerung erfolgen: $\text{SeO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{SO}_2$, was nicht unwahrscheinlich ist zu jener Zeit, wo unsere grüne Lösung noch nicht entfärbt ist, aber schon sehr namhafte Entwicklung von SO_2 erfolgt.

Die grüne Selenverbindung zeigt also bei Temperaturzunahme Oxydation des Se, andererseits aber erfolgt schon bei mäßiger Konzentrationsabnahme Reduktion, wobei das ausgefällte rote Se jedoch sehr schwer oxydierbar ist (sogar konz. Salpetersäure verhindert die Ausfällung nicht).

Welchen Anforderungen muß nun unser gebundenes Se entsprechen? Es muß als solches noch in Schwefelsäuren mittlerer Konzentration (etwa bis zum spez. Gew. 1,45) existenzfähig sein, ferner durch die schwächsten oxydierenden Agenzien in SeO_2 übergehen, während — erst bei weitgehender Verdünnung — die geringsten reduzierenden Anlässe einen Zerfall bewirken. Beim Erhitzen nimmt nun unsre grüngefärbte Lösung tatsächlich mehr oder weniger die Eigenschaften des gebundenen Se an, d. h. durch die Umlagerung im Sinne der Gleichung IV. erhält der Körper insofern ein festeres Gefüge, als derselbe ohne Zerfall auch in schwächerer Schwefelsäure haltbar, gleichzeitig aber viel empfindlicher gegen Oxydationsmittel wird. — Ein qualitatives Experiment überzeugt uns hiervon sofort: nehme ich kalte grüne Selenlösung und verdünne sie schwach, (unter spez. Gew. 1,78), so fällt alles Se rot aus; im Filtrate findet selbst bei stärkster Verdünnung keine Nachfällung statt. Gieße ich ferner die kalte Lösung beispielsweise in verd. Salpetersäure, so fällt das rote Se ebenfalls quantitativ aus. Ich erhitze nun die grüne Lösung etwas über 200° , verdünne bis auf das spez. Gew. 1,5; es fällt allerdings noch immer etwas Se aus, aber in dem nun bedeutend schwächeren Filtrate kann man bei stärkerer Verdünnung oder auf Zusatz von HCl nainhaftes rotes Nachfällen konstatieren. Gieße ich die heiße grüne Lösung in verd. HNO_3 und sorge dabei auch für vollständige Abkühlung, so findet höchstens ganz schwache, oft aber überhaupt gar keine Se-Ausscheidung statt, diesmal hat also die HNO_3 vollkommene Oxydation bewirkt.

Auf den soeben angeführten charakteristischen Unterschieden basiert nun mein nachfolgend ge-

²¹⁾ Poggendorffs Ann. **156**, 531 und J. prakt. Chem. [2] **25**, 218 (1882).

²²⁾ Chem. Centralbl. II, 1883, 401.

²³⁾ Berl. Berichte **4**, 113 (1871).

²⁴⁾ Einfachheitshalber wurde meistens der wasserfreie Zustand in Betracht gezogen.

schildertes quantitatives Verfahren bei einer mit Herrn Chemiker E. Buchwald zusammen ausgeführten Versuchsreihe über das Fortschreiten der Oxydation in der grünen Lösung bei sukzessivem Erhitzen. — Se wurde in konz. H_2SO_4 gelöst; es mußte bis auf 125° erhitzt werden, worauf eine grüngefärbte Lösung mit etwa 3% Se-Gehalt resultierte, von welcher genau gleiche Teile in dazu bestimmte Eprouvetten gebracht im Sand- und Paraffinbade erhitzt wurden. Sowohl in der kalten Lösung, als bei den festgesetzten Temperaturhöhen (siehe Diagramm) kamen stets 3 Muster zur Untersuchung. In dem ersten wurde der Gesamtselenengehalt bestimmt; der Inhalt des zweiten, in reines destilliertes Wasser gegossen, ergab im Filtrate den Gehalt an SeO_2 ; das dritte Muster hingegen wurde in eine 10%ige HNO_3 eingegossen; die in diesem Filtrate gefundene selenige Säure war nun teilweise ein Oxydationsprodukt des SeO. Auf diese Weise ließ sich für jeden zur Bestimmung gelangenden Temperaturgrad ein Bild über das jeweilige Verhältnis von Se: SeO: SeO_2 erhalten. — Ich fand vor allem, daß sich die Methode trotz mancher Fehler viel besser verwenden ließ, als ich ursprünglich angenommen hatte. Die Resultate habe ich im nachfolgenden Diagramm graphisch dargestellt.

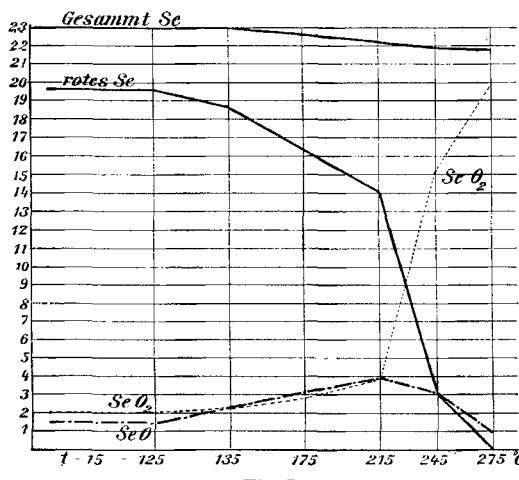


Fig. I.

Die Abszisse versinnlicht die Temperatur, die Ordinate den entsprechenden Se-Gehalt; die Linie, welche den Gehalt an SeO_2 darstellt, ist punktiert; die für SeO strichpunktet; während die ausgezogene Linie das rote Se, welches als solches noch zur Ausscheidung kam, zum Ausdruck bringt. Die oberste Linie zeigt uns die Abnahme des Gesamtseengehaltes während des ganzen Versuchs infolge Verflüchtigung. — Als qualitative Merkmale führe ich vor allem folgendes an: Bei Zunahme der Temperatur konnte in der einfach durch Wasser verd. Lösung immer stärkerer Rettig er Koch konstatiert werden, auch machte sich nach und nach Schwerfiltrierbarkeit bemerkbar, d. h. es bildete sich eine Selenform, welche auch noch im Filtrate, also nur allmählich zur Ausfällung gelangte. — Wir sehen bis etwa 215° eine ziemlich gleichmäßige Abnahme an rotem Se, gleichzeitig

eine beinahe ganz parallel gehende Zunahme von SeO und SeO_2 . Bei etwa 230° ändern sich die Verhältnisse insofern, als hier auffallend starke Zunahme an SeO_2 erfolgt, dem entsprechend starke Abnahme von rotem Se, ebenso fällt auch die Kurve für SeO , welches am Ende des Versuches bei 275° , wo die Lösung entfärbt und beinahe alles in SeO_2 übergeführt war, nunmehr einen ganz minimalen Teil ausmachte. — Dieses Diagramm zeigt uns nun das Bild, welches wir in sehr verdünnten Lösungen, also bereits nach Zersetzung des grünen Se erhalten. Trotzdem hier meistens schon Dissoziationsmaximum vorhanden war, gestatten die Resultate manch interessante Folgerungen. Hauptsächlich sehen wir, daß bei Temperaturen über 215° die Oxydation zu SeO_2 plötzlich eine viel intensivere wird, während bis zu diesem Punkte de facto im Sinne meiner ursprünglichen Annahme intermolekular eine ständige Zunahme an SeO stattfindet. — Ich glaube aber nicht fehlzu greifen, wenn ich in dem nun nachfolgenden Diagramm II auch ein annähernd richtiges Bild über die Verhältnisse in der konz. Lösung selbst zum Ausdrucke bringe:

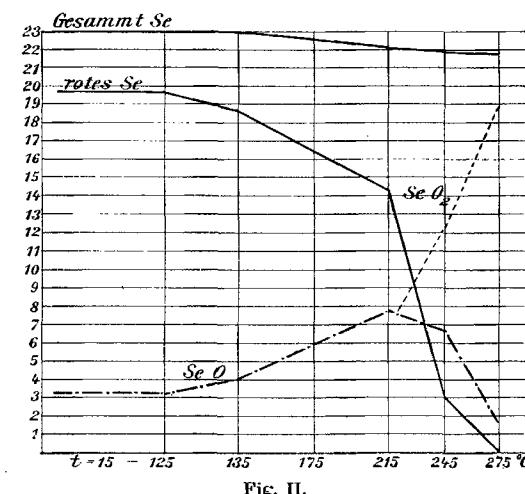
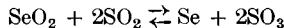


Fig. II.

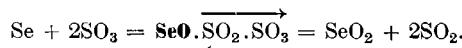
Der Umstand, daß bis zu der Temperatur von etwa 230° SeO_2 und SeO nahezu ganz gleiche Werte aufwiesen, läßt darauf schließen, daß die in den verd. Lösungen bestimmte selenige Säure sich in konz. Lösung nicht vorfindet, sondern nur ein beim Verdünnen entstandenes Sekundärprodukt ist, im Sinne der Gleichung $2SeO = Se + SeO_2$. Diese Annahme kann vielleicht willkürlich sein. Ich will zu ihrer Unterstützung nur erwähnen, daß sich das im isolierten Zustande wohlbekannte TeO bei Zusatz von HCl wie ein Gemisch von $Te + TeO_2$ verhält, und daß bei dem weniger beständigen SeO bereits eine Verdünnung durch Wasser genügt, den vorher erwähnten Zerfall zu bewirken. Wir haben also bis zu Temperaturen von 230° in unserer konz. Säure überhaupt keine selenige Säure, sondern nur die intermolekulare Dissoziation $SeO \cdot SO_2$, und müssen somit bis zu diesem Punkte mit der doppelten Menge SeO rechnen. Das in diesem Sinne nunmehr korrigierte Diagramm II für den konz. Zustand zeigt uns also sehr genau, daß bei der erwähnten Temperatur von etwa

230° die intermolekulare Dissoziation beendigt ist, und daß erst jetzt plötzlich eine wirkliche Oxydation zu SeO_2 beginnt infolge weiterer Oxydation des SeO selbst. Nahe dieser Temperatur ist, das Verhältnis $\text{Se} : \text{SeO} : \text{SeO}_2 = 1 : 1 : 1$, also ein Gleichgewichtszustand eingetreten. Aus dem Parallellenger der SeO_2 - und SeO -Linien (Diagramm I) ließe sich dann noch darauf schließen, daß wir es wirklich mit der SeO -Gruppe zu tun haben und nicht mit Se_2O . Auch ist es nicht unwahrscheinlich, daß sofort bei Beginn der Grünfärbung Bildung von SeO , vielleicht sogar überhaupt als färbendes Prinzip, auftritt (siehe TeO in kalter Schwefelsäure).

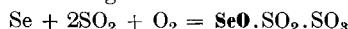
Wollten wir nun einen ähnlichen Zustand für den K a m m e r p r o z e s s e l b s t zur Erklärung heranziehen, so müßten wir uns vor allem damit befrieden, daß die molekularen Zustände eines trockenen Gasgemisches — wenigstens in dieses Beziehung — analog denen in konz. Lösungen sind. Die Umkehrbarkeit und Unvollständigkeit der Gleichung:



läßt ein Zwischenprodukt ähnlicher Konstitution erwarten, wie wir es bei unserer grünen Lösung anlässlich Temperaturerhöhung festhalten könnten im Sinne der Reaktion:



Diese Gleichung von rechts nach links gelesen spricht somit dafür, daß wir es auch in Gasform mit ähnlichen Verhältnissen zu tun haben, insofern es sich um unvollständige Reduktion der SeO_2 durch SO_2 handelt. Andererseits ist es aber auch nicht unwahrscheinlich, daß unser Zwischenkörper als Produkt unvollständiger Oxydation entstehen kann, wenn wir im Kiesofen gleich von Hause aus die Gleichung:



gelten lassen, indem nämlich daselbst beim großen Überschuß von S, resp. SO_2 das Se überhaupt nicht bis zu SeO_2 oxydiert wird.

Auf diese Weise können wir stets genau auf dasselbe trimolekulare Grundschema kommen, welches uns nicht nur das häufige Auftreten des SeO -Radikals erklärt, sowohl in Gasform als auch gelöst in Schwefelsäuren aller Stärkegrade, mit denen wir es beim eigentlichen Kammerbetriebe zu tun haben, sondern auch alle Sekundärreaktionen, wie sie anlässlich Verdünnung und Temperaturänderungen in oxydierenden und reduzierenden Medien zu SeO_2 oder Se führen.

Die O-Übertragung ist jedenfalls eine viel trügere, als allgemein angenommen wird; aber ganz indifferent, wie dies Schulze (loc. cit.) behauptet, können SeO_2 und SO_2 in Gasform und wasserfreiem Zustand gegeneinander bei entsprechender Temperatur auch nicht sein.

Ich werde mich nicht dagegen abschließen, wenn diese theoretischen Auseinandersetzungen in der Weise modifiziert werden sollten, daß es sich bei den fraglichen Zwischenkörpern eigentlich um selen-substituierte Tritiationsäuren handelt; mir war es darum zu tun, ein — allerdings labiles — aber wohl charakterisiertes und sehr reaktionsfähig-

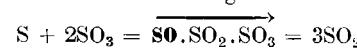
h i g e s S e O - R a d i k a l (mit schwächerem Säurecharakter als die selenige Säure) zum Ausdruck zu bringen, und hierzu erschien mir die von mir gewählte Ausdrucksweise als die einfachste. Dieses interessante Thema ist durch vorliegende Ausführungen noch lange nicht erschöpft. So möchte ich unter anderm annehmen, daß von dem Punkte an, wo wirkliche Oxydation zu SeO_2 aus SeO (siehe Diagramm II) beginnt, in der k o n z. Lösung eigentlich auch nicht freies SeO_2 , sondern S e l e n s e q u i o x y d $\text{Se}_2\text{O}_3 (= \text{SeO} + \text{SeO}_2)$ existiert. Reste desselben erteilen auch der bei 275° wohl als entfärbt bezeichneten, aber in Wirklichkeit immer braunen Schwefelsäure die Farbe. Dieses Selensesquioxyd scheint ziemlich stabil zu sein, denn mittels meiner Permanganatmethode (siehe später) konnte ich in den verschiedenen, häufig auftretenden braungefärbten Selenformen auf ähnliche Zusammensetzung kommen. Auch die eingangs erwähnte braungefärbte Lösung, welche stets beim Zusammenschrumpfen des roten gallertigen Se auftritt, ergab ähnliche Zusammensetzung, nachdem sie aus sehr großen Quantitäten mühevoll isoliert wurde.

Bei dem verwandten Tellur mit seiner amethystroten Verbindung TeSO_3 und dem besser studierten TeO , lassen sich die soeben beschriebenen Verhältnisse in präziserer Weise verfolgen.

Sollte sich nun in der Triade des Schwefels der S ch w e f e l s e l b s t derartige Umlagerungen völlig entziehen?

Diese Frage gehört wohl streng genommen nicht hierher; ich konnte mir jedoch nicht versagen, schon hier, vorläufig ohne Verbindlichkeit, anzudeuten, welch interessante Perspektive sich bei Übereinstimmung bieten würde.

S in Anhydrid gelöst gibt bekanntlich die blaue Verbindung S ch w e f e l s e q u i o x y d $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SSO}_3$, neuerlich auch als sehr kräftiges Reduktionsmittel für praktische Zwecke empfohlen (Witt²⁵). Wollten wir nun auch hier bei Temperaturerhöhung derartige Umlagerungen gelten lassen, wie bei der analogen Se- und Te-Verbindung, d. h. im Sinne der Gleichung:



wieder ein ähnliches Zwischenprodukt erhalten, so würde diesmal das trimolekulare Schema zum Ausdruck bringen, daß unter gewissen Bedingungen ein Komplex von 3 Mol. SO_2 -Gas derartig zusammengesetzt erscheint, daß außer der unveränderten Ursubstanz, SO_2 , ein labiles und sehr reaktionsfähiges SO -Radikal, ferner ein bereits fertiggebildetes SO_3 vorhanden ist, welche beide letzteren vielleicht nur e i n e r g e r i n g e n physikalischen Einwirkung bedürfen (Licht, Druck, Elektrizität, Temperaturänderung, Verdünnung usw.), um als fertiges Anhydrid zu erscheinen; das SO_3 braucht nämlich nur mechanisch abgespalten zu werden, das SO ist jedenfalls allen chemischen Einflüssen leichter zugänglich, also auch dem O der Luft.

Würden wir nun annehmen, daß anlässlich der massenhaften Entwicklung von SO_2 im Kiesofen infolge der großen Hitzegrade gleichzeitig

²⁵⁾ Lunge, Handbuch usw. 1091 (1903).

ein Teil des S sublimiert resp. nur unvollständig oxydiert wird, oder etwa gar zugeben, daß bei hohen Temperaturen für unmeßbar kurze Zeit eine Art Autoreduktion innerhalb eines SO₂-Molekülkomplexes erfolgen kann, so könnten wir uns die oft sehr bedeutende sofortige Bildung von Anhydrid beim Abrösten von Schwefelkies und auch reinem Schwefel durch das aktive SO-Radikal erklären. Es könnten ferner katalytische Wirkungen, das Anhydridverfahren selbst (Kontaktsubstanzen und Kontaktgifte), teilweise sogar der Bleikammerprozeß und, schließlich auch die verschiedene Wertigkeit des S in andere Beleuchtung kommen. Ganz fremd wird uns das SO nicht erscheinen, da es ja ein wohlbekanntes Hydrat desselben: die hydro-schweflige Säure, H₂SO₂, gibt.

Und nun kehre ich auf praktisches Gebiet zurück, indem ich vom Standpunkte der Selenfabrikation einige Mitteilungen mache; es soll hierdurch gleichzeitig angedeutet werden, in welchem Maße und auf welche Weise man während der Betriebsstadien und auch in fertigen Schwefelsäuren das Selen möglichst zur Abscheidung bringen, d. h. die Ausbeute an Selen vergrößern kann.

Untersucht man die Röstgase auf ihren Selengehalt, so findet man immer bedeutend mehr Selen, als man zum Schlusse aus den sich darbietenden Rohmaterialien (Glover- und Bleikammerschlamm) gewinnen kann, denn wie wir gesehen haben, entstehen uns bedeutende Verluste in Form von SeO₂, welche sich sowohl in der Glover- als in den Kammersäuren immer vorfindet; auch das gebundene Selen, welches nur allmählich zur Ausscheidung kommt, bildet einen beträchtlichen Verlust, da all diese Säuren meistens sofort zu anderweitiger Verwendung kommen.

Ich habe bereits erwähnt, daß das reichhaltigste aller Ausgangsmaterialien für Selenerzeugung, nämlich der in der Gloversäure abgesetzte oder auf denselben schwimmende dunkelrote Selenschlamm kaum einige Prozente des verbrannten Gesamt-selens enthält. Bei gewöhnlicher Arbeitsweise, wo dem Gloverturm gleichzeitig Denitrifikation und Konzentration zufällt, läßt sich nun an einer na m - h a f t e Ausbeuteverbesserung kaum denken; selbst wenn man Gelegenheit hätte, das gebundene Selen, d. h. die blutrote Nachfällung von Gloversäuren, quantitativ abzuscheiden und leicht zu gewinnen, könnten an dieser Stelle insgesamt ungefähr nur 20—25% des Gesamt-selens zurückgehalten werden, da der Hauptanteil etwa 75—80% Se mit den Gasen in die Kammer gelangt. Aber auch in dem Falle, wenn man zwei Glovertürme, den einen hier-von nur als eine Art Waschturm, betreiben wollte, könnte wesentlich bessere Abscheidung und Gewinnung nur dann zu erwarten sein, wenn man zum Waschen des Turmes eine sehr verdünnte H₂SO₄ anwenden würde und möglichst unter Zusatz einer katalytisch reduzierenden Substanz z. B. HCl (wegen der unvollständigen Fällung durch SO₂ in rein schwefelsäuren Medien). Die Anwendung derartiger Hilfsmittel wäre jedoch nicht am Platze, da nicht nur der Schwefelsäurebetrieb selbst darunter leiden würde, sondern weil auch die Gewinnung des äußerst fein suspendierten Selens durch

Filtration oder Klärenlassen der betreffenden Glover-(Wasch-)Säure als eine sehr zeitraubende, unrentable Operation zu bezeichnen ist.

In kühlgehaltenen Staubkammern und langen Rohrleitungen oder Vorkammern setzt sich das Selen besser ab. Unser Augenmerk müssen wir aber in erster Linie der in den Kammergasen befindlichen Hauptmenge des Selens zuwenden, d. h. trachten, daß dasselbe möglichst in Form von dunklem, elementarem Selen in den Bleikammerschlamm gelangt und nicht hauptsächlich als SeO₂ in die Kammersäure. Der Weg hierzu ist bereits durch meinen Versuch mit verteilter Gaszuführung angedeutet worden; man wird bei rationeller Gaszuleitung (z. B. auch beim Tangentialverfahren) sicherlich bedeutend selenärtere Bodensäure und umso reicheren Bleikammerschlamm erhalten, und es ist somit als wirksamstes Mittel zur Entfernung des Selens, schon während des Betriebes, ein möglichst wenig nitroses Arbeiten zu empfehlen in dem Sinne, daß man trachtet, übermäßige Bildung von Nitrosylschwefelsäure hintanzuhalten. Auf diese Weise kann man meiner Erfahrung gemäß den Gehalt der Kammersäure an SeO₂ auf etwa 1/3 reduzieren und dementsprechend den Bleikammerschlamm sehr wesentlich an Selen anreichern. Die Verhältnisse gestalten sich noch viel günstiger, wenn man die rotgefärbte Kammersäure vor ihrer Verwendung, etwa durch ein einfaches Filter, vom suspendierten Selen befreit. Gänzliche Abscheidung von Selen (besonders gebundenem Selen) ist wohl auf diese Weise auch nicht zu erreichen, und die endgültige Reinigung bietet so manche Schwierigkeit.

In verdünnteren Säuren bis etwa Maximum 50° Bé. (Kammersäure und Destillatsäure) führt Ausfällung mit H₂S oder besser BaS vollständig zum Ziele und ist jedenfalls ein Zusatz von Reduktionsmitteln — aus öfters erwähnten Gründen — oder etwa einer zeitraubenden elektrolytischen Behandlung vorzuziehen. In etwas stärkeren Säuren, falls vorhergehende Verdünnung nicht geboten, muß man sich darauf beschränken, die Mißfärbung zu verhüten, indem man alles Selen durch Oxydationsmittel in SeO₂ oder SeO₃ überführt. Bei Glover- und ähnlichen Säuren genügt es oft, einen starken Luftstrom durchzuleiten, um die durch Zerfall von gebundenem Selen verursachte rote Ausscheidung und Färbung zu verhindern; eventuell kann, wo statthaft, Salpetersäure in kleinsten Mengen zugegeben werden, während man in ganz konz. Säure durch etwas Permanganat oder ein Superoxyd die grünfärrende Se-Verbindung bis zu H₂SeO₄ oxydiert; dies darf aber stets erst in den fertigen Säuren geschehen, also nicht vor Eintritt in die Platinapparate, oder auch nur, falls die Säure nicht etwa zum Scheiden von Gold und Silber bestimmt ist.

Zur Darstellung von Selen aus dem Glover- oder Bleikammerschlamm gibt es eine Reihe von Methoden, auf die ich, da in jedem größeren Handbuche vorhanden, nicht weiter eingehen will. Ich arbeite seit Jahren mit bestem Erfolge nach folgendem billigen und einfachen Verfahren: Der Schlamm wird mit konz. H₂SO₄ und dem Selengehalte entsprechender Menge Natronalsalpeter

versetzt und das Gemisch vorerst unter mäßiger Verdünnung (anfangs nicht unter 85% Monohydrat) gut durchgerührt; hierauf folgt Behandlung mit Dampf, bis die Säure etwa 30° Bé. zeigt, und sodann werden mittels Luftstrom etwa noch vorhandene Stickoxyde entfernt. Im Filtrate samt Waschwässern wird nach Zusatz von etwas HCl oder NaCl das Selen durch einen gereinigten SO₂-Strom (vom Kiesofen) als rote Gallerte gefällt, welche dann durch vorsichtiges Erwärmen, nach bestimmten Vorschriften, zu einer kompakten Rosette zusammengebaut wird; letztere bildet sich nur dann in tadelloser Form und Reinheit, wenn während der Operationen keine störenden Verunreinigungen hinzu gekommen sind. Diese Art der Selenabscheidung ist aus qualitativen und quantitativen Gründen, besonders beim fabrikmäßigen Betriebe, der pulverförmigen vorzuziehen. Nach Auswaschen mit H₂O, wobei stets eine wasserlösliche braune Zone entsteht (eingangs erwähnt) und Trocknen bei etwa 105° zeigen diese Rosetten einen Gehalt von ungefähr 99% Se, der Rest ist meistens PbSO₄ und SiO₂; durch Extraktion derselben oder Sublimation der Rosetten läßt sich dann ein chemisch reines Produkt erzielen.

Meinen Erfahrungen gemäß ist diese Methode, besonders bei minderhaltigem Bleikammerschlamm, sehr vorteilhaft und ökonomisch. Man erleidet ungefähr nur 3% Verluste, die aber auch nicht infolge schlechten Aufschlusses, sondern meistens durch die Waschwässer entstehen. Die häufig angewendete KCy-Methode ist bei kleinerem Gehalte des Rohmaterials weniger zu empfehlen und bei fabrikmäßiger Arbeiten sicherlich auch sehr unangenehm.

Indem ich zum Schlusse noch auf eine kurze Besprechung der qualitativen und teilweise auch quantitativen Analyse des Se eingehe, soll dies nur in jenem Rahmen und zu dem Zwecke erfolgen, um den Schwefelsäurechemiker möglichst vor Irrtümern zu bewahren, da man häufig einige Färbungen der Säure fälschlich dem Se zuschreibt. — Außer der grüngefärbten Lösung von SeSO₃ in konz. Schwefelsäure, die aber unter Umständen nicht bequem erhaltbar ist, kennen wir keine charakteristisch und intensiv gefärbten Selenverbindungen (die Reaktion mit Diphenylamin ist ganz unverlässlich, Codein kann leicht zu Verwechslungen Anlaß geben), und sind somit beim qualitativen Nachweise mehr oder weniger auf die Rotfärbung des durch Reduktionsmittel aus selenigen sauren Verbindungen gefällten Se selbst angewiesen; liegt ja auch den meisten quantitativen Bestimmungen die Reduktion zugrunde. Ganz abgesehen von der Brauchbarkeit der einzelnen üblichen Reduktionsmittel (schweflige Säure, H, Ferrosulfat, Zinnchlorür, Acetylen, Jodkalium, Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin, phosphorige und unterphosphorige Säure usw.) wird man sich wohl mit einem Nachweise von Mengen innerhalb der Grenzen 0,001—0,0001% Se begnügen müssen und selbst da einige Übung und individuelle Beobachtungsgabe vorausgesetzt. Um nun die Reaktion bei sehr kleinen Se-Mengen möglichst scharf zu gestalten, müßten, meiner Ansicht nach, alle Reduktionsmittel, welche nur bei etwas höherer Temperatur oder gar Kochhitze quantitative Aus-

scheidung des Se bewirken, nach Möglichkeit ganz umgangen werden, denn das rote Selen könnte sich leicht, infolge beträchtlicher Volumenvermindehung und Dunkelfärbung bei etwas höherer Temperatur, der Beobachtung teilweise entziehen, die Reaktion somit viel weniger empfindlich werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, wäre das Zinnchlorür (resp. dessen nach bekannter Vorschrift bereitete klare salzaure Lösung) allen anderen Reduktionsmitteln vorzuziehen, da es aus selenigen sauren Verbindungen momentane und vollständige Ausscheidung von rotem Se bewirkt und zwar schon bei Zimmertemperatur und selbst bei Gegenwart von beträchtlichen Mengen nitroser Verbindungen, mit deren Anwesenheit man ja in Betriebssäuren meistens rechnen muß. Letzterer Umstand erschwert den Nachweis des Se beispielsweise bei Anwendung von Ferrrosulfat (überhaupt höchst unempfindlich) oder auch schwefriger Säure. Diese letztgenannten und häufig gebrauchten Reagenzien bewirken unter Umständen nicht nur unvollständige Reduktion, sondern können auch zu Täuschungen Anlaß geben und dies nicht nur bei analytischen Prüfungen, sondern im Betrieb selbst, soweit es sich um etwas konzentriertere und nicht ganz nitrosefreie Schwefelsäuren handelt. Es genügt oft, Groversäure und Nitrose zusammenzugießen, um eine rotviolette Färbung zu erhalten, ja selbst Groversäure allein, falls nicht genügend denitrifiziert, wird beim Erkalten oft blutrot; ein Körnchen Na₂SO₃ bewirkt in unverdünnter Nitrose Rottfärbung usw. Bei oberflächlicher Beobachtung könnten all diese Färbungen, da täuschend ähnlich, dem Se zugeschrieben werden, stammen aber in Wirklichkeit unstreitig von der rotgefärbten Eisenverbindung der Stickoxydisulfosäure, vom Eisennitrosodisulfonat Fe[NO(SO₃)₂]₃, welche Verbindung von Sabatier²⁵⁾, Trautz²⁶⁾ und jüngst auch Raschig²⁷⁾ (mit anderer Zusammensetzung und Ferronitrosisulfat benannt) eingehend studiert wurde, und mit welcher wir es auch einige Male im Verlaufe dieser Abhandlung zu tun hatten (blutrote Groversäure falls noch etwas nitros, 61,5° Bé. Groversäuremuster, die im Innern der Kammer bei verteilter Gaszuführung aufgefangen rot- und braugefärbten Säuremuster). Im Originalzustande ist diese Rottfärbung sehr beständig, geht bei vorsichtiger Verdünnung in ein gut haltbares Braun über, während bei starker Verdünnung die betreffende Säure meistens ganz farblos wird und auch keinen roten Niederschlag gibt. Beim Selen — besonders beim gebundenen — müßte gerade entgegengesetzte Erscheinung auftreten. Wo also, wie bei den meisten Betriebssäuren, etwas nitrose Reste und Eisensulfate zugegen sind, kann bei Einwirkung eines schwach reduzierenden Agens (SO₂) die dem Se sehr ähnlich gefärbte Eisenverbindung zum Vorschein kommen; da nun bei qualitativer Prüfung FeSO₄ oder SO₂ geradezu Anlaß zum Entstehen derselben geben können (allerdings nur in etwas stärkeren Säuren), verdient

²⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **122**, 1417, 1479, 1537 und **123**, 255 (1896).

²⁶⁾ Z. physikal. Chem. **45**, 599 (1904).

²⁷⁾ Diese Z. **18**, 1309 (1905).

das Zinnchlorür, welches weitgehendere Reduktion bewirkt, auch diesbezüglich den Vorzug. Man kann es auch zur quantitativen Bestimmung kleiner Se-Mengen auf kolorimetrischem Wege gut verwenden.

Unter Umständen verwende ich beim qualitativen Nachweise folgendes einfaches und empfindliches Verfahren: Die selenigsäurehaltige Schwefelsäure wird in verd. Zustand mit einem KJ-Körnchen versetzt, das ausgeschiedene J mit überschüssigem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aufgenommen, wobei das rote Se in fein suspendiertem und charakteristischem Zustand zurückbleibt, um jedoch nach kurzer Zeit infolge des $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ -Überschusses in die zitronengelbe Schwefelverbindung (analog der durch H_2S gefällten) überzugehen. Man hat also doppelte Kontrolle, und etwa vorhandene N_2O_3 , As_2O_5 usw., welche ebenfalls J ausscheiden, stören nicht.

Bei sehr geringen Mengen oder in stark mißfarbigen Säuren ist es ratsam, das Se vorerst durch Elektrolyse an der Kathode zu konzentrieren und nach Auflösen in einem Tropfen Salpetersäure weiterzuprüfen.

Bei den äußerst zahlreichen quantitativen Bestimmungen, die ich im Verlaufe meiner Studien über das Se ausführen mußte, handelte es sich meistens um sehr kleine Mengen, in diesen Fällen war ich naturgemäß auf maßanalytische Methoden angewiesen, resp. ich mußte mir ein entsprechendes, rasch ausführbares Titrierverfahren zurechtlegen, bei welchem sämtlichen störenden Verunreinigungen, mit denen man es in Betriebssäuren zu tun hat (nitrose Verbindungen, As, Fe, SO_2 usw.), Rechnung getragen ist; denn bei den bisher bekannten meistens auf Reduktion, oft auch auf ganz hypothetischen Reaktionen beruhenden titrimetrischen Se-Bestimmungen ist dies kaum der Fall.

Das oxydometrische Verfahren mittels Permanganat ist kurz folgendes: Die zu untersuchende Schwefelsäure — oder auch sonstiges Rohmaterial — wird im Wasserbade wiederholt mit starker Salpetersäure behandelt, bis vollständige Lösung des Se erfolgt, ohne jedoch bis zur Trockene oder beginnendem Abrauchen der Schwefelsäure einzudampfen, hierbei werden As, Fe, SO_2 organische Substanzen usw. vollständig, Se hingegen nur bis zu SeO_2 oxydiert. Außer letzterem sind also beim Verdünnen nunmehr niedrigere Stickoxide vorhanden, welche vor der nun folgenden weiteren Oxydation von SeO_2 zu SeO_3 entfernt werden müssen, was sich durch einen gereinigten kräftigen Luftstrom, welchen man durch die heiße und wiederholt verd. Lösung bläst, insofern vollkommen bewerkstelligen läßt, daß ein Teil dieser niederen Stickoxide ausgeblasen, der andere, größere, hingegen in HNO_3 übergeführt wird, welche aber in verdünntem Zustand die Titration mit Permanganat absolut nicht beeinflußt. Man titriert nun die verdünnte und mäßig warme, schwefelsalpetersaure Lösung mit überschüssiger $\frac{1}{10}\text{-n}$. Chamäleonlösung und nimmt nach kurzer Zeit den Überschuß mit $\frac{1}{10}\text{-n}$. Oxalsäure zurück (namhafter Überschuß der letzteren ist zu vermeiden). Die Oxydation von SeO_2 zu

SeO_3 erfolgt glatt und quantitativ, und das Verfahren kann in dieser Form als für SeO_2 spezifisch bezeichnet werden (was bei der Permanganatmethode Gooch und Clemens²⁸⁾ nicht der Fall ist). Im Vergleiche mit der CyK-Methode erhält man die befriedigendsten Resultate, und dieses Schnellverfahren verdient (sämtliche Operationen können im Verlaufe von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden ausgeführt sein) oft sogar den Vorzug gegenüber dieser gewichtsanalytischen Methode. Dem Schwefelsäurechemiker, der oft ganz kleine Mengen Se (und dies bei Anwesenheit vorher erwähnter Verunreinigungen) bestimmen muß, sei es wärmstens empfohlen. Von den zahlreichen Kontrollversuchen (auch durch die Herren Chemiker M. Schlesinger und E. Buchwald ausgeführt) diene als Beleg für die Brauchbarkeit dieses Titrierverfahrens, daß man beispielsweise in korrespondierenden Glover- und Gay-Lussacsäuren genau denselben Gesamt-selengehalt findet, obwohl die beiden Säuren sowohl das Se selbst, als auch die begleitenden und störenden Verunreinigungen in grundverschiedenen Oxydationsstufen enthalten und im Originalzustand ganz bedeutende Unterschiede im Permanganatverbrauche aufweisen würden. Bei Anwesenheit von Te ist das Verfahren insofern unbrauchbar, daß man nur die Summe der beiden Elemente bestimmen kann (auch scheidet sich ein Teil durch die Behandlung mit HNO_3 als unlösliches TeO_2 ab); in diesem Falle ist eine Abänderung nötig.

Brassó, am 7. April 1906.

Studien über das Knappsche Borultramarin.

Von JOSEF HOFFMANN.

(Eingeg. d. 26./3. 1906.)

Dr. Knapp in Braunschweig beschrieb eine Blaufärbung bei Borglas, welche Erscheinung gelegentlich einer Untersuchung über Gelbfärbung von Gläsern durch Schwefelnatrium im allgemeinen beobachtet wurde¹⁾.

Auf Anregung des Herrn Prof. Storch an der technischen Hochschule in Prag habe ich es unternommen, diese Erscheinung, welche Knapp zur Annahme veranlaßte, daß es sich um die Bildung eines ultramarinähnlichen Körpers handle, näher zu studieren, die Bedingungen ihres Zustandekommens zu ermitteln, und durch die Untersuchung der einzelnen Produkte Aufklärung über die Natur der Blaufärbung bedingenden Verbindung bzw. die Ursache der Blaufärbung zu gewinnen.

Erhitzt man in einem Porzellantiegel entwässerten Borax über der Gebläseflamme zum Schmelzen und trägt in das klare Boraxglas Schwefelnatrium ein, so färbt sich der Schmelzfluß gelb, bei größeren Sulfidmengen braun oder schwarzlich-braun. Setzt man die Erhitzung am Gebläse fort, so wird die Farbe des Schmelzflusses lichter, und

²⁸⁾ Z. anorg. Chem. 9, 360 (1895).

¹⁾ Dingl. Journ. 233, 479—480 (1879).