

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 unvergänglich bleiben!

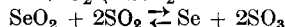
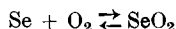
Auf Wiedersehen in Danzig 1907! R.

## Das Verhalten des Selen 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.

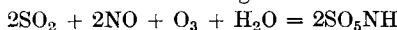
Es wurde mit Sicherheit konstatiert:

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  $\text{SeO}_2$  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 Gloversäure 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  $\text{SeO}_2$  nur elementares Se auffindbar ist, selbst von einer intermediären Nitrosylschwefelsäureverbindung absehen 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:



annehmen sollten<sup>10)</sup> 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 entkräftet 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  $\text{SeO}_2$ -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 intensiveren — 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 Nitroselenensäure 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 Selen kann intermediär nur eine leichtflüchtige, labile und in niedrigerer Oxydationsstufe — wahrscheinlich  $\text{SeO}$ -Stufe — stehende Selenverbindung sein, welche je nach vorwiegend schwefliger oder nitroser Umgebung zu elementarem Se reduziert, resp. zu  $\text{SeO}_2$  oxy-

<sup>10)</sup> Langes Handbuch der Sodaindustrie I, 674 (1903).

diert wird, und dies in wiederholt umkehrendem Spiele. An  $\text{SO}_2$ - oder  $\text{SO}_3$ -Moleküle gebunden ist diese Verbindung längere Zeit beständig und, in (nitrosfreier) 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 Kammerystems faktisch gefunden hatte, und welche ja vielfach auch sonst, bei unvollständigen Reduktionen durch schweflige Säure, im Laboratorium beobachtet werden kann; identische Umstände werden wahrscheinlich, daß sich oft sogar in chemisch reiner Schwefelsäure<sup>11)</sup> ein allmähliches Ausfallen von rotem Se zeigt usw. Ich konstatiere sofort hier, daß es mir auch nicht gelungen ist, das vielgesuchte  $\text{SeO}$  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. Schulze<sup>12)</sup>, C. Paal und C. Koch<sup>13)</sup>, Gutbier<sup>14)</sup> allein und im Vereine mit Lohmann<sup>15)</sup> usw.), die sich mit kolloidalem Se befaßt 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  $\text{SeO}_2$ , von denen ja keines unter  $150^\circ$  mehr flüchtig ist, einen so weiten Weg vom Kiesofen bis in die Hinterkammer zurücklegen können, und dies unter mannigfaltigsten abwechselnden Oxydationen und Reduktionen, bei Temperaturen, die oft zur Winterszeit auch nur  $10^\circ$  betragen. Ein mechanisches Mitreißen könnte wohl angenommen werden, ist aber sicherlich keine befriedigende Erklärung. Wir trafen ferner Se und  $\text{SeO}_2$  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 Gesamtseleins die Kammern, ein Teil davon sogar die kalte Hinterkammer usw.) als auch

schwefelsaurer Lösung (denitrierte Groversäuren, Tropfsäuren, Destillatsäuren, auch gut denitrierte Kammersäure usw.) insofern auffällig erschien, als dieselbe durch Zeit, Verdünnung, Abkühlung, Licht usw. (und quantitativ oft erst nach Zusatz von  $\text{HCl}$ ) das Se zum Vorschein brachte. Unstreitig handelt es sich bei diesem Zerfall um einen Reduktionsvorgang, aber ebenso unstreitig war es nicht die selenige Säure, die hier reduziert wurde, sahen wir doch vielfach, daß sich letztere aus unserer fraglichen Verbindung schon durch allergelindeste Oxydationsmittel (Reste von Nitrose,  $\text{NO}$ , sogar Luft) quantitativ bildete, indem nach derartiger Vorbehandlung selbst auf Zusatz von  $\text{HCl}$  kein Se mehr ausgeschieden werden konnte, da sich in der Lösung nur mehr  $\text{SeO}_2$  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  $\text{SeO}_2$  stehenden Verbindung, also logischerweise:  $\text{SeO}$ -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  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung die Fähigkeit, Se zu lösen<sup>16)</sup>. Es entsteht dabei das Na-Salz der Selenoschwefelsäure:  $\text{H}_2\text{SeSO}_3$ . 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 grüne Se-Lösung (in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in gewöhnlichem Wasser oder in mit etwas  $\text{HNO}_3$  angesäuertem 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  $\text{NO}$ , Luft oder O verändert suspendiertes rotes Se überhaupt nicht usw.

Handelt es sich in unserem Falle nun wirklich um die  $\text{SeO}$ -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

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

<sup>12)</sup> J. prakt. Chem. [2] **32**, 320 (1885).

<sup>13)</sup> Berl. Berichte **38**, 526 (1905).

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

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

<sup>16)</sup> Schaffgottsch, 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  $\text{SeO}$  oder einen noch niedrigerem Oxyde, etwa  $\text{Se}_2\text{O}$ , zu tun haben, mit welcher angeblichen Verbindung *Lenherr*<sup>17)</sup> derzeit noch einzig dasteht. *Lenherr* hält die Verbindung  $\text{SeO}$  überhaupt für unwahrscheinlich, da uns von den Cl-Verbindungen des Se nur  $\text{SeCl}_4$  und  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  bekannt sind. Der Analogieschluß ist nicht ganz zutreffend, gibt es doch eine wohlbekannte Verbindung  $\text{H}_2\text{Se}$ , der übrigens *Lenherr* selbst, an der Ansicht *Pierce* (und auch *Sacc*<sup>18)</sup> festhaltend, den Rettiggeruch zuschreibt. Es sind dies meiner Überzeugung nach jedenfalls nur Vermutungen. Ebenso wie ich die Ansicht *Rathkes*<sup>19)</sup>, daß der Rettiggeruch nur von Selenkohlenstoff  $\text{Se}_2\text{C}$  herrührt, gar nicht teile. Ich gebe zu, daß  $\text{Se}_2\text{C}$  nach Rettig riecht, aber ein Beweis für die Nichtexistenz von  $\text{SeO}$  ist dies sicherlich nicht. Mit ebenso viel Recht könnte man nämlich behaupten, daß die im Schwefelsäurebetriebe bei  $\text{SO}_2$ - oder  $\text{SO}_3$ -Dämpfen häufig auftretenden äußerst penetranten Gerüche — oft schon beim schwachen Ausstoßen der Kiesöfen gut bemerkbar — von einer Schwefelverbindung 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:  $\text{NaOH}$ , Wasser,  $\text{HCl}$ ) stark nach Rettig riechenden Flüssigkeiten, sogar im Aspirator noch einen ziemlich bedeutenden Rettiggeruch; selbstverständlich ist hier die Bildung von  $\text{Se}_2\text{C}$  gänzlich ausgeschlossen. — Bei diesem Versuche, ebenso bei den stark riechenden Schwefelsäuredämpfen, handelt es sich um eine unvollständige intermediäre Reduktion zu  $\text{SeO}$ . 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 Rettiggeruch auftritt, mit einer vorübergehenden Bildung von  $\text{SeO}$  zu tun haben (also nicht nur bei unvollständigen Oxydationen). Bei längerem Arbeiten mit Se wird man diesen Geruch gar nicht los. Die Bildung von  $\text{SeO}$  tritt somit sehr häufig, wenn nicht gar allgemein auf, und ich halte es für wahrscheinlich, daß bei allen lichtroten 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 entsteht<sup>20)</sup>, dem Ausfallen eine stufenweise Reduktion voranging, d. h. immer  $\text{SeO}$  als Zwischenkörper entstand.

<sup>17)</sup> Chem. Centralbl. II, 1898, 659.

<sup>18)</sup> Ann. chim. [3] 21, 119.

<sup>19)</sup> Berl. Berichte 36, 600 (1903).

<sup>20)</sup> Eine Verallgemeinerung in dem Sinne, daß der kolloidalen 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.

Ich möchte hier zum Vergleiche das verwandte Tellur heranziehen, welches leichter oxydierbar und etwas schwerer reduzierbar als das Se ist; bekanntlich existiert dessen Monoxyd,  $\text{TeO}$ , 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  $\text{TeO}$  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  $\text{TeO}$ . (Jedenfalls dürften sich hieraus vielfache Ungenauigkeiten bei der Untersuchung des Te erklären, so sei hier z. B. auch darauf hingewiesen, daß  $\text{TeO}$  schon in kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die charakteristische amethystrote Färbung gibt, hingegen reines Te-Metall erst bei höherer Temperatur.)

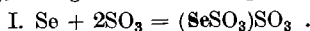
Im Kammerbetriebe haben wir es jedenfalls mit einer schwefelsauren oder schwefligsauren Verbindung des  $\text{SeO}$  zu tun, und ich möchte in Kürze die bisher bekannten Sulfverbindungen des Se, soweit sie für unsern Fall in Betracht kommen können, besprechen. Die Selenoschwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SeSO}_3$ , 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 Selen-trithionsäure  $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$  gilt, welche letztere von *Rathke* und *H. Schulze* (loc. cit.) auf verschiedene Weise erhalten wurde. *Schulze* fand bei seinen Studien über das Verhalten von  $\text{SeO}_2$  zu  $\text{SO}_2$  (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  $\text{SO}_2$  im Überschuß vorhanden, so entsteht die Selentrichionsäure, welche durch Schwefelsäure nur in heißem und nicht verdünntem Zustande zersetzt wird (identisch mit der *Rathkeschen* Verbindung). Bei Überschuß an  $\text{SeO}_2$  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  $\text{CO}_2$  durch einen Luftstrom entfernt hatte, wobei, wie wir gesehen haben, weitgehende Oxydation stattfinden kann. Seine Behauptung, daß man  $\text{SeO}_2$  im  $\text{SO}_2$ -Strom unverändert destillieren kann, unterstützt er dadurch, daß bei Zutritt von Feuchtigkeit rote Selenausscheidung erfolgt;

meinen Beobachtungen nach ein jedenfalls unzureichendes Argument.

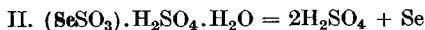
Das größte Interesse müssen wir hingegen der bereits kurz behandelten Verbindung  $\text{SeSO}_3$  Selen Schwefeltrioxyd, entgegenbringen, welche von R. Weber<sup>21)</sup>, Divers und Shimosé<sup>22)</sup> und C. Schultz-Sellak<sup>23)</sup>, auch im Zusammenhange mit den ähnlichen Verbindungen des Te ( $\text{TeSO}_3$ ) und des S ( $\text{SSO}_3$ ) 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 Selenabscheidung. Weber bezeichnet es als Dithionoxyd, in welchem also ein Atom S durch Se ersetzt ist. Divers und Shimosé fanden verschiedenen gefärbte Modifikationen desselben gleicher Zusammensetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt die Verbindung in  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und Se.

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

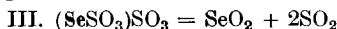
Die Bildung der bekannten grüngefärbten Lösung von Se in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (praktisch bereits besprochen), erfolgt laut Gleichung:



Die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur gut haltbar, zerfällt aber, sobald das als Lösungsmittel fungierende  $\text{SO}_3$ -Mol.<sup>24)</sup> unter das Doppelhydrat verdünnt wird; also schon bei mäßiger Konzentrationsabnahme:

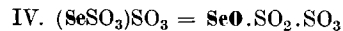


nicht ganz quantitativ, weil die grüne Lösung von Anfang an schon etwas  $\text{SeO}_2$  enthält. Bei höheren Temperaturen ( $270^\circ$ ) zersetzt sich unsere grüne Verbindung unter Entfärbung der Flüssigkeit:



ebenfalls nicht ganz quantitativ, weil sich etwas Se verflüchtigt. Beim Erhitzen hat sich also das Se allmählich auf Rechnung des  $\text{SO}_3$  bis zu  $\text{SeO}_2$  oxydiert; möglicherweise kann sich aber bei einer gewissen Temperatur (wo noch kein namhaftes Entweichen von  $\text{SO}_2$  zu konstatieren und unsere 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; selbes soll zum Ausdruck bringen, daß bei Fortschreiten der Temperatur aber noch unvollendeter Oxydation die Verbindung  $\text{SeSO}_3$  intermolekular derartig dissoziiert ist, daß sich Se bloß bis zu  $\text{SeO}$  oxydiert hat, auf Rechnung des einen Mol.  $\text{SO}_3$ , an das so entstandene  $\text{SO}_2$ -Mol. chemisch gebunden und im zweiten unveränderten  $\text{SO}_3$ -Mol. gelöst ist.

Bevor die Reihe an den O des zweiten Mol.  $\text{SO}_3$  kommt — bei Zunahme der Oxydation allmählich 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  $\text{SO}_2$  erfolgt.

Die grüne Selenverbindung zeigt also bei Temperaturzunahme Oxydation des Se, andererseits aber erfolgt schon bei mäßiger Konzentrationsabnahme Reduktion, wobei das ausgefallene 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  $\text{SeO}_2$  übergehen, während — erst bei weitgehender Verdünnung — die geringsten reduzierenden Anlässe einen Zerfall bewirken. Beim Erhitzen nimmt nun unsere 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  $200^\circ$ , 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  $\text{HCl}$  namhafte rote Nachfällung konstatieren. Gieße ich die heiße grüne Lösung in verd.  $\text{HNO}_3$  und Sorge dabei auch für vollständige Abkühlung, so findet höchstens ganz schwache, oft aber überhaupt gar keine Selenabscheidung statt, diesmal hat also die  $\text{HNO}_3$  vollkommene Oxydation bewirkt.

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

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

<sup>22)</sup> Chem. Centralbl. II, 1883, 401.

<sup>23)</sup> Berl. Berichte **4**, 113 (1871).

<sup>24)</sup> 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  $125^\circ$  erhitzt werden, worauf eine grüngefärbte Lösung mit etwa 3% Se-Gehalt resultierte, von welcher genau gleiche Teile in dazu bestimmte Eproutetten 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 Gesamtselengehalt 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.

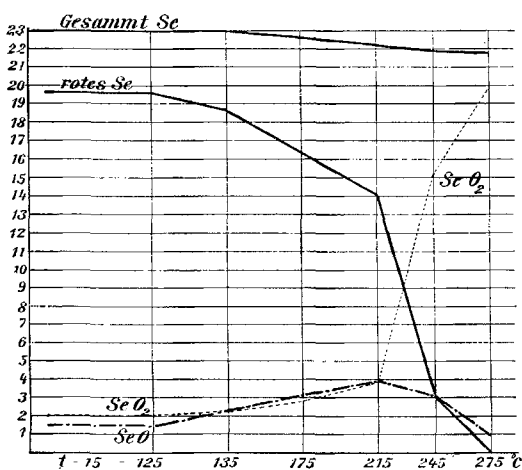


Fig. I.

Die Abszisse versinnlicht die Temperatur, die Ordinate den entsprechenden Se-Gehalt; die Linie, welche den Gehalt an  $SeO_2$  darstellt, ist punktiert; die für  $SeO$  strichpunktiert; 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 Gesamtselengehaltes 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 Rettigeruch 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  $215^\circ$  eine ziemlich gleichmäßige Abnahme an rotem Se, gleichzeitig

eine beinahe ganz parallel gehende Zunahme von  $SeO$  und  $SeO_2$ . Bei etwa  $230^\circ$  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  $275^\circ$ , 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 Zerstörung des grünen Se erhalten. Trotzdem hier meistens schon Dissoziationsmaximum vorhanden war, gestatten die Resultate manch interessante Folgerungen. Hauptsächlich sehen wir, daß bei Temperaturen über  $215^\circ$  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 fehlzugreifen, wenn ich in dem nun nachfolgenden Diagramm II auch ein annähernd richtiges Bild über die Verhältnisse in der konz. Lösung selbst zum Ausdruck bringe:

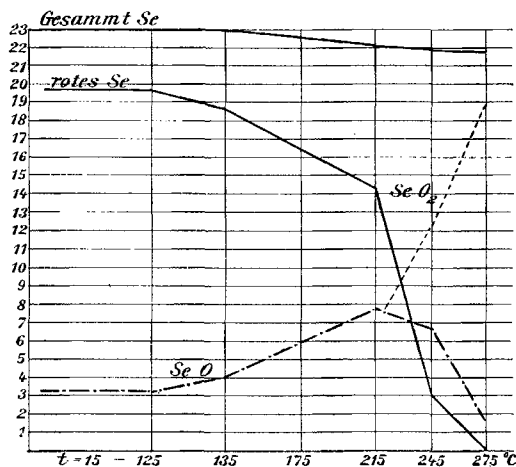
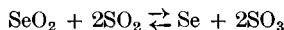


Fig. II.

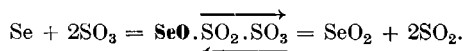
Der Umstand, daß bis zu der Temperatur von etwa  $230^\circ$   $SeO_2$  und  $SeO$  nahezu ganz gleiche Werte aufwiesen, läßt darauf schließen, daß die in den verd. Lösungen bestimmte selenige Säure sich in konz. Lösung nicht vorfindet, sondern nur ein beim Verdünnen entstandenes Sekundärprodukt ist, 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 wohl bekannte  $TeO$  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  $230^\circ$  in unserer konz. Säure überhaupt keine selenige Säure, sondern nur die intermolekulare Dissoziation  $SeO:SO_2$ , 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 beendet ist, und daß erst jetzt plötzlich eine wirkliche Oxydation zu  $\text{SeO}_2$  beginnt infolge weiterer Oxydation des  $\text{SeO}$  selbst. Nahe dieser Temperatur ist, das Verhältnis  $\text{Se}:\text{SeO}:\text{SeO}_2 = 1:1:1$ , also ein Gleichgewichtszustand eingetreten. Aus dem Parallellgehen der  $\text{SeO}_2$ - und  $\text{SeO}$ -Linien (Diagramm I) ließe sich dann noch darauf schließen, daß wir es wirklich mit der  $\text{SeO}$ -Gruppe zu tun haben und nicht mit  $\text{Se}_2\text{O}$ . Auch ist es nicht unwahrscheinlich, daß sofort bei Beginn der Grünfärbung Bildung von  $\text{SeO}$ , vielleicht sogar überhaupt als färbendes Prinzip, auftritt (siehe  $\text{TeO}$  in kalter Schwefelsäure).

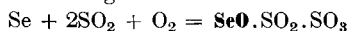
Wollten wir nun einen ähnlichen Zustand für den Kammerprozeß selbst zur Erklärung heranziehen, so müßten wir uns vor allem damit befassen, daß die molekularen Zustände eines trockenen Gasgemisches — wenigstens in dieses Beziehung — analog denen in konz. Lösungen sind. Die Umkehrbarkeit und Unvollständigkeit der Gleichung:



läßt ein Zwischenprodukt ähnlicher Konstitution erwarten, wie wir es bei unserer grünen Lösung anlässlich Temperaturerhöhung festhalten konnten 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  $\text{SeO}_2$  durch  $\text{SO}_2$  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.  $\text{SO}_2$  das Se überhaupt nicht bis zu  $\text{SeO}_2$  oxydiert wird.

Auf diese Weise können wir stets genau auf dasselbe trimolekulare Grundschema kommen, welches uns nicht nur das häufige Auftreten des  $\text{SeO}$ -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  $\text{SeO}_2$  oder Se führen.

Die O-Übertragung ist jedenfalls eine viel trägere, als allgemein angenommen wird; aber ganz indifferent, wie dies Schulze (loc. cit.) behauptet, können  $\text{SeO}_2$  und  $\text{SO}_2$  in Gasform und wasserfreiem Zustande 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 Trithionsäuren handelt; mir war es darum zu tun, ein — allerdings labiles — aber wohl charakterisiertes und sehr reaktionsfähiges

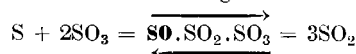
$\text{SeO}$ -Radikal (mit schwächerem Säurecharakter als die selenige Säure) zum Ausdruck zu bringen, und hierzu erschien mir die von mir gewählte Ausdrucksweise als die einfachste. Dieses interessante Thema ist durch vorliegende Ausführungen noch lange nicht erschöpft. So möchte ich unter andern annehmen, daß von dem Punkte an, wo wirkliche Oxydation zu  $\text{SeO}_2$  aus  $\text{SeO}$  (siehe Diagramm II) beginnt, in der konz. Lösung eigentlich auch nicht freies  $\text{SeO}_2$ , sondern Selenesquioxid  $\text{Se}_2\text{O}_3 (= \text{SeO} + \text{SeO}_2)$  existiert. Reste desselben erteilen auch der bei 275° wohl als entfärbt bezeichneten, aber in Wirklichkeit immer braunen Schwefelsäure die Farbe. Dieses Selenesquioxid 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 Zusammenschöpfen 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  $\text{TeSO}_3$  und dem besser studierten  $\text{TeO}$ , lassen sich die soeben beschriebenen Verhältnisse in präziserer Weise verfolgen.

Sollte sich nun in der Triade des Schwefels der Schwefel selbst derartigen Umlagerungen völlig entziehen?

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

S in Anhydrid gelöst gibt bekanntlich die blaue Verbindung Schwefelsesquioxid  $\text{S}_2\text{O}_3 = \text{SSO}_3$ , neuerlich auch als sehr kräftiges Reduktionsmittel für praktische Zwecke empfohlen (Witt<sup>25</sup>). 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.  $\text{SO}_2$ -Gas derartig zusammengesetzt erscheint, daß außer der unveränderten Ursubstanz,  $\text{SO}_2$ , ein labiles und sehr reaktionsfähiges  $\text{SO}$ -Radikal, ferner ein bereits fertiggebildetes  $\text{SO}_3$  vorhanden ist, welche beide letzteren vielleicht nur einer geringen physikalischen Einwirkung bedürfen (Licht, Druck, Elektrizität, Temperaturänderung, Verdünnung usw.), um als fertiges Anhydrid zu erscheinen; das  $\text{SO}_3$  braucht nämlich nur mechanisch abgespalten zu werden, das  $\text{SO}$  ist jedenfalls allen chemischen Einflüssen leichter zugänglich, also auch dem O der Luft.

Würden wir nun annehmen, daß anlässlich der massenhaften Entwicklung von  $\text{SO}_2$  im Kiesofen infolge der großen Hitzegrade gleichzeitig

<sup>25</sup>) 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  $\text{SO}_2$ -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 hydroschweflige Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , 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 anbietenden Rohmaterialien (Glover- und Bleikammerschlamm) gewinnen kann, denn wie wir gesehen haben, entstehen uns bedeutende Verluste in Form von  $\text{SeO}_2$ , 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 derselben schwimmende dunkelrote Selen Schlamm kaum einige Prozente des verbrannten Gesamtseleens enthält. Bei gewöhnlicher Arbeitsweise, wo dem Gloverturn gleichzeitig Denitrifikation und Konzentration zufällt, läßt sich nun an eine namhafte Ausbeuteverbesserung kaum denken; selbst wenn man Gelegenheit hätte, das gebundene Selen, d. h. die blutrote Nachfällung von Gloversäuren, quantitativ abzuschneiden und leicht zu gewinnen, könnten an dieser Stelle insgesamt ungefähr nur 20—25% des Gesamtseleens 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 hiervon 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anwenden würde und möglichst unter Zusatz einer katalytisch reduzierenden Substanz z. B. HCl (wegen der unvollständigen Fällung durch  $\text{SO}_2$  in rein schwefelsauren 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 Seleens 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 Kammern gasen befindlichen Hauptmenge des Seleens zuwenden, d. h. trachten, daß dasselbe möglichst in Form von dunklem, elementarem Selen in den Bleikammerschlamm gelangt und nicht hauptsächlich als  $\text{SeO}_2$  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 selenärmere Bodensäure und umso reicheren Bleikammerschlamm erhalten, und es ist somit als wirksamstes Mittel zur Entfernung des Seleens, 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  $\text{SeO}_2$  auf etwa  $\frac{1}{3}$  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  $50^\circ$  Bé. (Kammersäure und Destillatssäure) führt Ausfällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder besser BaS vollständig zum Ziele und ist jedenfalls einem Zusatze 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  $\text{SeO}_2$  oder  $\text{SeO}_3$  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 kleinster Menge zugegeben werden, während man in ganz konz. Säure durch etwas Permanganat oder ein Superoxyd die grünfärbende Se-Verbindung bis zu  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dem Selengehalte entsprechender Menge Natronsalpeter

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 SO<sub>2</sub>-Strom (vom Kiesofen) als rote Gallerte gefällt, welche dann durch vorsichtiges Erwärmen, nach bestimmten Vorschriften, zu einer kompakten Rosette zusammengeballt 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 H<sub>2</sub>O, 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 PbSO<sub>4</sub> und SiO<sub>2</sub>; 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 fabrikmäßigem 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 grüngelbten Lösung von SeSO<sub>3</sub> 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 selenigsauren 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 Volumenverminderung 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 salzsaure Lösung) allen anderen Reduktionsmitteln vorzuziehen, da es aus selenigsauren 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 Ferrosulfat (überhaupt höchst unempfindlich) oder auch schwefliger 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 Betriebes selbst, soweit es sich um etwas konzentrierte und nicht ganz nitrosetre Schwefelsäuren handelt. Es genügt oft, Gloversäure und Nitrose zusammenzugießen, um eine rotviolette Färbung zu erhalten, ja selbst Gloversäure allein, falls nicht genügend denitrifiziert, wird beim Erkalten oft blutrot; ein Körnchen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bewirkt in unverdünnter Nitrose Rotfärbung 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 Stickoxyddisulfosäure, vom Eisennitrosodisulfonat Fe[NO(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, welche Verbindung von Sabatier<sup>25)</sup>, Trautz<sup>26)</sup> und jüngst auch Raschig<sup>27)</sup> (mit anderer Zusammensetzung und Ferronitrosulfat benannt) eingehend studiert wurde, und mit welcher wir es auch einige Male im Verlaufe dieser Abhandlung zu tun hatten (blutrote Gloversäure falls noch etwas nitros, 61,5° Bé. Gloversäuremuster, die im Innern der Kammer bei verteilter Gaszuführung aufgefangenen rot- und braungefärbten Säuremuster). Im Originalzustande ist diese Rotfärbung 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 (SO<sub>2</sub>) die dem Se sehr ähnlich gefärbte Eisenverbindung zum Vorschein kommen; da nun bei qualitativer Prüfung FeSO<sub>4</sub> oder SO<sub>2</sub> geradezu Anlaß zum Entstehen derselben geben können (allerdings nur in etwas stärkeren Säuren), verdient

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

<sup>26)</sup> Z. physikal. Chem. **45**, 599 (1904).

<sup>27)</sup> 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. Zustände 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 Zustande 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  $\text{H}_2\text{S}$  gefällten) überzugehen. Man hat also doppelte Kontrolle, und etwa vorhandene  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  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 mañanalytische Methoden angewiesen, resp. ich mußte mir ein entsprechendes, rasch ausführbares Titrierverfahren zurechtlegen, bei welchem sämtlichen störenden Verunreinigungen, mit denen man es in Betriebsäuren zu tun hat (nitrose Verbindungen, As, Fe,  $\text{SO}_2$  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 oxydimetrische 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,  $\text{SO}_2$  organische Substanzen usw. vollständig, Se hingegen nur bis zu  $\text{SeO}_2$  oxydiert. Außer letzterem sind also beim Verdünnen nunmehr niedrigere Stickoxyde vorhanden, welche vor der nun folgenden weiteren Oxydation von  $\text{SeO}_2$  zu  $\text{SeO}_3$  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 Stickoxyde ausgeblasen, der andere, größere, hingegen in  $\text{HNO}_3$  übergeführt wird, welche aber in verdünntem Zustande die Titration mit Permanganat absolut nicht beeinflußt. Man titriert nun die verdünnte und mäßig warme, schwefelsalpetersaure Lösung mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Chämälönlösung und nimmt nach kurzer Zeit den Überschuß mit  $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure zurück (namhafter Überschuß der letzteren ist zu vermeiden). Die Oxydation von  $\text{SeO}_2$  zu

$\text{SeO}_3$  erfolgt glatt und quantitativ, und das Verfahren kann in dieser Form als für  $\text{SeO}_2$  spezifisch bezeichnet werden (was bei der Permanganatmethode Gooch und Clemens<sup>28)</sup> 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 Gesamtseengehalt findet, obwohl die beiden Säuren sowohl das Se selbst, als auch die begleitenden und störenden Verunreinigungen in grundverschiedenen Oxydationsstufen enthalten und im Originalzustande 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  $\text{HNO}_3$  als unlösliches  $\text{TeO}_2$  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 wurde<sup>1)</sup>.

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 die Blaufärbung bedingenden Verbindung bzw. die Ursache der Blaufärbung zu gewinnen.

Erhitzt man in einem Porzellantiigel 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 schwärzlichbraun. Setzt man die Erhitzung am Gebläse fort, so wird die Farbe des Schmelzflusses lichter, und

<sup>28)</sup> Z. anorg. Chem. 9, 360 (1895).

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 233, 479—480 (1879).