

Formen des Sesquiterpens, dem tricyclischen  $\alpha$ - und dem bicyclischen  $\beta$ -Santalén, war bei der Anlagerung von HCl die Entstehung desselben Dihydrochlorids anzunehmen. Das in kalter methylalkoholischer Lösung dargestellte Dihydrochlorid war bei der Destillation unter 10 mm Druck nicht beständig, nur bei einem Druck von 0,55 mm ging es unzersetzt über. Bei der Reduktion mit Na-Alkohol entstand aus dem Dichlorhydrat ein Gemenge von Santalen, Di- und Tetrahydrosantalen, aus dem das letztere durch Behandlung mit Ozon isoliert wurde. Ein neues Sesquiterpen, Selinen, wiesen Schimmel & Co.<sup>57)</sup> als Bestandteil des Sellerieöls nach.

Bestimmte, leicht oxydable Verbindungen der aromatischen Reihe — Anethol, Safrol, Isosafrol, Eugenol, Coniferin u. a. — oxydieren Dr. Genthe<sup>58)</sup> & Co. in Dampfform oder in Lösung mittels der kurzwelligen Strahlen des ultravioletten Lichts mit Luftsauerstoff. Die Ausbeute an Heliotropin wird zu 98% angegeben. Die indirekte Oxydationswirkung des Chlors benutzt Raschig<sup>59)</sup>, um aus anorganischen oder organischen Säureestern des o-Kresols über die Ester des o-Oxybenzaldehyds (Salicylaldehyds) hinweg durch Erhitzen mit trockenem Na-Acetat Cumarin zu gewinnen. Dieser Synthese, der erhebliche praktische Bedeutung zukommen dürfte, sei eine von Anschütz<sup>60)</sup> herrührende Cumarinsynthese von vorwiegend wissenschaftlichem Interesse gegenübergestellt, die von der Acetylsalicylsäure ausgeht. Das Chlorid dieser Säure wird mit Na-Malonsäureester, unter Abspaltung von Essigester, zu  $\beta$ -Oxycumarin- $\alpha$ -carbonsäureester kondensiert, der mit wässrigem KOH  $\beta$ -Oxycumarin liefert. Letzteres wird über die entsprechende Halogenverbindung zu Cumarin reduziert. [A. 152.]

## Selen.

VON FRED KLEIN<sup>1)</sup>.

John Jakob Berzelius, der große schwedische Chemiker, entdeckte im Jahre 1817, zur Zeit als er für die Schwefelsäurefabriken zu Gripsholm (Schweden) als Sachverständiger zu Rate gezogen war, in den Bleikammern ein rotes Pulver, das er Selenium nannte. Der Name sollte die chemische Verwandtschaft zu dem früher entdeckten Tellurium (von tellus) andeuten, das zuerst von dem deutschen Chemiker Klaproth (ersten Dekan der Berliner Universität) im Jahre 1797 als Element erkannt wurde und seinen Namen erhalten hatte.

Beide Elemente sind von Berzelius vollständig erforscht worden, und es bedurfte nur der Hinzufügung weniger Daten über diese seltenen Elemente, weil Berzelius und seine Schüler uns alle wichtigen Einzelheiten, sowohl vom wissenschaftlichen wie vom technischen Standpunkt aus,

überliefert haben, so die Darstellung der Elemente aus den Mineralien, ihr chemisches und physikalisches Verhalten, die verschiedenen chemischen Verbindungen der beiden Körper usw.

Seither war Selen, dieser eigentümliche Körper, in der Welt der Chemiker wieder etwas in Vergessenheit geraten. Angesichts seiner wachsenden technischen Verwendung und seiner interessanten Eigenschaften erscheint es daher angebracht, das chemische Verhalten des Selen und seiner Verbindungen einmal einer Besprechung zu unterziehen.

Selen ist ein weit verbreitetes Element, da es als ständiger Begleiter des Schwefels auftritt, aus welchem Grunde es auch von den älteren und späteren Alchemysten, die seinen elementaren Charakter und seine Verschiedenheit in chemischer und physikalischer Hinsicht nicht kannten, als ein Derivat des Schwefels angesehen wurde.

Das Element findet sich gediegen in einem mexikanischen Mineral, genannt Riolit, das in den Culebras vorkommt, und als Sulfoselenid des Silbers, Bleis, Wismuts, Kupfers und Quecksilbers in den als Guanajuatit, Aquilarit, Onofrit bezeichneten Mineralien, die bei Santa Catarina, Provinz Santa Rosa (Mexico) gewonnen werden. In größeren Mengen wird es als selenige Säure in Verbindung mit Blei, Kupfer, Kobalt, Silber, Wismut, Quecksilber und Thallium in Cerro de Cachenta, Sierra de Umanga, Provinz la Rioja und Chile gefunden. Auch in den Vereinigten Staaten und Canada kommt Selen vor. Ebenso wird es gediegen, isomorph mit Schwefel, in allen Vulkanen verstreut über die ganze Erde gefunden, vor allem in dem Vulkan auf den Liparischen Inseln. Am wichtigsten aber sind die Pyrite, bei deren seit 1838 datierender Verarbeitung zu Schwefelsäure das Selen als Nebenprodukt abfällt. In gleicher Weise wurde es erhalten aus sizilianischem Schwefel, den die Engländer ausschließlich zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendeten. Den Anstoß zur Verarbeitung des Pyrits gab die von der Regierung zu Neapel 1838 auf Schwefelerz gelegte Steuer, die den Fabrikanten nahe legte, sich von Schwefel unabhängig zu machen. Die Steuer wurde allerdings bald zurückgezogen unter dem Druck der Noten und Kriegsschiffe, welche die Engländer nach Neapel geschickt hatten.

Die Pyrite finden sich, wie hinreichend bekannt, in ganz Europa. Die wichtigsten Mineralien der Selengruppe sind auf Seite 1505 wiedergegeben.

Das Selen wird in allen erwähnten Mineralien als wertloses Abfallprodukt angesehen, das, in der Hitze verflüchtigt, sich bekanntlich im Flugstaub des Glover und der Kammer als Rückstand ansammelt, zusammen mit Sb, Cu, Fe, Ag, Hg, Pb.

Selen wird aus dem Schlamm der Schwefelsäurekammern nach folgenden Methoden abgeschieden:

Berzelius behandelte den Rückstand mit Königswasser und Schwefelsäure, verdampfte zur Trockne, fällte die Schwermetalle (Pb usw. mit H<sub>2</sub>S), löste wieder auf und filtrierte vom Rückstande ab. Das Filtrat wurde mit KOH neutralisiert, wieder zur Trockne verdampft und der Destillation mit Ammoniumchlorid unterworfen.

Pettersen behandelte den Rückstand mit konz. Cyankaliumlösung (2 Teile auf 1 Teil Selen),

<sup>57)</sup> Bericht Oktober 1909, 96.

<sup>58)</sup> D. R. P. Anm. C. 16 797, 16 993, 17 093.

<sup>59)</sup> D. R. P. Anm. R. 27 756, 28 370; Franz. Pat. 401 845.

<sup>60)</sup> Liebigs Ann. **367**, 202 (1909).

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten vor der Society of Chemical Industrie, Neu-York.

	Se	S	Pb	H 1-8 spez. Gew. 5-9	Hg	Tl	Ag	Bi Cu	Formel	
Naumanit	26,8						73,2		$\text{Ag}_2\text{Se}$	var.
Eucarit	31,6						43,1	25,3	$\text{Ag}_2\text{Se} + \text{CuSe}$	var.
Crookesit	33,28					17,25	3,71	48,76	$(\text{CuTl})\text{Se} + \text{Ag}_2\text{Se}$	var.
Claustalit	27,59		71,81						$\text{PbSe}$	var.
Tilgerodit	31,42		63,42						$\text{PbSe}$	var.
Zorgit	29,34		47,43				0,97	15,15	$\text{PbCu}_2\text{Se}$	var.
Lehrbachit	27,27		55,84		16,94		1,2		$\text{PbSe} + \text{HgSe}$	var.
Berzelianit	40,00							60	$\text{Cu}_2\text{Se}$	var.
Tiemanit	28,4				75,2				$\text{HgSe}$	var.
Onofrit	5-6	10,3			81,63				$\text{HgS} + \text{HgSe}$	var.
Guanajuatit	Selenwismutglanz		$\text{Bi}_2(\text{SeS})_3$							
Aquilarit	Selensilbergglanz		$(\text{Ag})_2\text{SeS}_3$							
Molybdomit	$\text{PbSeO}_3 + \text{CuSeO}_3 + \text{CoSeO}_3$									(Mendosa)

Die meisten Mineralien sind löslich in Salpetersäure oder einer Mischung von Salpetersäure.

Die Mineralien werden in Rohren erhitzt, und, falls eine chemische Verbindung des Selen mit Quecksilber vorliegt, wird zu seiner Fällung Phosphorsäure verwendet. Gegenwart von Blei, Silber und Kupfer läßt die Behandlung mit Chlor eintreten, wie auf Seite 1506 ersichtlich ist.

die auf 80 bis 100° erwärmt war. Aus der entstandenen Lösung von Doppelcyaniden  $\text{Se}(\text{CN})_2 + \text{KCN}$  wird Se vollständig durch Salzsäure ausgefällt. Das ist die zurzeit beliebteste Methode.

Magnus unterwirft den Rückstand der Destillation mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aber diese Methode gibt keine gute Ausbeute infolge der Flüchtigkeit des Selen.

Böttger löst den Rückstand in neutralem Natriumsulfit und fällt mit Salzsäure.

Berzelius behandelt ferner mit 2 Teilen Schwefelsäure und löst in ebensoviel Wasser unter Verwendung oxydierender Reagentien, wie Salpetersäure, Kaliumchlorat oder -nitrat, verdampft auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens, fügt ein halbes Volumen Salzsäure zu und fällt Se mit  $\text{SO}_2$ . Außer den hier erwähnten Methoden können phosphorige Säure, Glucose, Zink, Eisen, Ferrosulfat und Zinnchlorür als Reduktionsmittel verwandt werden.

Das nach einer dieser Methoden abgeschiedene Selen stellt die rote, amorphe Modifikation dar, die in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Erhitzt man die amorphe Modifikation auf 160°, so steigt die Temperatur von selbst auf 250°. Es entsteht die grauschwarze, körnige, kristallinische Modifikation, die in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Aus der Schwefelkohlenstofflösung kristallisiert Selen beim Abkühlen in roten Nadelchen; wird es erhitzt und schnell abgekühlt, so entsteht die schwarze glasige Modifikation, die teilweise in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Benzol verwandelt das rote amorphe Selen in die kristallinische Modifikation, Pyridin gibt die schwarze Modifikation. Die kristallinische Modifikation interessiert uns hier am meisten wegen ihrer physikalischen Eigenschaft, den elektrischen Strom in hohem Maße zu leiten, besonders beim Erhitzen. Setzt man solches Selen dem Lichte aus, so wird sein Widerstand verringert; durch Sonnenlicht, und zwar durch dessen rote und ultraviolette Strahlen wird die Leitfähigkeit um die Hälfte vermehrt. Die glasige Modifikation ist ein Nichtleiter, die körnige wird beim Reiben elektrisch wie Bernstein.

Biedwell, Siëmsen und Sacs haben gezeigt, daß das metallische Selen Licht in Elektrizität überführen kann mittels eines sog. Photophons

oder Radiophons. So wird es auch verwendet zur Beobachtung des Durchgangs der Venus und der Sonneneckliptik, ferner um Bojen automatisch zu erleuchten und zu verlöschen, um Torpedos zu leiten und zur Explosion zu bringen, X- und Röntgenstrahlen zu messen, endlich findet es Verwendung in der Glasindustrie für rotes Glas und rote Filme.

Das kolloidale Selen erhält man bei der Fällung der selenigen Säure mit schwefliger Säure aus wässriger Lösung, wobei 40% des Selen in die kolloide, lösliche Modifikation verwandelt werden. Diese kann abgeschieden werden durch Zugabe von Salzsäure, wobei die schweflige Säure anstatt der Bildung der kolloiden Form das ganze Selen ausfällt. An Stelle der schwefligen Säure kann auch sehr gut Zinnchlorür als Reduktionsmittel verwandt werden. Dieses wichtige Verhalten der Salzsäure und schwefligen Säure muß bei Fällung des gesamten Selen aus seinen Verbindungen in Betracht gezogen werden.

Selen ist ein sehr reaktionsfähiger chemischer Körper, dessen Verbindungen weitgehende Analogien mit denen des Schwefels aufweisen, mit einigen Ausnahmen, die sich aus folgender Darstellung ergeben. In konz. Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung grüner Selenoschwefelsäure. Salpetersäure und Königswasser löst es zu dem Hydrat  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schwefelkohlenstoff und Alkalien lösen es gleichfalls, und aus letzterer Lösung wird es durch einen Luftstrom wieder gefällt. Ein sehr gutes Lösungsmittel ist Cyankalium, das Berzelius hierzu zuerst verwendete. Später zog dieser andere Lösungsmittel vor mit Rücksicht auf den giftigen Charakter des Cyankaliums; die moderne Chemie hat aber seitdem dieses giftige Mittel anzuwenden gelehrt ohne Gefahr für die damit Beschäftigten, wenn angemessene Vorsichtsmaßregeln streng beobachtet werden.

Selen vertritt die Stelle des Schwefels in allen anorganischen und organischen Verbindungen, die mehr oder weniger Beständigkeit zeigen, und bildet Salze der selenigen und Selenensäure. Die Grundsubstanz aller Selenverbindungen ist das Selendioxyd, nächst dem Trioxyd die einzige Oxydationsstufe des Selen. Ein Suboxyd, wie es Berzelius beim Erhitzen des Selen unter Verbreitung eines durchdringenden Geruches erhalten haben wollte, kann-

ten R a t h k y und andere nicht darstellen, die vielmehr Selenwasserstoff als den Träger des Geruches reklamierten.

Selenigsäureanhydrid bildet ein weißes Pulver oder seidenähnliche Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind unter Bildung des Hydrates  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , das die stärksten Basen bindet zu beständigeren Salzen, als es bei der schwefligen Säure der Fall ist, die auch nicht unter den gleichen Bedingungen wie  $\text{SeO}_2$  entsteht. Selenige Säure ist ein oxydierendes, schweflige Säure dagegen ein reduzierendes Mittel. Erstere ist ein wichtiges Oxydationsmittel für



Selendioxyd hat ein spez. Gew. von 3,45 bei  $15,8^\circ$ . Es sublimiert als grüner Dampf, der dem Chlor gleicht, mit krystallinischer Struktur. Beim Siedepunkt der Schwefelsäure, ungefähr  $340^\circ$ , ist Selen in  $\text{SeO}_2$  vierwertig und bildet in dieser Form die beständigsten chemischen Verbindungen anorganischer wie organischer Art.

Selendioxyd wie sein Hydrat ist ein Gift, das die Epidermis ätzt und besonders die Nägel angreift, sie braunrot färbend, und Schmerzen verursacht, die stundenlang anhalten, da es vor allem die weichen Gewebsteile unter den Nägeln reizt. Außerdem entzündet es die Schleimhäute der Nase und verursacht bei empfindlichen Personen heftiges Bluten.

Die giftige Natur der selenigen Säure ist in ihren Salzen abgeschwächt. Diese erhält man am besten aus dem Carbonat der betreffenden Base oder aus dem Hydrat. Die sauren Salze des Aluminiums und Chroms sind nach N i l s o n bemerkenswert durch ihren hohen Gehalt an Krystallwasser (Al-Salz mit 36 und Cr-Salz mit 64 und mehr Molekülen bei einem spez. Gew. 2,0—4,0, wichtig zum Bestimmen des spez. Gewichts von Mineralien, analog der T h o u l e t s c h e n Lösung).

Die nächst wichtige chemische Verbindung des Selen wäre das Trioxyd. Dieses eigentümliche Oxyd ist noch nicht in großen Mengen erzeugt worden. In Wirklichkeit hat ein einziges Forschungslaboratorium das Trioxyd in kleinen Mengen mittels Platinschwammes dargestellt. V o n G e r i c h t e n ist der einzige, der das Säureanhydrid erhalten hat. C a m e r o n und M a c a l l e n hatten bei Ausführung der Versuche v. G e r i c h t e n s keinen Erfolg, sondern erhielten nur ein hochprozentiges Säurehydrat in fester Form.

Das dürfte beweisen, daß Selen im vierwertigen Zustande als  $\text{Se} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$  beständiger ist, im Gegensatz zum Schwefel und seinen Verbindungen, deren sechswertige Verbindungen die größere Beständigkeit aufweisen. Selenensäure zersetzt sich bei einer Temperatur oberhalb  $200^\circ$  in  $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . M i t s c h e r l i c h, B e r z e l i u s' Schüler, erhielt im Jahre 1827 als erster das Hydrat der Säure durch Oxydation der selenigen Säure mit Bleinitrat und Zersetzung des Bleiselenats mittels Schwefelwasserstoffs. C a m e r o n und M a c a l l e n erhielten die wasserfreie Säure als eine feste Masse, aber nicht das Anhydrid, durch Verwendung von Phosphorpentoxyd und Konzentration im Vakuum bei  $100^\circ$  bis auf 100%iges  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

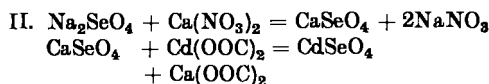
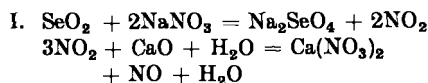
T h o m p s o n schlug eine gute Methode vor,

die bei Beobachtung entsprechender Vorsichtsmaßregeln recht zuverlässig ist. Er nimmt selenige Säure oder deren Salze. Am geeignetsten finde ich die Anwendung einer wässrigen Lösung von Selendioxyd. Bringt man diese mit Silbercarbonat zusammen, so bildet sich Silberselenit; dieses wird mit Brom oxydiert, worauf die Selenensäure abfiltriert und auf dem Wasserbade konzentriert wird, da sie sich bei Temperaturen von  $200\text{--}280^\circ$  zersetzt. Das Silber fällt als Bromid aus und kann wieder verwendet werden. Ein Verlust an Silber tritt also nicht ein.

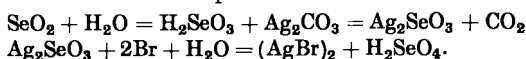
H a u e r hat eine ähnliche Methode vorgeschlagen, nimmt aber Selenit oder Seleniat, als Natriumsalz erhältlich durch Behandlung des  $\text{SeO}_2$  mit Natronsalpeter. Dieses Natriumseleniat wird mit Calciumnitrat in heißer wässriger Lösung behandelt, zur Überführung in das unlösliche Calciumseleniat; der Niederschlag wird abfiltriert und mit Cadmiumoxalat behandelt, wobei Cadmiumseleniat und Calciumoxalat entstehen, von denen das letztere unlöslich ist, während das lösliche Cadmiumseleniat mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, um das Cadmium als Sulfid zu fällen. Die Säure wird schließlich konzentriert.

Endlich ist Selenensäure noch auf elektrolytischem Wege unter Verwendung von Bleielektroden erzeugt worden.

#### H a u e r s Methode.

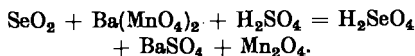


#### T h o m p s o n s Methode.

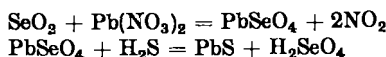


#### Oxydierende Reagenzien.

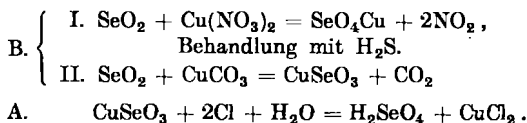
Eine sehr gute, jüngst angewendete Methode besteht in der Einwirkung von Bariumpermanganat auf selenige Säure oder Selendioxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure.



M i t s c h e r l i c h hat ein Verfahren angegeben, das ebenfalls gute Resultate liefert, wenn das Blei vollständig durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Das ist vor allem nötig, wenn man eine gute, hochprozentige Säure erhalten will. Auch die Methode der Oxydation von Kupferselenit mit Chlor hat befriedigende Resultate gegeben. Die Chlormethode wird ebenfalls gebraucht, um Selen aus Pb-, Cu- und Ag-Mineralien zu gewinnen, die man zu diesem Zwecke in Glas- oder Porzellanröhren erhitzt.



(M i t s c h e r l i c h)

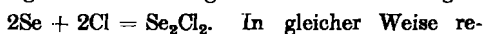


Die konz. Selenensäure ist ein äußerst schwer beweglicher Sirup oder eine feste Krystallmasse, sie besitzt sehr sauren Charakter, löst Selen und verkohlt organische Substanzen gerade wie Schwefelsäure. Ihre chemischen Verbindungen gleichen den Sulfaten, die sauren Salze zeigen stark saure Reaktion, gerade wie die entsprechenden Schwefelsäureverbindungen. Die reine Säure ist farb- und geruchlos und hat im festen Zustande das spez. Gew. 2,9; im flüssigen Zustande, in dem sie ein öliges, sirupartiges Aussehen hat, beträgt ihr spez. Gew. 2,6. Bemerkenswert ist die Eigenschaft der konz. Selenensäure, Gold zu lösen. Mit Chlorwasserstoff entwickelt sie Chlor, deshalb kann man sich ihrer auch zum Lösen von Metallen der Platingruppe bedienen.  $\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ . Die Entwicklung von Chlorgas ist deshalb eine für die analytische Unterscheidung der Selenensäure von der selenigen Säure wichtige Reaktion. Diese Reaktion wird außerdem auch gebraucht zur volumetrischen Bestimmung der Selenensäure mittels Jodstärke und Natriumthiosulfats. Die Salze des Kupfers, Cers und Thors geben charakteristische Reaktionen. Zirkonselenit, sowie -selenit sind löslich im Überschuß der Säure, wenn letztere konzentriert ist. Mit Bariumsalzen entstehen dieselben Niederschläge wie im Falle der Schwefelsäure, außer wenn das Bariumseleniat durch Reduktion mit Chlorwasserstoff zu wasserlöslichem Selenit reduziert wird: Trennung des Bariumselenits vom Bariumsulfat. — Thoriumseleniat unlöslich; Cerseleniat löslich; Thorselenit löslich; Cerselenit unlöslich: wichtige Trennung der beiden Elemente.

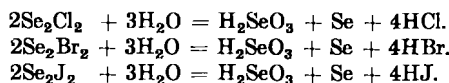
Als nächstwichtige Selenverbindung wäre der Selenwasserstoff zu erwähnen. Man erhält diesen durch Erhitzen von Selen auf 300° und Überleiten von Wasserstoff bis zu einer Temperatur von 700°. Darüber hinaus findet wieder Dissoziation statt. Man sieht, daß Selenwasserstoff beständiger ist als Schwefelwasserstoff.  $\text{H}_2\text{Se}$  wird ferner gewonnen durch Einwirkung von starker Salzsäure auf Eisen-selenid oder ein Alkaliselenid mit Harz und einer starken Mineralsäure;  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  oder  $\text{P}_2\text{Se}$  entwickeln es schon mit Wasser. Es ist ein farbloses Gas mit einem durchdringenden Geruch, ähnlich wie Schwefelwasserstoff, ist aber noch giftiger, hat das spez. Gew. 2,75—2,8 und ist löslicher in Wasser als jenes. Berzelius beschreibt sein chemisches Verhalten folgendermaßen: „Eine Gasblase reicht aus, um den Geruchssinn für lange Stunden zu betäuben und die Schleimhaut der Nase zu reizen. Eine solche Entzündung dauert 14 Tage an.“

Selenwasserstoff fällt wie Schwefelwasserstoff die Metalle unter Bildung eines schwarzen, nur in seltenen Ausnahmen andersfarbigen Niederschlages.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  geben mit Selen-salzen gelbe und orange Niederschläge.

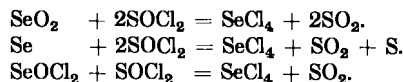
Halogen verbindet sich direkt mit Selen. Die vierwertigen Halogenverbindungen des Selen sind beständiger als die analogen Schwefelverbindungen.



agieren die anderen Halogene mit Ausnahme des Fluors.



Wichtig zur Darstellung der Halogenwasserstoffsäuren HJ und HBr!



Aus der zweiten Formel geht hervor, daß Selen mit Sulfurylchlorid ebenso Selen-tetrachlorid ergibt, wie Selendioxyd. Das Oxychlorid wird erhalten durch Einwirkung von Chlornatrium oder von Selen-tetrachlorid auf selenige Säure ( $2\text{SeO}_2 + 2\text{NaCl} = \text{SeOCl}_2 + \text{Na}_2\text{SeO}_3$  und  $\text{SeO}_2 + \text{SeCl}_4 = \text{SeOCl}_2$ ). Selenchlorür,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Selen-tetrachlorid dagegen nicht, ein Verhalten, das für die Trennung beider Verbindungen von Wichtigkeit ist.

Selenchlorür: braunes Öl,  
Selenbromür: schwarzes Öl,  
Selenjodür: schwarzes Öl,  
Selen-tetrachlorid: bräunlichweiße Krystalle,  
Selen-tetrabromid: orange Krystalle,  
Selen-tetrajodid: schwarze Krystalle.

Die organischen Verbindungen interessieren hier weiter nicht, und ich will deshalb nur erwähnen, daß Selen den Schwefel in allen seinen organischen Verbindungen ersetzt. Eine Anzahl dieser Präparate sind beständiger als die analogen Selenverbindungen.

#### Selen als Reagens.

Als wichtige Reaktion auf Essigsäureanhydrid erwähne ich Natriumselenit oder selenige Säure, die damit einen roten Selen-niederschlag gibt, während mit Eisessig auch beim Erhitzen keine Reaktion erfolgt. Natriumselenit ist ferner ein Gruppenreagens auf Alkaloide, besonders Cantharidin.

Selenensäure mit einer Spur Silbersalz (am besten Chlorid) ist ein Reagens zur Unterscheidung hochprozentigen Äthyl- und Methylalkohols. Äthylalkohol gibt einen amorphen, weißen, Methylalkohol nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, über dem der Alkohol klar darübersteht.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  ist ferner ein Gruppenreagens für Ester.  $\text{SeO}_2$  dient zur Oxydation von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und verschiedener Salze, zum Trennen von Thor und Cer unter Verwendung eines Gemisches von Selen- und seleniger Säure.

Bei meinen weiteren Versuchen kam ich zu dem Resultat, daß Tellur ein sehr empfindliches Reagens für Salpetersäure und dessen Salze bildet. Folgende Bereitungsweise des Reagens möchte ich vorschlagen: 0,05—0,1 Tellur, gelöst in 4—5 ccm rauchender Schwefelsäure, verdünnt mit 2—3 ccm 95%iger Schwefelsäure. 1 ccm von dem Reagens wird, mit dem Nitrat oder der Säure zusammengebracht, eine klare Lösung ergeben:

0,1 Te in rauch.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verdünnt mit 95%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

HCl sofortiger schwarzer Niederschlag	HNO <sub>3</sub> klare Lösung und Entfärbung	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> langsam entstehender schwarzer Niederschlag	CH <sub>3</sub> COOH, organische Säuren. Dieselbe Reaktion wie bei HCl und H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : Abschei- dung von Te.
---	--	--	---

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Mozambique.** Über den Außenhandel der portugiesischen Kolonie Mozambique i. J. 1909 berichtet das dortige Kais. Konsulat u. a. folgendes. Die Einfuhr wies einen Wert von rund 2,7 (1908: 2,1) Mill. Mark auf, die Ausfuhr 2,48 (1,48) Mill. Mark. Von wichtigen Einfuhrwaren seien folgende Werte in Milreis (die Mengen sind in Klammern beigelegt) genannt: Zucker 12 584 (134 107 kg), Bier 3987 (20 978 l), Wein 25 340 (189 299 l), Seife 6392 (52 254 kg), Zement und Kalk 881 (43 266 kg), Petroleum 9953 (181 782 l), Steingut und Glas 1267 (7652) kg; Papierwaren 6411 (14 475 kg), Metallwaren 25 850

(55 757 kg), Glasperlen 11 900 (39 165 kg). — Ausfuhrwaren: Erdnüsse 301 110 (7 047 100 kg), Sesamsaat 5509 (161 100 kg), andere Ölsaaten 9900 (43 900 kg), Kautschuk 104 847 (258 300 kg), Mangroverinde 63 612 (6445 t), Salz 5607 (1 121 100 kg). — An der Einfuhr war Deutschland mit etwa 250 000 M = 9%, an der Ausfuhr mit 1,5 Mill. Mark = 60% beteiligt; die wichtigsten deutschen Einfuhrwaren bestanden in Zucker, Bier, Metall- und Papierwaren. — L. [K. 900.]

**Japan.** Die chemische Industrie in Japan befindet sich noch in ihren ersten Anfängen. Außer bei der Superphosphatindustrie finden wir keine eigentlichen Großbetriebe. Doch läßt die amtliche Statistik ein starkes Anwachsen der Produktion erkennen. Es wurden produziert:

	1907		1905	
	Menge Engl. Pfd.	Wert Yen	Menge Engl. Pfd.	Wert Yen
Schwefelsäure. . . . .	228 950 671	2 076 654	159 714 096	1 931 366
Ätznatron . . . . .	6 551 182	333 103	6 240 047	296 895
Soda. . . . .	291 110	10 471	217 172	5 398
Chlorkalk . . . . .	14 470 853	734 174	10 979 465	577 519

Unlängst wurde die „Japan Acetic Acid Co.“ in Tokio gegründet, die Essigsäure aus dem im Shi-zukodistrikt in großen Mengen zu Gebote stehenden essigsäuren Kalk herstellt, und zwar in einer Menge von 150 000 engl. Pfd. pro Monat, doch sind die Herstellungskosten noch zu hoch.

Das aus Seetang gewonnene Jod wird in drei größeren Fabriken raffiniert. Die Produktion wird auf 150 000 engl. Pfd. pro Jahr geschätzt. Die Ausfuhr an Rohjod betrug 1909 17 957 Kin i. W. von 82 960 Yen, die an Jodkalium 31 748 Kin i. W. von 145 211 Yen.

Die Produktion an Calciumcarbid wird auf 4,5 Mill. engl. Pfd. geschätzt. Vier große Fabriken beschäftigen sich mit seiner Herstellung und haben die Einfuhr fast vollständig zurückgedrängt.

Die Marktpreise der hauptsächlichsten Chemikalien sind folgende:

	Engl. Pfd.	Yen
Schwefelsäure. . . . .	100	1,60—2,00
Soda. . . . .	100	2,50
Ätznatron . . . . .	100	7,00
Chlorkalk 35% . . . . .	100	4,50—5,00
Jod (roh) . . . . .	1	3,90
Jodkalium . . . . .	1	3,50
Salpetersäure . . . . .	100	7,00—8,00
Salzsäure. . . . .	100	2,00—3,00
Calciumcarbid . . . . .	100	5,00—6,00
Essigsäure 96% . . . . .	100	15,00—20,00
Kupfervitriol . . . . .	100	11,00

	Yen
Ammoniumsulfat . . . . . 1 t	120,00
Kaliumsulfat . . . . . 1 t	70,00
Kaliumchlorid . . . . . 1 t	70,00

Alle hier angeführten Chemikalien werden in Japan hergestellt, ferner geringe Mengen von Wismutpräparaten. Von Wismutmetall wurden i. J. 1908 1376 Kin i. W. von 7881 Yen gewonnen. Javanisches Chininsulfat wird vielfach in salzsaures Salz umgearbeitet.

Betr. Celluloidindustrie vgl. diese Z. 22, 1778 (1909) und betr. künstliche Seide 22, 2305.

Wie Versuche der Regierung ergeben haben, sind drei auf Sachalin reichlich vorkommende Kiefernarten vorzüglich zur Terpentinölgewinnung geeignet.

Tannin wird in sehr geringem Maße hergestellt, während das Rohmaterial, die Galläpfel, in großen Mengen ausgeführt wird (1909: 388 307 Kin i. W. von 74 983 Yen). Seife wird in Japan fabriziert, doch ohne Gewinnung von Glycerin. (Nach „Chem. Ind.“) S. [K. 964.]

**Tunis.** Der Außenhandel der Regentschaft Tunis i. J. 1909 (1908) stellte sich folgendermaßen: Einfuhr: 114 446 768 (123 028 142), Ausfuhr 109 166 035 (94 155 005) Frs. Den Hauptanteil hatte Frankreich, nämlich (in 1000 Frs.) Einfuhr 69 380,3 (68 788,5), Ausfuhr 50 279,9 (42 143,1); Deutschland: Einfuhr: 3415,1 (3563,8), Ausfuhr 2626,6 (2363,8). Von einzelnen Warengruppen seien folgende Werte (in 1000 Frs.) genannt: