

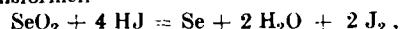
Jodometrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Selen in Schwefel und Kiesen.

Von PETER KLASON und HJALMAR MELLQUIST.

(Eingeg. 8./12. 1911.)

In einer vorgehenden Arbeit: „Unregelmäßiger Gang von Sulfitstoffkochungen und dessen Ursachen“¹⁾, hat der eine von uns nachgewiesen, daß nur ein geringer Bruchteil von 1 mg Selen pro Liter der bei der Herstellung angewandten Sulfitlauge mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit je nach der Temperatur die schweflige Säure derselben in Schwefelsäure bzw. Gips und Schwefel, transformieren kann, eine Reaktion, die merkwürdig an sich, und die näher kennen zu lernen von großer technischer Bedeutung ist, da sie mehr oder weniger große Störungen bei der Ausführung des Kochens verursachen kann. Da schon eine geringe Anzahl Gramm Selen pro Tonne Schwefel oder Kies hinreichend ist, um den erwähnten Gehalt an Selen in der Kochsäure zuwege zu bringen, ist es von großer praktischer Bedeutung, eine scharfe Methode zur Bestimmung so kleiner Mengen Selen in dem genannten Rohmaterial für die Darstellung der schwefligen Säure zu erhalten.

Die Methode ist, wie oben angedeutet, in ihren Grundzügen jodometrisch, die schärfste quantitative Methode, die die analytische Chemie kennt, vorausgesetzt, daß sie normal verläuft nach der Reaktionsformel:



die es also in erster Linie näher zu untersuchen gilt.

1. Untersuchen betreffs der Voraussetzung für die Anwendung der jodometrischen Methode zu einer quantitativen Bestimmung seleniger Säure.

Um festzustellen, unter welchen Verhältnissen die Reaktion quantitativ nach dieser Formel verläuft, wurde reine selenige Säure dadurch dargestellt, daß Selen in einem langen Glasrohr unter Durchleitung eines Sauerstoffstromes erhitzt und das Sublimat in dem Rohr hin und her getrieben wurde, bis es rein weiß geworden war. Von dieser selenigen Säure, die nach Probe keine nachweisbare Menge Selensäureanhydrid enthielt, wurde eine 0,48 mg Se pro Kubikzentimeter enthaltende Lösung hergestellt. Bestimmte Mengen davon wurden in einen Kolben mit eingeschliffenem Pfropfen gebracht, bis auf 100 ccm verdünnt und mit konz. reiner HCl angesäuert, worauf der Kolben auf Wasserbad erhitzt wurde. Nach Verdrängung der Luft oberhalb der Lösung mittels Einleitens von CO₂ wurde in den Kolben 2 g KJ gebracht, wobei die Lösung durch freigeschaffenes Jod augenblicklich gelb gefärbt wurde. Nach Umschütteln wurde der Kolben abgekühlt und ca. 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln vor der Ausführung der Titrierung mittels 1/20-n. Natriumhyposulfatlösung stehen gelassen.

Die Salzsäure wurde in der Weise dargestellt, daß das HCl-Gas durch eine Waschflasche mit

konz. Ferrosulfatlösung hindurchgeschickt und das gereinigte Gas in eingekühltem, destilliertem Wasser aufgenommen wurde. Die Säure hatte ein spez. Gew. von 1,19. Folgende Resultate wurden erhalten.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Hinzugesetzte Menge	Gefun- den	Berech- net	Diff.			
		HCl	KJ	mg Se	mg Se		
1	3 Tropfen	2 g	1,06	1,06	1,06	+0	
2	"	"	1,07	1,06	1,06	+0,01	
3	"	"	1,06	1,06	1,06	+0	
4	"	"	1,07	1,06	1,06	+0,01	
5	"	"	1,06	1,06	1,06	+0	
6	"	"	4,27	4,25	4,25	+0,02	

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, liefert die Methode, wenn sie in dieser Weise und unter Anwendung reiner Reagenzien ausgeführt wird, sehr scharfe Resultate. Um zu sehen, ob die Volumina der Proben einen Einfluß auf die Resultate haben, wurden neue Bestimmungen ausgeführt, die sich in Tabelle III und IV zusammengestellt finden. Bei den erstenen betrug das Volumen der Proben 200 ccm und bei den letzteren 300 ccm.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Hinzugesetzte Menge	Gefun- den	Berech- net	Diff.			
		HCl	KJ	mg Se	mg Se		
1	5 Tropfen	3 g	0,22	0,24	0,24	-0,02	
2	"	"	0,70	0,72	0,72	-0,02	
3	"	"	0,95	0,96	0,96	-0,01	
4	10 Tropfen	"	0,21	0,22	0,22	-0,01	
5	"	"	1,10	1,11	1,11	-0,01	
6	"	5 g	1,67	1,68	1,68	-0,01	
7	"	"	2,36	2,40	2,40	-0,04	
8	"	"	4,80	4,80	4,80	+0	

Tabelle III.

Versuch Nr.	Hinzugesetzte Menge	Gefun- den	Berech- net	Diff.			
		HCl	KJ	mg Se	mg Se		
1	5 Tropfen	5 g	0,56	0,56	0,56	+0	
2	"	"	0,58	0,56	0,56	+0,02	
3	"	"	0,56	0,56	0,56	+0	
4	10 Tropfen	"	1,14	1,11	1,11	+0,03	
5	"	"	3,33	3,33	3,33	+0	
6	"	"	2,22	2,22	2,22	+0	
7	"	"	1,69	1,67	1,67	+0,02	

Bei den Versuchen in Tabelle II wurde die Titrierung so ausgeführt, daß zuerst ein Überschuß von 1/100-n. Hyposulfitlösung zugesetzt, danach mit 1/100-n. Jodlösung zurücktitriert wurde, was erklärt, daß diese Versuche im Gegensatz zu den übrigen einen etwas zu niedrigen Wert ergeben haben, da ja immer ein kleiner Überschuß der relativ schwachen Jodlösung erforderlich ist, um die blaue Farbe bei der zugesetzten Stärkelösung hervorzurufen. Hierdurch wird die wirkliche Menge Hyposulfit, die von der selenigen Säure verbraucht wird, etwas zu gering.

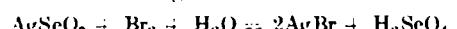
Das Verfahren bei der Methode ist demnach folgendes: Das Selen wird zunächst, wie weiter unten beschrieben werden wird, in selenige Säure übergeführt. Diese wird in Wasser in einem Kolben mit eingeschliffenem Pfropfen gelöst und bis auf 100—300 ccm verdünnt, worauf je nach dem Volumen 2—10 Tropfen

¹⁾ Verein Zellstoff und Papierchemiker 1909, 61.

chlorfreie Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzugesetzt werden. Nachdem der Kolben auf dem Wasserbad erwärmt und die Luft oberhalb der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt worden, werden 2—5 g jodatfreies Jodkalium hinzugesetzt. Der Propfen wird danach eingesetzt und der Kolben umgeschüttelt, bis das Jodkalium gelöst ist, wonach er in fließendem Wasser abgekühlt und 1 Stunde lang im Dunkeln stehen gelassen wird. Das freigemachte Jod wird darauf mittels $\frac{1}{100}$ -n. Hyposulfitlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator gemessen.

2. Das Verhalten von Jodwasserstoffsäure zu Selensäure.

Um zu sehen, wie Selensäure sich zu Jodwasserstoff verhält, wurde Selensäure dadurch dargestellt, daß aufgeschwemmtes Silberselenit mit Brom in Wasser geschüttelt wurde, bis die Lösung schwach orangegefärbt war, worauf das Bromsilber abfiltriert und das Filtrat vom Brom durch Kochen befreit wurde. Das Silberselenit setzt sich mit Brom nach folgender Reaktionsformel um:



Die so erhaltene Lösung wurde in einem Meßkolben auf 100 ccm verdünnt, wonach in einem aliquoten Teil der Lösung die Mengen gebildeter H_2SeO_4 durch Titrierung mit $\frac{2}{10}$ -n. KOH bestimmt wurde. Die Lösung enthielt indessen etwas unveränderte SeO_2 , was sich bei dem Zusatz von etwas HCl und SnCl_2 -Lösung zu einer kleinen Probe hiervon zeigte, wobei eine schwache rote Trübung auftrat. Von dieser Lösung wurde nun eine 11,7 mg Se als SeO_3 enthaltende Probe genommen, auf 200 ccm verdünnt, mit 10 Tropfen HCl und nach Erhitzung und Verdrängung der Luft mit 5 g reinem KJ versetzt, wobei eine schwache Jodausscheidung sofort stattfand, wahrscheinlich beruhend auf der anwesenden selenigen Säure. Nach Abkühlung und 1 stündigem Stehen wurde das freigemachte Jod titriert, wobei nur 0,4 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Hyposulfitlösung, entsprechend 0,79 mg Se als SeO_2 gerechnet, verbraucht wurde. Die entfärbte Probe wurde darauf bei einer Temperatur von $100^{\circ} 2$ Stunden lang stehen gelassen, nach welcher Zeit nur eine Spur von Jod zur Ausscheidung gelangt war, weshalb es als festgestellt angesehen werden kann, daß Selensäure unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nicht von Jodwasserstoffsäure reduziert wird. Hiermit wird eine vorläufige Angabe von J. Köhler berichtigt, wonach Jodwasserstoff in Wärme die Selensäure zu Selen reduzieren soll²⁾.

3. Bestimmung der selenigen Säure nach der Thiosulfatmethode.

Zum Vergleich mit der oben beschriebenen, jodometrischen Methode sind Titrierungen auf bekannte Mengen SeO_2 nach der von Norris und Faya³⁾ vorgeschlagenen Thiosulfatmethode ausgeführt worden, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

²⁾ Verein der Zellstoff- und Papierchemiker, Hauptversammlung 1909, 76.

³⁾ Am. Chem. J. 18, 703 (1896).

Tabelle IV.

Versuch Nr.	Gefunden mg Se	Ausgegeben mg Se	Diff.
1	0,52	0,56	—0,04
2	1,05	1,11	—0,06
3	1,01	1,06	—0,05
4	1,38	1,43	—0,07
5	8,33	8,48	—0,15

Diese Methode liefert, wie man sieht, im Gegensatz zu der jodometrischen etwas zu niedrige Resultate, was hauptsächlich auf der Natur der Reaktion als Kupplungsreaktion beruhen dürfte. Die Fehler scheinen auch bei steigendem Selengehalt zuzunehmen.

4. Überführung des Selen in selenige Säure.

Welche von den beiden Methoden auch angewandt wird, das Selen muß als selenige Säure vorliegen. Wenn man bei der von Gräbe und Petréne⁴⁾ vorgeschlagenen Weise Selen in mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzter konz. Salzsäure löst, entstehen auch bei größter Vorsicht leicht Verluste beim Abdunsten des freien Chlors und der Reduktion eventuell gebildeter Selensäure in selenige Säure mittels Kochens. Da es außerdem bei der jodometrischen Methode notwendig ist, daß die Lösung nicht zu stark sauer ist, so haben wir versucht, quantitativ das Selen in selenige Säure auf trockenem Wege durch Erhitzung in Sauerstoff überzuführen.

Dabei wurde das Selen auf ein Asbestfilter in einer Glasküvette derselben Art, wie sie bei gewichtsanalytischer Bestimmung von Zucker verwendet wird, gebracht. Die Anordnung ergibt sich aus nachstehender Skizze.



Die aus 1 mm dickem, schwer schmelzbarem Glase bestehende Röhre hat in ihrem weiteren Teile eine Länge von 280 mm und einen inneren Durchmesser von 10 mm. Bei K wird zuerst ein perforierter Platinkonus hinabgeführt, worauf auf demselben ein dichtes Asbestbett A durch Infiltrierung in Wasser aufgeschwemmt, ausgeglühten Asbest angebracht wird. Abgemessene Mengen einer SeO_2 -Lösung von bekanntem Gehalt wurden mit HCl versetzt und mit SnCl_2 -Lösung reduziert, wonach die Flüssigkeit abgesaugt und das zurückbleibende Selen gewaschen wurde. Nachdem die Röhre vollständig getrocknet, wurde bei B ein Propfen von gleichfalls ausgeglühtem Asbest eingepreßt, wonach die Röhre vorsichtig bei A mittels einer kleinen Flamme erhitzt wurde, während durch die Röhre ein sehr langsamer Sauerstoffstrom geleitet wurde, wobei das Selen zu seleniger Säure verbrannte, die sich in der Röhre gleich hinter der erhitzen Stelle absetzte. Um die selenige Säure vollkommen frei von metallischem Selen zu erhalten, wurde das Sublimat mittels der Flamme langsam nach dem Propfen B getrieben. Nachdem

⁴⁾ Tekn. Tidskrift. Kemi och Bergs vetenskap, 1910, 57.

die Röhre abgekühlt, wurde der Sauerstoff durch das andere Ende der Röhre eingeleitet, während die selenige Säure langsam nach A hin zurücksublimierte, bis sie rein weiß geworden war. Ist das Selen mit Schwefel gemischt, so muß man das Sublimat zwischen den Ppropfen mehrmals hin und her treiben, bevor man es rein weiß erhält, was darauf beruht, daß das Selen nicht eher oxydiert, als bis alle schweflige Säure aus der Röhre ausgetrieben ist. Die so erhaltene selenige Säure wurde darauf aus der Röhre mittels Wassers herausgelöst und nach der oben beschriebenen jodometrischen Methode titriert, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Tabelle V.

Versuch Nr.	Gefunden mg Se	Ausgegeben mg Se	Diff.
1	0,90	0,96	-0,06
2	0,52	0,55	-0,03
3	1,06	1,11	-0,05
4	2,38	2,40	-0,02
5	1,26	1,34	-0,08
6	7,20	7,20	+0
7	11,98	12,00	-0,02

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, liefert die Methode völlig anwendbare Resultate und hat außerdem den Vorteil, daß etwa anwesendes Tellur auf diese Weise umgangen wird, da die selenige Säure in Wasser unlöslich ist.

Die eben beschriebene Weise ist bei den folgenden Bestimmungen von Selen in Schwefel und Kiesen angewandt worden. Zum Vergleich wollen wir jedoch zuerst einige Bestimmungen nach der Thiosulfatmethode angeben.

Bei Oxydierung des Selens mittels 10 ccm konz. HCl und 2 Tropfen konz. HNO₃ und Titration nach der Thiosulfatmethode wurden demnach, wie die Versuche in Tabelle VI zeigen, mehr variierende Resultate erhalten.

Tabelle VI.

Versuch Nr.	Gefunden mg Se	Ausgegeben mg Se	Diff.
1	0,44	0,53	-0,09
2	0,99	1,06	-0,07
3	1,85	2,12	-0,27
4	3,26	3,39	-0,13
5	4,03	4,24	-0,21
6	8,33	8,48	-0,15

5. Bestimmung von Selen in Schwefel.

Bei früher angestellten Versuchen⁵⁾ haben wir gefunden, daß, wenn man eine Mischung von Selen und Schwefel in einer Glaskugel unter Durchleitung eines Luftstroms verbrennt und die Gase durch eine am anderen Ende der Röhre eingepackte, dichte Asbestschicht hindurchgehen läßt, fast die ganze Menge des Selens in seiner roten Form von dem Asbestfilter aufgefangen wird. Dies deutet darauf, daß bei Rösten von selenhaltigen Schwefel- und Kiesorten das Selen in den Röstgasen ausschließlich als Metall in sehr feinverteiltem Zustand vorkommt. Neue von uns ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß das Selen, wenn das Filter hin-

reichend dicht gemacht wird, so vollständig von demselben aufgefangen wird, daß diese Methode sehr wohl zur quantitativen Bestimmung von Selen in Schwefel benutzt werden kann.

Das flüchtige Suboxyd von Selen, das die Literatur seit Berzelius erwähnt, und von dem besonders Littmann (diese Z. 19, 1039 [1906]) glaubt, daß es die Hauptmenge beim Rösten von selenhaltigem Schwefelkies bildet, kann somit nur spurenweise vorkommen. Den charakteristischen Rettichgeruch spürt man aber deutlich. Die Menge desselben muß jedoch so gering sein, daß es unmöglich ist, dasselbe direkt nachzuweisen.

An dem einen Ende einer Verbrennungsrohre von 1 m Länge und 20 mm Durchmesser wurde eine dichte, ungefähr 5 cm lange Asbestschicht durch Einfiltrieren von in Wasser aufgeschwemmtem Asbest in die Röhre angebracht, worauf, nachdem die Röhre getrocknet, der Asbestpropfen ausgeglüht wurde. Eine Mischung von Selen und Schwefel wurde dadurch hergestellt, daß zu 100 g reiner Schwefelblüte eine abgemessene Menge einer SeO₂-Lösung, die 1,11 mg Se pro Kubikzentimeter enthielt, hinzugesetzt und das Wasser vorsichtig abdunsten gelassen wurde. Nach Umrühren wurde diese Mischung in Porzellanschiffchen gefüllt, die 10—14 g hielten, und in der Röhre unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes verbrannt. Sauerstoff ist bequemer anzuwenden als Luft, da der Schwefel, nachdem er sich entzündet, in dem Sauerstoff ohne weitere Erhitzung verbrennt. Während des Verbrennens konnte das Selen beobachtet werden als ein roter Ring an der Röhre gleich hinter der blauen Schwefelflamme. Nachdem die Gase die Röhre passiert hatten, wurden sie zuerst durch einen Kolben mit einer dem Schwefel entsprechenden Menge Kalilauge und danach durch eine Waschflasche mit rauchender Salpetersäure hindurchgeleitet, letzteres, um das Selen zu binden, das etwa durch das Filter hindurchgehen konnte. Nach Beendigung des Verbrennens ließ sich indessen keine Spur von Selen in diesen Lösungen nachweisen, weshalb es wahrscheinlich ist, daß das Selen vollständig von dem Filter aufgefangen worden ist. Nachdem das Schiffchen in der Röhre erhitzt worden, um in demselben eventuell übriggebliebenes Selen auszutreiben, wurde es nach Abkühlen herausgenommen, worauf die Röhre und der Asbestpropfen mit warmem Königswasser behandelt wurden. Nachdem das Chlor vorsichtig aus der Lösung entfernt und die Selensäure durch Kochen mit Salzsäure reduziert worden, wurde nach der Thiosulfatmethode titriert. Von ausgegebenen 1,11 mg wurden hierbei 0,86 mg Se wiedergefunden.

Da wir vermuteten, daß der große Verlust von Selen bei der Entfernung des Chlors entstanden sei, wandten wir beim nächsten Versuch statt des Königswassers eine warme konz. Cyankaliumlösung zur Auflösung des Selens aus der Röhre und dem Asbestpropfen an. Das Selen wurde darauf aus dieser Lösung durch starke Ansäuerung mit Salzsäure und Einleitung von schwefriger Säure befreit. Bei Gegenwart von viel Salzen fällt indessen das Selen sehr langsam aus, weshalb die Lösung in Wärme stehen und abdunsten muß, bis

⁵⁾ Verein der Zellstoff- und Papierchemiker, Hauptversammlung 1909, 74.

die Salze auszukristallisieren beginnen. Die Fällung, die mit etwas Schwefel vermischt war, der beim Verbrennen sublimiert war, wurde darauf auf das Asbestfilter in der oben beschriebenen Glashöhre gebracht und auf dem trockenen Wege in selenige Säure übergeführt, die in Wasser gelöst und nach der jodometrischen Methode titriert wurde. Hierbei wurde 1,05 mg Se von ausgegebenen 1,11 mg erhalten, demnach ein Verlust von Selen, auf Schwefel gerechnet, von nur 0,000 06%.

Nach der bei diesen Versuchen angewandten Methode haben wir den Selengehalt in einigen Proben von sizilianischem und japanischem Schwefel, die von verschiedenen Sulfitfabriken erhalten worden waren, bestimmt. Die Resultate nebst der Menge des bei jeder Probe verbrannten Schwefels finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VII.

Verkauft an Proben	Probe Nr.	Gefundenen Selengehalt in %	Gramm Se pro Tonne	Menge ver- brannten Schwefels in g
Japan	1a	0,00111	11,1	82,728
..	1b	0,00116	11,6	105,9747
..	2	0,00198	19,8	103,0562
..	3	0,00011	1,1	206,011
..	4	0,00202	20,2	100,087
Sizilien	5	0,00009	0,9	200,9846

Einer der Vorteile dieser Methode ist der, daß eine größere Menge Schwefel in Arbeit genommen werden kann als bei den zuvor angewandten Aufschließungsmethoden auf dem nassen oder trockenen Wege, wodurch eine größere Selenmenge zur Bestimmung erhalten wird. Ist Tellur im Schwefel anwesend, so bleibt dieses in der Asche zurück, da es wie auch die tellurige Säure erst bei sehr starker Erhitzung flüchtig ist.

In dem Schwefel vorhandener Arsenik kann gleichfalls auf diese Weise bestimmt werden, indem dieser beim Verbrennen des Schwefels in arsenige Säure übergeht, die teils sich als ein weißer Beschlag in der Röhre unmittelbar über der Schwefelflamme absetzt, teils mit Gasen in Staubform mitgeht und von dem Asbestfilter aufgefangen wird. Bei der Behandlung derselben mit Cyankaliumlösung geht auch die arsenige Säure in Lösung, weshalb man beim Ausfällen des Selens aus dieser Lösung nicht Zinnchloridlösung anwenden darf, da der Arsenik dadurch teilweise zusammen mit dem Selen herausreduziert wird.

Das oben angewandte Asbestfilter entbehrt nicht einer gewissen praktischen Bedeutung außer der, daß die Rötgase auf diese Weise vollständig von Selen, Arsenik und anderen staubförmigen Partikeln befreit werden können. Beim Röten von Schwefel oder Kies zur Darstellung von Sulfitsäure sind die Rötgase, wenn sie die Waschapparate passiert haben, grau und vollkommen durchsichtig von feinen Schwefelsäuretröpfchen, die teilweise als Träger der staubförmigen Partikeln wirken und eine mehr oder weniger schnelle „Vergrößung“ der Säureapparate verursachen, so werden die Schwefelsäurepartikelchen vollständig von denselben aufgefangen, so daß die Gase nach der Passage vollkommen farblos und durchsichtig sind.

6. Bestimmung von Selen in Kiesen.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge Selen in Kiesen sind wir in der Weise verfahren, daß 20 bis 30 g von dem feingeriebenen Kies in konz. HCl (spez. Gew. 1,19) unter Zusatz von KClO_3 gelöst wurden. Einige Kiese lassen sich zwar nicht so leicht in Lösung bringen, man gewinnt aber den Vorteil, daß alles Abräuchern wegfällt, das bei Anwendung des Königswassers als Lösungsmittel notwendig ist. Nachdem der Kies sich gelöst hatte, und die Gangart abfiltriert worden war, wurde zu der sauren Lösung metallisches Zink in Stücken hinzugesetzt, bis alles Eisenchlorid durch den entwickelten Wasserstoff reduziert worden war. Hierbei wird auch die Selenäsäure teilweise reduziert, wovon man sich leicht durch Ansäuerung einer Lösung dieser Säure mit etwas Salzsäure und Zusatz eines Stückes Zink überzeugen kann, wobei nach einer Weile metallisches Selen auszufallen beginnt. Nachdem die reduzierte Lösung weiter mit HCl angeseiüert und gekocht worden war, wurde Selen durch Zusatz von Zinnchloridlösung herausreduziert, worauf die Fällung, nachdem sie sich abgesetzt, auf ein in einem Trichter gelegtes Asbestfilter gebracht wurde. Um die Fällung von etwa vorhandenem Arsenik zu befreien, wurde sie darauf in einer Cyankaliumlösung gelöst, aus der das Selen mittels HCl ausgefällt wurde. Das so isolierte Selen wurde sodann in die oben beschriebene Sublimationsröhre gebracht und zu seleniger Säure verbrannt, die mittels Wasser herausgelöst und nach der jodometrischen Methode titriert wurde. In zwei auf diese Weise ausgeführten Parallelanalysen an Faluner Kies wurde erhalten:

- a) 0,008 95% Se (89,5 g pro Tonne),
- b) 0,009 01% Se (90,1 g pro Tonne).

Auf dieselbe Weise, wie sie bei der Selenbestimmung in Schwefel beschrieben worden ist, haben wir auch Kies behandelt, wobei wir fanden, daß nicht die ganze Menge Selen, die in dem Kies vorhanden ist, in die Rötgase übergeht. Beim Abröten wurde eine von Heraeus erhaltene durchsichtige Quarzglasröhre von 60 cm Länge, 20 mm innerem Durchmesser und 1 mm Wanddicke angewandt, an deren einem Ende eine dichte Asbestschicht angebracht worden war. In dieser Röhre wurde in einem Porzellanschiffchen eingewogener, feingeriebener Kies (ca. 20 g jedesmal) unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes abgeröstet. Die Erhitzung geschah mittels einer Bunzenflamme, bis kein Geruch von schwefliger Säure mehr wahrgenommen werden konnte. Hierbei muß man genau zusehen, daß die Metalloxyde nicht mit dem heißen Quarzglase in Berührung kommen, da dieses leicht durch dieselben zerstört wird, und sollte Eisenoxyd auf dem Quarzglase bemerkt werden, so muß es sobald als möglich mittels Salzsäure entfernt werden. Der Teil der Röhre, in dem der Asbestpropfen angebracht ist, muß natürlich vor Erhitzung geschützt werden. Nach Beendigung des Röttens saß ein Teil des Selens als ein schwarzbrauner Anflug an der Röhre gleich hinter der erhitzten Stelle, und ein Teil schwamm auf der beim Röten gebildeten Schwefelsäure in die Röhre. Nachdem das Schiffchen mit den Abbränden aus der Röhre heraus-

genommen, wurde das Selen mittels Cyankaliumlösung herausgelöst und auf zuvor beschriebene Weise bestimmt. Aus dem oben erwähnten Faluner Kies wurde so 0,004 04% Se oder ca. 45% der Gesamtmenge erhalten. Der Kontrolle wegen wurde das in den Abbränden übriggebliebene Selen durch Aufschließen desselben mit $HCl + KClO_3$ bestimmt. Hierbei wurde in den Bränden 0,005 28% Se gefunden. Die Summe des abgerösteten und des in den Bränden zurückgebliebenen Selens stimmt, wie man sieht, gut mit der oben direkt gefundenen Gesamtmenge überein.

Da indessen die Abbrände noch 7,7% Schwefel enthielten, und man in der Praxis beim Rösten auf ca. 4% heruntergeht, so wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei der Kies auf 4,15% zurückbleibenden Schwefel heruntergeröstet wurde. Die Erhitzung geschah zuerst mittels einer Bunsenflamme, bis das Meiste von dem Schwefel verbrannt worden war, und danach in einem elektrischen Widerstandsofen, solange ein Geruch von schwefliger Säure verspürt werden konnte. Bei diesem Versuch betrug das abgeröstete Selen 0,006 57% des eingewogenen Kieses oder ca. 73% der Gesamtmenge. Je höher dennach die Temperatur im Ofen, und je schärfer infolgedessen die Abröstung des Schwefels ist, ein um so größerer Prozentsatz des in dem Kies enthaltenen Selens geht in die Rötgase über. Offenbar wird ein Teil des Selens in Selenat übergeführt, dessen Zersetzung gleich dem Sulfat der Temperatur proportional ist.

Klar ist, daß nur der Teil des Selens, der beim Rösten übergeht, einen Einfluß bei der Anwendung der schwefligen Säure zur Darstellung von Sulfitsäure haben kann, und der überhaupt technische Bedeutung besitzt. Wir haben daher bei einer Anzahl von Kiesen verschiedener Herkunft sowohl den Gesamtgehalt als auch die Menge desselben bestimmt, die beim Rösten in die Rötgase übergeht; die Resultate dieser Bestimmungen werden später veröffentlicht werden.

Was schließlich die Art des oder der Mineralien betrifft, die zum Auftreten des Selens im Faluner Kiese Anlaß geben, so sei nur daran erinnert, daß M. Weibull⁶⁾ einen selenhaltigen Galenobismutit beschrieben hat, welches Mineral G. Flink⁷⁾ neulich untersucht und als ein selbständiges Mineral mit einer vom Galenobismutit abweichenden Zusammensetzung $2PbS \cdot Bi_4S_3Se_3$ (Galenobismutit $PbS \cdot Bi_2S_3$) gefunden hat. Flink nennt das Mineral Weibullit. Endlich hat auch Flink in derselben zitierten Abhandlung ein neues selenhaltiges Mineral aus Falu-Grube, von ihm Platynit genannt, mit der Zusammensetzung $PbS \cdot Bi_2Se_2$ beschrieben. Diese beiden Mineralien sind in demselben von feinverteiltem Chlorit dunkelgefärbten Quarz, in dem das Gold auftritt, gefunden worden.

Stockholm, Technische Hochschule.

[A. 216.]

⁶⁾ Geologiska Föreningens förhandlingar 7, 657 (1885).

⁷⁾ Arkiv für Kemi 3, Nr. 35.

Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1911.

Von Dr. H. v. KÉLER (Leverkusen).

(Eingeg. 24./1. 1912.)

(Schluß von S. 459.)

Salpetersäurefabrikation.

a) aus Salpeter.

Verbesserungen, die Salpeterzersetzung betreffend, sind nicht bekannt geworden (mit Ausnahme eines Vorschlags von Hugo Schellhaas⁸⁾ in Mannheim, wonach man Schwefelsäure und geschmolzenen Salpeter in einer auf ca. 180° geheizten, turmartigen Retorte zerstäubt), dagegen solche in der Konzentration von Salpetersäure.

Das Aktiebolaget Swedish Nitric Syndicate, Stockholm⁴⁰⁾ konzentriert Salpetersäure in ununterbrochenem Betriebe durch Abdestillieren eines Gemisches schwacher Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure. (Fig. 11.)

Ein gußeiserner, aus einzelnen Röhren bestehender und mit Quarz oder dgl. gefüllter Turm T wird durch Feuergase in einem Ofenschacht S geheizt. Der Turm ist mit einem Vorwärmer V verbunden. In diesen tritt durch E Luft ein und wird von unten durch den Turm gesaugt. Aus dem Reservoir R fließt das Gemisch von konz. Schwefelsäure und verd. Salpetersäure in den geheizten Turm. Hier werden, unterstützt durch die aus dem Vorwärmer eingeleitete heiße Luft, Salpetersäuredämpfe ausgetrieben, die durch A abziehen, während die Schwefelsäure durch das Rohr B abläuft.

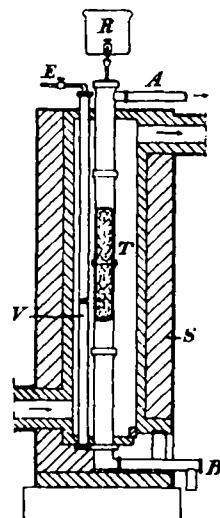


Fig. 11.

Auch H. Pauling⁴¹⁾, Gelsenkirchen, konzentriert verdünnte Salpetersäure mit Hilfe starker Schwefelsäure. Man arbeitet zweckmäßig so, daß man in einer heizbaren Kolonne zunächst konz. Schwefelsäure herabfließen läßt und dann mit dem Zulauf der verd. Salpetersäure beginnt, und zwar wird die Salpetersäure etwas unterhalb der Stelle, an der die Schwefelsäure eintritt, zugeführt.

Dr. O. Dieffenbach und Dr. Uebel⁴²⁾, Darmstadt, konzentrieren Salpetersäure durch Destillation über solchen wasserbindenden Substan-

⁸⁾ D. R. P. 241711. Diese Z. 25, 136 (1912).

⁴⁰⁾ D. R. P. 236541. Diese Z. 24, 1580 (1911). Chem.-Ztg. 1911. Rep. 392.

⁴¹⁾ Engl. Pat. 23320 vom 26./9. 1910. Chem.-Ztg. 1911. Rep. 66.

⁴²⁾ D. R. P. 238370. Diese Z. 24, 2029 (1911).