karbonat und fanden, dass durch diese Reagenzien die Lösungen leicht alkalisch werden und die Oxydation des Cers durch das Bromat verhindert wird.

Zur Ausführung einer quantitativen Trennung versetzen James und Pratt 10 *ccm* einer Lösung, die ungefähr 0,4 g CeO_2 entspricht, mit 5 g Kaliumbromat, verdünnen auf etwa 100 *ccm*, geben ein glattes Marmorstückchen hinzu und kochen. Nach einigen Minuten entsteht ein gelber Niederschlag, und es entweicht freies Brom. Man entnimmt nun mit einer Pipette eine kleine Menge der klaren Flüssigkeit und prüft mit Wasserstoffsuperoxyd, ob die Fällung eine vollständige ist. Ist das Filtrat frei von Cer befunden worden, so filtriert man den Niederschlag, wäscht ihn mit einer 5%igen Lösung von Ammoniumnitrat und bringt ihn in das Fällungsgefäß zurück. Das Filtrierpapier und der Niederschlag wird durch Behandeln mit Salpetersäure und ein wenig Kaliumbromat oxydiert. Es hat sich als durchaus notwendig erwiesen, das Papier vollkommen zu oxydieren, da sonst das Cer erst durch stundenlanges Kochen gefällt werden kann. Nachdem man die Lösung behufs Entfernung der überschüssigen Säure gekocht hat, nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und behandelt in derselben Weise wie vorher mit Kaliumbromat und Marmor. Das Kochen wird wieder so lange fortgesetzt, bis die Prüfung der klaren Lösung keine Cerreaktion mehr zeigt. Der Niederschlag wird aufs Filter gebracht, mit Ammoniumnitrat gewaschen, in das Fällungsgefäß zurückgebracht und in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird filtriert, zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Cer als Oxalat gefällt. Die Wägung geschieht als CeO_2 .

Die mitgeteilten Resultate sind etwas höher, als der angewandten Cermenge entspricht.

Brzeziner.

Selen. Zum Nachweis sehr kleiner Mengen seleniger Säure in der Schwefelsäure hat E. Schmidt¹⁾ das Kodeinphosphat empfohlen. Er weist darauf hin, dass bereits Mecke²⁾ eine selenhaltige Schwefelsäure als empfindliches Reagens auf Alkaloide, insbesondere auf Morphin und Kodein, benutzt hat, und bedient sich der Umkehrung dieser Meckeschen Reaktion. Gelegentlich kommt selbst in der reinen Schwefelsäure des Handels ein minimaler Gehalt an seleniger Säure vor. Bringt man etwa 10 *ccm* einer solchen Schwefelsäure mit ungefähr 0,01 g Kodeinphosphat zusammen, so zeigt sich schon bei Anwesenheit von 0,00005 g H_2SeO_3 nach Verlauf von einer Minute eine Grünfärbung, die später in Blaugrün übergeht. Die bekannten Reaktionen auf selenige Säure mit Hilfe von schwefliger Säure oder mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (Bettendorfsches Reagens) sind weniger empfindlich als vorliegende. Ebenso steht der Nachweis der selenigen Säure mit Natriumhydrosulfit nach J. Meyer und

1) Arch. der Pharm. 252, 161 (1914). — 2) Diese Ztschrft. 39, 468 (1900).

J. Jannek¹⁾ infolge des Mitfallens von Schwefel obiger Methode nach. Indessen wird der Nachweis durch grössere Eisenmengen gestört, da eine eisenhaltige Schwefelsäure mit besagten Alkaloidsalzen gleichfalls grün gefärbte Lösungen gibt.

Tellurige Säure erzeugt erst nach längerem Stehen in der kodeinhaltigen Schwefelsäure eine rötliche oder blassblaue Färbung. Auch bewirkt die tellurige Säure eine Verzögerung im Eintreten der Reaktion auf anwesende selenige Säure.

G. Denigès²⁾ berichtet über ein vorzügliches Reagens auf die freien Säuren des Selens und Tellurs und ihrer Salze, das er durch Lösen von 10 g Mercuronitrat in 10 ccm Salpetersäure (D. 1,39) und 100 ccm Wasser herstellt. Selensäure und selenige Säure geben noch in grosser Verdünnung weisse kristallinische Niederschläge von Mercuroselenat, bezw. Mercuroselenit. Weniger empfindlich ist der Nachweis der Tellursäure, der aber noch in einer 3—4 %igen Lösung, unter Abscheidung von gelben Blättchen, gelingt.

Man kann diese Reaktion auch zur Identifizierung von Spuren von Selen benutzen, indem man die fragliche Selenabscheidung durch vorsichtiges Erwärmen mit konz. Salpetersäure in selenige Säure überführt. Die vollendete Oxydation erkennt man am Verschwinden des roten amorphen Selens. Nun fügt man etwas Wasser und $\frac{1}{10}$ des Volumens an Salpetersäure hinzu und schüttelt mit dem gleichen Volumen obiger Mercuronitratlösung. Man kann den Eintritt der Reaktion noch durch Abkühlen der Lösung, sowie auch durch Reiben der Glaswandung fördern.

Sowohl die selenige Säure als auch die Selensäure werden durch naszierenden Wasserstoff in Selenwasserstoff übergeführt, der sich beim Durchleiten durch ein erhitztes Glasrohr wie Arsenwasserstoff verhält, nämlich einen Beschlag von Selen hinter der erhitzten Stelle hinterlässt. Auf diesem Umstand hat J. Meunier³⁾ den Nachweis kleiner Selenmengen und deren Unterscheidung vom Arsen begründet. Bei Anwesenheit von Spuren kann eine Verwechslung leicht vorkommen, ein Fall, der verhältnismässig häufig eintreten kann, da die Schwefelkiese, die wir zur Erzeugung unserer Schwefelsäure verwenden, sowohl der Ursprung von Verunreinigungen mit arseniger als auch mit seleniger Säure sind.

Zur Ausführung der Untersuchung dient ein Marshscher Apparat in gewöhnlicher Form. Der Wasserstoff wird aus doppelt destilliertem Zink und reiner verd. Schwefelsäure, der man einige Tropfen Platinchlorwasserstoffsäure zufügt, hergestellt. Um die Reinheit der Reagenzien darzulegen, lässt man den entwickelten Wasserstoff eine Stunde lang durch das erhitzte Glasrohr streichen, wobei die Bildung eines Beschlages

¹⁾ Diese Ztschrft. **52**, 534 (1913). — ²⁾ Ann. Chim. anal. appl. **20**, 31 (1915); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 487 (1916). — ³⁾ Compt. rend. **163**, 332 (1916).

nicht erfolgen darf. Nach dieser Feststellung gibt man in den Entwicklungskolben die zu prüfende Lösung und bemerkt bereits nach Verlauf einiger Minuten den sich bildenden allmählich anwachsenden Beschlag. Sobald keine Vergrößerung desselben mehr erfolgt, ist der Vorgang beendet, der etwa zwei Stunden erfordert. Im stärksten Teil des Beschlages hat dieser die rote Selenfarbe und kann nicht mit Arsen verwechselt werden, auch dann nicht, wenn er durch Sublimation eine stahlgraue Färbung annimmt.

Wenn die Menge nur Bruchteile von Milligrammen darstellt, so erscheint nur ein glänzender Ring, analog dem des Arsens. Erhitzt man bei einseitig offenem Rohr, so oxydiert sich, ähnlich wie beim Arsen, das Selen zu weisser seleniger Säure, die dann mit Hilfe von Lösungsmitteln zur Bestimmung, bzw. zum Nachweis herangezogen werden kann.

Meunier benutzt zur Auffindung des Selens noch ein anderes Verfahren, das in derselben Form auch zum Nachweis des Arsens dienen kann: Man leitet durch die heisse Lösung, der man gegebenenfalls etwas schweflige Säure zufügt, einen Schwefelwasserstoffstrom und erhält ausser einer durch ausgeschiedenen Schwefel verursachten Trübung das Selen und Arsen (falls anwesend) im Zustande der Sulfide. Durch Behandeln auf dem Wasserbade erreicht man ein Zusammenballen des Schwefels, der bei Anwesenheit von Selen eine braune Farbe annimmt, während die Gegenwart von Arsen die Farbe des Schwefels nicht wesentlich ändert. Auf diese Weise gelingt es, Arsen vom Selen zu unterscheiden. Man kann auch die braunen Flocken trocknen, sie in ein einseitig geschlossenes kleines Rohr bringen und den Schwefel vorsichtig absublimieren. Der verbleibende schwarze Rückstand wird vielfach als eine Schwefelselenverbindung angesehen, was sehr wahrscheinlich erscheint.

Meunier weist darauf hin, dass die von ihm angegebenen Reaktionen für chemisch-physiologische Untersuchungen, vor allen Dingen aber im Hinblick auf das Schwefelsäure-Kontaktverfahren von Interesse sind. Hier handelt es sich bekanntermaßen darum, ein selen- und arsenfreies Röstgas herzustellen, da geringe Mengen dieser Stoffe den Katalysator unwirksam machen. In diesen Gasen soll also der Gehalt an Arsen und Selen bestimmt werden. Andererseits kann diese Methode gute Dienste leisten bei der Prüfung der Chemikalien, die bei der Reinigung des Katalysators verwandt werden.

Brzeziner.

Aluminium. Über ein neues Reagens zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium berichtet F. A. Atack¹⁾. Aluminiumsalze geben mit Alizarin (rot) S ein purpurrotes, in Essigsäure unlösliches Salz. Man bedient sich einer

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 936 (1915); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 176 (1916).