Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens.

Von

A. GUTBIER, G. METZNER und J. LOHMANN.

Im Laufe einer Untersuchung über das Selen, welche demnächst ausführlich publiziert werden wird, stellte sich die Notwendigkeit heraus, eine vergleichende Untersuchung über die Methoden zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Selens auszuführen, über deren Resultate wir, soweit sie die Verwendung von Reduktionsmitteln anbetrifft, hier berichten wollen.

Soll das Selen quantitativ bestimmt werden, so fragt es sich zunächst in welcher Form oder Verbindungsstufe es vorliegt; am häufigsten wird man es wohl mit dem Selen selbst, dem Selenocyanid, einem Selenid, Selenit oder schliesslich mit einem Seleniat zu tun haben. Die sonstigen, seltener vorkommenden Verbindungen dieses Elementes, z. B. diejenigen mit den Halogenen können leicht so zerlegt werden, daß die erhaltenen Produkte unter die oben angeführten Verbindungen fallen, da die Halogenverbindungen z. B. durch Wasser leicht zu seleniger Säure — und zwar mit oder ohne Abscheidung von freiem Selen — zersetzt werden können.

Doch wird die Zahl der als häufiger genannten Selenanalysen noch bedeutend vermindert, da kaum eine der angeführten Verbindungen in der angegebenen Form selbst bestimmt werden kann.

So wird das elementare Selen, wie man es etwa aus dem Bleikammerschlamm als Reduktionsprodukt gewinnt, mit Hilfe von Salpetersäure zu seleniger Säure oxydiert und auf diese Weise in Lösung gebracht, oder noch besser durch Schmelzen mit einem Überschusse von Cyankalium in einer Wasserstoffatmosphäre oder

schon durch Erhitzen mit einer konzentrierten Lösung von Cyankalium in das farblose Selencyankalium übergeführt.

Die Selencyanide ihrerseits werden durch Salzsäure langsam aber vollständig unter Abscheidung von elementarem Selen zersetzt, während die Selenide durch Salpetersäure zu den Salzen der selenigen Säure oxydiert werden; die Seleniate andererseits verwandelt man durch energisches Kochen mit Salzsäure in Selenite.¹

Sieht man also von den Cyanverbindungen ab, so kann man leicht als Ausgangsprodukt für jede Selenbestimmung die selenige Säure entweder in freiem Zustande, oder in Form ihrer Salze erhalten und aus ihr gewinnt man die beste Wägungsform, das elementare Selen, durch Reduktionsmittel in seiner in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, kristallinischen, grauschwarzen Modifikation, in welche die stets zuerst ausfallende amorphe und in Schwefelkohlenstoff lösliche, scharlachrote Modifikation durch anhaltendes Erwärmen auf 90 bis 100° übergeht.

Die größte Zahl der Bestimmungsmethoden beruht daher auf der Verwendung von Reduktionsmitteln, von denen bisher vorgeschlagen worden sind: Schweflige Säure² und deren Alkalisalze, Jodwasserstoffsäure,³ Hydrazinsulfat,⁴ Hydroxylaminchlorhydrat⁵ und unterphosphorige Säure.⁶

Als altbewährtes, wenn auch etwas langsam wirkendes Mittel

¹ Die naheliegende Methode, das Selen in Gestalt des Baryumseleniats zur Wägung zu bringen, liefs man auf Vorschlag von Rose wieder fallen, da sie nicht zu den schönen Resultaten führte, welche die Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat zu einer der elegantesten und besten quantitativen Bestimmungsmethoden stempeln; das Baryumseleniat hat nämlich noch in weit höherem Grade als das Baryumsulfat die unangenehme Eigenschaft, andere Salze mit nieder zu reifen, und es ist ausserdem — besonders in verdünnten Säuren — weit löslicher, als dieses.

Die schwerlöslichen Seleniate, wie das Bleisalz und das Baryumsalz, werden durch Kochen mit Salzsäure nicht leicht in die entsprechenden Selenite übergeführt, wenn man sie nicht vorher durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzt, also eine Reaktion ausführt, welche im Gegensatz zu dem Verhalten des Baryumsulfats sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gelingt.

² ROSE, *Zeitschr. analyt. Chem.* **1**, 73.

³ PEIRCE, *Z. anorg. Chem.* **12**, 409.

⁴ P. JANNASCH und MÜLLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **98**, 2388.

⁵ P. JANNASCH und MÜLLER, l. c.

⁶ A. GUTRIER und E. ROHN, *Z. anorg. Chem.* **34**, 448.

gilt immer noch mit Recht die schweflige Säure, die zur Reduktion aber durch einen Zusatz von Salzsäure¹ angeregt werden muß.

Dient die schweflige Säure nur dazu, das Selen auf die Wage bringen zu können, so beansprucht die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure größere Bedeutung, da sie sowohl zur gravimetrischen, als auch zur volumetrischen Bestimmung zu verwenden ist.

MUTHMANN und SCHÄFER² gebührt das Verdienst, zuerst auf diese Bestimmungsart hingewiesen zu haben; sie zersetzten selenige Säure mit Jodkalium in salzsaurer Lösung zu Selen und Jod, und bestimmten dann die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titration mittels Natriumthiosulfat. Nach den eigenen Angaben der genannten Forscher konnte aber ihre Methode nur geringen Ansprüchen auf Genauigkeit genügen, weil das Selen als gefärbter Niederschlag in der Flüssigkeit suspendiert blieb und weil hierdurch der Endpunkt der Titration nur schwierig und erst nach einiger Übung zu erkennen war.

GOOCH und REYNOLD³ suchten diese Schwierigkeit zu heben und erhielten nach einigen weniger günstig verlaufenen Versuchen die besten Resultate, wenn sie das freigewordene Jod durch Destillation aus der Lösung entfernten und es dann durch Titration im Destillate bestimmten; doch kamen sie unter Anwendung dieser Vorschrift nur zum Ziele, wenn sie nicht mehr als 0.2 g selenige Säure verwandten.

Die eben angeführte Methode machte später PEIRCE⁴ auch für die Gravimetrie nutzbar; er suchte das freigewordene Jod durch länger andauerndes Kochen zu entfernen und das gefällte Selen in seiner bekannten, kristallinischen Form zur Wägung zu bringen, erhielt aber nur bei Verwendung von geringen Substanzmengen genaue Resultate, während sonst noch Selen in Form eines weichen, nicht filtrierbaren Niederschlages zurückblieb, der wahrscheinlich aus Selen und eingeschlossenem Jod bestand. Diesen Jodrest entfernte er durch Lösen in einem Überschuß von Jodkalium und zwar am vollständigsten, wenn er in angemessener Verdünnung arbeitete.

VON P. JANNASCH und MÜLLER⁵ ist zur Reduktion von Selen-

¹ Ein Zusatz von Schwefelsäure ist weniger zu empfehlen.

² MUTHMANN und SCHÄFER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1.

³ GOOCH und REYNOLD, *Z. anorg. Chem.* 10, 248.

⁴ PEIRCE, l. c.

⁵ P. JANNASCH und MÜLLER, l. c.

verbindungen sowohl das Hydrazinsulfat, als auch das Hydroxylaminchlorhydrat vorgeschlagen worden, während die Methode zur quantitativen Bestimmung des Selens mittels unterphosphoriger Säure von A. GUTBIER und E. ROHN¹ ausgearbeitet worden ist.

Wir haben nun die angeführten Reduktionsmittel auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Abscheidung des Selens geprüft und auch noch das Hydrazinhydrat und dessen Chlorhydrat mit in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, nachdem der eine von uns² bei der quantitativen Bestimmung des Tellurs gerade mit den beiden zuletzt genannten Reagenzien so ausgezeichnete Resultate erhalten hatte.

Als Analysenmaterial wählten wir Selendioxyd, welches wir uns folgendermaßen in reinem Zustande bereiteten:

100 g des käuflichen reinen Selens von C. A. F. KAHLBAUM wurden feinst pulverisiert und nach und nach in kleinen Portionen in Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 eingetragen; das Selen löst sich nach und nach ohne heftige Reaktion auf, so daß man das Reaktionsgemisch — am besten erst dann, wenn die gesamte Menge des Selens eingetragen ist — zur Erzielung einer glatten und vollständigen Lösung noch erhitzen muß.³

Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit kalt durch gehärtete Filter filtriert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade soweit als möglich zur Trockene verdampft; da es auf diese Weise nicht gelingt, ein vollkommen trockenes Produkt zu erhalten — die sich ausscheidenden fest zusammenhängenden Kristallmassen des Selendioxyds halten nämlich die Salpetersäure mit großer Hartnäckigkeit zurück — wurde die Platinschale samt Inhalt auf ein Tondreieck gestellt und mit einem Mikrobrenner, der langsam um den ganzen unteren Rand der Schale be-

¹ A. GUTBIER und E. ROHN, l. c.

² A. GUTBIER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2724; „Studien über das Tellur“, (Leipzig 1901), S. 65; *Z. anorg. Chem.* **29**, 22; *Lieb. Ann.* **320**, 52; *Z. anorg. Chem.* **31**, 331 und 340; **32**, 31. 51. 91. 96. 108. 260. 272.

³ Andere Forscher haben vorgeschlagen, das Selen in Königswasser zu lösen; indessen haben uns einige andere Versuche, die hier nicht mitgeteilt werden können, davon überzeugt, daß man bei Anwendung von Königswasser infolge der Flüchtigkeit des Selenchlorids erhebliche Verluste an Material bei dem Abdampfen der Lösung erleidet; wir haben aus diesem Grunde als Lösungs- und Oxydationsmittel ausschließlich Salpetersäure angewandt.

weg wurde, solange erhitzt, bis die Salpetersäure aus der während dieser Operation öfters zerdrückten und zerriebenen Masse vollständig entfernt war. Man erkennt den Punkt, an welchem dies erreicht ist, sehr genau, denn die Masse beginnt — vorausgesetzt natürlich, daß man die Operation vorsichtig geleitet hat — erst dann zu sublimieren, wenn die letzten Reste der Salpetersäure entfernt sind.

Sobald dies erreicht war, wurde das Selendioxyd in etwas mehr als der nötigen Menge heißen Wassers gelöst und zur Entfernung etwa vorhandener Selensäure — die Prüfung auf Schwefel im Ausgangsprodukte hatte ein negatives Resultat ergeben, so daß also eine Verunreinigung des Selendioxyds durch Schwefelsäure nicht hatte eintreten können — mit 40 ccm einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd zersetzt und dann nach dem Absetzen des Niederschlages von neuem durch gehärtete Filter filtriert.

Das klare Filtrat wurde in kleinen Portionen ebenfalls in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, worauf der Rückstand in der beschriebenen Weise bis zur eben beginnenden Sublimation erhitzt wurde; das fein zerriebene, nun vollkommen trockene Produkt wurde in Portionen von je 5—10 g in ein weites Verbrennungsröhr gebracht und in einem nicht zu lebhaften, auf die übliche Weise sorgfältig getrockneten Luftstrome sublimiert.

Dieser Sublimationsprozeß wurde noch dreimal wiederholt und schließlich wurde das rein weiße Selendioxyd in einem Exsikkator über Schwefelsäure bis zu seiner Verwendung aufbewahrt.

Mit diesem Produkte, welches sich nicht veränderte, sondern rein weiß blieb, haben wir die analytischen Untersuchungen ausgeführt, deren Beschreibung wir uns nun zuwenden wollen.

1. Reduktion mit Hydrazinhydrat.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen verfahren wir folgendermaßen:

In einer geräumigen Porzellanschale, welche mit einem Ausguß versehen und mittels eines Glasdeckels vollkommen bedeckt war, lösten wir eine genau abgewogene Menge von Selendioxyd in der nötigen Menge Wasser und fügten, nachdem die bedeckte Schale auf ein siedendes Wasserbad gestellt worden war, am Schalenausguß 30 ccm einer 20 % igen Hydrazinhydratlösung mittels einer Pipette hinzu.

Die Reaktion tritt sofort ein, denn der Schaleninhalt nimmt unter Bildung des flüssigen Selenhydrosols¹ eine rote Farbe an. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem lebhaft siedenden Wasserbade zunächst solange erhitzt, bis sich das Selen unter Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit abgeschieden hatte; dann wurden nochmals 5 ccm des Reduktionsmittels zur Prüfung auf vollständige Ausfällung hinzugefügt. In den meisten Fällen genügt die Anwendung von 0.3—0.5 g Selendioxyd die oben angegebene Menge des Reduktionsmittels vollauf zur quantitativen Abscheidung des Selens.

Nachdem wir uns auf diese Weise von der Beendigung der Reduktion überzeugt hatten, stellten wir die Schale auf einen Asbestteller und erhitzen noch ca. 10 Minuten zum lebhaften Sieden.

Diese Vorsichtsmaßregel darf niemals unterlassen werden: Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Temperatur des siedenden Wasserbades wohl dazu genügt, eine vollständige Abscheidung des Selens hervorzurufen und eine Klärung der Flüssigkeit zu bewirken, daß sie aber nicht dazu ausreicht, das sich bei diesen Prozessen in einzelnen schwankenden Mengen immer bildende feste Hydrosol des Selens in das Gel, also in die wasserunlösliche Modifikation überzuführen.

Bei den ersten orientierenden Versuchen konnten wir bemerken, daß das Selen bei dem Auswaschen mit warmem Wasser zum Teil in Gestalt des flüssigen Hydrosols durchging, indem das Waschwasser schwach rot gefärbt ablief;² um diesen unangenehmen Erscheinungen wirksam entgegenzutreten, haben wir, wie beschrieben, das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit im Sieden erhalten und es in der Tat erreicht, daß bei dem Auswaschen des Niederschlages keine Verluste mehr auftraten.

Nach kurzem Erkalten wurde das Selen durch einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platintiegel nach NEUBAUER abfiltriert, ausgewaschen und dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Filtrat und die Waschwässer wurden gereinigt und auf dem Wasserbade auf ein geringes Flüssigkeitsvolumen eingengt; dann wurde die Prüfung auf etwa noch vorhandenes Selen so ausgeführt, daß die Flüssigkeit mit einigen Tropfen der Hydrazinhydratlösung von neuem behandelt wurde.

¹ Vergl. SCHULZE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 32, 390 und A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 32, 106.

² Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* 32, 51.

Bei den Analysen 1, 3 und 4 wurden noch geringe Mengen von Selen — 0.0020—0.0095 g — im Filtrate aufgefunden und in der beschriebenen Weise zur Wägung gebracht; die übrigen Filtrate erwiesen sich als selenfrei.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
1	0.4080	0.2869	71.18	71.19
2	0.6624	0.4726	71.34	
3	1.4580	1.0381	71.44	
4	0.2992	0.2130	71.25	
5	0.3972	0.2832	71.30	
6	0.1503	0.1067	71.00	
7	0.9270	0.6614	71.35	
8	0.3584	0.2562	71.49	

2. Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat.

Nach den mit Hilfe des Hydrazinhydrats erhaltenen Resultaten konnte kaum noch ein Zweifel darüber herrschen, daß sich auch das Chlorhydrat der Base zur quantitativen Bestimmung des Selens eignen würde; in der Tat zeigten denn auch die Analysen, welche wir in genau derselben Weise ausführten, wie bei der Anwendung von Hydrazinhydrat — wir benutzten eine 20 % ige Lösung des Hydrazinchlorhydrats in Wasser — daß auch dieses Reduktionsmittel zur quantitativen Bestimmung des Selens gute Dienste leistet.

Wir erhielten folgende Werte:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
9	0.4037	0.2861	70.88	71.19
10	0.2880	0.2045	71.00	
11	0.3428	0.2448	71.42	
12	0.1972	0.1404	71.22	

3. Reduktion mit Hydrazinsulfat.

Die Analysen wurden in folgender Art und Weise ausgeführt:

Die genau abgewogene Menge des reinen Selendioxyds wurde wiederum in eine, mit einem Ausguß versehene Porzellanschale gebracht, welche durch eine große Glasplatte vollständig bedeckt

werden konnte; das Analysenmaterial wurde in 10—30 ccm Wasser und 3—5 ccm 10 % iger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und hierauf mit der zehnfachen Menge von kristallisiertem Hydrazinsulfat versetzt.

Unter solchen Bedingungen beginnt die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur, denn die Flüssigkeit nimmt nach und nach — wiederum, wie in allen diesen Fällen, unter Bildung von kolloidalem Selen — eine rote Farbe an; man erhitzt nun auch erst wieder auf dem Wasserbade und dann zur Vollendung der Reaktion auf einem Asbestteller, bis die Rotfärbung der Flüssigkeit verschwunden ist und das Selen sich vollkommen abgeschieden hat; dann dekantiert man sehr oft mit kleinen Mengen von heißem Wasser bis eine Reaktion von Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden kann, bringt das Selen auf den NEUBAUER-Tiegel und trocknet es dann in der beschriebenen Weise.

Das Filtrat war, ausgenommen Analyse Nr. 13, vollkommen frei von Selen.

Wir erhielten unter Anwendung von Hydrazinsulfat folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
13	0.2915	0.2079	71.31	71.19
14	0.9059	0.6452	71.22	
15	0.3553	0.2532	71.26	

4. Reduktion mit schwefliger Säure, und deren Natrium- und Ammoniumsalze.

Eine genau abgewogene Menge reinen Selendioxyds wurde in einem geräumigen ERLMEYER-Kolben durch Zugabe von warmem Wasser zur Lösung gebracht; die Flüssigkeit wurde dann mit 10 % iger Salzsäure im Überschufs und mit einer frisch bereiteten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd versetzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch auf einem Asbestteller zunächst gelinde erwärmt und schließlicb unter erneuter Zugabe des Reduktionsmittels — die Flüssigkeit muß immer schwach nach Schwefeldioxyd riechen! — lebhaft gekocht, bis das Hydrosol zerstört worden war und der gebildete Niederschlag sich unter Klärung der Flüssigkeit zu Boden gesetzt hatte. Nachdem dieser Punkt erreicht worden war, wurden

nochmals 5 ccm der 10 % igen Salzsäure und 10 ccm des Reduktionsmittels zugesetzt, damit so die Probe auf quantitative Fällung ausgeführt werden konnte.

War vollständige Fällung eingetreten, so liefs man kurz erkalten und filtrierte das abgeschiedene Selen unter Dekantation mit warmem Wasser in der üblichen Weise ab, um es dann mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen.

Filtrat und Waschwasser wurden gereinigt und unter Zugabe von schwefliger Säure auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale auf ein geringes Volumen eingedampft; die restierende Flüssigkeit wurde hierauf wiederum mit Salzsäure und schwefliger Säure versetzt und zum Sieden erhitzt; ein Niederschlag von Selen wurde indessen nur bei Analyse Nr. 18 aufgefunden.

Die Analysen selbst lieferten uns folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO ₂ in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
16	0.2142	0.1525	71.19	71.19
17	0.5200	0.3700	71.15	
18	0.9967	0.7107	71.31	

Im Anschlusse an diese Versuche wurden noch zwei Analysen ausgeführt und zwar je eine mit Natriumbisulfit — Nr. 19 — und mit Ammoniumsulfit — Nr. 20.

Beide Reagentien wurden in ca. 10 % iger Lösung angewandt, und wir führten die Analysen in der soeben beschriebenen Art und Weise aus.

Die Fällungen erwiesen sich schon nach der ersten ausgiebigen Behandlung als quantitativ.

Wir erhielten folgende Zahlen:

Nr.	Angew. SeO ₂ in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
19	0.2003	0.1432	71.50	71.19
20	0.2198	0.1576	71.69	

5. Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat.

Zur Ausführung dieser Bestimmungsreihe verfahren wir, gestützt auf Erfahrungen, welche wir schon früher gesammelt hatten, folgendermaßen:

Die genau abgewogene Menge Selendioxyd wurde in einem ERLÉNMEYER-Kolben in 5—10 ccm warmen Wassers gelöst und hierauf mit der zehnfachen Menge festen salzsauren Hydroxylamins versetzt; der Kolben wurde nun wie üblich mit einem kleinen Glas-trichter versehen, durch welchen 25 ccm einer 10 % igen Salzsäure hinzugegeben wurden.

Jetzt wurde das Reaktionsgemisch auf einen Asbestteller zunächst wieder langsam angewärmt und, nachdem das Hydroxylaminchlorhydrat vollständig in Lösung gegangen war, solange zum Sieden erhitzt, bis das Selen sich als schwarzer Niederschlag zu Boden gesetzt hatte; dann ließ man kurze Zeit erkalten, gab noch 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in der geringsten Menge heißen Wassers gelöst hinzu und erhitzte abermals zum Sieden.

Färbte sich, was des öfteren vorkam, die Flüssigkeit nach erneuter Zugabe des Reduktionsmittels noch rot, so gab man nochmals die gleiche Menge — 2 g — von salzsaurem Hydroxylamin hinzu und kochte wieder bis zur Entfärbung der Flüssigkeit.

Schließlich wurde der Niederschlag in der üblichen, oben beschriebenen Weise filtriert und ausgewaschen, während das Filtrat mit den Waschwässern eingengt und auf quantitative Fällung geprüft wurde.

Bei Analyse Nr. 24 fanden sich im Filtrate noch 0.3927 g Selen vor, während die Mengen des im Filtrate aufgefundenen Selens bei den übrigen Analysen, bei welchen die oben angegebenen Konzentrationen genau innegehalten wurden, zwischen 0.0025 und 0.0070 g schwankten.

Wir erhielten bei diesen Bestimmungen folgende Resultate:

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
21	0.4702	0.3357	71.39	71.19
22	0.4160	0.2962	71.21	
23	0.3001	0.2137	71.20	
24	1.1378	0.8113	71.30	

6. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Verschiedene abgewogene Mengen von Selendioxyd wurden in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt; dann wurde durch Zusatz von Jodkaliumlösung das Selen als roter Niederschlag gefällt und durch Erhitzen in die schwarze Modifikation übergeführt.

Das ausgeschiedene Jod wurde nach der Vorschrift von PEIRCE¹ in verdünnter überschüssiger Jodkaliumlösung gelöst,² worauf das Jodkalium durch heißes Wasser aus dem Selenniederschlage entfernt wurde; schliesslich wurde der Niederschlag auf dem NEUBAUER-Tiegel gesammelt und bis zur neutralen Reaktion mit warmem Wasser ausgewaschen.

Wir erhielten bei dieser Bestimmungsreihe folgende Zahlen:

Nr.	Angew. SeO ₂ in g	Gef. Se in g	Gef. Se in ‰	Ber. Se in ‰
25	0.2256	0.1616	71.63	71.19
26	0.2723	0.1953	71.72	
27	0.3737	0.2664	71.29	

7. Reduktion mit unterphosphoriger Säure.

A. GUTBIER und E. ROHN³ haben gefunden, daß eine quantitative Abscheidung von Selen mit Hilfe von unterphosphoriger Säure nur aus alkalischer Flüssigkeit erfolgt, und daß in saurer Lösung die Hauptmenge des Selen unter Bildung von Selenwasserstoff verloren geht.

Wir verfahren daher genau nach der in der zitierten Abhandlung gegebenen Vorschrift, indem wir die abgewogene Menge Selen-dioxyd in einem ERLNMEYER-Kölbchen mit warmem Wasser in Lösung brachten und die Flüssigkeit durch Zugabe von frisch bereiteter, reiner Kalilauge alkalisch machten; das Reduktionsmittel, welches in 5 ‰ iger Lösung zugegeben wurde, ließen wir wiederum mit Hilfe eines kleinen Trichters zur Selendioxydlösung fließen und wir regelten das Verhältnis zwischen unterphosphoriger Säure und Kalilauge so, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte.

Die Prüfung auf quantitative Ausfällung und die Untersuchung des Filtrats wurden in der beschriebenen Weise ausgeführt; bei allen drei Analysen wurde im eingeeengten Filtrate noch Selen gefunden, dessen Mengen zwischen 0.0010 und 0.0038 g schwankten.

Wir erhielten unter Anwendung dieser Methode folgende Zahlenwerte:

¹ PEIRCE, l. c.

² In jedem Falle wurden 7 g Jodkalium angewandt und das Flüssigkeitsvolumen betrug bei: Analyse Nr. 25: 400 ccm.

Analyse Nr. 26: 450 ccm.

Analyse Nr. 27: 500 ccm.

³ A. GUTBIER und E. ROHN, l. c.

Nr.	Angew. SeO_2 in g	Gef. Se in g	Gef. Se in %	Ber. Se in %
28	0.3050	0.2183	71.60	71.19
29	0.2809	0.1996	71.06	
30	0.6077	0.4332	71.28	

Auf Grund der Erfahrungen, die wir im Laufe dieser vergleichenden Untersuchung haben erneut sammeln können, möchten wir uns über die Brauchbarkeit der einzelnen Reduktionsmittel folgendermaßen äußern:

Die Verwendung von Hydrazinhydrat ist sehr zu empfehlen, da die mit Hilfe dieses Reduktionsmittels ausgeführten Analysen sich auf die einfachste Art und Weise ausführen lassen; nur ist man gezwungen in stark konzentrierten Lösungen zu arbeiten, da sonst infolge der Abwesenheit von Elektrolyten alle Bedingungen für eine leichte und ausgiebige Bildung des kolloidalen Selen gegeben sind; in einem solchen Falle wird alsdann die quantitative Abscheidung des Selen erheblich verzögert werden oder gar erst bei starkem Einkochen der Flüssigkeit eintreten.

Bei der Anwendung von Hydrazinchlorhydrat wird der letztgenannte Fall — die Bildung von kolloidalem Selen — viel weniger oft eintreten können, da hier durch die freiwerdende Salzsäure für eine genügend große Menge von Elektrolyten gesorgt ist, indessen wird es sich empfehlen auch bei Anwendung dieses Reduktionsmittels — wie ja überhaupt bei der Ausführung aller derartigen Analysen — in angemessener Konzentration zu arbeiten, als welche die oben angeführten Mengenverhältnisse während dieser Untersuchung für äußerst günstig gefunden worden sind.¹

Was die Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Alkalisalze betrifft, so ist zu erwähnen, daß man bei genauer Einhaltung der Vorschrift recht genaue Resultate erhält; doch hat diese Methode den einen Nachteil, daß man in ziemlich stark salzsaurer Lösung arbeiten muß, um das bei Zugabe der Reduktionsmittel immer gebildete und recht beständige flüssige Hydrosol des Selen quan-

¹ Wir möchten nicht versäumen, hinzuzufügen, daß man bei allen derartigen Fällungsanalysen den Rand der Schale vor Hinzugabe der zweiten Portion des Reduktionsmittels mit einigen Tropfen warmen Wassers quantitativ abspritzen muß, um etwaige Mengen der Substanz, die sich mit der Flüssigkeit heraufgezogen haben, mit in Reaktion zu bringen. — Vergl. A. GUTBIER, *Lieb. Ann.* 320, 52.

titativ zu zerstören; ausserdem läuft man, namentlich bei der Verwendung einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd leicht Gefahr, sehr grosse Flüssigkeitsmengen zu erhalten, die man bei Analysen dieser Art doch gern vermeidet. Die Anwendung der Alkalisulfite ist weniger zu empfehlen, da das abgeschiedene Selen ziemlich hartnäckig Alkalisalze zurückhält und von diesen auch durch kochendes Wasser nur schwierig zu befreien ist: Wir führen daher die bedeutend zu hohen Resultate der Analysen Nr. 19 und 20 auch nur auf diesen Umstand zurück.

Betreffs des Hydroxylaminchlorhydrats haben wir zu erwähnen, dass die erhaltenen Resultate zwar recht genau sind, dass aber ein ziemlich lang andauerndes Kochen — P. JANNASCH und MÜLLER¹ selbst schreiben einstündiges Erhitzen vor — notwendig ist, ehe man überhaupt eine quantitative Abscheidung des Selen erwarten kann. Von ganz besonders grosser Wichtigkeit für das Gelingen einer Analyse nach dieser Methode sind aber die Konzentrationsverhältnisse, unter denen wir mit unseren oben gemachten Angaben das Richtige getroffen zu haben glauben, denn das von uns angewandte geringe Volumen hat auch bei anderen Analysen, welche nach der vorliegenden Methode ausgeführt worden sind, zu recht annehmbaren Resultaten geführt. Im allgemeinen jedoch bietet diese Methode gegenüber der Verwendung von schwefliger Säure keinerlei Vorteile.

Die von PEIRCE² ausgearbeitete Methode, nach welcher das Selen mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure gefällt wird, erscheint uns nicht empfehlenswert, da man einerseits nur in grosser Verdünnung annähernd genügende Resultate erhält und da andererseits das Jodkalium, wie jedes andere Alkalisalz, von dem Selen äusserst hartnäckig zurückgehalten wird.

Wir können die Ansicht von P. JANNASCH und MÜLLER,³ dass das Hydrazinsulfat bedeutend energischer reduzierend auf das Selendioxyd einwirkt als das Hydroxylaminchlorhydrat nur bestätigen; nach unseren Untersuchungen ist dieses Reduktionsmittel für die quantitative Bestimmung des Selen ganz besonders zu empfehlen, zumal frischgefälltes Selen gegen heisse verdünnte Schwefelsäure vollkommen unempfindlich ist.

¹ P. JANNASCH und MÜLLER, l. c.

² PEIRCE, l. c.

³ l. c.

Im Gegensatze zu allen anderen Reduktionsmitteln findet bei der Verwendung von unterphosphoriger Säure die Reduktion im Anfange nur sehr langsam statt, in diesem Falle ist länger andauerndes Erhitzen als sonst notwendig, bis die Reduktion mit der Bildung von kolloidalem Selen beginnt; ist letztere aber einmal erfolgt, so ist die Reaktion in kurzer Zeit vollendet. Die merkwürdige Tatsache, daß bei den drei angeführten Analysen im Filtrate jedesmal noch wägbare Mengen von Selen aufgefunden wurden, schreiben wir nur dem Umstande zu, daß man infolge des Alkalizusatzes in ziemlich großer Verdünnung arbeiten muß.

Die vorliegende Untersuchung hat uns also gezeigt, daß man unter gewissen Umständen mit allen angeführten Reduktionsmitteln recht brauchbare Resultate bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Selen erhält.

Unser Urteil über die Brauchbarkeit der einzelnen Reduktionsmittel können wir daher auf Grund unserer Untersuchung so zusammenfassen, daß — natürlich eine unerläßliche Sorgfalt und Übung in derartigen Bestimmungen vorausgesetzt! — das Hydrazinhydrat, sowie dessen Sulfat und Chlorhydrat die besten Resultate neben der schwefligen Säure zeitigen; weniger empfehlenswert erscheint uns die Verwendung von Jodwasserstoffsäure und unterphosphoriger Säure und schließlich sind unserer Meinung nach zu vermeiden die Alkalisalze der schwefligen Säure und das salzsaure Salz des Hydroxylamins.

Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, Oktober 1903.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1904.