zuerst zu einiger Bedeutung erhoben haben. Die Porzellanmalerei verdankt den neuen chemischen Entdeckungen nicht allein diese zwei für dieselbe so wichtigen Oxyde, sondern auch das Uranoxyd, das eine ausgezeichnet schöne schwarze Farbe unter der Glasur und für das große Porzellanfeuer, und schöne gelbe und orange Farbentöne für die Porzellanmalerei auf der Glasur giebt.

Jetzt fehlt der Porzellanmalerei, um ihrer Vollendung nahe zu kommen, nur noch ein Weifs, das sich mit allen Farben verarbeiten läßt, und ein schönes Scharlachroth. Wer weiß, ob neuere Entdeckungen in der Chemie auch dieses Ziel nicht bald näher rücken oder ganz erreichen lassen. —

Berlin, am 19. November 1833.

IV. *Ueber die Darstellung des Selens; von C. Brunner.*

Der Güte des Herrn Ludwig, Beamten an der Kaiserlichen Porzellanfabrik in Wien, verdanke ich einen kleinen Vorrath des selenhaltigen Schlamms aus den Schwefelsäurefabriken zu Luckawitz in Böhmen. In der Absicht, aus diesem Produkte das Selen auszuziehen, sah ich mich nach den hierzu vorhandenen Methoden um, und versuchte den Grund ihrer praktischen Anwendbarkeit durch Proben im Kleinen zu bestimmen. Ich glaube dabei zu folgenden Resultaten gelangt zu seyn.

1) Die am gewöhnlichsten gebrauchte, zuerst von Scholz ¹⁾ auf den Luckawitzer Schlamm angewandte Methode, darin bestehend, denselben so lange mit Salpetersalzsäure zu digeriren, bis alles oxydirt und das Selen zu selenichter Säure aufgelöst worden, aus dieser

1) Schweigg. Journ. XXXVIII, 231.

Flüssigkeit nach Austreibung der Salpetersäure das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak zu fällen, ist zwar ganz geeignet, dasselbe zu erhalten, aber äußerst mühsam, und der sehr großen Menge von Säure wegen, welche dabei erfordert wird, da auch aller Schwefel, der die Hauptmasse des Schlammes bildet, oxydirt werden muß, ziemlich kostspielig.

2) Die von Rose ¹⁾ zur Analyse selenhaltiger Erze angewandte Zerlegungsmethode mittelst Chlorgas, welches über die gelinde erwärmte Selenverbindung geleitet wird, fand ich zwar ebenfalls vollkommen dazu geeignet, den Luckawitzer Selenschlamm zu zersetzen, und glaube, daß dieselbe, wenn es sich darum handelte, ihn einer genauen Analyse zu unterwerfen, unstreitig die zweckmäßigste wäre. Um aber aus einigen Pfunden desselben das Selen abzuscheiden, möchten wohl die nämlichen Schwierigkeiten wie bei 1) eintreten.

3) Nach dem Vorschlage von Magnus ²⁾, indem man den selenhaltigen Schwefel mit seinem achtfachen Gewichte Braunsteins in einer Retorte erhitzt, wobei der Schwefel in Gestalt von schweflichtsaurem Gase entweicht, das Selen dagegen sich in dem Retortenhals sublimirt, habe ich dasselbe ebenfalls aus einer Probe meines Produktes erhalten. So sinnreich und einfach diese Methode ist, so halte ich sie doch nicht für zweckmäßig. Das zu behandelnde Gemenge bildet nämlich verhältnißmäßig gegen das zu erhaltende Produkt ein sehr großes Volumen, dessen Destillation in gläsernen Retorten sehr unbequem ist, und obgleich, wie Hr. Magnus richtig bemerkt, dasselbe nicht schmilzt und der Rückstand leicht aus der Retorte ausgeschüttet werden kann, während das Selen an der Wölbung des Halses festsetzt, so ist eine öftere Wiederholung dieser Operation doch immer vieler Gefahr des Verlustes ausgesetzt, besonders da zuletzt

1) Annal. III, 271.

2) Annal. XX, 165.

zur Sublimation des Selen eine ziemlich starke Hitze gegeben werden muß. Vielleicht könnte im Großen mit thönernen Retorten nach dieser Methode mit einigem Vortheile gearbeitet werden.

4) Durch Schmelzen der Verbindung mit Salpeter kann das Selen zugleich mit allen übrigen vorhandenen Stoffen oxydirt werden. Zieht man diese Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung selensaures Kali. Aus diesem kann das Selen gefällt werden, nachdem man die Flüssigkeit so lange mit Salzsäure gekocht hat, bis alle Salpetersäure zerstört ist. Allein auch dieses Verfahren ist seiner Umständlichkeit und der großen Menge der erforderlichen Materialien wegen, keineswegs von praktischem Nutzen.

5) Leichter gelangt man nach der von Berzelius¹⁾ angegebenen Methode auf folgende Art zu seinem Zwecke.

Man destillirt den getrockneten selenhaltigen Schlamm in einer gläsernen Retorte, welches ohne Schwierigkeit wie eine gewöhnliche Schwefeldestillation geschieht. Zuerst geht eine geringe Menge eines säuerlichen Wassers über, dann folgt der Schwefel, der sich in der Vorlage mit schmutzig graugelber Farbe condensirt, welche jedoch nicht sowohl von Selen, als von kohligen Theilen herzurühren scheint. Bei meinen Versuchen wurden aus 100 Theilen des trockenen Selenschlammes ungefähr 42 dieses Schwefels erhalten. Man zerreibt ihn zu gröblihem Pulver, und trägt ihn in kochende, ziemlich concentrirte Auflösung von ätzendem Kali, so lange diese ihn auflöst. Sollte etwas zuviel Schwefel hineingeschüttet seyn, so muß Kali hinzugefügt werden, bis er aufgelöst ist. Es ist gut, den Punkt zu erreichen, da die Flüssigkeit mit Schwefel gesättigt ist, ohne jedoch beim Verdünnen mit Wasser Schwefel abzuschcheiden. Die Flüssigkeit wird mit ihrem 4- bis 6fachen Volumen Wassers verdünnt, wenn es nöthig ist filtrirt, und in einer flachen

1) Jahresbericht VII, 126.

Schale der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit, bei kleineren Mengen nach 2 bis 3, bei gröfseren, z. B. $\frac{1}{4}$ Pfund des aufgelösten Schwefels, in 8 bis 10 Tagen, fängt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine graphitähnliche Vegetation an zu bilden, welche sich bald zu gröfseren, zusammenhängenden Schuppen vereinigt, die bei gelinder Erschütterung der Schale zu Boden sinken. Wenn diese Abscheidung nicht mehr zunimmt, so wird die Flüssigkeit abgegossen und die niedergefallenen Blätter ausgewaschen. Dieselben sind gewöhnlich fast ganz reines Selen. Zuweilen fällt aus der selenhaltigen Schwefelauflösung anfänglich eine leichte, flockige, schwarze Substanz heraus. Dieses ist Kohle. Es ist sehr leicht, sie von dem Selen zu unterscheiden, und bevor dieses sich abzusondern anfängt, durch Filtriren zu beseitigen. Läßt man nach Abscheidung des Selen die Flüssigkeit noch einige Tage länger an der Luft stehen, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine feuerrothe, theils pulverige, theils blättrige Absonderung, welche eine Verbindung von Schwefel mit ein wenig Selen ist.

Um das zuerst erhaltene Selen von einem geringen Rückhalte von Schwefel zu befreien, kann man dasselbe entweder noch einmal auf die angezeigte Art mit ätzender Kalilauge behandeln, aus welcher es sich in 2 bis 3 Tagen an der Luft vollkommen rein abscheidet, oder es auf die bekannte Art mit Salpetersalzsäure oxydiren, und aus der entstandenen Auflösung durch schweflichtsaures Ammoniak niederschlagen. Im erstern Fall bleibt eine geringe Menge von Selen in der kalihaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als selenichte Säure. Dieser Verlust ist jedoch sehr gering. Bei einem, in der Absicht ihn zu bestimmen, angestellten Versuche, schied sich von 1 Gramm in Aetzkali aufgelösten reinen Selen in 2 Tagen 0,955 Gr. aus. — Auf ähnliche Art kann aus der erwähnten rothen Verbindung von Schwefel und Selen das letztere leicht dargestellt werden. Bei meinen Versuchen lieferte

dieselbe 10 bis 12 Proc. ihres Gewichtes Selen. Sie scheint ein Gemenge zu seyn von Schwefelselen mit Schwefel.

Läfst man die Auflösung, aus welcher sich das Selen und jene rothe Verbindung ausgesondert haben, noch längere Zeit, z. B. 6 bis 8 Wochen der Luft ausgesetzt stehen, so scheidet sich bei allmäliger Oxydation der Schwefelleber zuerst ziemlich reiner, und endlich wiederum selenhaltiger, graulich gefärbter Schwefel aus. Die daraus zu gewinnende Menge von Selen ist zwar sehr gering, kann aber doch noch mit Vortheil durch Wiederholung der Operation mit Kali ausgezogen werden. Zuletzt bleibt in der Flüssigkeit noch eine sehr geringe Menge von Selen aufgelöst. Man kann dieselbe gewinnen, indem man das Kali mit Salzsäure sättigt, und den sich ausscheidenden Schwefel der Behandlung mit ätzendem Kali wie Anfangs unterwirft. Man wird aber finden, daß die geringe Menge, welche auf diese Art noch gewonnen werden kann, die Arbeit nicht lohnt.

Durch besondere Versuche habe ich die nach dem beschriebenen Verfahren aus dem selenhaltigen Schlamm zu gewinnende Menge von Selen vergleichungsweise mit der wirklich darin enthaltenen bestimmt, und dabei gefunden, daß 100 Theile des daraus abdestillirten Schwefels durch Oxydation mit Salpetersalzsäure und Fällern der Auflösung mit schweflichtsaurem Ammoniak, unter Anwendung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln, 6,74 Selen liefern, dagegen nach dem oben mitgetheilten Verfahren, wenn die nach der Ausscheidung der rothen Verbindung noch aufgelöst bleibende Menge aufgeopfert wird, 6,1 gewonnen wird. Ich glaube, daß der geringe Verlust durch die gröfsere Einfachheit der Methode ersetzt wird.

Der beim Abdestilliren des Schwefels und dem selenhaltigen Schlammne bleibende schwarze pulverige Rückstand enthält noch eine geringe Menge von Selen. Er

besteht, der Hauptmasse nach, aus kieseligem Sande, Kohle, Blei (an welches wohl zunächst das darin noch enthaltene Selen gebunden seyn möchte), Kalk, Eisen, Thonerde, Schwefel. Am bequemsten gewinnt man das Selen aus demselben, indem man 1 Theil desselben mit 1 Theil Salpeter und 2 bis 3 Theilen Kochsalz in einem Tiegel so lange erhitzt, bis die schwarze Farbe zerstört, und eine röthlich gelbe an deren Stelle getreten ist, wozu eine kaum anfangende Glühbitze hinreicht. Die kaltgewordene Masse wird mit Wasser ausgezogen, und die Auflösung so lange mit Salzsäure gekocht, bis die Salpetersäure zerstört ist, worauf sich das Selen durch fortgesetzte Digestion mit schweflichtsaurem Ammoniak abscheiden läßt. Die Ausbeute ist aber immerhin sehr gering. Sie betrug bei meinen Versuchen 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. jenes Destillationsrückstandes.

Um endlich das auf die beschriebene Art erhaltene Selen in zusammenhängender Form und von der eingemengten Kohle, wenn solche nicht aus der Kaliflüssigkeit durch Abfiltriren getrennt wurde, befreit zu erhalten, darf es nur in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen werden. Ist jene kohlige Substanz noch dabei, so bekommt man bei dieser Destillation zuerst eine geringe Menge einer ammoniakalischen Flüssigkeit, welche vielleicht auf thierischen Ursprung jener Kohle schließen läßt, dann folgt das Selen von einer Spur selenichter Säure begleitet, und im Rückstand bleibt die Kohle.

V. *Ueber die Wirkung des Stickstoffoxydgases auf Eisenoxydulsalze; von Hrn. Eugène Peligot.*

Die zuerst von Priestley wahrgenommene Absorption des Stickstoffoxydgases durch die Eisenoxydulsalze wird,