

Selensäure. Man lässt nun mit einigen Tropfen Salzsäure kochen, um die Selensäure in selenige Säure zu verwandeln und fügt eine Lösung von schwefliger Säure hinzu, welche die selenige Säure leicht reducirt und unter diesen Umständen einen meist schwarzen Niederschlag von Selen gibt, das sich leicht auswaschen und bestimmen lässt. Wendet man statt der Salpetersäure von 34° B. — wie sie in den Münzlaboratorien gebräuchlich ist — eine verdünntere Säure von 10—15° B. an, so erhält man einen Absatz von kleinen grauen krystallinischen Lamellen von metallischem Aeusseren, die aus Selensilber bestehen, in concentrirter Säure leicht, in verdünnter schwer löslich sind.

Im Scheidesilber hat Debray wie Rössler die fast constante Gegenwart von Selen nachgewiesen. Das Brandsilber enthält kein Selen, jedoch wurde durch Hinzufügen von 6 Grm. Selen zu 6,5 Kilo Brandsilber, das in einem Tiegel eingeschmolzen war, ein Metall von den oben erwähnten Eigenschaften erhalten, obgleich bei diesem Versuche ein beträchtlicher Theil des Selens in Folge seiner Leichtflüchtigkeit verdampfte. Ein Selengehalt von bedeutend weniger als  $\frac{1}{1000}$  genügt also um das Silber zu verderben. \*)

**Zur Prüfung des Zinnsalzes** haben Friedrich Goppelsröder und W. Trechsel\*\*) zwei neue Titrimethoden vorgeschlagen.

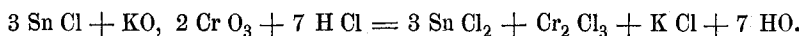
1. Man löst in einem Kölbchen eine bestimmte Menge saures chromsaures Kali in Wasser auf und fügt zu der heissen aber nicht kochenden Lösung zuerst Salzsäure, hernach das zu untersuchende Zinnsalz.

---

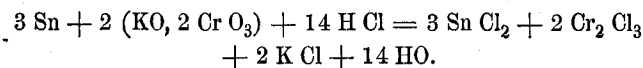
\*) Die Quelle des Selengehaltes ist offenbar in der zur Goldscheidung verwandten Schwefelsäure zu suchen, indem diese meist aus Kiesen erzeugt wird, deren Selengehalt in neuerer Zeit zugenommen zu haben scheint. Bekanntlich wird bei der Goldscheidung ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt, um das Silbersulfat in Lösung zu erhalten; bei dem darauffolgenden Fällen des Silbers durch Kupfer wird gleichzeitig der ganze Selengehalt mitgefällt. — Es ist also darauf zu sehen beim Scheideprocess selenfreie Säure zu verwenden. Um die Schwefelsäure auf Selen zu prüfen, verdünnt man sie mit dem vierfachen Volum Wasser, decantirt oder filtrirt, versetzt mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure und erwärmt auf etwa 80° C. Ist die Schwefelsäure selenhaltig, so bildet sich ein gewöhnlich roth gefärbter Niederschlag von feinvertheiltem Selen. Es lässt sich übrigens selenhaltiges Silber leicht durch ein oxydirendes Schmelzen bei Luftzutritt oder mit Beihülfe von Kali- oder Natronsalpeter reinigen.

\*\*) Bull. de la soc. industrielle de Mulhouse 44, 297 und Dingler's pol. Journ. 214, 148.

Sobald dieses sich gelöst hat und eine neue grössere Menge Salzsäure zugefügt worden ist, erwärmt man und leitet das entwickelte Chlor in eine Lösung von Jodkalium. Das freigemachte, im überschüssigen Jodkalium gelöste Jod wird in bekannter Weise mit unterschwefligsaurem Natron titirt; seine Menge entspricht der durch das Zinnsalz nicht reducirten Quantität des Bichromats, während das reducirte Bichromat dem Zinnsalze nach folgender Gleichung entspricht:



Arbeitet man mit metallischem Zinn, so setzt man dieses zu der heissen concentrirten Bichromatlösung, welcher man Salzsäure zugefügt hat. Das Zinn löst sich und reducirt das Bichromat; die Operation bleibt sich im Uebrigen gleich. Die Bichromatlösung muss in diesem Falle sehr concentrirt sein, damit kein Wasserstoff entweicht. Die Reaction des Zinns auf das saure chromsaure Kali wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die Verfasser fanden nach dieser Methode in einem eisenhaltigen Zinn 99,45 % Zinn.

2. Man löst das Zinnsalz unter Zusatz einer bekannten Menge sauren chromsauren Kalis in Salzsäure, fügt nach beendiger Einwirkung einen Ueberschuss von Jodkalium zu, lässt fünf Minuten stehen und titirt das frei gewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Die Auflösung des Zinnsalzes, die Reduction des Bichromates, überhaupt die ganze Operation geschieht in einem mit eingeschlifienem Stöpsel versehenen Fläschchen und in der Kälte.

Die Verfasser fanden in verschiedenen Zinnsalzproben folgende Gehalte an Zinnchlorür ( $\text{Sn Cl} + 2 \text{ HO}.$ )

nach Methode 1

nach Methode 2

Zinnsalzprobe a.

96,26 %

95,89 %

—

96,257 &lt;

—

96,40 &lt;

Zinnsalzprobe b.

—

96,90 &lt;

—

97,12 &lt;

—

96,99 &lt;

nach Methode 1	nach Methode 2
Zinnsalzprobe c.	
—	91,38 %
—	91,79 «
—	91,45 «
Zinnsalzprobe d.	
—	96,53 «
—	96,86 «
—	96,67 «

Wie die Verfasser mittheilen, bedient man sich in den Fabriken zu Mülhausen einfacherer Methoden, um das Zinnsalz mit saurem chromsaurem Kali zu titriren. Entweder fügt man zur Lösung des Zinnsalzes so lange eine Lösung von Bichromat, bis die Färbung vom reinen Grün in ein gelbliches Grün übergeht oder man wendet gleichzeitig mit Jodkaliumstärkekleister getränktes Papier an. Letztere Methode ergab bei Versuchen, welche Haby auf Veranlassung Goppelsröder's ausführte, ziemlich genaue Resultate. Mit Hilfe der ersteren Methode gelangt man nach dem Ausspruche industrieller Chemiker bei längerer Uebung des Auges zu Resultaten, welche für die Praxis genügend genau sind. Bei den von den Verfassern damit angestellten Versuchen war immer ein Ueberschuss von Bichromat erforderlich.

## 2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

**Ueber die Bestimmung des Indigos im Harn.** Die Leichtigkeit, mit welcher sich selbst bei indicanarmen Harnen die Ausscheidung des Indigos durch Zusatz von Salzsäure und Chlorkalk nach Jaffe's\*) Methode vollzieht, veranlasste E. Salkowski\*\*) zu Versuchen, diese schöne Reaction zu einer directen, wenn auch nur annähernden Bestimmung des Indigos zu verwerthen. Am nächsten liegt es, das Indigoblau mit Aether oder Chloroform auszuschütteln und den Gehalt der Lösung colorimetrisch festzustellen. Allein es gelingt auf diesem Wege selten, die ganze Menge des Indigoblau in den Aether oder das Chloroform

\*) Diese Zeitschr. 10, 126.

\*\*) Virchow's Archiv 68, 11.