

zeigt, lag die Vermuthung des Vorhandenseins einer neuen Basis nahe, die sich jedoch nicht als richtig erwies. Wird nämlich die saure Lösung mit Platinchlorid gefällt, so besteht der gelbe Niederschlag lediglich aus Protamindoppelsalz, dessen Zusammensetzung ich oben angegeben habe, und es bleibt im Filtrat der säureartige Körper, an welchen das Protamin gebunden war. Derselbe ist offenbar aus der Zersetzung des Eiweiss oder des Nuclein unter der Einwirkung der warmen Salzsäure entstanden; wesshalb die Empfehlung Miescher's zur Gewinnung von reinem Nuclein mit kalter verdünnter Säure möglichst rasch zu arbeiten, vollkommen begründet ist.

Basel, 9. December 1874.

#### 490. L. F. Nilson: Ueber Verarbeitung Selenschlamm.

(Eingegangen am 12. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aus einer soeben unter die Presse gegebenen Arbeit über die Salze der selenigen Säure<sup>1)</sup> entnehme ich diesmal Folgendes über Darstellung von Selen aus Selenschlamm. Um diese Untersuchung auszuführen, habe ich nämlich schon längst eine erhebliche Quantität Selen aus Schlamm von der Faluner Schwefelsäurefabrik nach einer Methode sehr leicht gewonnen, die auch Otto Petterson<sup>2)</sup> benutzt hat; da aber seine Abhandlung nur in schwedischer Sprache veröffentlicht ist, glaube ich im Interesse des chemischen Publikums zu handeln, wenn ich die genannte Methode mittheile.

Dieser Schlamm, der ung. 2.5 pCt. Selen enthält, lässt sich nicht nach der von Böttger<sup>3)</sup> herrührenden und von Otto<sup>4)</sup> empfohlenen Methode verarbeiten. Beim Kochen mit Natriumsulfit wirkt nämlich das im Schlamm vorhandene Bleisulfat auf das gebildete Natriumselenohyposulfit unter Bildung von Selenblei, Natriumsulfat und freier Schwefelsäure zerlegend ein. Kocht man nach Angabe Böttger's bis zur Schwarzfärbung des Schlamms, so lässt sich Selen in der Lösung nicht mehr entdecken; kocht man dagegen nur einen Augenblick, so scheidet Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung zwar rothes Selen ab, dessen Menge sich jedoch bei fortgesetzter Erhitzung schnell vermindert, um endlich ganz zu verschwinden; so zeigten Versuche in Proberöhrchen, dass eine Minute schon ausreicht, um alles Selen aus der Lösung wegzuschaffen. Jedenfalls ist es nicht möglich, die genannte Zerlegung zu verhindern, weshalb die Methode ganz un-

<sup>1)</sup> *Researches on the salts of selenious acid in Nova Acta* der Societät der Wissensch. zu Upsala Ser. III. Vol. III.

<sup>2)</sup> *Om selenigrans alunarter etc.* Upsala 1872.

<sup>3)</sup> *Journ. f. prakt. Ch.* XCIV, 439.

<sup>4)</sup> *Lehrb. d. Ch.* I, 634.

brauchbar ist, sobald der Schlamm solche Verbindungen enthält, welche wie das Bleisulfat störend einwirken. Dies muss auch der Fall sein, wenn man Flugstaub nach Böttger's Verfahren behandelt; sofern er nämlich Kupfersulfat enthält, kann man nicht verhindern, dass wenigstens ein Theil des Selen als unlösliches Selenkupfer im Rückstande bleibt.

Mit bestem Erfolge kann man dagegen Cyankalium als Lösungsmittel statt Natriumsulfit anwenden, und unter allen eingeschlagenen Wegen zur Verarbeitung Selenschlammes verdient dieser seiner Einfachheit und Billigkeit halber den Vorzug. Man bekommt nämlich für 2 Th. verbrauchten Cyankaliums ung. 1 Th. Selen und braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit der ziemlich concentrirten Cyankaliumlösung bei 80—100° zu digeriren, bis eben die rothe Farbe desselben in ein reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, bis Chlorwasserstoffsäure keine röthliche Opalirung des Wassers mehr verursacht, die Flüssigkeit zu filtriren und Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, um das Selen in kirschrothen Flocken ausgeschieden zu erhalten, indem die frei gemachte Selenocyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Cyanwasserstoff zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel bleibt aber in der Lösung als Rhodanwasserstoffsäure zurück.

Von den im Schlamm vorhandenen verschiedenen Körpern enthält das so gewonnene Selen nur ein wenig Kupfer und Eisen und möglicherweise auch Spuren von Quecksilber. Die beiden erst genannten Metalle werden nämlich als Doppelcyanüre von Cyankalium aus dem Schlamm gelöst und da Chlorwasserstoffsäure aus einer klar bleibenden Mischung von Ferrocyankalium und Kaliumkupfercyanür augenblicklich unlösliches Ferrocyankupfer abscheidet, so fällt diese Verbindung mit dem Selen nieder. Kommt auch Quecksilber vor, so rührt dies wahrscheinlich von unvollständiger Zersetzung des gebildeten Kalium-Quecksilbercyanides durch Chlorwasserstoffsäure her.

Um das kupfer- und eisenhaltige Selen zu reinigen, versuchte ich dasselbe in Natronlauge zu lösen, voraussetzend, dass die fremden Beimischungen als unlösliche Selenmetalle sich dabei abscheiden sollten — doch vergebens. Aus der filtrirten, alkalischen Flüssigkeit schlug Chlorwasserstoffsäure ein durchaus fein vertheiltes, dunkelfarbiges Selen nieder; dasselbe gab aber mit Salpetersäure eine grüne, kupferhaltige Lösung, aus welcher ein reines Produkt folgendermassen gewonnen ward.

Ich verdampfte die salpetersaure Lösung zur Trockenheit im Wasserbade und hatte dabei Gelegenheit zu beobachten, dass man, wenn die Abdampfung allzu schnell fortschreitet, besonders wenn die Salpetersäure im grossen Ueberschusse vorhanden ist, leicht einen nicht unbedeutenden Verlust an seleniger Säure erleiden kann, denn

sie wird mit den sauren Dämpfen fortgerissen. Der Rückstand von Anhydrid bildet sehr schöne, seideglänzende, verfilzte, weisse Nadeln, die nur ein wenig ins Grüne spielen. Durch Sublimation befreie ich endlich dieses Anhydrid von den fremden Stoffen und führe diese Operation in einem auf den Verbrennungsofen gelegten Rohre von schwer schmelzbaren Glase aus, indem ich, nachdem dasselbe in der Mitte zusammengezogen und mit einem Asbestpropf abgetheilt worden ist, das Anhydrid in die eine Abtheilung hineinbringe und einen mässig schnellen, mit Schwefelsäure und Baumwolle gereinigten Luftstrom mittelst eines Aspirators durch das Rohr sauge. Das ganze Rohr wird erst gelinde erhitzt, um noch zurückgehaltene Salpetersäure auszutreiben, dann stärker, aber nur die Abtheilung, in der das Anhydrid sich befindet. Die Dämpfe des reinen Anhydrids werden so mit dem Luftstrom in die zweite Abtheilung des Rohrs fortgeführt und condensiren sich dort in sehr schönen, langen, weissen Krystallen, oder, wenn die Quantität grösser ist, in harten, dicken Krystallkrusten.

Möglicherweise ist das so gewonnene Produkt noch mit sehr kleinen Quantitäten Quecksilberselenit verunreinigt, welches man schon bei seiner Lösung in Wasser bemerken kann, denn, wenn dies der Fall ist, erhält man einen weissen, unlöslichen Rückstand dieses Salzes, weil es kaum von seleniger Säure angegriffen wird. Um das Quecksilber zu entfernen, sättigt man die Lösung des Anhydrids mit Natriumcarbonat [1 Th.  $\text{SeO}_2$  mit 1 Th.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ], trocknet das Natriumselenit ein und glüht endlich zur Verflüchtigung des Quecksilbers. Aus dem Rückstand schlägt Schweflige- und Chlorwasserstoffsäure chemisch reines Selen nieder.

Upsala, Universitätslaboratorium 7. December 1874.

## I.

### 491. Friedrich Gramp: Ueber Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen.

(Aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Lange Zeit war man allgemein der Ansicht, das Chlor könne aus allen Brom- und Jodmetallverbindungen Brom und Jod, das Brom aus allen Jodmetallverbindungen das Jod freimachen, während in den sauerstoffhaltigen Säuren der Halogene die Affinitätsverhältnisse umgekehrt seien. Nach den Untersuchungen von Kaemmerer über die Affinitätsverhältnisse der drei Halogene in Oxyssäuresalzen<sup>1)</sup> schien es

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen 138, 390.