

Darnach bildet die Verbindung schwach gelblich gefärbte, glänzende Schuppen, die unter Zersetzung bei 212° (corr. 214°) schmelzen. In heissem Alkohol löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln, sowie in Natronlauge unlöslich.

0.1518 g Sbst.: 31.3 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{12}H_{18}N_4O$ . Ber. N 23.93. Gef. N 23.90.

IV. 4-Diäthylaminobenzal-anilin,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ .

4-Diäthylaminobenzaldehyd und frisch destillirtes Anilin werden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte im Wasserbade eine Stunde erwärmt. Beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt das Gemenge zu einer harten, braungelben Masse.

Aus Petroläther umkrystallisirt, bildet die Verbindung eigelbe, glänzende, grosse Schuppen vom Schmp. 108–109°. In Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Petroläther, sehr leicht löslich in den übrigen organischen Solventien.

0.1784 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1773 g Sbst.: 0.5276 g  $CO_2$  und 0.1267 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{20}N_2$ . Ber. C 80.95, H 7.94, N 11.11.

Gef. » 81.16, » 8.01, » 11.01.

### 83. C. Paal und Carl Koch: Ueber colloïdales Selen.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Werden Lösungen von protalbin- oder lysalbin-saurem Natrium<sup>1)</sup> mit Silbernitrat oder Goldchlorid und Natronlauge erwärmt, so tritt nach Versuchen, welche der Eine von uns vor mehr als 2 Jahren veröffentlicht hat<sup>2)</sup>, Reduction zu elementarem Silber resp. Gold ein, wobei das in der Lösung vorhandene Eiweisspaltungsproduct die Rolle des Reduktionsmittels spielt. Die Metalle werden hierbei jedoch nicht gefällt, sondern bleiben in Folge der schützenden Wirkung des Eiweissderivats colloïdal gelöst. Aus diesen Flüssigkeiten kann man direct durch Zusatz von Säuren Silber und Gold als Hydrosole in fester Form ausfällen und diese Producte, welche je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger reichliche Mengen der Eiweissderivate adsorbirt enthalten, wieder in Alkali lösen und zur Trockne bringen, ohne dass hierbei Gelbbildung stattfindet. Auch mittels Dialyse lassen sich die ursprünglichen Colloïdlösungen von diffusiblen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2195 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2224, 2236 [1902].

Beimengungen befreien. Durch Eindampfen der so gereinigten Lösungen resultiren die festen Hydrosole der beiden Metalle in Combination mit protalbin- oder lysalbin-saurem Natrium. In analoger Weise versuchten wir, auch zum colloidalen Selen zu gelangen. Dieses Element wurde zuerst von H. Schulze<sup>1)</sup> als flüssiges Hydrosol durch Einwirkung von schwefliger Säure auf sehr verdünnte, wässrige Lösungen von Selendioxyd gewonnen. A. Gutbier<sup>2)</sup> erhielt reine Lösungen von colloidalem Selen durch Reduction 0.2-proc. wässriger Lösungen von Selendioxyd mit stark verdünntem Hydrazinhydrat (1:2000)<sup>3)</sup>. Das nach beiden Methoden gewonnene Selenhydrosol ist nur in Lösung relativ beständig.

Wird eine wässrige Lösung von seleniger Säure in eine eben solene von protalbin- oder lysalbin-saurem Natrium eingetragen, so tritt Fällung ein, die auf Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet. Reduction zu Selen findet auch nach längerem Erwärmen dieser Mischung nicht statt. Selbst Hydrazinhydrat erwies sich in der alkalischen Lösung wirkungslos. Als sie aber mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde, trat sofort, als die Reaction sauer wurde, unter starkem Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) Reduction ein. Die Flüssigkeit färbte sich erst roth und schied dann auf weiteren Säurezusatz rothe Flocken der Adsorptionsverbindung von colloidalem Selen mit freier Protalbin- resp. Lysalbin-Säure aus. Die Fällung wurde abfiltrirt und erwies sich, wie die schon beschriebenen Niederschläge von colloidalem Silber und Gold (l. c.), in Wasser unlöslich, in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien löslich. Da fein vertheiltes Selen schon in der Kälte von ätzenden Alkalien langsam zu Alkaliselenid gelöst wird, wurde als Lösungsmittel Natriumcarbonat angewandt, welches das colloidale Selen nicht verändert. Durch Dialyse gegen Wasser wurden die so erhaltenen colloidalen Flüssigkeiten gereinigt. Durch vorsichtiges Eindunsten erhielten wir die Hydrosole in fester, beständiger, wasserlöslicher Form. Auch die oben erwähnten, durch Fällung mit Säuren erhaltenen Niederschläge von colloidalem Selen mit den freien Eiweiss-spaltungsproducten bewahren ihre Löslichkeit in Alkali in trockenem Zu-

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 32, 390.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 106 [1902].

<sup>3)</sup> Unsere Versuche über colloidales Selen und Tellur (s. d. folg. Mitthg.) sind während des Winter-Sem. 1901—1902, gleichzeitig mit denen A. Gutbier's (Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 54), ausgeführt worden. Wenn wir sie erst jetzt veröffentlichen, so waren dafür theils äussere Gründe, theils der Wunsch maassgebend, die Haltbarkeit der Präparate während eines längeren Zeitraums prüfen zu können.

stande. Wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, lassen sich auf diesem Wege sehr hochprocentige Präparate von colloidalem Selen gewinnen. An Stelle des kostspieligen Hydrazinhydrats lässt sich als Reduktionsmittel auch Hydroxylamin in Form seiner Salze verwenden (s. u.).

### Colloïdales Selen mit protalbinsaurem Natrium.

#### a) Reduction mittels Hydrazinhydrat.

I. 3 g protalbinsaures Natrium wurden in der 15-fachen Menge Wasser gelöst und die 1 g Selen entsprechende Menge Selendioxyd (1.63 g) in wässriger Lösung zugegeben. Hierbei scheidet sich etwas Protalbinsäure aus, die auf Zusatz von Natronlauge wieder in Lösung geht. Die Flüssigkeit versetzt man nun mit 2 g der käuflichen Hydrazinhydratlösung und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die Flüssigkeit färbt sich unter starker Schaumbildung blutroth. Letztere wird durch Zugabe von etwas Alkohol beseitigt. Durch gelindes Erwärmen wird die Reduction zu Ende geführt, wobei sich rothe Flocken von colloidalem Selen mit freier Protalbinsäure abscheiden. Ohne zu filtriren, bringt man die Fällung durch Zusatz von Soda wieder in Lösung und reinigt die colloïdale Flüssigkeit durch Dialyse gegen destillirtes Wasser. Die Diffusate waren frei von Selen.

Das flüssige Hydrosol des Selens gleicht im auffallenden Licht täuschend arteriellem Blut. Im durchfallenden Licht in dünner Schicht oder bei starker Verdünnung erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar und leuchtend roth gefärbt. Sie wurde bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingeengt und schliesslich im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure eingetrocknet. Das feste Hydrosol bildete dunkelrothe, glänzende, emailartige Lamellen, die sich schon in der Kälte leicht und vollständig in Wasser mit den oben angegebenen Eigenschaften lösten. Die Ausbeute an festem Hydrosol betrug 3 g. Die Bestimmung des Selens und Natriums in diesen und allen übrigen Präparaten geschah in folgender Weise:

Die Substanz wurde zuerst in vacuo bei 100<sup>o</sup> getrocknet und eine abgewogene Menge im Einschmelzrohr mit Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanz erhitzt. Die Lösung befreite man durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Salpetersäure, löste den Rückstand in Wasser und schied das Selen durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in elementarer Form ab. Im Filtrat wurde das Natrium als Sulfat bestimmt.

Das Präparat hatte nach dem Erhitzen im Vacuum nichts von seiner Löslichkeit eingebüsst.

0.1688 g Sbst.: 0.0048 g H<sub>2</sub>O. — 0.4163 g Sbst.: 0.1363 g Se, 0.0204 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>1)</sup>.

Gef. H<sub>2</sub>O 2.84, Se 32.74, Na 4.9.

<sup>1)</sup> Der Procentgehalt an Selen und Natrium bezieht sich bei diesen und allen anderen Präparaten auf wasserfreie Substanz.

Eine Probe der Substanz in wässriger Lösung ergab auf Zusatz von wenig Essigsäure eine Fällung, die sich im Ueberschuss der Säure wieder colloidal löste. Die Flüssigkeit wurde nun mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf Essigsäure wieder eine schwache Fällung hervorrief, die auf Zugabe von Natronlauge verschwand. Dann wurde die Fällung und Lösung noch zweimal durch Salzsäure und Natronlauge hervorgerufen, ohne dass trotz der wiederholten Behandlung mit Säure und Alkali Gelbildung eintrat.

Auch auf Zusatz eines grossen Ueberschusses 10-proc. Kochsalzlösung blieb die Lösung des Präparats in der Kälte und beim Aufkochen unverändert. Gesättigte Chlornatriumlösung scheidet erst beim Kochen das Gel ab. 10-proc. Natriumphosphatlösung verhielt sich wie 10-proc. Kochsalzlösung. 10 proc. Chlorcalciumlösung erzeugt, im Ueberschuss zugesetzt, schon in der Kälte eine feinflockige, schwache Fällung.

Nach 2 $\frac{1}{2}$ -jähriger Aufbewahrung hatte das Präparat eine etwas hellere Farbe angenommen. Ein geringer Theil des Selen war in dem nicht genügend verschlossenen Gläschen durch den Luftsauerstoff oxydirt worden. Die Substanz löste sich in Wasser zu einer blutrothen Flüssigkeit, nur ein geringer Theil blieb als schwache Trübung suspendirt und ging auch nicht in Lösung, als die Flüssigkeit unter Zusatz eines Tropfens Sodalösung erwärmt wurde.

II. 3 g protalbinsaures Natrium, in 50 g Wasser gelöst, wurden mit der 3 g Selen entsprechenden Menge seleniger Säure in wässriger Lösung versetzt, die entstandene Fällung mit Natronlauge beseitigt und die Mischung durch Hydrazinhydrat und Salzsäure reducirt. Die Reinigung und Isolirung des festen Hydrosols geschah in der oben angegebenen Art. Die feste Substanz bildete braunrothe, schwach glänzende Lamellen und Krusten, die in Wasser vollständig löslich waren. Die Ausbeute betrug 6 g.

0.461 g Sbst.: 0.0207 g H<sub>2</sub>O. — 0.4403 g Sbst.: 0.2101 g Se. 0.1289 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 4.49, Se 47.71, Na 9.47.

Das Präparat war nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo nur mehr theilweise in Wasser löslich und auch gegen Neutralsalze etwas empfindlicher als Substanz I.

Bei aufeinanderfolgender Fällung erst mit Essigsäure, dann mit Salzsäure und jedesmaligem Wiederlösen in Natronlauge trat keine Gelbildung ein, trotzdem sich die Flüssigkeit hierbei stark erwärmt hatte.

10-procentige Kochsalzlösung war in der Kälte wirkungslos. Beim Erwärmen der Mischung schlug die Farbe von blutroth in rothbraun um und es trat langsam Trübung ein. Ebenso verhielt sich 10-procentige Natriumphosphatlösung. Gesättigte Kochsalzlösung rief beim Kochen Fällung hervor. 10-procentige Chlorcalciumlösung erzeugte Trübung, und nach einiger Zeit schied sich das Gel in Flocken aus.

Nach 2 $\frac{1}{2}$ -jähriger Aufbewahrung zeigte sich das Präparat nur wenig verändert. Der grösste Theil der Substanz war noch als Hydrosol vorhanden.

#### b) Reduction mit Hydroxylamin.

III. Zur Anwendung gelangten 2 g protalbinsaures Natrium und 1.09 g Selendioxyd, in 60 g Wasser und der zur Neutralisation der selenigen Säure erforderlichen Menge Natronlauge gelöst. Es wurde zuerst nur die zur Reduction des Selendioxyds theoretisch nöthige Menge mit Soda neutralisirtes Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt.

Es trat schwache Rothfärbung ein. Eine energische Reduction ging jedoch erst vor sich, als festes Hydroxylaminchlorhydrat in die mit Natronlauge alkalisch gemachte Flüssigkeit eingetragen wurde. Nach beendigter Reaction wurde die im durchfallenden Licht prächtig roth gefärbte Lösung dialysirt und in bekannter Weise das feste Hydrosol isolirt. Wir bekamen es in dunkelroth durchscheinenden Blättchen, die sich leicht in Wasser zu einer dem arteriellen Blut gleichenden Flüssigkeit lösten. Ausbeute 2 g.

0.1263 g Sbst.: 0.0011 g H<sub>2</sub>O. — 0.1249 g Sbst.: 0.0427 g Se: 0.0157 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 0.87, Se 34.18, Na 3.52.

Gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze verhält sich die Substanz wie das oben beschriebene Präparat I, nur mit dem Unterschied, dass 10-procentige Chlorcalciumlösung im Ueberschuss erst beim Kochen die Umwandlung in das sich flockig abscheidende Gel bewirkt.

Nach zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Product bis auf einen minimalen Rest mit den ursprünglichen Eigenschaften in kaltem Wasser.

#### Colloïdales Selen mit freier Protalbinsäure.

IV. Wie schon angegeben, werden die wässrigen Lösungen der vorstehend beschriebenen Präparate durch verdünnte Säuren gefällt, wobei sämmtliches Selen in Combination mit freier Protalbinsäure sich abscheidet. Ein Theil der Letzteren bleibt jedoch in Lösung, sodass die Fällungen einen erheblich höheren Selengehalt aufweisen als das Ausgangsmaterial.

1 g des Präparates I (mit 32.74 pCt. Se), in wenig Wasser gelöst, wurde vorsichtig mit Essigsäure versetzt, so lange noch Ausscheidung von rothen Flocken bemerkbar war, der Niederschlag abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

In trockenem Zustande bildete die Substanz eine lockere, rothbraune Masse, die sich in alkalihaltigem Wasser mit den Eigenschaften des Ausgangsmateriales wieder löste. In Wasser war sie ganz unlöslich. Auch nach dem Trocknen in vacuo bei 100° behielt das Product seine Alkalilöslichkeit.

0.455 g Sbst.: 0.0093 g  $H_2O$ . — 0.1823 g Sbst.: 0.0731 g Se.  
Gef.  $H_2O$  2.04, Se 40.15.

Gegen Säuren, Alkalien und Neutralsalze zeigte die Substanz, nachdem sie in wenig stark verdünnter Sodalösung gelöst worden war, fast genau dasselbe Verhalten wie das Ausgangsmaterial.

Nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Product noch vollständig und leicht in verdünntem Alkali mit blutrother Farbe.

V. In der vorstehend angegebenen Weise wurde aus Präparat II (mit 47.7 pCt. Se) ein Product erhalten, das in trockenem Zustande eine rothbraune Farbe besass und sich ebenfalls leicht in verdünnten ätzenden und kohlensauern Alkalien colloidal löste. Diese Lösungen waren jedoch weniger haltbar; nach einiger Zeit ging ein Theil des Hydrosols in das sich flockig abscheidende Gel über.

0.3251 g Sbst.: 0.0141 g  $H_2O$ . — 0.3012 g Sbst.: 0.2052 g Se.  
Gef.  $H_2O$  4.36, Se 68.11.

Nach Verlauf von zwei Jahren wurden Proben des exsiccator-trocknen und des bei  $100^{\circ}$  in vacuo getrockneten Präparates in Wasser suspendirt. Auf Zusatz einer geringen Menge Sodalösung gingen beide Präparate mit im auffallenden Licht ziegelrother Farbe bis auf einen unbedeutenden Rest in colloidale Lösung. Das Product ist somit in festem Zustande weit haltbarer als in Gestalt des flüssigen Hydrosols.

### Colloidales Selen mit lysalbinsaurem Natrium.

#### a) Reduction mittels Hydrazinhydrat.

VI. Das Präparat wurde in bekannter Weise aus 2 Theilen lysalbinsaurem Natrium und der 1 Theil Selen entsprechenden Menge seleniger Säure durch Reduction mit Hydrazinhydrat dargestellt. Die trockne Substanz bildete rothbraune, glänzende Blättchen, die sich leicht und vollständig mit den bereits angegebenen Eigenschaften in Wasser lösten. Nach dem Erhitzen in vacuo auf  $100^{\circ}$  war die Löslichkeit der Substanz unverändert geblieben.

0.2951 g Sbst.: 0.0087 g  $H_2O$ . — 0.191 g Sbst.: 0.0815 g Se. 0.0563 g  $Na_2SO_4$ .

Gef.  $H_2O$  4.24, Se 42.67,  $Na$  9.58.

Wiederholtes Fällen mit Essigsäure und Salzsäure nach jedesmaligen Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in verdünnter Natronlauge bewirkte keine Veränderung in der colloidalen Lösung.

10 procentige Kochsalz- und Natriumphosphat-Lösung im Ueberschuss erwiesen sich in der Kälte und beim Aufkochen ebenfalls wirkungslos. Ueberschüssige, gesättigte Kochsalzlösung erzeugt in der Wärme, 10-procentige Chlorcalciumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe, feinflockige Fällung des Gels.

Nach mehr als zweijähriger Aufbewahrung löste sich das Präparat mit den ursprünglichen Eigenschaften in Wasser bis auf einen geringen Rückstand, der nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak auch colloidal gelöst wurde.

VII. Bei diesem Versuch kamen auf 3 g lysalbinsaures Natrium 4.9 g Selen-dioxyd, 3 g Selen entsprechend, sodass ein Product mit 50 pCt. colloidalem Selen entstehen konnte. Die Reduction geschah in der schon beschriebenen Art. Während der Dialyse schied sich etwas elementares Selen unlöslich ab.

Im trocknen Zustande stellte das Präparat schwach glänzende, rothbraune Krusten und Blättchen dar, die sich in Wasser mit schön dunkelrother Farbe lösten. Im reflectirten Lichte glich die Flüssigkeit venösem Blute. Die Ausbeute betrug fast 6 g.

Nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum bei 100° blieb die Löslichkeit des Präparates erhalten. nur war die Farbe etwas braunstichiger geworden, und nach langem Stehen schied sich aus der Lösung eine kleine Menge Selen ab.

0.6027 g Subst.: 0.0261 g H<sub>2</sub>O. — 0.4239 g Subst.: 0.2116 g Se, 0.1749 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 4.33, Se 49.91, Na 13.35.

Die Lösung der bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrockneten Substanz wurde durch mehrmaliges Fällen mit Säure und Wiederlösen in Alkali nicht verändert. 10-procentige Kochsalzlösung im Ueberschuss bewirkte beim Erhitzen zwar keine Fällung, aber die im durchfallenden Licht rothe Farbe der Lösung ging in rothbraun über. Ebenso verhielt sich 10-procentige Natriumphosphatlösung. Gesättigte Kochsalzlösung und 10-procentige Chlorcalciumlösung riefen, Erstere in der Wärme, Letztere schon bei Zimmertemperatur, Trübung der colloidalen Lösung hervor.

Nach 2½-jähriger Aufbewahrung löste sich sowohl die bei gewöhnlicher Temperatur, als auch die bei 100° in vacuo getrocknete Substanz zum grösseren Theil unverändert in Wasser. Der Rückstand ging bei gelindem Erwärmen mit stark verdünntem Ammoniak ebenfalls theilweise in colloidale Lösung.

#### b) Reduction mit Hydroxylamin.

VIII. Die Substanz wurde genau wie das unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium gewonnene Präparat III (s. o.) dargestellt. In festem Zustande bildete das Product glänzende, blutroth durchscheinende Lamellen von dunkelrother Oberflächenfarbe. Es löste sich leicht und vollständig in Wasser und behielt diese Eigenschaft auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo.

0.148 g Subst.: 0.0052 g H<sub>2</sub>O. — 0.1362 g Subst.: 0.0786 g Se, 0.0116 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. H<sub>2</sub>O 3.51, Se 57.70, Na 2.71.

Nach den angewandten Mengenverhältnissen (2 Th. Natriumsalz auf 1 Th. Selen) hätte ein Präparat mit ca. 33 pCt. colloïdalem Selen entstehen können. Durch das längere Erhitzen in alkalischer Lösung wurde jedoch ein Theil der organischen Componente gespalten und die Hydrolysirungsproducte **nebst etwas lysalbinsaurem Salz**, welches ebenfalls etwas diffusibel ist, während der Dialyse entfernt, woraus sich der hohe pCt.-Gehalt an Selenhydrosol erklärt.

Die wässrige Lösung des Colloïds behielt nach viermaligem Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. 10-proc. und gesättigte Kochsalzlösung, sowie 10-proc. Natriumphosphatlösung sind in der Kälte und beim Aufkochen wirkungslos. 10-proc. Chlorcalciumlösung erzeugt erst beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Fällung von dunkelrothen Flocken, die kein Calcium enthalten.

Zwei Jahre nach ihrer Darstellung löste sich die Substanz noch spielend leicht und ohne Rückstand in kaltem Wasser.

#### Colloïdales Selen mit freier Lysalbinsäure.

IX. 1 g des Präparats No. VI (mit 42.67 pCt. Se, s. o.) wurde in Wasser gelöst und solange mit verdünnter Essigsäure versetzt, als noch Fällung eintrat. Der ziegelrothe flockige Niederschlag wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden war (zur Neutralisation des aus dem Glase aufgenommenen Alkalis), in vacuo getrocknet und so in Form rothbrauner, leicht zerreiblicher Körner gewonnen, die sich nicht in Wasser, dagegen in stark verdünnter Natriumcarbonatlösung langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder lösten. Die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz war in verdünntem Alkali leicht löslich geblieben.

0.1793 g Sbst.: 0.0021 g H<sub>2</sub>O. — 0.1653 g Sbst.: 0.1577 g Se.

Gef. H<sub>2</sub>O 1.17, Se 95.40.

Die wässrige Lösung der Substanz beginnt nach zweimaligem Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge in Folge der eintretenden Gelbfärbung sich zu trüben. Ueberschüssige 10-proc. Kochsalzlösung bewirkt ebenfalls schon bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit Trübung. Bei Anwendung gesättigter Kochsalz- und 10-proc. Chlorcalcium-Lösung tritt die Abscheidung des Gels sofort ein, während 10-proc. Natriumphosphatlösung in der Kälte keine Veränderung und beim Kochen nur eine dunklere Färbung hervorrief.

Nach 2 1/2-jähriger Aufbewahrung wurde das Präparat in Wasser suspendirt und 1 Tropfen Ammoniaklösung hinzugefügt, worauf in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen rasch Lösung eintrat und nur ein unbedeutender Rest ungelöst blieb. Die so erhaltene Flüssigkeit besaß die schon beschriebenen Eigenschaften des flüssigen Selenhydrosols.

X. Dieses Product wurde aus dem Präparat No. VII (mit 49.9 pCt. Se) durch Fällen mit Essigsäure in der vorstehend angegebenen Weise erhalten.



Es bildete getrocknet eine dunkelrothe, amorphe Masse, die sich in verdünntem, wässrigem Alkali, besonders beim Erwärmen, rasch zu einer blutrothen, colloidalen Flüssigkeit löste. Nach mehrtägigem Stehen bildete sich in dieser Lösung ein unbedeutendes, feinpulveriges, rothes Sediment.

0.23 g Subst.: 0.001 g H<sub>2</sub>O. — 0.2009 g Subst.: 0.195 g Se.  
Gef. H<sub>2</sub>O 0.43, Se 97.06.

Das Präparat besass somit einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Selenhydrosol; trotzdem erwies es sich gegen Elektrolyte noch recht beständig.

Nach halbjähriger Aufbewahrung löst sich die Substanz in verdünntem Ammoniak in der Kälte nur wenig, sofort und vollständig aber bei schwachem Erwärmen. Diese Lösung gab mit Essigsäure eine Fällung, die zwar nicht durch Natronlauge, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Lösung ging.

10-proc. Natriumphosphatlösung, im Ueberschuss zur verdünnten, ammoniakalischen Lösung des Colloïds gegeben, bewirkte weder in der Kälte noch beim Aufkochen eine Veränderung. Das mehrfache Volumen 10-proc. Kochsalzlösung wirkte bei Zimmertemperatur nicht ein, beim Kochen schieden sich rothe, gelatinöse Flocken ab. Ueberschüssige, gesättigte Kochsalz- und 10-proc. Chlorcalcium-Lösung fällten schon in der Kälte das Gel in Flocken. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre nach seiner Darstellung war sowohl das bei gewöhnlicher Temperatur als auch das bei 100° in vacuo getrocknete Präparat in verdünntem Ammoniak in der Wärme bis auf einen unbedeutenden Rest unverändert löslich.

#### 84. C. Paal und Carl Koch:

##### Ueber die braune und blaue Modification des colloidalen Tellurs.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 19. Januar 1905.)

Zur Zeit, als wir mit der Ausführung der nachstehend zu beschreibenden Versuche beschäftigt waren, untersuchte A. Gutbier<sup>1)</sup> das Verhalten verdünnter Lösungen von Tellurdioxyd und Tellursäure gegen Hydrazinhydrat, und gelangte so zum flüssigen Hydrosol des Tellurs. Bei Anwendung von Tellurdioxyd als Ausgangsmaterial bildete sich hierbei die braune Modification des colloidalen Tellurs, während aus Tellursäure das flüssige Tellur-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 51