

nunmehr als Chlorhydrat abgeschiedene Farbstoff abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 2.1 g.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Farbstoff in metallisch grünlänzenden Nadelchen erhalten.

0.1184 g Sbst.: 0.2154 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 747 mm). — 0.3001 g Sbst.: 0.0764 g Se.

C₁₃H₁₁N₂SeCl. Ber. C 50.40, H 3.55, N 9.05, Se 25.53.

Gef. » 49.62, » 3.85, » 9.53, » 25.46.

Der Farbstoff ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer mit roter Farbe und ohne Fluorescenz löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit wenig Wasser bestehen bleibt, während bei Zusatz von mehr Wasser der größte Teil des Farbstoffs ausfällt. Natriumnitrit liefert in salzsaurer Lösung eine fast farblose Diazoverbindung, die mit Resorcin oder R-Salz rot kuppelt. Natronlauge fällt die Base in blauroten Flocken, die in farbloser Form als Carbinol-Verbindung in Äther löslich ist. Die ätherische Lösung bildet beim Schütteln mit Säuren, auch mit Essigsäure, den Farbstoff zurück. Ammoniak wandelt nach längerem Stehen die Farbbase in die farblose Carbinolbase um. Ammoniumcarbonat fällt rote Flocken des Carbonats, das beim Erwärmen mit roter Farbe in Lösung geht. Jodid und Nitrat des Farbstoffs sind schwer löslich, unlöslich sind Bichromat und Chloroplatinat.

65. Hugo Bauer: Zur Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

Eine brauchbare, zuverlässige Resultate liefernde Methode zur Bestimmung des Selens ist bisher nicht bekannt geworden¹⁾. Erst kürzlich wieder erwähnen Lesser und Weiß²⁾, daß sie auf Selenbestimmungen nach ihren bisherigen Erfahrungen keinen großen Wert legen. Auf der Suche nach einer genauen Methode habe ich die Verfahren von Frerichs³⁾, Becker und Jul. Meyer⁴⁾, sowie Michaelis und Röhmer⁵⁾ angewendet. Während ich mit den beiden erstge-

¹⁾ Vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl. S. 299.

²⁾ B. 46, 2649 [1913]. ³⁾ Ar. 240, 656 [1902]. ⁴⁾ B. 37, 2551 [1904].

⁵⁾ B. 30, 2827, Anm. [1897].

nannten Methoden, die zur Abscheidung des Selen das Silbersele nit benutzen, keine guten Resultate erzielte, erhielt ich mit der letzten, bei der das Selen in elementarem Zustande ausgefällt und gewogen wird, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln recht gut stimmende Analysen.

Nach den kurzen Angaben von Michaelis und Röhmer wird die Substanz mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure im Rohr auf 180° erhitzt, dann der in einen Kolben gespülte Rohrinhalt mit einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wodurch alle Salpetersäure zerstört wird. Das Selen wird durch Zusatz von schwefligsaurem Natrium in der Hitze gefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Hierzu ist zu bemerken, daß der Überschuß an Salzsäure außerordentlich groß sein muß, wenn in kurzer Zeit eine völlige Zerstörung der Salpetersäure erreicht werden soll, etwa 100 ccm rauchende Salzsäure auf 1.5 ccm rauchende Salpetersäure. Das Kochen unter Rückfluß darf nicht unter Anwendung eines Kork- oder Gummistopfens erfolgen, weil diese nicht nur sehr rasch zerstört werden, sondern vor allen Dingen zu einer vorzeitigen Reduktion und Abscheidung von Selen Anlaß geben. Dieser Übelstand wird durch Benutzung eines Jenaer Kolbens mit angeschliffenem Rückflußkühler leicht vermieden.

Die Ausführung einer Selenbestimmung gestaltet sich folgendermaßen: 0.2—0.3 g Substanz werden im Einschlußrohr mit 1.5 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stunden auf 250° erhitzt, bei schwer zerstörbaren Substanzen ist noch längeres Erhitzen erforderlich. Der Inhalt des Bombenrohres wird mit möglichst wenig Wasser unter Benutzung eines großen Trichters in einen Jenaer Rundkolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt gespült, mit 100 ccm Salzsäure 1.19 versetzt und nach Zugabe einiger Glasperlen so lange unter Rückfluß gekocht, bis im Kühler keine nitrosen Gase mehr zu bemerken sind und die Flüssigkeit farblos geworden ist, was etwa 1—3 Stunden beansprucht. Man filtriert nun in ein Becherglas, setzt eine klar filtrierte Lösung von 3 g Natriumsulfit (wasserfrei) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das Selen sich als schwarzer Niederschlag klar abgesetzt hat. Die Flüssigkeit muß noch deutlich nach schwefliger Säure riechen, andernfalls muß der Zusatz von Natriumsulfit wiederholt werden. Das abgeschiedene Selen wird in einen Gooch-Tiegel abfiltriert, chlorfrei gewaschen und bei 110 — 120° getrocknet.

Die Selenbestimmungen in der vorhergehenden Mitteilung, sowie in den früheren Abhandlungen¹⁾ sind nach dieser Methode ausgeführt.

¹⁾ B. 46, 92 [1913] und 47, 1873 [1914].