

menge oxydiert; unerwünschte Reduktion wird durch Anwendung einer Tonzelle vermieden. Der Elektrolyt wird durch Abdampfen von Salzsäure und Essigsäure befreit und in konzentrierter wäßriger Lösung mit Bariumchlorid gefällt. Aus dem Niederschlag wird das in heißem Wasser lösliche Bariumsalz der Methan-disulfosäure durch Auskochen ausgezogen und von reichlich vorhandenem Bariumsulfat getrennt. Die Ausbeute beträgt nur 50% der Theorie infolge der Zerstörung eines großen Teiles der Methylen-disulfosäure an der Anode¹⁾.

$\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 39.52, H_2O 10.38.

Gef. » 39.42, » 10.24.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, April 1915.

142. Julius Meyer und Karl Heider: Über die Darstellung von selensaurem Natrium und von Selensäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

Die folgende Untersuchung haben wir vorzeitig unterbrechen müssen, da der eine von uns ins Feld zog, und wir veröffentlichen sie in diesem unvollendeten Zustande, da eine Fortsetzung der Untersuchung noch unbestimmte Zeit auf sich warten lassen muß.

Die Darstellung größerer Mengen von Selensäure, von der wir erhebliche Quantitäten zu einer anderen Arbeit benötigten, ist bisher mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen, weshalb wir neue Wege suchten, die im Folgenden beschrieben sind. Wir gingen stets von Selen-dioxyd aus, das wir durch Einwirkung von verschiedenen starken Oxydationsmitteln in Selensäure oder ihre Salze zu verwandeln suchten. Das Selendioxyd wurde aus gefällttem Selen durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure gewonnen und nach der Methode von Julius Meyer und Josef Jannek gereinigt und umsublimiert²⁾.

I. Oxydation von SeO_2 mit Natriumsuperoxyd.

Zur Darstellung von Natriumselenat hat sich das Natriumsuperoxyd nach unseren Erfahrungen sehr gut bewährt und dürfte die bisher für diesen Zweck verwendeten Oxydationsmittel an Einfachheit der Ausführung und Wirksamkeit bei weitem übertreffen. Zur Dar-

¹⁾ Vergl. Fichter, Z. El. Ch. 20, 471 [1914]; dieselbe Schwierigkeit tritt aber auch bei der Oxydation des Methylen-rhodanids mit Salpetersäure auf, J. Lermontoff, B. 7, 1282 [1874].

²⁾ B. 46, 2876 [1913].

stellung von selensaurem Natrium nach diesem Verfahren wird einfach eine bestimmte Menge Selendioxyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumsuperoxyd gemischt und in einem Porzellantiegel vorsichtig erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein, wobei sich eine hellbraune Schmelze bildet, die aber fast weiß erstarrt. Diese Schmelze, die zum größten Teile aus Na_2SeO_4 besteht, wird in Wasser gelöst und mit Kohlendioxyd behandelt, um das überschüssige Na_2O_2 , ferner das entstandene NaOH und das aus dem Porzellantiegel stammende Aluminiumhydroxyd zu fällen. Nach dem Abfiltrieren des so ausgeschiedenen Niederschlages wurde das klare Filtrat auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft, worauf die erhaltenen Krystalle nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Während der letzten Krystallisation wurde die Temperatur stets über 30° gehalten, um die Bildung von krystallwasserhaltigem Salz zu vermeiden. Die erhaltenen klaren Krystalle erwiesen sich nach dem Trocknen im Exsiccator als wasserfrei. Daß sich bei der beschriebenen Oxydation das Na-Salz der Selensäure gebildet hat, zeigt sich darin, daß eine klare Lösung dieses Produktes mit Bariumchlorid und Salpetersäure einen weißen Niederschlag liefert, der aus Bariumselenat besteht. Die nach einmaligem Umkrystallisieren erhaltenen Krystalle bestehen zu rd. 80 % aus Na_2SeO_4 . Ein Teil dieses rohen Salzes wurde nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert und dann analysiert. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Salzes in wenig Wasser aufgelöst und in der Wärme mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wodurch das Selenat zu Selenit bzw. zu seleniger Säure reduziert wird¹⁾. Die so behandelte Lösung wurde dann nach der von Julius Meyer und Josef Jannek²⁾ angegebenen Methode mittels Hydrazinsulfats zu Selen reduziert, das im Gooch-Tiegel gewogen wurde.

0.0791 g Sbst.: 0.0324 g Se.

Ber. Se 41.8. Gef. Se 41.0.

Um die Ausbeute bei diesem neuen Verfahren festzustellen, wurde eine genau gewogene Menge SeO_2 mit etwas mehr als der berechneten Menge Na_2O_2 in der oben beschriebenen Weise oxydiert, worauf die Schmelze in heißem Wasser gelöst und in salpetersaurer Lösung mit BaCl_2 als Bariumselenat gefällt wurde. Aus der Menge des so erhaltenen BaSeO_4 berechnet, betrug die Ausbeute an Selensäure bzw. an selensaurem Natrium bei dem einen Versuche 80 %, bei einem zweiten Versuche 78 % der angewandten Menge SeO_2 . Die Ausbeute kann zweifellos noch gesteigert werden, wenn

¹⁾ Mitscherlich und Nitzsch, Pogg. Ann. 9, 630 [1827].

²⁾ Z. a. Ch. 83, 51 [1913].

man die bei der heftigen Reaktion durch Verspritzen und Verdampfen eintretenden Verluste durch eine bessere Apparatur vermeidet.

Was die Einfachheit, Schnelligkeit der Ausführung dieser Oxydationsmethode, sowie die Ausbeute anbetrifft, so dürfte sie wohl allen anderen überlegen sein.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Um bei
das Natrium
 H_2O_2 zu
erzielte

1 g der reinen Selensäure den Umweg über
den, versuchten wir das SeO_2 mit 30-proz.
erzielten auch hierbei befriedigende Er-

0.6 g SeO_2
wärmt. Um
Lösung. Die
Lösung mit $BaCl_2$
gebracht. Durch
wendigen Menge H_2O_2
menge in Selensäure

auf dem Wasserbade mit 1 g Perhydrol er-
entwicklung geht das Selendioxyd hierbei in
Selensäure wurde aus salpetersaurer Lö-
sungselenat ausgefällt und zur Wägung ge-
s Eindämpfen mit etwas mehr als der not-
waren 47 % der angewendeten Selendioxyd-
geführt worden.

Bei zweimaligen
 H_2O_2 stieg die Ausbeu

indämpfen mit je der berechneten Menge
auf 70 % H_2SeO_4 .

Bei einem dritten Versuche dampften wir eine kleine Menge SeO_2 mit einem großem Überschusse Perhydrol ein und zwar zuerst auf dem Wasserbade, dann auf freier Flamme, bis sich weiße Dämpfe entwickelten. Es blieb eine dicke, farblose Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen nicht erstarrte. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator über Phosphorperoxyd ging sie aber in eine feste, weiße Masse über, die wir noch nicht weiter untersuchen konnten, die aber höchstwahrscheinlich aus fester Selensäure bestehen dürfte.

III. Oxydation durch anodische Elektrolyse.

Mit der anodischen Oxydation der selenigen Säure hat sich bisher, wie es scheint, nur Th. Glauser beschäftigt¹⁾. Jedoch gibt er keine quantitativen Angaben, sondern nur günstige Arbeitsbedingungen an: eine konzentrierte Lösung von SeO_2 in konzentrierter Salpetersäure. Diese allgemeine und wenig bestimmte Angabe muß aber noch genauer geprüft werden. Denn im Gegensatz dazu erhielten wir mit einer etwas verdünnteren Salpetersäure ($1 HNO_3 + 0.5 H_2O$) bessere Ausbeuten an Selensäure als bei Anwendung von konzentrierter HNO_3 .

Im Folgenden ist ein Versuch wiedergegeben, bei dem 3.2 g SeO_2 in 30 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 auf-

¹⁾ Ch. Z. 1907, 630.

gelöst worden waren. Als Anode diente ein Platinblech von 6 qcm Oberfläche, als Kathode ein Platindrabt. Die Temperatur betrug 70—80°, die Spannung stets 8 V. Um den Fortgang der anodischen Oxydation kennen zu lernen, wurde zu bestimmten Zeiten mittels einer 1 ccm-Pipette etwas elektrolysierte Lösung entnommen, in reines Wasser gegeben und dann mit Bariumchlorid versetzt, worauf das ausgefällte Bariumselenat abfiltriert und nach dem Trocknen zur Wägung gebracht wurde. Die genaueren Versuchsverhältnisse sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Tabelle I.

Dauer Min.	Stromstärke Amp	Temperatur	BaSeO ₄ in 1 ccm Lösung g	H ₂ SeO ₄ in 1 ccm Lösung g	Strom- ausbeute %
15	2.4	55°	0.004	0.002	1
45	3.4	55°	0.036	0.019	3.6
75	3.6	70°	0.077	0.040	3.6
90	3.6	80°	0.109	0.056	6.9
111	3.5	80°	0.155	0.080	8.3
136	3.5	70°	0.187	0.097	3.5
161	3.4	70°	0.219	0.113	4.6
261	3.4	60°	0.348	0.180	4
470	3.3	70°	0.393	0.203	0.7

Die Stromausbeute ist in Fig. 1 noch einmal graphisch wiedergegeben.

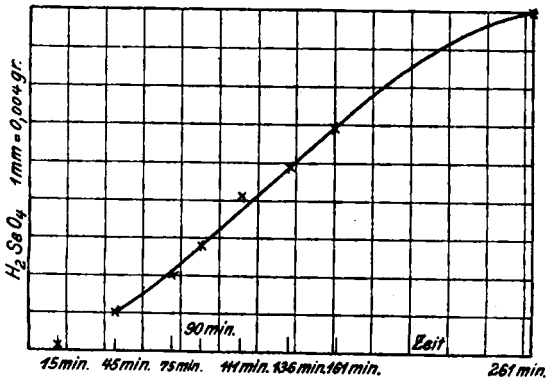


Fig. 1.

Die gebildete Selensäure scheint autokatalytisch weiter zu wirken und die Bildung der Selensäure zu begünstigen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Es waren 1.6 g SeO₂ in 15 ccm konzentrierter

HNO₃ aufgelöst worden, worauf der Lösung 6 Tropfen einer verdünnten Selensäurelösung zugefügt wurden. Das Ergebnis der Elektrolyse ist in folgender Tabelle enthalten, die in Fig. 2 noch einmal graphisch wiedergegeben ist.

Tabelle II.

Dauer Min.	Stromstärke Amp	Temperatur	BaSeO ₄ in 1 ccm Lösung g	H ₂ SeO ₄ in 1 ccm Lösung g	Strom- ausbeute %
0	—	—	0.010	0.005	—
15	3.2	75°	0.031	0.016	8
32	3.1	65°	0.083	0.043	12
52	3.0	75°	0.127	0.066	9
90	2.9	75°	0.250	0.129	10

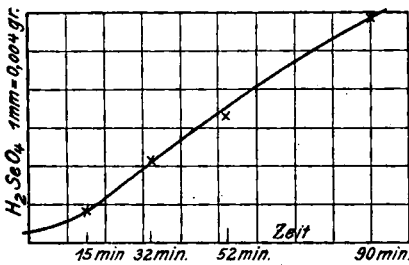


Fig. 2.

Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt deutlich, daß die anodische Bildung von Selensäure durch die Anwesenheit einer kleinen Menge dieser Säure erheblich beschleunigt wird. Nach 15 Minuten haben sich in der reinen SeO₂-Lösung nur 0.002 g H₂SeO₄ in 1 ccm gebildet, in der H₂SeO₄-haltigen Lösung

aber unter sonst gleichen Umständen 0.16—0.005 = 0.011 g H₂SeO₄. Nach 90 Minuten sind die betreffenden Werte sogar auf 0.056 und 0.129—0.005 = 0.124 g H₂SeO₄ gestiegen. Wie dieser günstige autokatalytische Einfluß zu erklären ist, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen. Darüber wird die Fortsetzung unserer Versuche hoffentlich Klarheit schaffen.

143. Hans Pringsheim: Zur Methylierung der Glucosaminsäure. (Ein Weg vom Zucker zum Betain.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1915;

vorgetragen in der Sitzung am 28. Juni 1915 von H. Pringsheim.)

Bei der Alkylierung von Aminosäuren mit Dimethylsulfaten ist im allgemeinen ein Eintritt der Methyl- oder Äthylgruppe am Stickstoff zu beobachten, ohne daß eine Loslösung der Aminogruppe vom Kohlenstoffskelett eintritt. Man kann so zu den Betainen gelangen.