

Das zur Umwandlung der Säure in ihren Ester erforderliche Silbersalz wurde gewonnen durch Auflösen von Silbercarbonat in einer konz. wäßrigen Lösung der Säure und Fällen mit Äther-Alkohol. Es wurde längere Zeit mit Methylalkohol und überschüssigem Jodmethyl geschüttelt und vom entstandenen Jodsilber abfiltriert. Das Filtrat ergab beim Eindunsten den Ester, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit dem früher beschriebenen Methylester der Dimethyl-apophyllensäure durch Zersetzungspunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform identifizieren ließ.

234. Julius Meyer: Darstellung von Selendioxyd.

(Eingegangen am 25. April 1922.)

In letzter Zeit hat sich für Selen und seine Verbindungen, insbesondere für Selendioxyd und selenige Säure ein zunehmendes Interesse kundgegeben. Dabei ist es auffällig, daß zur Darstellung des SeO_2 und der H_2SeO_3 , sowie der daraus abgeleiteten Verbindungen noch immer das alte, umständliche und zur Zeit recht teure Verfahren der Oxydation des Selens mit Salpetersäure verwendet wird. Da wir bei unsern Untersuchungen über die Selen-säure¹⁾ erhebliche Mengen von Selendioxyd oder seleniger Säure brauchten, so haben wir uns nach einem möglichst einfachen und billigen Verfahren zur Darstellung dieser Stoffe umgesehen und wollen dasselbe kurz darlegen.

Wie Jul. Meyer und J. Jannek²⁾ früher gefunden hatten, verbrennt elementares Selen selbst bei hoher Temperatur in Luft und auch in reinem Sauerstoff nur schwierig und unvollkommen, leicht und vollständig aber dann, wenn dem Sauerstoff etwas Stickoxyd beigemischt wird. Einige Versuche, Selendioxyd nach dem Verfahren von W. D. Treadwell und P. Fränkel³⁾ darzustellen, indem das Selen verdampft und dann mit Luft gemischt wurde, verliefen ohne befriedigenden Erfolg. In Gegenwart von Stickoxyden jedoch trat auch hier rasche und vollständige Verbrennung zu SeO_2 ein. Die Oxydation des Selens durch Sauerstoff in Gegenwart von Stickoxyden verläuft so glatt, daß wir dieses Verfahren damals zu Bestimmung des Atomgewichtes des Selens benutzen konnten. Es hat sich nun gezeigt, daß man unter Anwendung von Stickoxyden als Katalysatoren auch größere Mengen Selen im Sauerstoff rasch zum Dioxid verbrennen kann.

In ein schwer schmelzbares Glasrohr von 4—5 cm Weite und ca. 50—70 cm Länge wird ein großes Porzellan-Schiffchen ge-

1) Jul. Meyer, Z. a. Ch. 118, 1 [1921].

2) Jul. Meyer und J. Jannek, Z. a. Ch. 83, 81 [1913].

3) D. R. P. 279 005.

schoben, das 60—75 g Selen fassen kann. Das Schiffchen liegt im vorderen Teil des Rohres, und sein vorderes Ende wird mittels eines Teclu- oder eines Breitbrenners so stark erhitzt, daß das darin befindliche Selen niederschmilzt. In das Glasrohr wird aus einer Sauerstoff-Bombe ein sehr kräftiger Sauerstoff-Strom geleitet, der eine mit rauchender Salpetersäure beschickte Waschflasche passiert hat. Nach kurzer Zeit zeigt sich über dem geschmolzenen Selen eine lange leuchtende, blaue Flamme, und hinter dem Schiffchen scheidet sich Selendioxyd ab. Je kräftiger der Sauerstoff-Strom über das Selen hinwegbläst, desto reiner wird das SeO_2 . Bei unzureichender Sauerstoff-Zufuhr destilliert nämlich leicht etwas Selen über und färbt das SeO_2 schwarz. Es ist zweckmäßig, die SeO_2 -Kruste hinter dem Schiffchen von Zeit zu Zeit durch Erhitzen mit einem zweiten Brenner weiterzutreiben, damit keine Verstopfung des Rohres eintritt. Ist das gesamte Selen verbrannt, so sublimiert man das Dioxyd im Sauerstoff-Strome weiter, bis es ganz farblos geworden ist. Zur Vermeidung von Substanzverlusten wird über das hintere Ende des Glasrohres eine zweifach tubulierte Glaskugel von ca. 2 l Inhalt geschoben, in welcher sich mitgerissene Selendioxyd-Reste niederschlagen können. Diese Glaskugel wird bald durch die Stickoxyde schwach rotbraun gefärbt. Zur Verbrennung von 60—70 g Selen brauchten wir durchschnittlich $\frac{3}{4}$ Stdn. und konnten so an einem Tage ohne Schwierigkeit bis zu 300 g Selen in reines, unsublimiertes Dioxyd verwandeln.

Das erhaltene SeO_2 ist sehr rein, da die Verunreinigungen, die im technischen Selen fast stets in Form von Eisen und andern Stoffen enthalten sind, bei der Verbrennung im Schiffchen zurückbleiben. Die Stickoxyde, welche das Selendioxyd in geringen Mengen enthält, lassen sich durch einfaches Umsublimieren im reinen, stickoxyd-freien Sauerstoff-Strom in demselben Rohr in einer Operation entfernen.

Das hier abgegebene Oxydationsverfahren des Selens eignet sich auch sehr gut als Vorlesungsversuch, wenn man, wie es H. Biltz seit einigen Jahren hier im Chem. Institut der Universität mit Erfolg tut, nur 5—10 g Selen anwendet und einen sehr kräftigen Sauerstoff-Strom benutzt. Dann ist das erhaltene SeO_2 fast immer schneeweiß, höchstens spurenweise rötlich gefärbt.

Entgegen den Angaben von Kuzma und Krehlik¹⁾ ist es also unter diesen Umständen doch möglich, auch in Glas ein farb-

¹⁾ B. Kuzma und Fr. Krehlik, *Rezpravy ceske Akad. Kl. II*, Nr. 13 [1913].

loses SeO_2 zu erhalten. Es scheint, daß die Selen-Oxydation stark durch Katalysatoren beeinflußt wird, und zwar beschleunigen saure Medien, wozu wir auch die Stickoxyde zählen müssen, die vollständige Verbrennung, während sie durch alkalische Stoffe, und dazu dürften auch die Wandungen der Glasröhren usw. zu zählen sein, einen entgegengesetzten Einfluß ausüben, durch den also die Oxydation erschwert und unvollständig gemacht wird.

An der Ausarbeitung und Prüfung des Verfahrens waren die HHrn. Assistenten Dr. Moldenhauer und Dr. Stateczny, sowie die HHrn. Wagner und Dirska beteiligt. Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Breslau, Anorgan. Abt. d. Chem. Institutes d. Universität.

235. Emil Heuser und Wilhelm Ruppel: Über Methyläther des Xylans.

(Eingegangen am 15. April 1922.)

Xylan kommt u. a. in größeren Mengen im Stroh vor. Ein ligninfreies Ausgangsprodukt für die Darstellung des Xylans ist, wie der eine von uns gezeigt hat, gebleichter Stroh-Zellstoff. Über eine zweckmäßige Methode der Darstellung und über einige Eigenschaften, sowie über die Hydrolyse des Xylans zu Xylose mit hochkonzentrierter Salzsäure nach der Methode von Willstätter und Zechmeister ist ebenfalls schon berichtet worden¹⁾.

Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Xylan steht seit langer Zeit außer Zweifel, jedoch ist bisher noch nicht versucht worden, diese auch durch Methylierung nachzuweisen. Überdies kann das methylierte Xylan, wie später gezeigt werden wird, gute Dienste als Ausgangsprodukt für weitere Umsetzungen leisten, die eine Ermittlung der Konstitution der Xylans bezwecken.

Nach der von Tollens aufgestellten Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ und der Bildung eines Diacetats und eines Dibenzoates waren im Xylan zwei freie Hydroxylgruppen, entsprechend $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$, zu erwarten.

Das Ergebnis unserer Versuche, die Darstellung eines Dimethyl-xylans bestätigt diese Annahme. Da Xylan schon in verd. Alkali sehr leicht löslich ist, wurde die Methylierung zunächst mit Dimethylsulfat und Natronlauge versucht. Es gelang jedoch nicht — auch nicht bei tagelanger Methylierung

¹⁾ Heuser, Braden und Kürschner, J. pr. [2] 103, 69 [1921].