



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Selen

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Reaktionen auf trockenem Wege.

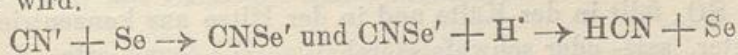
Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme blau und wird auf Zusatz von wenig FeSO_4 blutrot.

Selen Se. At.-Gew. = 79.2.

Ordnungszahl 34; Siedepunkt 688° , Wertigkeit 2, 4 und 6.

Allotrope Modifikationen	metallisch grau, hexag.	rot	amorph glasig
Dichte	4.80	4.47	4.28
Atomvolumen	16.51	17.7	18.50
Schmelzpunkt	220.2°	144° (unstabil)	über 80° metall. Form

Vorkommen: Obwohl das Selen ziemlich verbreitet in der Natur vorkommt, so findet es sich doch nur in kleinen Mengen hauptsächlich als isomorpher Vertreter des Schwefels in den Sulfiden des Bleies, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, als Clausthalit (PbSe), Berzelianit ($[\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ti}]_2\text{Se}$), Naumannit ($[\text{Ag}_2, \text{Pb}]\text{Se}$), Tiemannit (HgSe), Lerbachit ($[\text{Pb}, \text{Hg}]\text{Se}$), Onofrit ($\text{Hg}[\text{SeS}]$), Eukairit ($[\text{Ag}, \text{Cu}]_2\text{Se}$). Ferner findet es sich in sehr kleinen Mengen in manchen Pyriten und Kupferkiesen und gerade diese äußerst selenarmen Mineralien liefern fast alles Selen des Handels. Durch Rösten dieser Erze geht bei der Schwefelsäurereaktion fast alles Selen in die Bleikammer über und setzt sich dort als Schlamm ab, aus welchem das Selen durch Extraktion mit Cyankaliumlösung und Fällung mit Salzsäure gewonnen wird.



Das Selen existiert in zwei allotropischen Modifikationen. Die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation erhält man durch Reduktion der selenigen Säure in der Kälte mit Schwefeldioxyd usw. als ziegelrotes Pulver. Durch längeres Erhitzen des roten Selens in heißem Wasser geht es in die schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation über.

Beim Erhitzen an der Luft brennt Selen mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettich, zu Selendioxyd SeO_2 , einem weißen, kristallinen Körper, der im Sauerstoffstrom sublimiert werden kann. Das Selen bildet ein Oxyd: SeO_2 , das Selenigesäureanhydrid und zwei Säuren: Die selenige Säure H_2SeO_3 und die Selensäure H_2SeO_4 .

Die selenige Säure H_2SeO_3 wird durch Oxydation von Selen mit

Salpetersäure oder Königswasser¹⁾ in Form von langen farblosen Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind, erhalten; auch durch Lösen von SeO_2 in Wasser. An der Luft geht die selenige Säure nicht in die höhere Oxydationsstufe über wie die schweflige Säure, sondern wird zu Selen reduziert (durch Staub usw.), das sich als rotes Pulver absetzt. Die selenige Säure ist zweibasisch und bildet neutrale und saure Salze.

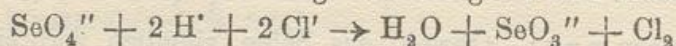
Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die sauren Salze aber alle.

Die Selensäure H_2SeO_4 erhält man in Lösung, indem man Chlor durch Wasser leitet, in dem Selen suspendiert oder selenige Säure gelöst ist:



Durch Schmelzen von Selen mit Soda und Salpeter erhält man Natriumseleniat.

Die Selensäure ist eine zweibasische Säure, die sich wie ein Superoxyd verhält und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert wird:

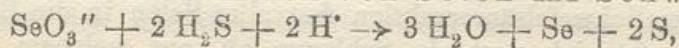


Reaktionen auf nassem Wege.

A. Selenige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumselenit oder seleniger Säure.

1. H_2S erzeugt in mit Salzsäure angesäuerten Selenitlösungen oder in wässriger seleniger Säure eine zitronengelbe Fällung, bestehend aus einem Gemisch von Selen und Schwefel:



das in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ leicht löslich ist.

2. Reduktionsmittel.

a) SO_2 fällt in der Kälte und in der Hitze aus konzentrierter und verdünnter, salz- oder schwefelsäurehaltiger²⁾ Lösung rotes Selen, das nach längerem Kochen grauschwarz wird.

b) SnCl_2 fällt rotes Selen, auch bei Gegenwart von viel Schwefelsäure.

c) FeSO_4 fällt aus konzentrierten Lösungen von seleniger Säure bei Gegenwart von Salzsäure sofort, aus verdünnten Lösungen allmählich rotes Selen; aus schwefelsauren Lösungen erfolgt die Fällung nur sehr langsam und unvollständig.

¹⁾ Beim Verdampfen einer Lösung von seleniger Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure, oder einer rein wässrigen Lösung, gehen erhebliche Mengen Selen verloren. Vgl. B. Rathke, J. f. pr. Chem. [1] 108, 235 (1869), ferner P. Jannasch u. M. Müller, Ber. 31, 2393 (1898) und Jul. Meyer, Ztschr. f. analyt. Chem. 53, 149 (1914).

²⁾ Bei sehr großer Schwefelsäurekonzentration wird die Reduktion der selenigen Säure sehr verzögert oder ganz verhindert.

d) Hydroxylaminsalze¹⁾ fallen aus mineral-sauren Lösungen von seleniger Säure nach längerem Kochen anfangs rotes, allmählich grau werdendes Selen (Unterschied von Tellur).

e) Hydrazinchlorhydrat fällt aus saurer (auch aus salpetersaurer) und alkalischer Lösung in der Wärme anfangs rotes, allmählich grau werdendes Selen.

f) HJ²⁾ (Jodkalium und Salzsäure) fällt rotes Selen in der Kälte (Unterschied von Tellur).

g) Zink fällt aus saurer Lösung rotes Selen; das Zink überzieht sich mit Selen und sieht aus, als wäre es verкупfert.

3. BaCl₂ erzeugt in neutralen Selenitlösungen eine weiße Fällung von Bariumselenit BaSeO₃, löslich in verdünnten Säuren.

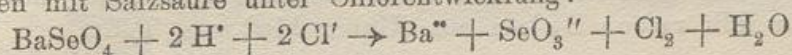
4. CuSO₄ erzeugt in Lösungen von Alkaliseleniten beim Kochen eine grünblaue kristallinische Fällung (CuSeO₃ + 2 H₂O), unlöslich in Wasser, löslich in Säuren (Unterschied von Selensäure).

B. Selensäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumseleniat K₂SeO₄.

1. H₂S erzeugt keine Fällung, kocht man aber die Lösung mit Salzsäure, so wird die Selensäure zu seleniger Säure reduziert, worauf H₂S ein zitronengelbes Gemisch von Selen und Schwefel ausfällt.

2. BaCl₂ erzeugt eine weiße Fällung von Bariumseleniat BaSeO₄, unlöslich in H₂O und verdünnten Säuren; löslich beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung:



3. CuSO₄ erzeugt keine Fällung.

4. SO₂ und andere Reduktionsmittel (außer Hydrazin, das in der Hitze alles Selen fällt) reduzieren Selensäure nicht; erst nach dem Kochen mit Salzsäure findet Reduktion statt.

Prüfung von Schwefelsäure auf Selen.

Selenige Säure kann mit Morphin oder Kodein nachgewiesen werden. Nach Dragendorff³⁾ löst man etwas Kodein in konz. Schwefelsäure⁴⁾ und versetzt mit 5—6 Tropfen der auf selenige Säure zu prüfenden Schwefelsäure. Grünfärbung zeigt selenige Säure an. E. Schmidt⁵⁾ verwendet Kodeinphosphat und kann noch 0.0001% H₂SeO₃ in Schwefelsäure nachweisen. Allein die Reaktion ist nicht immer ausführbar: größere Mengen Eisens, oxydierende

¹⁾ P. Jannasch u. M. Müller, Ber. 31, 2388 (1898).

²⁾ Peirce, Ztschr. f. anorg. Chem. 12, 409 (1869).

³⁾ Schlagdenhauffen u. Pagel, C. B. 1900, I, 944.

⁴⁾ Die schwefelsaure Kodeinlösung muß frisch bereitet sein, sonst kann die Reaktion versagen.

⁵⁾ C. B. 1914, II, 831.

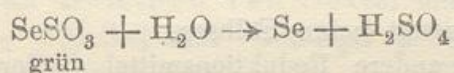
Stoffe usw. wirken störend ein.¹⁾ Tellurige Säure gibt nach Schmidt auch nach längerer Zeit eine rötliche oder blaßblaue Färbung.

Sowohl selenige wie auch Selenensäure können mit Acetylen nachgewiesen werden.²⁾ Man läßt Acetylgas (auch unreines ist verwendbar) auf die zu untersuchende Schwefelsäure einwirken und man erhält eine minder oder stärker rote Färbung. Wenig Salzsäure beschleunigt die Bildung eines roten Niederschlages, der in der Wärme mit grüner Farbe in Lösung geht.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Selenverbindungen geben mit Soda gemischt und vor dem Lötrohr auf der Kohle erhitzt den charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

Erhitzt man eine Selenverbindung am Asbestfaden in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird sie zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar oberhalb der Probe ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas (vgl. S. 47), so kondensiert sich das Selen als roter Beschlag auf dem Glase. Bringt man nun mehrere Tropfen konzentrierter Schwefelsäure³⁾ in ein zweites Reagenzglas von solcher Weite, daß das Glas mit dem Selenbeschlag eben hineinpaßt, schiebt das mit dem Selen versehene Reagenzglas, nachdem man das Wasser sorgfältig, ohne daß die Außenwandung benetzt wird, entfernt hat, hinein, so löst sich das Selen in der konzentrierten Schwefelsäure⁴⁾ mit grüner Farbe auf und beim Versetzen der Lösung mit etwas Wasser fällt rotes Selen aus (Unterschied von Tellur).



Tellur Te. At.-Gew. = 127.5.

Ordnungszahl 52; Dichte 6.20; Atomvolumen 20.4; Schmelzpunkt gegen 450°; Siedepunkt 1390°; Wertigkeit 2, 4 und 6.

Vorkommen. Das Tellur kommt noch spärlicher in der Natur vor als Selen, stets in Form von Telluriden, besonders der edlen Metalle, als: Calaverit ((Au, Ag)Te₂), Krennerit ((Au, Ag)Te₂), Sylvanit ((Au, Ag)Te₄), Nagyágit (Au₂Sb₂Pb₁₀Te₆S₁₅), Coloradoit (HgTe), Tellursilber (Ag₂Te), ferner in Spuren in tasmanischen Bleiglanzen und vielen amerikanischen Kupfererzen. Der Emmonsit von Cripple Creek, Colorado, ist ein Ferritellurit

¹⁾ Sergejew, C. B. 1897, I, 64; N. A. Orlow, Chem.-Ztg. 25, 66 (1901).

²⁾ Ad. Jouve, Bull. Soc. Chim. Paris, [3] 25, 489 (1901).

³⁾ Die Schwefelsäure erhitzt man vorher im Platintiegel einige Minuten bis nahe an ihren Siedepunkt, um sie völlig zu entwässern, und läßt sie dann im Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten.

⁴⁾ In der Kälte langsam, in der Wärme leicht.