

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

8th Edition

Se Selen

Ergänzungsband A1

Technologie, Bildung und Darstellung des Elements.
Darstellung, Anreicherung und Abtrennung der Isotope

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Achte völlig neu bearbeitete Auflage

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

ACHTE AUFLAGE BEGONNEN

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R.J. Meyer

FORTGEFÜHRT VON

E.H.E. Pietsch und A. Kotowski
Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissen-
schaften
Direktor: Ekkehard Fluck



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1979

ENGLISCHE FASSUNG DER STICHWÖRTER NEBEN DEM TEXT:
ENGLISH HEADINGS ON THE MARGINS OF THE TEXT:

E. LELL, LINZ, ÖSTERREICH

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1977 AUSGEWERTET,
IN EINZELNEN FÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: UP TO END 1977,
IN SEVERAL CASES MORE RECENT DATA HAVE BEEN CONSIDERED

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93404-9 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York

ISBN 0-387-93404-9 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwendung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1979

Gesamtherstellung Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H.J. Emeléus, Ph.D., Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E.h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. h.c. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. E.L. Muetterties (University of California, Berkeley, California), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster), Prof. Dr. Dr. h.c. mult. G. Wilke (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. h.c. Ekkehard Fluck

STELLVERTRETENDER DIREKTOR

Dr. W. Lippert

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krüerke, Dr. H.K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, Dr. N. Baumann, I. Baumhauer, Dr. K. Becker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, R. Dowideit, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, Dr. H.-J. Fachmann, I. Fischer, Dr. R. Froböse, J. Füßel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dr. U.W. Gerwarth, M.-L. Gerwien, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H.-P. Hente, H.W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, Dipl.-Phys. E. Koch, Dr. E. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. A. Kubny, Dr. P. Kuhn, M. Langer, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, H. Mathis, K. Mayer, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rieth, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Rüprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschke, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, C. Wolff, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. I. Kubach, Dr. J.F. Rounsaville, Dr. K. Rumpf, Dr. R.P. Taylor, Dr. U. Trobisch

EM. WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED

(EMERITUS MEMBER OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER

(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Hans Bock

Prof. Dr. Dr. Alois Haas, Sc. D.
(Cantab.)

Preface

This volume is the first of a series of supplement volumes to the selenium series A1, A2, A3, and B, which appeared in the years 1942 through 1953. This volume, "Selen" Suppl. Vol. A1, describes the industrial and laboratory production of selenium and the preparation, enrichment, and separation of selenium isotopes. The chapters on the industrial production are written in English.

The volume opens with a survey on elemental selenium. In this survey the different allotropes of selenium are briefly characterized. These modifications will be thoroughly described in Suppl. Vol. A2.

The industrial production has been arranged according to the different processing steps leading to raw selenium. Basically, these are preparation of raw materials, decomposition, chemical separation, and precipitation of selenium. Twenty-five flow sheets show how these individual steps can be used to extract selenium. The chapters on industrial production then continue with purification, recovery from scrap and wastes, and quality control. A brief survey of the uses of selenium completes this part of the volume.

The methods of preparation in the laboratory, which were described thoroughly in a chapter in 1942, are brought up-to-date. Both formation and preparation are described. Then the preparation of special forms, arranged by the modification prepared, is presented. Preparation of single crystals is included, and there is a section on the preparation of thin films.

The chapters "Preparation, Separation, and Enrichment of Selenium Isotopes" and "Detection and Determination of Selenium Isotopes" close this volume.

Frankfurt/Main
November 1979

Hans Karl Kugler

Vorwort

Mit dem vorliegenden Band beginnt die Herausgabe einer Reihe von Ergänzungsbänden zu den in den Jahren 1942 bis 1953 erschienenen Bänden „Selen“ A1, A2, A3 und B. Der Ergänzungsband „Selen“ A1 beschreibt die Herstellung des Elements, technologisch und im Labormaßstab, sowie die Darstellung, Anreicherung und Abtrennung der Isotope. Im Zuge der Umstellung des Gmelin-Handbuches auf die englische Sprache ist der technologische Teil bereits in Englisch abgefaßt.

Der Band wird eingeleitet von einer Übersicht über das elementare Selen; vor allem soll hier kurz über die Modifikationen informiert werden. Die ausführliche Behandlung der Polymorphie folgt im Ergänzungsband A2.

Der technologische Teil gliedert sich, den einzelnen Teilschritten bei der Herstellung entsprechend, in Abschnitte über die Aufbereitung der Rohmaterialien, die Aufschlußverfahren, die chemische Abtrennung und die Ausfällung des elementaren Selens. Anschließend sind mehrere industriell durchgeführte oder vorgeschlagene Prozesse in Fließbildern (flow sheets) zusammengestellt. Dann folgen Reinigung, Wiedergewinnung, Qualitätskontrolle und eine kurzgefaßte Übersicht über wichtige Verwendungsmöglichkeiten.

Im Kapitel über die Darstellung im Labormaßstab wird das umfangreiche Kapitel des 1942 erschienenen Bandes durch die seither angefallene Literatur ergänzt. Der Beschreibung einiger allgemeiner Bildungsreaktionen und Darstellungsverfahren folgt die „Darstellung besonderer Formen“, im ersten Teil geordnet nach Modifikationen. Hier ist auch die Herstellung der Einkristalle einbezogen. Die Herstellung dünner Schichten ist in einem Abschnitt zusammengefaßt.

Den Band beschließen die beiden Kapitel „Darstellung, Anreicherung und Abtrennung von Isotopen des Selens“ und „Nachweis und Bestimmung von Isotopen des Selens“.

Frankfurt am Main
November 1979

Hans Karl Kugler

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. VI)

	Page
1 General Remarks	1
2 Technical Recovery	3
2.1 Introduction	3
2.1.1 General Literature	3
2.1.2 Preliminary Remarks	3
2.1.3 Economics of Selenium	4
2.2 Enrichment of Selenium	5
2.2.1 Distribution of Selenium in Ore Processing	5
Copper Ores	5
Lead and Zinc Ores	8
Pyrite for Sulfuric Acid Production	10
Other Raw Materials	11
2.2.2 Flotation	12
Flotation of Raw Ores	12
Flotation of Slimes	12
Flotation of Dusts	14
Flotation of Intermediates Rich in Sulfur	15
Flotation of Metallic Selenium	16
2.2.3 Other Physical Beneficiation Processes	16
Classifying	16
Gas Filtering and Dust Collection	17
Thickening and Centrifuging	21
Reverse Osmosis	22
2.2.4 Enrichment during Metallurgical Processes	22
Smelting and Segregation	22
Conversion	26
2.2.5 Chemical Enrichment	26
Leaching with Neutral Solutions	26
Acid Leaching (Decoppering)	28
Solid State Extraction	29
Extractive Flotation	30
Solvent Extraction	30
Coprecipitation and Adsorption Precipitation	32
Other Chemical Enrichment Processes	33
2.3 Decomposition of Raw Material	36
2.3.1 General Remarks	36
2.3.2 Melting Processes	39
Melting without Addition of Oxidants or Reductants	39
Oxidizing Melts	40
Doré Smelting	41
Reducing Melts	41
Melt Electrolysis	44
2.3.3 Sintering Processes with or without Soda	44

	Page
2.3.4 Roasting Processes	49
Roasting of Pure Metal Selenides	49
Roasting of Copper Anode Muds	51
Roasting of Flue Dusts	57
Roasting of Muds from Sulfuric Acid Production	58
Roasting of Wastes from Treatment of Sulfidic Ores and Concentrates	59
Roasting of Intermediates, By-Products, or Wastes of Mercury Production	62
Roasting of Other Raw Materials	63
2.3.5 Other Thermal Processes	64
2.3.6 Treatment with Halogens and Halogen Compounds	68
2.3.7 Wet Chemical Decompositions	72
Sulfatizing Roasting Processes	73
Other Decomposition Processes Using Strong Acids	79
Acid Leaching Processes	81
Alkaline Leaching Processes	85
Alkaline Electrolytic Leaching	92
Other Leaching Processes	93
Aqueous Leaching	93
Leaching with Chloride and Sulfate Solutions	95
The Sulfite Process	96
The Sulfide Process	98
The Cyanide Process	99
Biological Oxidation Methods	100
2.4 Further Processing of Decomposition Products	100
2.4.1 Purification of Process Solutions	100
Complex Purification Methods	100
Precipitation Processes	101
Partial Reduction	103
Solvent Extraction	104
Ion Exchange	105
2.4.2 Precipitation of Selenium	106
Reduction with SO_2 from Acidic Solutions	106
Precipitation with Alkali Sulfite	112
Precipitation from Alkaline Selenide, Selenite, or Sulfide Solutions	113
Precipitation by Acidification of Thioseleno Salts or Alkali Selenite Solutions	115
Precipitation by Decomposition of Selenocyanate Solutions	116
Cementation Processes	116
Other Precipitation Methods	117
Electrolytic Precipitation of Selenium	117
2.5 Flow Sheets	118
2.6 Refining of Crude Selenium	143
2.6.1 Distillation, Sublimation	144
2.6.2 Absorption/Desorption Methods	147
2.6.3 Segregation Methods	147
2.6.4 Zone Melting	148
2.6.5 Ion Exchange	148
2.6.6 Solvent Extraction	149

	Page
2.6.7 Reprecipitation Processes	149
2.6.8 Sulfide Process	150
2.6.9 Sulfite Process	150
2.6.10 Cyanide Process	151
2.6.11 Other Refining Processes	151
2.7 Recycling and Treatment of Wastes	153
2.7.1 Recovery by Mechanical Treatment	153
2.7.2 Thermal and Thermochemical Methods	154
2.7.3 Wet Chemical Methods	155
2.7.4 Recycling of Selenium from Miscellaneous Sources	158
2.8 Quality Control	160
2.8.1 Standards or Standard Requirements	160
2.8.2 Analytical Methods	160
Physical Tests	161
Spectrographic Methods	161
Neutron Activation Analysis	163
Wet Chemical Methods	164
Polarographic Methods	168
2.9 Uses	169
2.9.1 General Reviews	169
2.9.2 Rectifiers	169
2.9.3 Photoelectric Cells	170
2.9.4 Semiconducting Glasses	170
2.9.5 Colored Glasses, Photosensitive Glasses, Enamels	172
2.9.6 Xerography	173
2.9.7 Photochemistry	175
2.9.8 Pigments	175
2.9.9 Rubber and Plastic	175
2.9.10 Additive to Metals and Alloys	175
2.9.11 Electronic Sensors for Mechanical Strain	177
2.9.12 Acoustic or Ultrasonic Devices	177
2.9.13 Lasers	177
2.9.14 Electrochemical Applications	178
2.9.15 Catalysts	179
2.9.16 Miscellaneous Applications	179
3 Formation, Preparation, and Purification on a Laboratory Scale	181
3.1 Formation Reactions and Preparation Methods	181
Review in English	181
3.1.1 Formation of Se by Reduction of Acidic SeO_2 Solutions	181
Reduction with SO_2	181
Reduction with Other Compounds	182
Reduction with Metals	183
3.1.2 Formation of Se by Decomposition of Selenothiosalts	184
3.1.3 Other Formation Reactions	186
3.1.4 Preparation by Electrochemical Methods	188

3.2 Formation and Preparation of Special Forms	191
Review in English	191
3.2.1 Amorphous Selenium Powder	192
3.2.2 Vitreous Selenium	194
3.2.3 Monoclinic Selenium	195
3.2.4 Monocrystalline and Polycrystalline Hexagonal Selenium	196
By Condensation from the Vapor Phase	196
By Crystallization from the Melt	198
By Transformation in the Solid State	199
Preparation from Solution	201
3.2.5 Colloidal Selenium	202
3.2.6 Preparation on Thin Films and Coatings of Selenium	203
Review in English	203
Preparation by Vaporization	204
Other Formation Methods of Thin Se Films	207
3.3 General Purification Methods	209
Preliminary Remarks in English	209
3.3.1 Purification by the Sulfite Method	210
3.3.2 Purification by the Hydride Method	211
3.3.3 Purification by Oxidation to SeO_2	212
3.3.4 Purification by Chlorination and by the Cyanide Method	214
3.3.5 Purification by Ion Exchange	215
3.3.6 Purification by Extraction	218
3.3.7 Purification by Adsorption Precipitation	219
3.3.8 Other Chemical Purification Methods	219
3.3.9 Purification by Melting with and without Additives	220
3.3.10 Purification by Zone Melting	221
3.3.11 Purification by Distillation	221
Under Normal Pressure	221
Under Reduced Pressure	222
3.4 Special Methods for Separation of Other Elements	224
3.4.1 Separation of Oxygen and Halogens	224
3.4.2 Separation of Sulfur	225
3.4.3 Separation of Tellurium	226
By Ion Exchange	226
By Distillation	227
Other Separation Methods	227
3.4.4 Separation of Mercury	229
4 Preparation, Separation, and Enrichment of Selenium Isotopes	231
Preliminary Remarks in English	231
4.1 Enrichment and Separation of Stable Isotopes	231
General Remarks in English	231
4.1.1 Electromagnetic Separation	231
4.1.2 Other Enrichment and Separation Methods	232
4.1.3 Preparation of Thin Layers or Films	233

4.2 Preparation, Separation, and Enrichment of Unstable Isotopes	233
4.2.1 General Remarks in English	233
4.2.2 Handling. Radiation Protection	234
4.2.3 Application of Isotopes	235
Review in English	235
^{75}Se Isotope	236
Other Se Isotopes	236
4.2.4 General Methods for Separation and Preparation of Unstable Isotopes	238
General Remarks in English	238
Separation by Precipitation and Coprecipitation	239
Precipitation as Se	239
Precipitation as Ag or Ba Selenite	244
Coprecipitation and Adsorption	245
Separation by Volatilization	246
Separation by Extraction	249
Separation by Ion Exchange	252
Separation by Isotope Exchange and Szilard-Chalmers Reaction	253
Separation by Electrolytic Methods	254
4.2.5 Recovery of Individual Isotopes	254
General Remarks in English	254
Recovery of ^{75}Se	254
Recovery of Other Unstable Se Isotopes	258
^{72}Se Isotope	258
^{73}Se Isotope	259
$^{77\text{m}}\text{Se}$ Isotope	261
$^{79\text{m}}\text{Se}$ and ^{79}Se Isotopes	261
$^{81\text{m}}\text{Se}$ and ^{81}Se Isotopes	262
$^{83\text{m}}\text{Se}$ and ^{83}Se Isotopes	263
5 Detection and Determination of Selenium Isotopes	266
Preliminary Remarks in English	266
5.1 Isotope Mixtures of Selenium	267
5.2 Individual Se Isotopes	269
5.2.1 Detection, Determination, and Separation	269
5.2.2 Special Detection and Determination Methods	271
In Mixtures of Fission Products	271
In Wastes and Waste Gases	271
In Nuclide Preparations	272
In Aerosols. In Water	272
In Organic Compounds	272
In Biological Materials	273
In Plants	274
Table of Conversion Factors	277

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page I)

	Seite
1 Allgemeine Vorbemerkungen	1
2 Technische Darstellung	3
2.1 Einleitung	3
2.1.1 Allgemeine Literatur	3
2.1.2 Vorbemerkungen	3
2.1.3 Wirtschaftliches	4
2.2 Anreicherung	5
2.2.1 Verteilung des Selen bei der Erzverarbeitung	5
Kupfererze	5
Blei- und Zinkerze	8
Pyrit für die Schwefelsäureherstellung	10
Weitere Rohstoffe	11
2.2.2 Flotation	12
Flotation der Roherze	12
Flotation von Schlämmen	12
Flotation von Staub	14
Flotation von schwefelreichen Zwischenprodukten	15
Flotation von metallischem Selen	16
2.2.3 Andere physikalische Anreicherungsverfahren	16
Klassierung	16
Gasfilterung und Staubabscheidung	17
Eindicken und Zentrifugieren	21
Umkehrosmose	22
2.2.4 Anreicherung während der metallurgischen Verarbeitung	22
Schmelzen und Seigern	22
Konvertierung	26
2.2.5 Chemische Anreicherung	26
Laugung mit neutralen Lösungen	26
Saure Laugung (Entkupferung)	28
Extraktion aus dem festen Zustand	29
Extraktive Flotation	30
Flüssig-flüssig Extraktion	30
Mitfällung und Adsorptionsfällung	32
Andere chemische Anreicherungsverfahren	33
2.3 Aufschluß der Rohstoffe	36
2.3.1 Vorbemerkungen	36
2.3.2 Schmelzverfahren	39
Schmelzen ohne Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln	39
Oxidationsschmelzen	40
Doré-Verfahren	41
Reduktionsschmelzen	41
Schmelzflußelektrolyse	44
2.3.3 Sinterverfahren mit oder ohne Zugabe von Soda	44

2.3.4 Röstprozesse	49
Rösten von reinen Metallseleniden	49
Rösten von Kupfer-Anodenschlämmen	51
Rösten von Flugstäuben	57
Rösten von Schlämmen der Schwefelsäureherstellung	58
Rösten von Abfällen der Verarbeitung sulfidischer Erze und Konzentrate	59
Rösten von Zwischenprodukten, Nebenprodukten oder Abfällen der Quecksilbergewinnung	62
Rösten von anderen Rohstoffen	63
2.3.5 Andere thermische Verfahren	64
2.3.6 Behandlung mit Halogen und Halogenverbindungen	68
2.3.7 Naß-chemischer Aufschluß	72
Sulfatisierendes Rösten	73
Andere Aufschlußverfahren unter Verwendung starker Säuren	79
Saure Laugungsverfahren	81
Alkalische Laugungsverfahren	85
Alkalische elektrolytische Laugung	92
Andere Laugungsverfahren	93
Wäßrige Laugung	93
Laugung mit Chlorid- und Sulfatlösungen	95
Das Sulfid-Verfahren	96
Das Sulfat-Verfahren	98
Das Cyanid-Verfahren	99
Biologische Oxidationsmethoden	100
2.4 Weiterverarbeitung der Aufschlußprodukte	100
2.4.1 Reinigung der Aufschlußlösungen	100
Kombinierte Reinigungsmethoden	100
Fällungsverfahren	101
Partielle Reduktion	103
Flüssig-flüssig Extraktion	104
Ionenaustausch	105
2.4.2 Fällung des Selens	106
Reduktion durch SO_2 aus sauren Lösungen	106
Fällung mit Alkalisulfit	112
Fällung aus alkalischen Selenid-, Selenit- oder Sulfidlösungen	113
Fällung durch Ansäuern von Thioselenosalz- oder Alkaliselenitlösungen	115
Fällung durch Zersetzung von Selenocyanatlösungen	116
Zementationsverfahren	116
Andere Fällungsmethoden	117
Elektrolytische Fällung des Selens	117
2.5 Fließbilder	118
2.6 Reinigung von Rohselen	143
2.6.1 Destillation. Sublimation	144
2.6.2 Absorptions-/Desorptionsmethoden	147
2.6.3 Seigerungsverfahren	147
2.6.4 Zonenschmelzen	148
2.6.5 Ionenaustausch	148

	Seite
2.6.6 Flüssig-flüssig-Extraktion	149
2.6.7 Umfällungsverfahren	149
2.6.8 Sulfid-Verfahren	150
2.6.9 Sulfid-Verfahren	150
2.6.10 Cyanid-Verfahren	151
2.6.11 Andere Reinigungsverfahren	151
2.7 Wiederverwertung und Aufarbeitung von Abfällen	153
2.7.1 Gewinnung durch mechanische Aufbereitung	153
2.7.2 Thermische und thermochemische Verfahren	154
2.7.3 Naß-chemische Methoden	155
2.7.4 Wiedergewinnung von Selen verschiedenen Ursprungs	158
2.8 Qualitätskontrolle	160
2.8.1 Standards und Standardanforderungen	160
2.8.2 Analytische Methoden	160
Physikalische Prüfungen	161
Spektrographische Methoden	161
Neutronenaktivierungsanalyse	163
Naß-chemische Methoden	164
Polarographische Methoden	168
2.9 Verwendung	169
2.9.1 Allgemeine Übersicht	169
2.9.2 Gleichrichter	169
2.9.3 Photozellen	170
2.9.4 Halbleitende Gläser	170
2.9.5 Gefärbte Gläser, lichtempfindliche Gläser, Emails	172
2.9.6 Xerographie	173
2.9.7 Photochemie	175
2.9.8 Pigmente	175
2.9.9 Gummi und Kunststoffe	175
2.9.10 Zusätze zu Metallen und Legierungen	175
2.9.11 Elektronische Sensoren für mechanische Beanspruchung	177
2.9.12 Akustische und Ultraschallgeräte	177
2.9.13 Laser	177
2.9.14 Elektrochemische Anwendungen	178
2.9.15 Katalysatoren	179
2.9.16 Verschiedene Anwendungen	179
3 Bildung, Darstellung und Reinigung im Labormaßstab	181
3.1 Bildungsreaktionen und Darstellungsmethoden	181
Überblick	181
3.1.1 Bildung von Se durch Reduktion saurer SeO_2 -Lösungen	181
Reduktion mit SO_2	181
Reduktion mit anderen Verbindungen	182
Reduktion durch Metalle	183
3.1.2 Bildung von Se durch Zersetzung von Selenothiosalzen	184

3.1.3	Weitere Bildungsreaktionen	186
3.1.4	Darstellung auf elektrochemischem Wege	188
3.2	Bildung und Darstellung besonderer Formen	191
	Überblick	192
3.2.1	Pulverförmiges amorphes Selen	192
3.2.2	Glasiges Selen	194
3.2.3	Monoklines Selen	195
3.2.4	Monokristallines und polykristallines hexagonales Selen	196
	Durch Kondensation aus der Dampfphase	196
	Durch Kristallisation aus der Schmelze	198
	Durch Umwandlung im festen Zustand	199
	Darstellung aus der Lösung	201
3.2.5	Kolloides Selen	202
3.2.6	Darstellung dünner Schichten und Überzüge aus Selen	203
	Überblick	203
	Darstellung durch Aufdampfung	204
	Weitere Bildungsweisen dünner Se-Schichten	207
3.3	Allgemeine Reinigungsverfahren	209
	Vorbemerkung	209
3.3.1	Reinigung nach der Sulfitmethode	210
3.3.2	Reinigung nach der Hydridmethode	211
3.3.3	Reinigung durch Oxidation zu SeO_2	212
3.3.4	Reinigung durch Chlorieren und nach der Cyanidmethode	214
3.3.5	Reinigung durch Ionenaustauscher	215
3.3.6	Reinigung durch Extraktion	218
3.3.7	Reinigung durch Adsorptionsfällung	219
3.3.8	Weitere chemische Reinigungsmethoden	219
3.3.9	Reinigung durch Schmelzen mit und ohne Zusatz	220
3.3.10	Reinigung durch Zonenschmelzen	221
3.3.11	Reinigung durch Destillation	221
	Bei normalem Druck	221
	Vakuumdestillation	222
3.4	Spezielle Trennung von anderen Elementen	224
3.4.1	Trennung von Sauerstoff und Halogenen	224
3.4.2	Trennung von Schwefel	225
3.4.3	Trennung von Tellur	226
	Durch Ionenaustauscher	226
	Durch Destillation	227
	Weitere Trennungsmethoden	227
3.4.4	Trennung von Quecksilber	229
4	Darstellung, Abtrennung und Anreicherung von Isotopen des Selen	231
	Vorbemerkung	231
4.1	Anreicherung und Trennung der stabilen Isotope	231
	Allgemeines	231
4.1.1	Elektromagnetische Trennung	231
4.1.2	Weitere Anreicherungs- und Trennverfahren	232

	Seite
4.1.3 Herstellung dünner Folien oder Filme	233
4.2 Darstellung, Abtrennung und Anreicherung von instabilen Isotopen	233
4.2.1 Allgemeines	233
4.2.2 Handhabung, Strahlenschutz	234
4.2.3 Verwendung der Isotope	235
Überblick	235
Das Isotop ^{75}Se	236
Weitere Se-Isotope	236
4.2.4 Allgemeine Methoden zur Abtrennung und Darstellung von instabilen Se-Isotopen	238
Allgemeines	239
Abtrennung durch Fällung und Mitfällung	239
Fällung als Se	239
Fällung als Silber- oder Bariumselenit	244
Mitfällung und Adsorption	245
Abtrennung durch Verflüchtigen	246
Abtrennung durch Extraktion	249
Abtrennung durch Ionenaustausch	252
Abtrennung durch Isotopenaustausch und Szilard-Chalmers-Reaktion	253
Abtrennung auf elektrolytischem Wege	254
4.2.5 Gewinnung einzelner Isotope	254
Allgemeines	254
Gewinnung von ^{75}Se	254
Gewinnung weiterer instabiler Isotope des Se	258
Das Isotop ^{72}Se	258
Das Isotop ^{73}Se	259
Das Isotop $^{77\text{m}}\text{Se}$	261
Die Isotope $^{79\text{m}}\text{Se}$ und ^{79}Se	261
Die Isotope $^{81\text{m}}\text{Se}$ und ^{81}Se	262
Die Isotope $^{83\text{m}}\text{Se}$ und ^{83}Se	263
5 Nachweis und Bestimmung von Isotopen des Selen	266
Vorbemerkung	266
5.1 Isotopengemische des Selen	267
5.2 Einzelne Se-Isotope	269
5.2.1 Nachweis, Bestimmung und Trennung	269
5.2.2 Spezielle Nachweis- und Bestimmungsmethoden	271
In Spaltproduktegemischen	271
In Abfällen oder Abgasen	271
In Nuklid-Präparaten	272
In Aerosolen. In Wasser	272
In organischen Verbindungen	272
In biologischem Material	273
In Pflanzen	274
Umrechnungstabälle für physikalische Einheiten	277

Selenium

Atomic Number 34

Atomic Weight 78.96

1 General Remarks

General
Remarks

Selenium, which has atomic number 34, occupies a position in the periodic table between sulfur and tellurium in the sixth main group and between arsenic and bromine in the fourth period. Its three inner electronic shells are completely filled. Its outer shell has the configuration $4s^2 4p^2$. Its atomic weight is 78.96 ± 0.03 . Natural selenium consists of a mixture of isotopes (% relative abundance): ^{74}Se (0.9), ^{76}Se (9.0), ^{77}Se (7.6), ^{78}Se (23.5), ^{80}Se (49.6), and ^{82}Se (9.4).

Selenium is comparatively rare. Its abundance in the lithosphere is only $9 \times 10^{-6}\%$, making it 69th in the list of elements. There are few selenium minerals, and Se is not extracted from selenium ores. It is frequently found in sulfide minerals, for example, pyrite or chalcopyrite, and is recovered as a by-product from them. The greatest amounts are obtained as a by-product of recovering precious metals from copper refinery slimes. Lesser amounts are obtained during sulfuric acid manufacture.

Five solid-state modifications have been characterized: red amorphous, black vitreous, α -monoclinic, β -monoclinic, and hexagonal. Red amorphous selenium (known in the older literature as α -selenium) and vitreous selenium are converted to hexagonal Se by heating. The α -monoclinic and β -monoclinic forms (in older publications grouped together and named β - or red crystalline selenium) are metastable and convert readily to hexagonal Se. But the transition temperature is not clearly defined. An $\alpha \rightarrow \beta$ transformation has never been observed. Hexagonal (also called trigonal, gray, or metallic) selenium is the most stable form.

Red amorphous selenium is formed by reduction of aqueous selenous acid or by condensation of selenium vapor on cold surfaces. Vitreous selenium is obtained by sudden cooling of molten selenium. The α -monoclinic form is obtained by the slow evaporation, the β -monoclinic form, by the rapid evaporation, of solutions of vitreous selenium in CS_2 or benzene at room temperature. Hexagonal selenium is formed by heating the other modifications, by slowly cooling molten selenium or a saturated solution of amorphous Se in hot aniline, and by condensing the vapor slightly below 220°C , the melting point of hexagonal Se.