Dritter Abschnitt.

Erkennung, Abscheidung und quantitative Bestimmung der einfachen Körper und ihrer wichtigeren Verbindungen.

Erste Gruppe.

Nicht metallische Körper.

1. Chlor und Salzsäure.

Erkennung. a) Durch salpetersaures Silberoxyd. Es giebt einen weissen, in Wasser und Salpetersäure unauflöslichen, in Aetzammoniakflüssigkeit aber löslichen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salpetersäure aus der Ammoniaklösung vollständig wieder abscheidet.

b) Durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Es entsteht ein ähnlicher, weisser Niederschlag, der jedoch durch Ammoniakflüssigkeit zersetzt wird und schwarzes Quecksilberoxydul absondert.

c) Durch Indigolösung. Freies Chlor bewirkt Entfärbung; ist Salzsäure vorhanden, so erfolgt erst beim Zusatz von etwas chlorsaurem Kali und nachherigem Kochen Entbindung von Chlor und Entfärbung. In Wasser unlösliche Chloride werden erst durchs Kochen oder Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt und das lösliche Natriumchlorid sodann mit den beiden erstgenannten Reagenzien, nachdem die Lösung durch Salpetersäure schwach sauer gemacht worden ist, geprüft.

Die Chloride sind grösstentheils schmelzbar, was man in pyrochemischen Glasröhren ermittelt. Einige sind flüchtig und mehrere werden durchs Glühen reducirt, wie Gold- und Platinchlorid. Die in Wasser und Salpetersäure auflöslichen werden durch salpetersaures Silber zersetzt.

Beim Erwärmen der Chlormetalle mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd entwickelt sich Chlorgas.

Quantitative Bestimmung. a) Des freien Chlors: Man lässt es durch Ammoniak absorbiren, macht hierauf die Flüssigkeit mit Salpetersäure sauer und fällt durch salpetersaures Silber.

b) In gleicher Weise wird das Chlor in den in Wasser löslichen Chloriden bestimmt.

c) Der in Wasser unlöslichen Chloride: z. B. des Chlorsilbers und des Quecksilberchlorürs: Ersteres wird durchs Glühen mit kohlensaurem Natron im Porzellantiegel zersetzt. Es wird metallisches Silber abgeschieden, das man wiegt und von dem angewandten Chlorsilber subtrahirt, wodurch man die Quantität des Chlors bekömmt. Das gebildete Chlornatrium wird durch Wasser gelöst, das noch

dabei befindliche kohlensaure Natron mit Salpetersäure übersäuert, und aus der ganzen Lösung hierauf das Chlor als Chlorsilber gefällt und berechnet.

Das Quecksilberchlorür wird durch Digestion mit Kalilösung zerlegt, worauf man die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersäuert, durch salpetersaures Silber zersetzt und das erhaltene Chlorsilber auf Chlor berechnet.

Genau genommen muss das Chlorsilber in einem tarirten Schälchen geschmolzen, hierauf gewogen und auf Chlor berechnet werden. Man bekömmt aber ein ebenso genaues Resultat, wenn man bei kleinen Quantitäten dasselbe nur im Wasserbade scharf trocknet, indem das kleine Uebergewicht einen Ersatz für die beim Sammeln des Präcipitats fast unvermeidlichen geringen Verluste giebt.

143,77 Gewichtstheile Chlorsilber enthalten **35,47** Chlor und entsprechen **36,47** wasserfreier Salzsäure.

2. Brom.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Wenn das Brom für sich allein, oder als Bromwasserstoffsäure, oder als ein lösliches oder unlösliches Bromid vorkömmt, so wird genau so wie bei der Erkennung und Bestimmung des Chlors verfahren.

186,69 Gewichtstheile Bromsilber entsprechen **78,39** Brom.

Das Bromsilber unterscheidet sich durch eine weit geringere Löslichkeit in Aetzammoniakflüssigkeit vom Chlorsilber, so dass man es da, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankömmt, von Letzterem durch Ammoniakflüssigkeit scheidet.

Selten findet sich das Brom und seine Verbindungen frei von Chlor und Chlorverbindungen. Die quantitative Bestimmung in solchen Fällen ist schwierig; man experimentirt dann nach Rose oder Berzelius in folgender Art:

Trennung des Chlors von Brom und quantitative Bestimmung der beiden Körper. Man fällt die beiden Körper aus der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, schmilzt das Gemeng von Brom- und Chlorsilber, zersetzt eine abgewogene Menge davon durch Chlorgas und wiegt wieder. Das Gewicht der jetzt nur aus Chlorsilber bestehenden Masse beträgt nun weniger als das frühere Gemeng von Chlor- und Bromsilber, da Letzteres durch das Chlor zersetzt, das Brom verjagt und Chlorsilber gebildet wurde, dessen Atomgewicht kleiner als das Atomgewicht des Bromsilbers ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber und dem daraus durch die Behandlung mit Chlor gebildeten Chlorsilber wird jetzt mit der Zahl **1,826** multiplizirt, wodurch man das Gewicht des Broms bekömmt, das durch das Chlor aus dem Gemeng von Brom- und Chlorsilber ausgetrieben worden war. Die Rechnung beruht darauf, dass sich die Brommenge zu jenem Gewichtsunterschied verhält, wie das Atomgewicht des Broms zur Differenz des Atomgewichtes des Broms und Chlors.

Die Menge des Chlors findet man, wenn man die Silbermenge in dem zuletzt erhaltenen Chlorsilber, welche auch in dem Gemenge von

Chlor- und Bromsilber enthalten ist, von diesem Gemenge subtrahirt, wodurch man das gemeinschaftliche Gewicht des Chlors und Broms bekömmt, von welchem man das der berechneten Menge Brom abzieht. Ein Beispiel in Zahlen mag das complicirte Verfahren erläutern. Angenommen, man habe ein Gemeng von 1 Aequiv. Chlor und 1 Aequiv. Brom in der Flüssigkeit, so beträgt

1) das Gewicht des durch salpetersaures Silberoxyd gefällten Gemengs aus Chlor- und Bromsilber 330,46 Gran.
2) Die ganze Quantität mit Chlorgas behandelt, wodurch das Brom verjagt und dessen Silber in Chlorsilber verwandelt wird, so dass der ganze Rückstand nur Chlorsilber enthält, wird jetzt 287,54 Gran wiegen.
3) Subtrahirt man dieses Gewicht von dem Gesammtgewichte des angewandten Gemenges aus Brom- und Chlorsilber und multiplizirt hierauf die Differenz mit 1,826, so erlangt man das Gewicht des verjagten Broms.
   (330,46 — 287,54 = 42,92 × 1,826 = 78,36 = Brom).
4) Die Silbermenge in 287,54 Chlorsilber beträgt 216,6 Gran.
5) Subtrahirt man diese Zahl vom Totalgewichte des angewandten Gemengs von Chlor- und Bromsilber, so drückt die Differenz das Gewicht des darin vorhandenen Chlors und Broms aus.
   (330,46 — 216,6 = 113,86 = Brom und Jod).
6) Wird nun endlich davon die schon oben gefundene Gewichtsmenge des Broms subtrahirt, so drückt der Rest die Quantität des Chlors aus (113,86 — 78,36 = 35,5).

Die Rechnung hätte also 78,36 Brom und 35,5 Chlor ergeben, Zahlen die nur in Folge der bei der Rechnung sich unvermeidlich ergebenden Differenzen, nahe mit den Atomgewichten der beiden Körper übereinstimmen.

Was die Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber betrifft, so ist sie nicht so leicht als sie anfangs erscheint und wird dergestalt bewerkstelligt, dass man über Chlorcalcium geleitetes trocknes Chlor in eine Kugelröhre leitet, in welcher das Bromsilber mittelst einer Weingeistlampe im Schmelzen erhalten wird. Rose Analyt. Chemie II. 116.

Nach Berzelius reducirt man das Gemeng von Brom- und Chlorsilber durch ein Stückchen Zink oder Eisen, das man auf die geschmolzene und mit durch einige Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser übergossene Masse legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt, worauf man das reduzirte Silber sammelt, auswäscht und wiegt und endlich berechnet, wie viel Chlor erforderlich sein würde, um dieses Silber in Chlorsilber zu verwandeln. Der Unterschied von diesem und dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber wird nun genommen und in gleicher Weise wie oben berechnet.

Das Brom kann auch aus seinen Verbindungen beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd in einem kleinen Retörtchen ausgetrieben werden. Es sammelt sich in braunrothen Dämpfen, die sich zu einer hyacinthrothen im Wasser untersinkenden Flüssigkeit condensiren, in der Vorlage an.

3. Jod.

Erkennung. a) Durch Chlorpalladium, welches einen schwärzlichen Niederschlag giebt, den man nach 24stündiger Ruhe (beim Vorkommen kleiner Quantitäten z. B. in Mineralwassern) sondert, bei sehr gelinder Wärme trocknet, hierauf mit Ammoniakflüssigkeit übergiesst und zu der entstandenen Lösung, die ein ammoniakalisches Jodpalladiumsalz enthält, Stärkekleister und Salpetersäure in geringem Ueberschusse giebt. Es entsteht sogleich eine violette Färbung, selbst wenn die Quantität des anwesenden Jods nur $^1/_{10000}$ Gran beträgt.

b) Durch salpetersaures Silberoxyd. Es bewirkt einen in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit unlöslichen gelben, an der Luft grau und missfarbig werdenden Niederschlag.

c) Durch Salpetersäure. Sie zersetzt die Jodmetalle, scheidet Jod ab, welches beim Zusatz von Amylonkleister denselben blau färbt, oder wenn die Abscheidung aus einem in Wasser löslichen Jodmetalle statt hatte, auf Zusatz von Kleister eine blaue Flüssigkeit bildet.

d) Lösliche Jodmetalle werden in ihrer wässrigen Lösung mit Salpetersäure versetzt und mit Kleister geprüft, unlösliche aber kann man auch mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd oder mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzen, wo sich Jod in violetten Dämpfen abscheidet, die sich krystallinisch in dem vordern Theile einer hiezu angewendeten pyrochemischen Glasröhre verdichten und weiter geprüft werden.

2) Quantitative Bestimmung. a) Es wird ähnlich dem Chlor durch salpetersaures Silber bestimmt, und wie dieses behandelt. 234,86 Gran Jodsilber entsprechen 126,56 Gran Jod.

Man findet bei der quantitativen Bestimmung des Jods dasselbe vorher an Kalium oder Natrium, so dass man Jodkalium oder Jodnatrium in der Lösung hat. Bei Anwesenheit von kohlensaurem Natron oder Kali, neutralisirt man diese erst nach der Fällung durch salpetersaures Silber mit verdünnter Salpetersäure, nicht vorher, weil sonst etwas Jod abgeschieden werden würde.

b) Unlösliche Jodmetalle löst man etweder in Salpetersäure und fällt sodann das Jod durch salpetersaures Silber, oder man schmilzt dieselben mit dem S. 24 Artlkel „kohlensaures Natron" angeführten Gemeng von kohlensaurem Kali und Natron zusammen, wodurch Jodkalium und Jodnatrium neben einem kohlensauren Metalloxyde gebildet werden. Erstere werden sodann durch Wasser gelöst und gesondert und nachdem die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure abgestumpft worden ist, durch salpetersaures Silber zersetzt.

c) Man kann unlösliche Jodmetalle auch durch Schwefelsäure zersetzen, aus der Quantität des erhaltenen neutralen schwefelsauren Metalloxyds die Gewichtsmenge des Metalls berechnen und den Verlust, der sich nach Subtraction des Metallgewichts vom angewandten Gewichte des Jodmetalls herausstellt, als Jod betrachten.

Trennung des Jods vom Chlor.

Man fällt Jod und Chlor aus der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd und trennt das Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniakflüssigkeit. Jodsil-

ber ist, wenn auch nicht ganz unauflöslich, doch sehr schwerlöslich in dieser Flüssigkeit und es wird dadurch ein der Wahrheit sehr nahe kommendes Resultat erhalten. Das gelöste Chlorsilber wird wieder durch Salpetersäure aus der Ammoniaklösung abgeschieden und die Präcipitate nun weiter, wie bereits früher angezeigt worden, behandelt. Man kann auch das Gemeng der beiden Jodmetalle schmelzen, durch einen Strom von Chlorgas zersetzen und so verfahren, wie bei der Trennung des Chlors von Brom angeführt wurde.

Nach Fuchs trennt man Jod von Chlor leichter, wenn man die Lösung ihrer Verbindungen mit Kali oder Natron durch eine Auflösung von Chlorsilber in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit zersetzt, wodurch nur Jodsilber gefällt wird, während das Chlorsilber im Momente seiner Entstehung sich in dem freien Ammoniak löst.

4. Fluor und Fluorwasserstoffsäure.

Erkennung. Das Fluor giebt seine Gegenwart stets durch das Aetzen des Glases zu erkennen. Uebergiesst man eine Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure in einem Uhrschälchen, dessen Glasfläche mit Wachs überzogen wurde und an einigen Stellen wieder davon mit einer Nadel oder einem andern Instrumente entblösst worden war, so erscheinen nach einiger Zeit diese Stellen angefressen, geätzt oder wenigstens matt, da durch die Schwefelsäure das Fluormetall zersetzt wurde, dessen Fluor nun mit dem Silicium und Kalium des Glases zusammentrat und so eine partielle Zerstörung des Glases bewirkte. Man kann auch das Fluormetall in einem Platintiegel mit Schwefelsäure zusammen bringen und denselben mit einer Glasplatte bedecken, die bei Anwesenheit von Fluor matt wird oder angefressen erscheint.

Quantitative Bestimmung. Man zersetzt das Fluormetall im Platintiegel durch Schwefelsäure, wiegt das geglühte neutrale schwefelsaure Salz, berechnet die Quantität des darin enthaltenen Metalls und subtrahirt dessen Gewicht von dem angewandten Gewichte des Fluormetalls, wo die Differenz die Quantität des Fluors ausdrückt. Es ist jedoch nothwendig, dass man hiezu ein wasserfreies Fluormetall anwende, oder vorher seinen Wassergehalt bestimme.

5. Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Erkennung. Der frei vorkommende Schwefel wird an seiner Schmelzbarkeit, Brennbarkeit und dem charakteristischen Geruch der sich dabei bildenden schwefligen Säure erkannt.

Schwefelwasserstoff wird durch sein Verhalten zu Metallauflösungen und durch den Geruch entdeckt.

Schwefelmetalle werden zum Theil durch Salzsäure zersetzt und dabei Schwefelwasserstoffgas entwickelt, oder wo dies nicht der Fall ist, schweflige Säure, wenn dieselben auf Kohle vor dem Löthrohre, oder auch in einer an beiden Enden offenen Glasröhre geglüht werden.

Schmilzt man ein Schwefelmetall mit etwas kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre zusammen, legt sodann das Korn auf ein blankes

Kupfer- oder Silberblech und befeuchtet es mit Wasser, so zeigen sich rasch braunrothe Flecke auf den Metallen von entstandenem Schwefelkupfer oder Schwefelsilber herrührend, indem das durchs Schmelzen gebildete Schwefelnatrium in seiner wässrigen Lösung durch die Metallfläche zersetzt wird.

Quantitative Bestimmung. Man verwandelt den Schwefel, im Fall er sich nicht vollkommen rein absondern und wiegen lässt, durch Salpetersäure oder Königswasser in Schwefelsäure, fällt diese mit einem löslichen Barytsalze, wäscht den erhaltenen schwefelsauren Baryt mit Wasser aus, trocknet, erhitzt ihn bis zum Rothglühen, und berechnet endlich aus seinem Gewichte die Quantität der Schwefelsäure und aus dieser die Menge des Schwefels.

116, 84 Gran wasserfreier schwefelsaurer Baryt enthält 40, 15 Schwefelsäure und diese 16, 12 Schwefel.

Bestimmung des Schwefels in den Schwefelmetallen.

Schwefelmetalle werden in langhalsigen Kölbchen nach Massgabe der Umstände und wie bei den einzelnen Metallen besonders angeführt wird, durch rauchende oder auch nur durch concentrirte Salpetersäure, oder auch wohl durch Salpetersalzsäure, unter mässiger Erwärmung zersetzt, und der Schwefel zum Theil in Substanz abgeschieden, zum Theil oxydirt und in Schwefelsäure verwandelt. Lässt sich der abgeschiedene Schwefel sondern, so wird er für sich gewogen, die gebildete Schwefelsäure aber wird aus der klaren und nachher verdünnten Lösung durch Chlorbarium gefällt und wie Oben angegeben auf Schwefel berechnet.

Bei der Zersetzung und Oxydation der Schwefelmetalle durch rauchende oder concentrirte Salpetersäure hat man die Säure in kleinen Antheilen zuzusetzen und eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, weil sonst leicht etwas von der Masse mechanisch mit hinweggeführt wird. Auf solche Weise werden z. B. die Verbindungen des Schwefels mit Kupfer, Kadmium, Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan etc. zersetzt.

Mehrere Schwefelmetalle kann man auch durchs Glühen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Salpeter zersetzen, indem man auf 1 Theil des Schwefelmetalls circa 6 Theile des Gemengs anwendet. Das Metall wird dadurch oxydirt und der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, die sich mit dem Natron zu schwefelsaurem Natron vereinigt. Man laugt mit Wasser aus, filtrirt und präcipitirt die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Das Metalloxyd kann man ebenfalls in Salz- oder Salpetersäure lösen, und je nach seiner Individualität, quantitativ bestimmen.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Alkali- und Erdmetallen werden durch verdünnte Salzsäure zersetzt und geben Schwefelwasserstoffgas aus. Von den übrigen Schwefelmetallen werden mit Leichtigkeit nur von concentrirter Salzsäure gelöst die des Eisens, Mangans, Kobalts, Nickels, Wismuths, Bleies, Kadmiums, Antimons und Zinns. Wenig oder gar nicht werden aber davon angegriffen die Verbindungen des Schwefels mit Kupfer, Silber, Quecksilber und Arsen.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt, besonders unter Mitwir-

kung von Wärme, alle Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers. Rauchende Salpetersäure wendet man wegen ihrer stürmischen Einwirkung zur quantitativen Bestimmung nicht gern, oder nur mit grosser Vorsicht an. Sie zersetzt alle Schwefelmetalle, auch das Schwefelquecksilber und verwandelt den Schwefel grösstentheils in Schwefelsäure.

Salpetersalzsäure, aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure bestehend, ist das beste Oxydationsmittel der Schwefelmetalle, und verwandelt den anfangs sich abscheidenden Schwefel bei fortgesetzter Digestion vollständig in Schwefelsäure, doch kann sie nur angewendet werden bei Schwefelmetallen, deren Metall mit Chlor ein in Wasser lösliches Chlorid bildet, also nicht bei Schwefelsilber und Schwefelblei.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases.

Salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, Kupferchlorid oder schwefelsaures Kupferoxyd eignen sich hiezu am besten. Leitet man das Gas in eine der Lösungen von den genannten Salzen, oder setzt man sie einem Schwefelwasserstoffhaltigen Wasser zu, so wird das Schwefelhydrogen vollständig abgeschieden. Das erhaltene Schwefelmetall wird hierauf gesammelt, auf bereits beschriebene Weise zersetzt und sein Schwefelgehalt berechnet.

Unter den genannten Metallauflösungen verdient das Kupferchlorid vor den übrigen den Vorzug.

6. Selen.

Erkennung. Es charakterisirt sich durch seine bleigraue Farbe, seinen Metallglanz, seine Schmelzbarkeit und Brennbarkeit, wenn es stärker erhitzt wird, durch den Rettiggeruch beim Glühen seiner Verbindungen vor dem Löthrohre, seine Unlöslichkeit in Salzsäure und die rubinrothe Farbe im feinzerriebenen Zustande, oder wenn es aus einer Auflösung von seleniger Säure durch schweflige Säure, oder Zink etc. fein zertheilt abgeschieden worden ist. Seine wichtigern Verbindungen sind die mit Sauerstoff zu seleniger Säure und Selensäure, mit Wasserstoff zu Selenwasserstoffgas.

A. Selenige Säure.

Die selenige Säure erscheint im wasserhaltigen Zustande krystallisirt, im entwässerten weiss, fest und sublimirbar. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol auf und wird durch Oxydation des Selens, durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser erhalten. Mit den Alkalien bildet sie leichtlösliche, mit den Metalloxyden und Erden meistens schwerlösliche Salze, die jedoch in Salpetersäure und Salzsäure sich auflösen.

1) Die neutralen selenigsauren Alkalien geben mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag von selenigsaurem Baryt, der unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Salz- und Salpetersäure ist.
2) Schwefelwasserstoffgas fällt aus den sauren selenigsauren Salzen und der selenigen Säure, auch aus den in Salzsäure gelösten selenigsauren Erden, Schwefelselen mit citrongelber Farbe, das beim Erhitzen dunkler wird und fast zinnoberroth erscheint.

3) Dieselben Selenverbindungen werden durch schweflige Säure, oder besser noch durch schwefligsaure Alkalien zersetzt und Selen in Gestalt von rothen Flecken oder als zinnoberrothes Pulver abgeschieden. Ein Gleiches erfolgt auch, jedoch nicht so vollständig, wenn man Zink in eine sauer gemachte Lösung eines selenigsauren Salzes stellt, oder es mit seleniger Säure zusammenbringt.
4) Vor dem Löthrohre verbreitet die selenige Säure, wie ihre Salze, auf Kohle mit Kalinatronkohle in der Reductionsflamme geglüht, einen starken Geruch nach faulenden Rettigen.

B. Selensäure.

Die Selensäure bildet sich nur beim Glühen des Selens oder der selenigen Säure mit Kali oder Natron, oder besser mit Salpeter oder salpetersaurem Natron. Sie erscheint flüssig, farblos und in ihrem conzentrirtesten Zustande von 2,625 sp. G. Durch's Kochen mit Salzsäure wird sie unter Chlorentwickelung zu seleniger Säure reduzirt.

1) Chlorbarium und salpetersaurer Baryt geben mit Selensäure und selensauren Alkalien einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von selensaurem Baryt.
2) Schwefelwasserstoffgas präcipitirt die Selensäure und die selensauren Salze nicht.
3) Schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien zersetzen die Selensäure nicht, weder im freien Zustande, noch in ihren Salzen. Wenn die Lösung derselben jedoch vorher durch's Kochen mit Salzsäure auf selenige Säure reduzirt worden war, so erfolgt die Fällung von Selen.
4) Vor dem Löthrohre zeigt die Selensäure mit ihren Salzen das bei der selenigen Säure angeführte Verhalten.

C. Selenwasserstoffgas.

Es ist eine farblose Gasart, die höchst giftig ist, einen faulenden Rettigen ähnlichen Geruch verbreitet und gegen die meisten Metallauflösungen sich wie Schwefelwasserstoffgas verhält, indem sie die Metalle als Selenmetalle abscheidet. Die Selenmetalle charakterisiren sich sogleich durch den unangenehmen Rettiggeruch, den sie vor dem Löthrohre entwickeln und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Schwefelmetallen.

Quantitative Bestimmung. Man digerirt die Lösung der selenigen Säure mit schwefligsaurem Kali, erhitzt sodann die Flüssigkeit, worauf sich das reduzirte Selen zusammenballt und nun auf einem Filter gesammelt, getrocknet, gewogen und auf selenige Säure berechnet werden kann.

Die Selensäure wird durch salpetersauren Baryt zu selensaurem Baryt gefällt, geglüht, gewogen und auf Selensäure berechnet.

a) Trennung des Selens von den Erden, Alkalien und den Oxyden des Eisens, Zinks, Mangans, Kobalts, Nickels und Chroms.

Man fällt aus der sauren Lösung der genannten Körper durch

Schwefelwasserstoffgas das Selen als Schwefelselen, oxydirt es hierauf durch rauchende Salpetersäure zu seleniger Säure und reduzirt diese, wie oben angeführt wurde, durch schwefligsaure Alkalien zu Selen.

Da die genannten Metalloxyde durch schweflige Säure aus ihren Auflösungen nicht geschieden werden, so kann man auch sogleich die Reduction des Selens durch ein schwefligsaures Alkali vornehmen und später zur Abscheidung der andern Körper nach den Methoden, die bei jedem derselben angeführt sind, schreiten.

b) Trennung des Selens von Metallen, die durch Schwefelwasserstoffgas auch aus sauren Lösungen gefällt werden, z. B. von Kupfer, Quecksilber, Silber, Kadmium, Blei und Wismuth.

Man sättigt die Lösung mit Ammoniak und fügt sodann Schwefelammonium im Uebermaass hinzu, wodurch die sämmtlichen Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandelt und präcipitirt werden. Das Schwefelselen wird hiebei vom Schwefelammonium wieder gelöst, besonders wenn es damit einige Zeit digerirt wird, und endlich aus der von den andern unlöslichen Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit, nachdem man den ungelösten Rückstand mit Wasser ausgewaschen hat, dem man etwas Schwefelammonium zugemischt, durch Salzsäure oder Essigsäure wieder abgeschieden. Durch Königswasser oder rauchende Salpetersäure wird es nun zu seleniger Säure oxydirt und aus der Lösung derselben endlich, wie bereits angeführt wurde, das Selen durch schwefligsaure Alkalien abgeschieden.

39,63 Selen entsprechen 55,65 seleniger Säure oder 63,66 Selensäure.

7. Phosphor.

Erkennung. Der Phosphor, wenn er frei vorkömmt, lässt sich leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften, an seiner Brennbarkeit, Schmelzbarkeit und seinem eigenthümlichen Geruch, den er an der Luft verbreitet, erkennen. Man hat ihn nur in sehr seltenen Fällen, etwa bei damit stattgefundenen Vergiftungen, oder bei Phosphormetallen nachzuweisen und zu bestimmen.

Quantitative Bestimmung. Die Phosphormetalle werden wie die Schwefelmetalle durch Salpetersäure oder Königswasser oxydirt und in phosphorsaure Metalloxyde verwandelt, worauf man die Phosphorsäure durch Bleioxyd oder Eisen, wie dies speciell beim Artikel „Phosphorsäure" angezeigt wird, bestimmt und die Quantität des Phosphors durch Berechnung ermittelt.

8. Karbon, Kohle, Kohlenstoff.

Erkennung. Die Kohle giebt sich durch ihre Farbe, Brennbarkeit, und ihre Unauflöslichkeit in Säuren und Alkalien zu erkennen, wenn sie isolirt oder mechanisch andern Körpern beigemengt vorkömmt. Das chemisch mit Sauerstoff, Wasserstoff, oder Stickstoff verbundene Karbon, wie dies in den organischen Substanzen sich findet, wird durch die Brenn-

barkeit der Substanzen und aus der Kohlensäure erkannt, die sich bildet, wenn dieselben in schicklichen Apparaten mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Kali gemengt, geglüht werden.

Quantitative Bestimmung. Frei vorkommende, oder unorganischen Körpern mechanisch beigemengte Kohle, wird durch den Gewichtsverlust, den solche Substanzen beim Glühen im Platintiegel unter dem Zutritt der Luft, oder unter Mitwirkung von salpetersaurem Ammoniak, erleiden, wie bei diesem Reagenz bereits bemerkt wurde, ermittelt.

Sind die Körper in Salzsäure löslich, so hinterbleibt ebenfalls die Kohle. Bei Anwendung von Salpetersäure muss die Säure verdünnt seyn; auch darf keine Wärme influiren, sonst wird die Kohle zu Kohlensäure oxydirt.

Am genauesten erfolgt die Bestimmung des Karbons, des freien wie des chemisch gebundenen, durchs Verbrennen mit Kupferoxyd zu Kohlensäure, die man entweder gasförmig aufsammelt und misst, oder in einer Kalilösung sich verdichten lässt und wiegt und aus ihrer Gewichtsmenge die Menge des Karbons berechnet.

9. Cyan und Hydrocyansäure.

Erkennung. Das Cyan erscheint im isolirten Zustande als ein farbloses Gas, von eigenthümlich durchdringendem Geruch, das angezündet mit violetter Flamme brennt und von Aetzkalilösung absorbirt wird. Es kömmt gewöhnlich mit Wasserstoff verbunden, als eine höchst giftige Säure, die Blausäure, oder mit Metallen verbunden, die Cyanmetalle bildend, vor.

Mehrere Cyanmetalle, z. B. Cyanquecksilber und Cyansilber, entlassen das Cyan gasförmig, wenn sie in mit Gasleitungsröhren versehenen pyrochemischen Glasröhren geglüht werden. Andere dagegen, wie die Cyanmetalle der Alkalien und alkalischen Erden, werden durchs Glühen nicht zersetzt; noch andere werden zwar zersetzt, allein sie geben ein Gemeng von Cyangas mit Stickgas aus und hinterlassen Gemenge von regulinischem Metall und höchst fein zertheilter Kohle.

Beim Behandeln mit Salzsäure werden die meisten Cyanmetalle in Chlormetalle und in Cyanwasserstoffsäure verwandelt. Durch Schwefelwasserstoffgas werden ebenfalls mehrere derselben zersetzt und aus ihren Auflösungen Cyanwasserstoffsäure und Schwefelmetalle erhalten.

Die Cyanwasserstoffsäure wird durch ihren bittermandelähnlichen Geruch, durch ihre höchst giftigen Wirkungen und durch ihr Verhalten zu mehreren Metallauflösungen erkannt.

Salpetersaures Silberoxyd bildet damit einen weissen, käsigen, am Lichte unveränderlichen, in kalter verdünnter Salpetersäure unauflöslichen, im Ammoniak und Cyankalium aber leicht löslichen Niederschlag von Cyansilber. Beim Uebergiessen mit Salzsäure entwickelt dasselbe Blausäure und unterscheidet sich dadurch vom Chlorsilber. Die Blausäure wird vollständig durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und es wird deshalb dasselbe auch zu ihrer quantitativen Bestimmung angewendet.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul fällt die Blausäure in grauen Flocken, doch nicht vollständig, denn es hinterbleibt in der Lösung Quecksilbercyanid.

Essigsaures Bleioxyd giebt mit Blausäure einen weissen, flokkigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der aber leichtlöslich in Essig- und Salpetersäure ist.

Am unzweifelhaftesten wird die Blausäure durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Oxydul angezeigt. Der Niederschlag erscheint schön dunkelblau und wird nicht durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure verändert. Man wendet diese Säuren gewöhnlich an, um das mit niedergeschlagene Eisenoxydoxydulhydrat wieder aufzulösen, da bei Anwendung dieses Reagenz die Blausäure zuvor durch ein Alkali neutralisirt seyn muss.

Ein besonders charakteristisches Verhalten zeigen die Doppelcyanüren. Das Kaliumeisencyanür wird z. B. durchs Kochen mit gewässerter Schwefelsäure unter Bildung von Blausäure und Abscheidung von Eisencyanür zersetzt. Wird concentrirte Schwefelsäure angewendet und zwar auf 1 Theil des Cyanürs 10 Theile Säure, so entwickelt sich keine Blausäure, sondern nur Kohlenoxydgas.

Eisenoxydul- und Oxydsalze werden durch dasselbe hell- oder dunkelblau gefällt.

Das Eisen lässt sich in diesem Salze durch kein Reagenz, sondern erst nach dem Glühen nachweisen.

Die Niederschläge, welche dieses Salz mit andern Metallsalzen giebt, sind keine reinen Cyanüren, sondern Verbindungen des Cyans mit den Metallen der Lösung und Eisencyanür, also wieder Doppelcyanüren.

Quantitative Bestimmung. a) Der Cyanmetalle. Diejenigen, welche durch Salzsäure zersetzt werden, verwandelt man durch diese Säure in Chlormetalle, und berechnet aus ihrer Gewichtsmenge die Quantität des darin enthaltenen Metalls und des vorher damit verbunden gewesenen Cyans. Einige, wie Cyanquecksilber, lassen sich durch Schwefelhydrogen zersetzen, so dass man aus der Quantität des gebildeten Schwefelmetalls die Menge des Metalls bestimmen, und aus der abgeschiedenen Blausäure, die man hierauf durch salpetersaures Silber fällt, und das dadurch erlangte Cyansilber, die Quantität des Cyans berechnen kann.

Die Verbindungen der Erzmetalle mit Cyan werden durchs Glühen mit Kupferoxyd dergestalt zersetzt, dass das Cyan durch den Sauerstoff des Kupferoxydes sich in Kohlensäure und in Stickgas verwandelt. Da nun stets 2 Volum des ersteren gegen 1 Volum des letzteren dabei auftreten, so lässt sich aus der Volummenge dieser Gasarten, die man über Quecksilber aufsammelt, ebenfalls die Quantität des Cyans berechnen.

b) Der Blausäure. Man fällt dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd, trocknet, wiegt und berechnet aus dem erhaltenen Gewichte des Cyansilbers die Quantität der Blausäure. Man kann das erhaltene Resultat dadurch controlliren, dass man das gewonnene Cyansilber durch Glühen zersetzt und aus der hinterbleibenden Silbermenge die Quantität der Blausäure berechnet. Der letzte Versuch ist aber überflüssig.

134, 5 Gran im Wasserbade scharf getrocknetes Cyansilber enthal-

ten 26, 2 Cyan und 108, 3 Silber und entsprechen 27, 2 wasserfreier Blausäure. Zur Bestimmung der Blausäure in destillirten Wassern, z. B. in dem Aqua Laurocerasi und im Aqua Amygdalarum amararum, versetzt man dieselben zuerst mit Ammoniakflüssigkeit und dann erst mit einer salpetersauren Silberauflösung, oder man wendet eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit an, und fügt hierauf Salpetersäure hinzu. Der Niederschlag ist wie oben reines Cyansilber und wird eben so auf Blausäure berechnet.

10. Stickstoff.

Erkennung. Im isolirten Zustande ist der Stickstoff gasförmig, und wird durch sein negatives Verhalten von andern Gasarten unterschieden. Das Gas ist farb-, geruch- und geschmacklos, verhält sich indifferent gegen Pflanzenpigmente, wird vom Wasser nicht, oder in nur unbedeutender Menge absorbirt, ist weder brennbar, noch verbrennend wirkend, wie bereits S. 81 d. 2. Bds. angeführt ist.

Sein Vorhandensein in organischen Körpern wird leicht erkannt, wenn man die organische Substanz mit Kalkhydrat zusammenreibt, in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen pyrochemischen Glasröhre glüht und das sich dabei bildende Ammoniakgas in eine verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung leitet, welche dadurch geschwärzt wird.

Quantitative Bestimmung. Im gasförmigen Zustande ist die Bestimmung des Stickstoffgases bei der chemischen Analyse der Luft angezeigt. In seinen Verbindungen bei organischen Körpern wird es wie das Ammoniak ermittelt. Siehe Quantitative Bestimmung des Ammoniaks später.

11. Sauerstoff.

Erkennung. In seinem gasförmigen Zustande wird er leicht an den in B. 2. S. 76. angeführten Eigenschaften erkannt und seine Quantität durch die B. 2. S. 84 beschriebenen Eudiometer ermittelt.

Seine Anwesenheit in Flüssigkeiten z. B. in Mineralwassern wird dadurch erkannt, dass man ein Glas mit dem Wasser bis zum Halse anfüllt, hierauf eine schwefelsaure Eisenoxydulauflösung hinzufügt und endlich einige Tropfen einer Aezkalilösung hineinfallen lässt. Zeigt sich beim Untersinken des Tropfens ein blaues Präcipitat, so ist kein Sauerstoffgas in dem Wasser, erscheint jedoch das Präcipitat gelblich, oder braun, oder nimmt es in kurzer Zeit diese Farbe an, so deutet dies die Gegenwart von Sauerstoffgas an.

Quantitative Bestimmung. Durch Eudiometer, wie bereits angeführt und bei der Analyse der atmosphärischen Luft später erläutert werden soll. Erkennung und Bestimmung in organischen Substanzen wird durch die Elementaranalyse organischer Körper bewirkt.

Der Sauerstoffgehalt der Oxyde und Hyperoxyde wird bei den edlen Metallen schon durch einfaches Glühen nachgewiesen; bei den unedlen durchs Glühen mit Kohle und der sich bildenden Kohlen-

säure; bei den Hyperoxyden mittelst Oxalsäure und zwar folgender Gestalt:

Man giebt eine bestimmte Gewichtsmenge, 2 — 5 Gran des Hyperoxyds, in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und gesperrte Glasröhre und fügt hierauf Oxalsäure, etwa 10 — 15 Gran, und Wasser hinzu. Es erfolgt sogleich eine ziemlich rasche Gasentwickelung, nach deren Beendigung das Gas mit Berücksichtigung des Thermometer- und Barometerstandes und der Tension der Dämpfe gemessen und auf Gewichtstheile reducirt wird. Es besteht aus Kohlensäure, die man auf ihren Sauerstoffgehalt berechnet und wo der vierte Theil des Sauerstoffs dem Hyperoxyde angehört und gerade diejenige Quantität ist, durch welche das basische Oxyd, das mit der Oxalsäure sich verbunden hat, vor seiner Vereinigung mit dieser Säure, als Hyperoxyd auftrat.

Die Oxalsäure besteht aus 2 Aeq. Karbon und 3 Aeq. Sauerstoff. Ein Aeq. Oxalsäure bedarf nur noch ein Aeq. Sauerstoff, um in Kohlensäure übergeführt zu werden. Kömmt nun diese Säure im Ueberschuss mit einem Hyperoxyde zusammen, so wird Letzteres zersetzt, die Oxalsäure scheidet diejenige Quantität Sauerstoff aus dem Hyperoxyde ab, welche das basische Oxyd, mit dem sie sich zu einem oxalsauren Metalloxyde vereinigt, gerade als Hyperoxyd auftreten liess. In dem Momente aber, in welchem dieser Sauerstoff frei wird, tritt er mit freier Oxalsäure zusammen, die er, so weit er zureicht, in Kohlensäure verwandelt. Man hat also nur das erhaltene Kohlensäurevolum zu messen und mit 4 zu dividiren, um das Volum des Sauerstoffs, welches dasselbe aus dem Hyperoxyde empfangen hatte, zu bekommen und hierauf auf sein Gewicht zu berechnen, oder man berechnet die Sauerstoffmenge aus der Kohlensäure, wie bereits angeführt wurde.

12. Wasserstoff.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Die Eigenschaften des Wasserstoffs sind im II. Band S. 75. bereits angeführt worden.

Seine Bestimmung im gasigen Zustande geschieht im Eudiometer durch Sauerstoffgas. 2 Volum Wasserstoffgas erfordern zur vollständigen Verbrennung und Wasserbildung 1 Vol. Sauerstoffgas. In organischen Substanzen wird er mittelst der Elementaranalyse erkannt und bestimmt.

13. Oelbildendes Gas und Sumpfgas.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Es sind Bd. II. S. 86 u. 87 bereits die Eigenschaften dieser Körper und ihr Verhalten zu Sauerstoffgas angeführt worden. Nachfolgendes daher nur noch als Erläuterung rücksichtlich ihre Analyse:

Wenn 100 Volumtheile oelbildendes Gas mit 300 Volumtheilen Sauerstoffgas im Eudiometer verpufft 200 Volumtheile Kohlensäuregas liefern, so zeigt dieses Kohlensäurevolumen an, dass zu seiner Bildung 200 Vol. Sauerstoffgas verwendet wurden, und dass es 100 Volumtheile Kohlendampf enthält, da 100 Vol. Karbon (dampfförmiges) 200 Vol. Sau-

erstoffgas zur Kohlensäurebildung nöthig haben. Es wurden aber 300 Volumtheile Sauerstoffgas verbraucht, also noch 100 Volumtheile über die zur Kohlensäurebildung verwendeten. Sie bildeten mit dem Wasserstoffe des ölbildenden Gases Wasser, das aber nur als ein Hauch erscheint und dessen Menge daher nicht wie die der Kohlensäure gemessen werden kann. Da es nun bekannt ist, dass 1 Vol. Sauerstoffgas stets 2 Volum Wasserstoffgas verbrennt, so ergiebt sich aus dem Verschwinden von noch 100 Volum Sauerstoffgas, dass 200 Volum Wasserstoffgas in dem analysirten Gase vorhanden waren, und dass folglich in 100 Vol. Oelbildendem Gase 200 Volum Wasserstoff mit 100 Volum Karbondampf vereinigt sind.

Da das Sumpfgas nur halb soviel Karbon mit derselben Menge Wasserstoff verbunden als das Oelbildende Gas enthält, so dass also in 100 Volum des Sauerstoffgases nur 50 Volum Karbon mit 200 Vol. Wasserstoff verdichtet sind, so werden zur Verbrennung nur 200 Volum Sauerstoffgas erfordert, und davon 100 Volumtheile zur Verbrennung von 50 Volum Karbon, welche damit 100 Volum Kohlensäure geben, und 100 Volum zur Verbrennung von 200 Volum Wasserstoff verbraucht, so dass man also hier, wie dort, aus dem Volum der erhaltenen Kohlensäure und aus dem Volum des verbrauchten Sauerstoffgases die quantitative Zusammensetzung dieser Gasarten findet.

15. Kohlenoxydgas.

Erkennung und quantitative Bestimmung. Das Kohlenoxydgas besteht aus gleichen Aequivalenten Karbon und Sauerstoff, und giebt sich durch die Bd. 2. S. 88 angeführten Eigenschaften, und besonders durch eine blaue leckende Flamme, wenn es angezündet wird, zu erkennen. Seine chemische Zusammensetzung wird im Eudiometer ähnlich der der beiden Kohlenwasserstoffgase, durchs Verbrennen mit Sauerstoffgas ermittelt. Es erfordert jedoch sehr starke Eudiometerröhren, wegen der Heftigkeit, mit der es verpufft.

100 Volum Kohlenoxydgas enthalten 50 Volum Sauerstoffgas. Sie erfordern noch 50 Volum Sauerstoffgas, um in Kohlensäure übergeführt zu werden. Wenn man daher 100 Volum reines Kohlenoxydgas mit 50 Volum Sauerstoffgas im Eudiometer durch den electrischen Funken entzündet, so hinterbleiben 100 Volum Kohlensäuregas, die vollständig durch Kali- oder Ammoniaklösung absorbirt werden. Hinterbleibt hiebei ein Gasrückstand, so war das Kohlenoxyd oder das angewandte Sauerstoffgas nicht rein.

Zweite Gruppe.

Anorganische Sauerstoffsäuren.

1. Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

Erkennung. Die freie Schwefelsäure, wie die der in Wasser löslichen salpetersauren Salze, wird durch Chlorba-