Beim Aufschliessen Kieselsäure haltiger Substanzen durch Kali oder Baryt ist es unerlässlich, dieselben zuvor im Achatmörser in ein feines unfühlbares Pulver zu verwandeln.

Durch Fluorwasserstoffsäure, die ein vortreffliches Mittel zur Aufschliessung kieselsäurehaltiger Fossilien ist, kann die Kieselsäure nicht wohl quantitativ bestimmt werden, ihre Anwendung aber zur Analyse der Kieselverbindungen wird später erörtert.

Bemerkung. Die Kieselsäure hätte eben so wohl bei den anorganischen Säuren, in der zweiten Gruppe, abgehandelt werden können, ich zog es jedoch vor, sie nach den Erden und Alkalien, in deren Verbindung sie gewöhnlich erscheint, erst anzuführen.

Fünfte Gruppe.

Metalle.

1. Zink.

Erkennung. Kohlensaures Kali oder Natron bewirkt in den löslichen Zinkoxydsalzen einen weissen Niederschlag, der in dem Fällungsmittel für sich allein unlöslich ist, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen aber sich wieder, damit ein Doppelsalz bildend, auflöst, oder auch sich gar nicht einstellt.

Aetzkali u. Aetzmmoniak geben weisse, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflösliche Präcipitate, desgleichen auch das kohlensaure Ammoniak.

Schwefelwasserstoffgas fällt aus neutralen Zinkoxydlösungen das Zink unvollständig, aus basischen aber vollständig als Schwefelzink mit weisser Farbe. In sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag.

Schwefelammonium präcipitirt das Zink aus neutralen und basischen Lösungen vollständig in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlags, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wie in Alkalien unlöslich, in Salpetersäure und Salzsäure aber leichtlöslich ist.

Vor dem Löthrohre oxydirt sich der Zink und die Kohle beschlägt mit Zinkoxyd, das im glühenden Zustande gelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint. Wird Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gemengt auf Kohle der Reductionsflamme ausgesetzt, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, desgleichen auch bei Zinksalzen.

Zinkoxyd und Zinkoxydsalze vor dem Löthrohre mit salpetersaurer Kobaltoxydullösung geglüht, bekommen eine schöne grüne Farbe.

Quantitative Bestimmung. Man fällt das Zinkoxyd durch kohlensaures Kali oder Natron in der Siedhitze, verdampft zur Trockene und wäscht das zurückbleibende kohlensaure Zinkoxyd mit heissem Wasser aus, glüht und wiegt es. Durchs Glühen wird es entkohlensäuert.

Man kann das Zink auch als Schwefelzink durch Schwefelammonium präcipitiren, mit Wasser, welches Schwefelammonium enthält, auswaschen, hierauf noch feucht mit Salzsäure digeriren, wodurch es unter

Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst wird, u. aus der Auflösung wieder durch kohlensaures Natron oder Kali abscheiden.

Trennung des Zinkoxyds von Kalk, Baryt u. Strontia.

Man vermischt die Lösung bis zur alkalischen Reaction mit kohlensaurem Kali, setzt hierauf im Ueberschusse Cyankalium hinzu u. erhitzt bis zum Sieden, wodurch sich das kohlensaure Zinkoxyd löst, in Cyanzink-Cyankalium übergehend, während die kohlensauren Erden ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird nun mit Salzsäure und etwas Salpetersäure gekocht, um die Cyanwasserstoffsäure zu entfernen und das Zink endlich durch kohlensaures Natron, wie Oben angegeben, wieder abgeschieden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde.

Man verdampft die mit kohlensaurem Kali und Cyankalium versetzte Lösung bis zur Trockene, trennt die Cyanzink-Cyankalium-Lösung von der kohlensauren Talkerde, und verfährt nun mit beiden, wie bei der Trennung des Zinkoxyds von Kalk, Baryt und Strontia, und bei dem Artikel Talkerde gelehrt worden.

Trennung des Zinks von Eisen.

Wenn die Lösung neben Eisenoxyd nur eine geringe Menge Zinkoxyd enthält, so fällt man das Eisenoxyd durch Ammoniakflüssigkeit, in welcher das Zinkoxyd gelöst bleibt und später durch Schwefelammonium geschieden werden kann. Bei gröseren Quantitäten von Zinkoxyd aber und nur geringer Menge von Eisen, fällt man das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak, nachdem die Flüssigkeit durch Zutröpfeln von Ammoniak schwach basisch gemacht worden war.

Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul, Eisenoxyd, von Alkalien und Erden.

Man verwandelt die Oxyde in essigsaure Salze, setzt der Auflösung derselben noch Essigsäure zu und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe. Das Zink wird dadurch als Schwefelzink gefällt, während das Manganoxydul gelöst bleibt.

Auf gleiche Weise lässt sich auch das Zinkoxyd vom Eisenoxyde trennen. Auch die Alkalien, Talkerde, Kalk- und Strontianerde können auf diese Weise vom Zinkoxyde geschieden werden, da die Anwesenheit von freier Essigsäure der Fällung des Zinkoxydes durch Schwefelwasserstoffgas nicht hinderlich ist, während die Alkalien und Erden dadurch gelöst in der Flüssigkeit zurückbleiben.

Da die genannten Metalloxyde im isolirten Zustande nur schwer in Essigsäure sich auflösen, so verwandelt man sie dadurch in essigsaure Salze, dass man sie mit Schwefelsäure in einer Platinschaale unter fortwährendem Umrühren erhitzt, die freie Schwefelsäure gröstentheils durchs

Verdampfen verjagt und die gebildeten schwefelsauren Salze in Wasser löst. Diese Lösung wird sodann durch eine essigsaure Barytauflösung zersetzt und dadurch schwefelsaurer Baryt und essigsaure Metalloxyde erlangt.

2. Mangan.

Erkennung. Die Manganoxydulsalze sind theils löslich, theils unlöslich, entweder farblos oder von schwach rosenrother Farbe.

Aetzkali und Ammoniak geben damit weisse, an der Luft aber rasch braun werdende, in Salmiak lösliche Niederschläge.

Kohlensaures Kali und Natron fällen das Manganoxydul in der Siedhitze vollständig. Der Niederschlag ist kohlensaures Manganoxydul, weiss und in Salmiak unlöslich.

Schwefelwasserstoffgas erzeugt in sauren und neutralen Lösungen keinen oder einen nur geringen Niederschlag, Schwefelammonium aber giebt einen voluminösen, röthlichweissen, im Fällungsmittel unauflöslichen, in Essigsäure aber löslichen Niederschlag von Schwefelmangan.

Durch's Glühen mit Kali oder Natron besonders beim Hinzufügen von etwas Salpeter oder chlorsaurem Kali während des Schmelzens in einem Platinlöffelchen über der Weingeistlampe, färbt sich die Masse durch Bildung von mangansaurem Alkali grün.

Quantitative Bestimmung. Man fällt das Mangan in der Siedhitze durch kohlensaures Kali oder Natron, verdampft bis nahe zur Trockne und wäscht den unlöslichen weissen Rückstand, der aus kohlensaurem Manganoxydul besteht, mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn, wodurch die Kohlensäure verjagt wird und Manganoxydoxydul zurückbleibt, aus dessen Gewichtsmenge man das Gewicht des Oxyduls oder Metalls berechnet. Wenn das Manganoxydul mit Salpetersäure oder Salzsäure, oder mit Kohlensäure verbunden ist, so kann man ein solches Salz auch mit Schwefelsäure versetzen, durch's Verdampfen bis zur Trockne und schwaches Rothglühen in einer tarirten Platinschale die flüchtige Säure, nebst der dabei befindlichen freien Schwefelsäure entfernen, das zurückbleibende wasserfreie schwefelsaure Manganoxydul alsdann aber wiegen, und aus seinem Gewichte die Quantität des Mangans oder der Verbindung des Mangans mit Sauerstoff berechnen.

9 Gran Manganoxydoxydul entsprechen 8,37396 Manganoxydul, oder 9,31302 Manganoxyd, oder 10,25199 Mangansuperoxyd.

9 Gran wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul enthalten 4,23738 Manganoxydul.

Trennung des Mangans von den Alkalien.

Man macht die Flüssigkeit durch Ammoniak basisch, präcipitirt das Mangan durch Schwefelammonium als Schwefelmangan, löst den Niederschlag in Salzsäure und zersetzt die Lösung durch kohlensaures Kali oder Natron, wodurch man kohlensaures Manganoxydul bekömmt, das nun weiter, wie oben angezeigt, behandelt wird.

Trennung des Mangans von der Talkerde.

Die Lösung wird mit so viel Salmiak versetzt, dass sie mit Ammoniak keinen Niederschlag giebt, worauf das Mangan durch Schwefelammonium gefällt und weiter behandelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man nachher durch Salzsäure sauer, verjagt durch's Erhitzen das Schwefelhydrogen aus derselben, filtrirt und präcipitirt auf bekannte Weise durch kohlensaures Natron oder Kali die Talkerde.

Trennung des Mangans vom Kalke.

Die Lösung wird auf die bei der Trennung der Talkerde vom Mangan angeführte Weise behandelt, der Kalk aber zuletzt durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Ist nur wenig Mangan vorhanden, so kann man auch zuerst aus der stark mit Salmiak versetzten Flüssigkeit den Kalk durch oxalsaures Ammoniak fällen, aber möglichst rasch von der Flüssigkeit abfiltriren.

Trennung des Mangans von Thon-, Talk- und Kalkerde.

Das Verfahren ist verschieden je nach der Quantität des Manganoxyduls. Enthält dieselbe nur wenig Mangan, so versetzt man sie mit Salmiak, und präcipitirt nun nach und nach durch Ammoniak die Thonerde, und durch oxalsaures Ammoniak den Kalk. Die Talkerde wird endlich auf bekannte Weise von dem Manganoxydul getrennt. Es darf dabei nicht vergessen werden, dass mit der Thonerde etwas Talkerde und Manganoxydul mitgefällt wird, die man nach den früher mitgetheilten Methoden von einander sondert.

3. Eisen.

Erkennung. Das Eisen bildet mit Sauerstoff ein Oxydul und ein Oxyd, die sich beide mit Säuren zu Salzen vereinigen können, aber gegen verschiedene Körper ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

A. Das Eisenoxydul wird aus seinen neutralen Lösungen durch Schwefelhydrogen unvollständig, als ein schwarzes voluminöses Präcipitat, als Schwefeleisen abgeschieden, das in Salzsäure und Salpetersäure unter Zersetzung sich mit Leichtigkeit auflöst. Aus sauren Lösungen wird es durch Schwefelhydrogen nicht gefällt.

Schwefelammonium präcipitirt das Eisen vollständig, und reicht das Ammonium desselben hin, die Säure in der sauren Lösung zu neutralisiren, so erfolgt auch die Fällung in solchen Lösungen.

Aetzkali und Ammoniak präcipitiren das Eisenoxydul vollständig aus seinen Lösungen. Der weiss auftretende Niederschlag wird an der Luft, indem er sich höher oxydirt, schnell braun.

Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak verhalten sich wie ihre ätzenden Alkalien.

Gallustinctur giebt beim Zutritt der Luft mit den Lösungen der Eisenoxydulsalze, wenn sie neutral oder mit essigsaurem Natron versetzt worden sind, eine schwarzblaue Färbung.

Kaliumeisencyanid bewirkt einen hellblauen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Kaliumeisencyanür erzeugt einen hellblauen an der Luft dunkler werdenden Niederschlag.

B. Die Eisenoxydsalze werden zunächst durch dieselben Reagenzien erkannt, die Niederschläge treten jedoch zum Theil anders gefärbt auf; so erscheinen die durch ätzende und kohlensaure Alkalien bewirkten gelb oder braun, und der mit Gallustinctur erzeugte intensiv blauschwarz. Mit Kaliumeisencyanid erfolgt gar kein Niederschlag, die durch Schwefelhydrogen und Schwefelammonium aber hervorgerufenen sind wie bei den Eisenoxydulsalzen schwarz.

Charakteristisch für Eisenoxydsalze sind folgende Reagenzien:

Kaliumeisencyanür giebt einen dunkelblauen Niederschlag; auch in sauren Lösungen.

Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak veranlassen in neutralen Lösungen bräunlichgelbe Präcipitate.

Schwefelcyankalium bewirkt in verdünnten Lösungen, sie mögen sauer oder neutral sein, eine kirschrothe Färbung, in conzentrirten aber einen braunrothen Niederschlag.

Vor dem Löthrohre liefert Borax mit beiden Oxyden in der äussern Flamme eine dunkelrothe Perle, phosphorsaures Natron dagegen in der innern Flamme eine grünliche, nach dem Erkalten aber farblose Perle. Durch Kali-Natronkohle werden beide Oxyde zu Metall reduzirt.

Quantitative Bestimmung. Das Eisen kann nur mit Sicherheit als Oxyd, nicht als Oxydul quantitativ bestimmt werden. Man muss es daher entweder vor der Fällung durch Chlor, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure oxydiren, oder das Präcipitat später mit Salpetersäure erhitzen, dieselbe durch's Verdampfen verjagen und den Rückstand glühen. Das beste Fällungsmittel ist Aetzammoniakflüssigkeit, wobei man die Lösung erwärmt, und den Niederschlag nach gehörigem Auswaschen trocknet, glüht und wiegt. Kohlensaure Alkalien, sowie Aetzkali und Aetznatren sind nicht zu empfehlen, da das Präcipitat gern etwas davon aufnimmt.

Wenn man Schwefelammonium in einzelnen Fällen anzuwenden hat, so muss die Lösung bei der Präcipitation erwärmt, der Niederschlag mit Schwefelammonium haltigem Wasser ausgewaschen, hierauf durch Salpeter-Salzsäure zersetzt und das Eisen als Eisenoxyd präcipitirt werden.

Auch durch bernsteinsaures oder benzoesaures Ammoniak ist bisweilen das Eisenoxyd, besonders wo es in kleiner Menge, z. B. mit Manganoxyd vorkömmt, abzuscheiden. Die Lösung muss dabei vorsichtig durch Ammoniak neutral gemacht werden, der erhaltene Niederschlag aber wird geglüht, um die Säure zu zerstören, hierauf mit Salpetersäure übergossen und wieder bis zum Glühen erhitzt, wobei er vollständig als Eisenoxyd zurückbleibt.

39,29 Eisenoxyd entsprechen **35,29** Eisenoxydul, oder **27,28** metallischem Eisen.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul.

Man versetzt die Lösung mit Salmiak, tröpfelt hierauf unter Umrühren so lange Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis die Lösung eine rothbraune Farbe annimmt, ohne dass sich dabei jedoch Eisenoxyd abscheidet und fällt hierauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak. Eine durch etwas zuviel hinzugefügtes Ammoniak etwa eingetretene Trübung muss man vor der Fällung durch bernsteinsaures Ammoniak erst wieder durch Salzsäure beseitigen. Aus der vom Niederschlage gesonderten Flüssigkeit präcipitirt man hierauf das Manganoxydul auf bekannte Weise.

Trennung des Eisenoxyds von Talkerde.

Wenn die Lösung freie Salzsäure enthält, so präcipitirt man das Eisenoxyd durch Ammoniak, da die Talkerde aus einer chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit durch Ammoniak nicht gefällt wird. Ist dies jedoch nicht der Fall, so muss man geradezu Salmiak hinzufügen. Die Talkerde wird später auf bekannte Weise aus der abfiltrirten Flüssigkeit gesondert.

Trennung des Eisenoxyds von Baryt und Strontia.

Man präcipitirt Baryt und Strontia durch Schwefelsäure und aus der vom Präcipitate abfiltrirten Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Ammoniak.

Trennung des Eisenoxyds vom Kalk.

Das Eisenoxyd wird durch Ammoniak gefällt und nach möglichst schneller Absonderung des Niederschlags von der Flüssigkeit, letztere mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, um den Kalk zu präcipitiren.

Trennung der Thonerde vom Eisenoxyde.

Wenn eine Lösung keine andern Erden oder Metalloxyde als Thonerde und Eisenoxyd enthält, so versetzt man sie im Ueberschuss mit Aetzkalilösung und kocht, wobei sich das Eisenoxyd in gelbbraunen Flocken abscheidet, während die Thonerde gelöst bleibt. Das Eisenoxyd wird nach der Absonderung aus der Flüssigkeit nochmals in Salzsäure gelöst und daraus wieder durch Ammoniak präcipitirt, um Spuren von Kali, die es gewöhnlich einschliesst, zu beseitigen; die Thonerde aber wird aus der Kalilösung, nachdem das Kali durch Salzsäure gesättigt worden ist, nochmals durch Ammoniakflüssigkeit geschieden.

Enthält eine Flüssigkeit neben Thonerde und Eisenoxyd, auch Kalk und Talkerde, so muss man sie mit Salmiak versetzen und dann erst durch Ammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd fällen, wo Kalk und Talkerde gelöst bleiben.

4. Nickel.

Erkennung. Nickeloxydsalze besitzen eine mehr oder weniger

scharf hervortretende grüne Farbe, das Nickeloxydhydrat ist ein grünes, das Nickeloxyd ein graues Pulver.

Ammoniakflüssigkeit erzeugt in den Lösungen der Nickeloxydsalze einen voluminösen, hellgrünen Niederschlag, der in einem Uebermaass des Fällungsmittels mit röthlich blauer Farbe löslich ist, aber durch Kali wieder abgeschieden wird.

Aetzkali bewirkt einen hellgrünen Niederschlag, der sich in Ammoniak und in Salmiak auflöst.

Schwefelwasserstoff fällt die sauren Lösungen gar nicht, die neutralen aber unvollständig. Der Niederschlag von Schwefelnickel ist schwarz.

Schwefelammonium giebt einen schwarzen voluminösen Niederschlag, der weder in Alkalien, noch in einem Uebermaasse des Fällungsmittels löslich ist.

Kohlensaures Kali und Natron bewirken einen grünlichweissen Niederschlag, der ebenfalls in Ammoniakflüssigkeit und Salmiaklösung löslich ist.

Die Nickelsalze bilden mit Ammoniaksalzen Doppelsalze, aus welchen durch freies Ammoniak das Nickeloxyd nicht gefällt wird. Gerade so verhalten sich auch die Manganoxydul-, Kobaltoxydul- und Eisenoxydulsalze.

Cyankalium erzeugt einen gelblich grünen, im Fällungsmittel sich mit bräunlich gelber Farbe lösenden Niederschlag, indem sich das gefällte Cyannickel in ein lösliches Doppelsalz, Cyannickel-Cyankalium verwandelt. Durch Schwefelsäure und Salzsäure wird dieses Doppelsalz wieder zersetzt. Unter Blausäurebildung aus dem Cyankalium wird Cyannickel wieder abgeschieden, das erst beim Kochen mit diesen Säuren sich zersetzend löst.

Vor dem Löthrohre wird Nickeloxyd durch Kali-Natronkohle leicht reduzirt. Beim Schlämmen hinterbleibt ein grauweisses magnetisches Metallpulver.

Borax und phosphorsaures Natron geben mit Nickelsalzen in der äussern Flamme klare Gläser von dunkelgelber ins Rothbraune übergehender Farbe, die aber beim Erkalten beinahe farblos erscheinen.

Quantitative Bestimmung. Nur durch Aetzkali und Aetznatron erfolgt eine vollkommene Fällung des Nickeloxyds aus seinen Auflösungen, die aber dabei bis zum Sieden erhitzt werden müssen. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgesüsst, geglüht, getrocknet, gewogen und als Nickeloxyd in Rechnung genommen.

Trennung des Nickeloxyds von Manganoxydul und Eisenoxyd.

Kohlensaures Ammoniak löst das Nickeloxyd auf, das Manganoxydul aber nicht. Auf gleiche Weise lässt sich das Nickeloxyd auch vom Eisenoxyde trennen, nicht aber von Eisenoxydul, welches mit Ammoniaksalzen lösliche Doppelsalze bildet.

Trennung des Nickeloxyds von Kobaltoxyd.

Man präcipitirt die beiden Metalloxyde durch Cyankalium und löst sie sodann im Fällungsmittel wieder auf. Erhitzt man die Lösung nach dem Zusatz einer Säure, die jedoch im Ueberschuss vorhanden sein muss, bis zum Sieden, so scheidet sich das Cyannickel wieder ab, während das Cyankobalt gelöst bleibt. Obgleich durch diese Methode die Anwesenheit des Nickels erkannt wird, so erleidet ihre practische Ausführung doch, je nach der Quantität der beiden Metalle, verschiedene Modificationen, um eine vollkommene Scheidung derselben dadurch herbeizuführen. Nur bei Anwesenheit von Nickel stellt sich dieser Niederschlag ein, er kann aber auch Cyankobalt enthalten, und bedarf nun zur Trennung beider Metalle aus dem Doppelcyanide, je nach dem quantitativen Verhältniss der beiden Metalle, eine verschiedene Behandlung, wie solche Fresenius, der diese Methode der Trennung angegeben, in seiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 3te Auflage, S. 90 folgender Gestalt beschreibt:

„Um uns die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge und überhaupt den Vorgang zu erklären, sind drei besondere Fälle in's Auge zu fassen, deren Verschiedenheit durch die ungleiche relative Menge des Nickels und Kobalts bedingt wird.

1) Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq.
2) Ni : Co = 3 Aeq. : 2 Aeq. + x
3) Ni : Co = 3 Aeq. + x : 2 Aeq.

Wir bekommen demnach im ersten Falle in die Lösung 1 Aeq. Kobaltcyanidkalium ($Cy_6 Ni_3 + 3 Ka$) und 3 Aeq. Cyannickel-Cyankalium ($Cy_3 Ni_3 + Cy_5 Ka_5$), und wenn wir dieser Lösung Salzsäure im Ueberschuss zusetzen, so erhalten wir, indem das Cyannickel-Cyankalium zersetzt wird, und das Kalium im Kobaltcyanidkalium mit dem Nickel im Cyannickel seine Stelle tauscht, einen schmutzig grünen Niederschlag von Kobaltcyanidnickel ($Cy_6 Co_2 + 3Ni$), der alles Nickel und alles Kobalt enthält; ausserdem bildet sich Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure. —

Im zweiten Falle bekommen wir ebenfalls einen Niederschlag von Kobaltcyanidnickel; dieser enthält aber jetzt wohl alles Nickel, nicht aber alles Kobalt, denn der Ueberschuss des Kobaltcyanidkaliums wird ja nicht zersetzt. — Im dritten endlich entsteht ein Niederschlag von Kobaltcyanidnickel, der alles Kobalt und einen Theil des Nickels enthält, gemengt mit unlöslichem Cyannickel, welches den Rest des Nickels enthält. Der erstere ist entstanden wie im Falle 1), das Cyannickel aber durch Zersetzung des überschüssigen Cyannickel-Cyankaliums. Es ergiebt sich hieraus auf's deutlichste, dass Nickel immer eine nothwendige Bedingung zum Entstehen des Niederschlags ist, und dass daher ein solcher über seine Anwesenheit keinen Zweifel lassen kann. — Da Kobalt durch sein ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohre unter allen Umständen sicher und leicht zu entdecken ist, so bedürfte es eigentlich zum Erkennen beider Metalle keiner weitern Angaben mehr, aber weil die völlige Scheidung derselben jetzt sehr nahe liegt, so soll sie noch kurz mit einigen Worten berührt werden. Im ersten und zweiten der oben erwähnten Fälle dürfen wir nämlich nach dem Zusatz von Salz-

säure die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kobaltcyanidnickel nur erhitzen, bis die freie Blausäure vertrieben ist (wobei sowohl das Kobaltcyanidnickel, als auch das im Falle 2) vorhandene Kobaltcyanidkalium unverändert bleibt), um alsdann das Kobaltcyanidnickel durch Zusatz von kaustischem Kali ganz einfach in Kobaltcyanidkalium, welches gelöst bleibt, und in Nickeloxyd, welches sich als Hydrat abscheidet, zu zerlegen. — Im Falle 3) aber müssen wir mehr Salzsäure zusetzen und damit so lange kochen, bis das in dem Niederschlage enthaltene Cyannickel (welches durch Kali nur unvollständig zerlegt werden würde) in Chlornickel verwandelt und bis die dabei entstehende Blausäure völlig vertrieben ist, um alsdann durch Kochen mit kaustischem Kali alles Nickel als unlösliches Oxydhydrat und alles Kobalt als lösliches Kobaltcyanidkalium zu erhalten."

Ueber die Trennung des Nickeloxyds von Kobaltoxyd s. Rose's analyt. Chem. II, 130.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyde.

Ist nur wenig Eisenoxyd im Verhältniss zum Nickeloxyde in der Lösung enthalten, so fällt man das Eisenoxyd aus der durch Ammoniak schwach basisch gemachten Lösung durch bernsteinsaures Ammoniak. Im entgegengesetzten Falle aber versetzt man die Lösung in hinreichender Menge mit Salmiak, präcipitirt das Eisenoxyd durch Aetzammoniak, filtrirt es schnell ab und zersetzt endlich die Lösung durch Aetzkali in der Siedhitze, um das Nickeloxyd zu gewinnen.

5. Kobalt.

Erkennung. Schwefelwasserstoffgas verhält sich gegen saure Kobaltoxydlösungen indifferent. Aus basischen Lösungen fällt es Schwefelkobalt vollständig, aus neutralen aber nur unvollständig.

Schwefelammonium bewirkt vollständige Abscheidung, auch ist das Präcipitat in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich.

Aetzkali erzeugt einen unauflöslichen, voluminösen, röthlichblauen Niederschlag (Kobaltoxydhydrat), der beim Hinstellen grünlichgelb und bräunlich, beim Kochen aber bräunlich oder blassröthlich erscheint.

Ammoniak giebt einen röthlichblauen, voluminösen, auf Zusatz von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammoniak sich wieder lösenden Niederschlag.

Kohlensaures Kali und Natron erzeugen bläulichrothe Präcipitate, die in Ammoniak und Salmiak löslich sind.

Cyankalium erzeugt in einer mit Salzsäure angesäuerten Kobaltlösung einen bräunlich weissen Niederschlag von Kobaltcyanür, der sich bei Anwesenheit von freier Blausäure als Kobaltcyanid löst, und durch Säuren nicht wieder geschieden wird.

Vor dem Löthrohre wird die Boraxperle auf Platindrath durch Kobalt und dessen Salze blau, bei einem Uebermaass von Kobalt aber schwarz gefärbt.

Durch Kali-Natronkohle werden die Kobaltsalze auf Kohle reducirt und das Kobalt als ein metallisches, graues, magnetisches Pulver abgeschieden.

Quantitative Bestimmung. Man fällt das Kobaltoxyd in der Siedhitze aus seiner Lösung durch Aetzkali, wäscht das schmutzig rosenrothe Hydrat mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht es, worauf es schwarz erscheint. Es kann bei vorsichtigem Glühen als reines Kobaltoxyd (CoO) betrachtet werden, gewöhnlich aber enthält es etwas Kobalthyperoxyd und muss deshalb bei sehr genauen Bestimmungen durch Wasserstoffgas reduzirt werden, worauf man aus dem erhaltenen Kobaltmetall die Quantität des Oxyds berechnet.

Aus Flüssigkeiten, welche Ammoniak oder Ammoniaksalze enthalten, präcipitirt man das Kobaltoxyd am geeignetsten durch Schwefelammonium, wäscht das gewonnene Schwefelkobalt mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt wurde, aus, und digerirt es hierauf mit Königswasser, filtrirt die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefel ab und präcipitirt endlich das Kobaltoxyd durch Kali wieder aus der Lösung.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyde.

Man verwandelt die beiden Oxyde in essigsaure Salze, versetzt die Lösung mit freier Essigsäure, präcipitirt das Zink sodann durch Schwefelwasserstoffgas und später das Kobaltoxyd durch Aetzkali.

Trennung des Kobaltsoxyds vom Eisenoxyde.

Die Lösung wird mit Salmiak versetzt und hierauf nach der Neutralisation mit Ammoniak das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak abgeschieden. Das Kobalt präcipitirt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium.

Trennung des Kobaltoxyds von der Talkerde.

Aus der mit Salmiak versetzten Lösung fällt man zuerst das Kobalt durch Schwefelammonium und hierauf die Talkerde durch's Kochen mit kohlensaurem Kali.

Trennung des Kobaltsoxyds vom Kalke.

Wenn die Lösung mit so viel Salmiak versetzt worden ist, dass Ammoniakflüssigkeit kein Kobaltoxyd präcipitirt, so trennt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und hierauf das Kobaltoxyd durch Schwefelammonium.

Trenung des Kobaltoxyds von Baryt und Strontia.

Man fällt die beiden Erden durch Schwefelsäure und nach Beseitigung des Präcipitäts aus der Flüssigkeit das Kobaltoxyd durch Kalilösung.

Trennung des Kobaltoxyds von den Alkalien.

Durch Schwefelammonium.

6. Chrom.

Erkennung. Das Chrom bildet mit Sauerstoff eine Säure, die Chromsäure, und ein basisches Oxyd, das Chromoxyd. Die Chromsäure erscheint als eine krystallinische Masse, auch in nadel- und säulenförmigen Krystallen von scharlachrother Farbe, die an der Luft Wasser absorbiren und zerfliessen, und mit Basen rothe, oder gelbe, grösstentheils in Wasser unlösliche Salze bilden. Das Chromoxyd besitzt eine grüne und das Hydrat eine bläulich grüne Farbe; letzteres löst sich leicht in Säuren, ersteres, wenn es geglüht worden, sehr schwer. Die Farbe der Chromoxydsalze ist grün, auch selbst noch bei grosser Verdünnung. Die Salze des schwerlöslichen Oxyds sind hellviolett und eben so wie ihr Oxyd in Wasser und Säuren unlöslich.

A. Die Chromoxydsalze werden aus ihren Lösungen
1) durch Schwefelhydrogen nicht gefällt, sie mögen sauer, neutral oder basisch sein.
2) Schwefelammonium erzeugt in denselben ein graublaues, voluminöses Präcipitat (Chromoxydhydrat), das unauflöslich im Fällungsmittel, aber vollständig, wenn auch langsam löslich ist in kohlensaurem Ammoniak.
3) Aetzkali giebt einen bläulichgrünen Niederschlag, der sich in einem Uebermaasse von Kali mit smaragdgrüner Farbe wieder auflöst. Wird die Lösung längere Zeit gekocht, so scheidet sich dasselbe, wenn nicht zu viel Kali angewendet worden war, vollständig wieder ab, eben so wenn der Lösung Chlorammonium zugesetzt worden war. Der Niederschlag ist Chromoxydhydrat.
4) Aetzammoniak präcipitirt beim Kochen das Chromoxyd vollständig als blaugrünes Hydrat.
5) Kohlensaures Natron und Kali geben grünlich blaue, beim Stehen in's Röthlichblaue übergehende, etwas im Fällungsmittel auflösliche Präcipitate.

Borax und Phosphorsalz geben auf Platindrath in der Reductions- und Oxydationsflamme des Löthrohrs mit Chromoxyd und dessen Salzen klare in der Hitze gelblichgrüne, nach dem Erkalten smaragdgrüne Perlen.

B. Die chromsauren Salze werden
a) durch Schwefelhydrogengas dergestalt zersetzt, dass die Chromsäure unter Bildung von Wasser und Schwefelsäure u. unter Abscheidung von Schwefel zu Chromoyxd desoxydirt wird, wobei Erwärmung der Flüssigkeit die Zersetzung begünstigt. Die Lösung erscheint grün.
2) Auch durch schweflige Säure und durch Erhitzen mit Salzsäure beim Zusetzen von Weingeist oder Zink, erfolgt diese partielle Desoxydation durch Ueberführung der

Chromsäure auf Chromoxyd; auch durch's Erhitzen mit mehreren organischen Säuren, als Weinsäure, Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronsäure etc.

3) Die in Wasser löslichen chromsauren Alkalien geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen dunkelpurpurrothen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist; mit essigsaurem Bleioxyd erfolgt ein gelber durch's Erwärmen roth werdender Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd; Chlorbarium erzeugt ein gelblichweisses in Salpetersäure und Salzsäure lösliches Präcipitat von chromsaurem Bleioxyd.

4) Durch's Zusammenschmelzen der unlöslichen chromsauren Salze mit kohlensaurem Natron oder Kali und Salpeter, werden dieselben zerlegt. Es bildet sich chromsaures Alkali, das mit Wasser ausgezogen werden kann, während das Metalloxyd rein, oder mit Kohlensäure verbunden zurückbleibt.

5) Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugen die chromsauren Alkalien einen hellrothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul, der beim Glühen, wo das Quecksilber sich verflüchtigt, grünes, in Säuren und Wasser unlösliches Chromoxyd hinterlässt.

Quantitative Bestimmung. Das Chrom kann nur als Chromoxyd mit Genauigkeit bestimmt werden, wesshalb auch die Chromsäure in den chromsauren Salzen auf Chromoxyd zu reduciren, und dann erst zu fällen ist. Die chromsauren Salze werden zu diesem Behuf mit gewässerter Salzsäure unter allmäliger Hinzufügung von Alkohol gekocht, und die grüne Lösung dann erst durch Ammonium in der Siedhitze präcipitirt, wenn die Chromsäure in einem chromsauren Alkali zu bestimmen war. Hat man chromsaures Silber- oder Bleioxyd zu zerlegen, so muss man die durchs Kochen gebildete Chromchloridlösung etwas verdunsten, hierauf mit Weingeist und Salzsäure versetzen und vom ausgeschiedenen Chlorblei oder Chlorsilber abfiltriren, abermals verdampfen, den Rückstand wieder in Wasser lösen und endlich das Chromoxyd heiss mit Ammoniak präcipitiren.

War die Chromsäure mit Kalk, Baryt- oder Strontianerde verbunden, so werden diese Verbindungen auf ähnliche Weise behandelt. Nach dem Kochen mit Weingeist und Salzsäure fällt man jedoch zuerst aus der mit Weingeist versetzten Lösung die Erden durch Schwefelsäure, und hierauf das Chromoxyd durch Ammoniak.

Die Talkerde trennt man dadurch vom Chromoxyde, dass man die salzsaure Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyde digerirt, wodurch das Chromoxyd gefällt wird, während die Talkerde aufgelöst bleibt. Man kann auch das talkerdehaltige Chromoxyd glühen, und dann mit Essigsäure auskochen, welche die Talkerde löst, das Chromoxyd aber zurücklässt.

Trennung des Chromoxyds von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Zinkoxyd.

Man glüht die Verbindung mit einem Gemeng von kohlensaurem

Kali und Salpeter so lange im Platintiegel, bis der grösste Theil des Salpeters zersetzt worden ist, laugt hierauf das gebildete chromsaure Kali mit Wasser aus, verwandelt die Chromsäure auf oben angeführte Weise durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol in Chromoxyd und präcipitirt es endlich durch Ammoniak. Die zurückgebliebenen Metalloxyde werden auf die bei diesen Metallen angezeigte Weise von einander geschieden und bestimmt.

40,205 geglühtes Chromoxyd entsprechen **52,22** Chromsäure.

7. Wismuth.

Erkennung. Die Wismuthoxydsalze werden sowohl von Schwefelammonium als von Schwefelwasserstoffgas in basischen, neutralen und sauren Lösungen vollständig zersetzt und dadurch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelwismuth gebildet. Nur aus sehr viel freie Säure haltigen Lösungen erfolgt durch Schwefelwasserstoffgas ihre Zersetzung unvollständig. Die Lösungen des salpetersauren Wismuthoxyds und des Wismuthchlorids werden durch Verdünnung mit Wasser dergesalt zersetzt, dass ein saures und ein basisches Salz entsteht, wobei ersteres in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während letzteres als ein glänzend weisses feinkrystallinisches Pulver sich abscheidet. Enthält die salpetersaure Lösung Schwefelsäure, Salzsäure oder Salmiak, so stellt sich kein Niederschlag ein, eben so, wenn sie viel freie Salpetersäure enthält. Man hat dieselbe daher erst abzustumpfen, und wendet zu diesem Behufe Bleiessig an. Der Niederschlag ist unlöslich in Weinsäure und unterscheidet sich dadurch von den basischen Antimonsalzen, die auf ähnliche Weise entstehen, sich aber in Weinsäure auflösen.

Aetzkali und Ammoniak erzeugen einen weissen, im Uebermaase des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, der beim Glühen sein Wasser verliert, dunkelgelb erscheint, nach dem Erkalten aber gelb auftritt, und sich leicht in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure auflöst.

Kohlensaures Kali und Natron zersetzen die Wismuthoxydsalze, besonders beim Kochen, vollständig, kohlensaures Wismuthoxyd als weisses Präcipitat abscheidend.

Vor dem Löthrore geben die Wismuthoxydsalze einen gelben Beschlag auf Kohle, und besonders mit Kali-Natronkohle geglüht, werden sie leicht reducirt und ein Wismuthkorn erhalten, das sich durch seine Sprödigkeit charakterisirt, wenn es im Agatmörser zerdrückt wird.

Quantitative Bestimmung. Man digerirt das salpetersaure Salz mit kohlensaurem Ammoniak, sammelt, trocknet und glüht das erhaltene Präcipitat im Porzellantiegel über der Weingeistlampe und wiegt es. Es ist wasserfreies, reines Wismuthoxyd.

Kohlensaures Kali und Natron können das kohlensaure Ammoniak nicht vertreten, weil das Präcipitat sonst stets etwas von dem Alkali zurückhält. Enthielt die Lösung Salzsäure, so ist der Niederschlag Chlorwismuthhaltig. In solchem Falle und überhaupt bei Chlorwismuth, muss man das Salz durch Schwefelammonium zersetzen, das Schwefelwismuth in Salpetersäure lösen und hierauf mit kohlensaurem Ammoniak fällen.

Trennung des Wismuthoxyds von den Alkalien.

Man digerirt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und behandelt den Niederschlag in vorbeschriebener Weise.

Trennung des Wismuthoxyds von Eisen-, Zink- und Manganoxyd.

Die salpetersaure Lösung dieser Metalloxyde wird mit Essigsäure angesäuert, hierauf stark mit Wasser verdünnt und gewaschenes Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet. Das Wismuth wird als Schwefelwismuth abgeschieden, die andern Metalle aber, die durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren sauren Lösungen nicht gefällt werden, bleiben in der Flüssigkeit zurück.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyde.

Man vermischt die salpetersaure Lösung der beiden Metalle im Ueberschuss mit Schwefelsäure, verdampft bis zur Trockene, verjagt durch schwaches Glühen die freie Schwefelsäure und trennt hierauf durch Wasser das leichtlösliche schwefelsaure Wismuthoxyd vom schwerlöslichen schwefelsauren Bleioxyde. Nachdem letzteres nochmals schwach geglüht und gewogen worden, berechnet man aus seinem Gewichte die Quantität des Bleioxyds. Aus der Lösung wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak geschieden.

8. Blei.

Erkennung. Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Blei aus seinen verdünnten sauren, neutralen und basischen Lösungen als Schwefelblei, in Gestalt eines schwarzen, voluminösen Niederschlags vollständig abgeschieden. Nur sehr saure oder concentrirte Lösungen, besonders phosphorsaure und schwefelsaure, werden unvollständig zersetzt.

Schwefelammonium präcipitirt es aus allen vollständig. Der Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermasse des Fällungsmittels, aber löslich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure.

Durch Aetzkali entsteht ein weisser, voluminöser, bei einem Uebermaase von Kali wieder löslicher Niederschlag, der aber durch kohlensaures Ammoniak, nicht durch Aetzammoniak, wieder abgeschieden wird.

Ammoniak präcipitirt das Bleioxyd als Hydrat aus den Verbindungen mit Mineralsäuren, nicht aus einer verdünnten Lösung in Essigsäure.

Kohlensaures Kali und Natron fällen kohlensaures Bleioxyd, in Gestalt eines weissen, voluminösen, beim Kochen pulverig werdenden Niederschlags, vollständig.

Schwefelsäure giebt ein weisses Präcipitat von schwefelsaurem Bleioxyd;

Chromsaures Kali einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd, der sich in Kali löst.

Salzsäure präcipitirt das Blei als Chlorblei, das in Wasser schwerlöslich, in mit Salzsäure vermischtem Alkohol unauflöslich ist, und beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit sich nicht verändert, wodurch es sich vom Chlorsilber und vom Quecksilberchlorür unterscheidet.

Zinkmetall scheidet das Blei aus seinen verdünnten Lösungen in metallischen Blättern ab.

Vor dem Löthrohre werden die Bleisalze durch Kali-Natronkohle leicht reducirt.

Für sich allein auf Kohle geglüht, geben sie in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt das Bleioxyd aus neutralen oder besser schwach basisch gemachten Lösungen durch oxalsaures Ammoniak, lässt den Niederschlag durch ruhiges Hinstellen sich absetzen, trennt sodann die Flüssigkeit davon, giebt ihn auf ein Filter und trocknet ihn. Er wird nachher vom Filter abgenommen, und nachdem man das Filter für sich vorher in einem tarirten Porzellantiegel eingeäschert hat, in demselben Tiegel geglüht, wodurch er zersetzt wird und reines Bleioxyd zurücklässt, dessen Gewicht die Gewichtszunahme des Tiegels ausdrückt. Das Filter wird darum allein geglüht, damit dasselbe bei seiner ersten Verkohlung nicht eine Reduction von Bleioxyd veranlasse. Ein Platintiegel darf nicht angewendet werden, weil Blei mit Platin eine leichtflüssige Legirung bildet; in ähnlicher Weise verhalten sich auch Antimon, Kadmium, Wismuth u. e. a. Metalle zu Platin.

Man kann das Bleioxyd auch durch kohlensaures Ammoniak, wobei man die Flüssigkeit erwärmt, abscheiden, und nach dem Auswaschen und Trocknen glühen und wiegen.

Schwefelsäure scheidet das Blei vollständig aus seinen Lösungen ab, besonders wenn sie im Ueberschuss angewendet wird. Man verdampft hierauf das Ganze zur Trockne und entfernt durch schwaches Glühen die freie Säure, worauf man, wenn etwa in Wasser lösliche schwefelsaure Salze vorhanden sein sollten, diese mit Wasser extrahirt und hierauf das schwerlösliche schwefelsaure Bleioxyd nochmals erhitzt und wiegt.

151,88 schwefelsaures Bleioxyd enthalten 111,73 Bleioxyd oder 103,72 Blei.

Hat man das Bleioxyd oder das Blei aus dem durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium erhaltenen Schwefelblei zu bestimmen, so wird dasselbe in einer bedeckten Platin- oder Porzellanschale mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen übergossen, um den Schwefel in Schwefelsäure, das Blei aber in Bleioxyd zu verwandeln, also schwefelsaures Bleioxyd zu bilden, das man hierauf noch mit etwas Schwefelsäure übergiesst, zur Trockne bringt und glüht.

Die Superoxyde des Bleis werden durch's Glühen partiell desoxydirt und in Bleioxyd verwandelt, aus dessen Gewichtsmenge die Quantität des entwichenen Sauerstoffs durch Subtraction von dem angewandten Gewichte des Superoxyds sich ergiebt.

Trennung des Bleioxyds vom Kadmiumoxyde.

Man löst in Salpetersäure und fällt das Bleioxyd durch Schwefel-

säure. Aus der zur Trockne gebrachten Lösung wird das schwefelsaure Kadmiumoxyd mit Wasser extrahirt und das Kadmium, wie bei diesem Metalle angegeben, geschieden.

Trennnung des Bleioxyds von den durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht gefällt werdenden Metallen, so wie von den Erden und Alkalien.

Man präcipitirt das Blei durch gewaschenes Schwefelhydrogengas und verwandelt den gehörig ausgewaschenen Niederschlag nach obiger Methode durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd.

9. Silber.

Erkennung. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium fällen das Silber aus sauren, neutralen und basischen Lösungen vollständig als schwarzes Schwefelsilber, das weder in einem Uebermasse des Fällungsmittels, noch in verdünnten Säuren und Alkalien auflöslich ist, durch kochende Salpetersäure aber, unter Abscheidung von Schwefel, zersetzt wird.

Salzsäure ist das beste Fällungsmittel. Sie erzeugt einen weissen, in Wasser und Salzsäüre unlöslichen, in Ammoniakflüssigkeit aber leichtlöslichen und aus derselben wieder durch Salpetersäure fällbaren Niederschlag von Chlorsilber.

Aetzkali und Aetzammoniak scheiden braunes Silberoxyd ab, das von Ammoniak, nicht aber von Kali vollständig wieder aufgelöst wird.

Jodkalium giebt mit salpetersaurem Silber einen gelblichweissen Niederschlag von Jodsilber, der sich durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak vom Chlorsilber unterscheidet.

Chromsaures Kali erzeugt einen rothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd.

Vor dem Löthrohre geben die Silbersalze mit Kali-Natronkohle in der Kohlengrube ein metallisches Silberkorn.

Ameisensaures Natron scheidet beim Kochen das Silber metallisch aus seinen Lösungen ab.

Quantitative Bestimmung. Man präcipirt das Silber aus seiner stark verdünnten, mit Salpetersäure angesäuerten und erwärmten salpetersauren Silberoxydlösung durch Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser aus, trocknet und glüht ihn in einem Porzellanschälchen. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Quantität des Silbers oder des Silberoxyds. Bei kleinen Quantitäten trocknet man das Filter mit seinem Inhalte nur im Wasserbade scharf aus, verbrennt es sodann und wiegt den Rückstand.

151,78 Chlorsilber entsprechen 116,31 Silberoxyd oder 108,3 Silber.

Bei dem Aussüssen des Chlorsilbers lässt man durch ruhiges Hinstellen das rasch zu Boden sinkende Chlorsilber sich absetzen und giesst

dann die klare Flüssigkeit davon ab. Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt, indem man es mit erwärmtem salpetersäurehaltigem Wasser auswäscht, worauf es endlich auf einem Filter gesammelt wird.

Trennung des Silbers von Erden, Alkalien, Quecksilber und Blei.

Die Abscheidung des Silbers von Erden und Alkalien wird aus der salpetersauren Lösung derselben durch Salzsäure, wie oben angeführt wurde, bewirkt.

Befindet sich das Quecksilber als Oxydul in der Lösung, so muss man dasselbe durch's Kochen der Lösung mit Salpetersäure in Oxyd verwandeln, und das Silber alsdann durch Salzsäure zuerst präcipitiren.

Enthält die Lösung Bleioxyd, so präcipitirt man das Silber durch Salzsäure; dabei muss jedoch die Lösung sehr stark verdünnt sein und der Niederschlag gehörig ausgewaschen werden, um etwa mit gefälltes Chlorblei wieder aufzulösen.

Man kann die stark verdünnte Lösung auch mit Schwefelsäure versetzen, und dadurch das Blei als schwefelsaures Bleioxyd präcipitiren. Auch hier muss das Präcipitat gut ausgewaschen werden, damit nicht etwa etwas schwefelsaures Silberoxyd dabei bleibe, das in Wasser schwerlöslich ist, worauf man das Silber später ebenfalls druch Salzsäure als Chlorsilber abscheidet.

19. Quecksilber.

Erkennung. Das Quecksilber hat 2 Oxydationstufen, ein Oxydul und ein Oxyd, die sich beide mit Säuren verbinden und so zwei Reihen von Salzen, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze geben. Das Quecksilberoxydul ist schwarz, das Quecksilberoxyd gelblich roth. Die Salze der beiden Oxyde zeigen gegen mehrere Reagenzien ein verschiedenes Verhalten, und können dadurch von einander unterschieden werden. Es ist folgendes:

Quecksilberoxydulsalze.	Quecksilberoxydsalze.
1) Schwefelwasserstoffgas erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag, gleichviel ob die Lösung sauer, neutral oder basisch ist, der weder von verdünnten Säuren, noch von kochender concentrirter Salpetersäure, noch von alkalischen Schwefelmetallen gelöst wird. Durch Kali wird er zersetzt, indem [sich doppelt Schwefelquecksilber löst, und metallisches Quecksilber abscheidet. Im Königswasser ist er vollkommen löslich.	1) Ebenso; doch erscheint der Niederschlag erst weiss, dann gelb und endlich schwarz, weil zuerst etwas unzersetztes Quecksilberoxydsalz mit niederfällt. Die Quecksilberoxydsalze werden eben so vollständig, wie die Quecksilberoxydulsalze durch Schwefelhydrogen zersetzt, es muss nur die rechte Menge hineingeleitet werden.

2) Schwefelammonium präcipitirt die Oxydulsalze ebenfalls vollständig. Der schwarze Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermasse des Fällungsmittels, aber auflöslich beim Zusatz von Kali unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Er wird weder von Salzsäure noch von Salpetersäure zersetzt, wohl aber von Königswasser gelöst.

2) Eben so; doch erscheint auch hier der Niederschlag zuerst gelblich oder bräunlich, indem ein Doppelsalz aus Schwefelquecksilber und unzersetztem Quecksilbersalze sich präcipitirt, das aber bei einem Uebermaasse von Schwefelammonium sich wieder zersetzt, so dass das Quecksilber vollständig präcipitirt wird. Gegen Salz- und Salpetersäure und gegen Königswasser verhält er sich, wie das Quecksilbersulphür.

3) Aetzkali giebt einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, aber leichtlöslich in Salpetersäure ist. Mit Salzsäure bildet er unlösliches weisses Quecksilberchlorür.

3) Das Präcipitat ist gelb, Quecksilberoxydhydrat, wenn ein Ueberschuss von Kali angewendet wurde; bei unzureichender Menge entsteht ein basisches Salz von rothbrauner Farbe. Es ist löslich in Salzsäure. Wenn Ammoniaksalze vorhanden sind, so entsteht ein weisser Niederschlag, eine Verbindung von Quecksilberoxydsalz mit Quecksilberamid.

4) Ammoniakflüssigkeit giebt einen schwarzen Niederschlag, der unlöslich im Fällungsmittel und ein basisches Quecksilberoxydul-Ammoniaksalz ist, aus 1 Aeq. salpetersaurem Ammoniak u. 3 Aeq. Quecksilberoxydul bestehend.

4) Es entsteht ein weisser Niederschlag, wie beim Kali angezeigt wurde, der, wenn salpetersaures Quecksilberoxyd angewendet worden war, in einem Uebermaasse davon sich löst, auf Zusatz von Kochsalz oder Salmiak aber wieder abgeschieden wird. Wurde Quecksilberchlorid genommen, so ist er eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Amid ($Hg\ Cl + Hg\ NH_2$).

5) Kohlensaures Kali bewirkt einen grauschwarzen Niederschlag.

5) Der Niederschlag ist braun- od. ziegelroth; ein basisches Salz.

6) Salzsäure, sowie Chlorkalium u. Chlornatrium, präcipitiren Quecksilberchlorür als weisses, unlösliches Pulver.

6) Verhalten sich indifferent und geben kein Präcipitat.

7) Jodkalium veranlasst einen gelblich grünen Niederschlag von Quecksilberjodür.

7) Einen scharlachrothen Niederschlag von Quecksilberjodid. Es darf jedoch weder von der einen noch von der andern Lösung ein Ueberschuss da sein.

8) Zinnchlorür giebt einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber, der sich beim Kochen mit Salzsäure zu kleinen Kügelchen vereinigt.

8) Eben so, nur muss ein Ueberschuss von Zinnchlorürlösung angewendet werden. Anfangs erscheint der Niederschlag weiss, von gebildetem Quecksilberchlorür, das aber nachher wieder zersetzt wird.

9) Kupferfolie und Goldblättchen überziehen sich mit metallischem Quecksilber, wenn die Lösung schwach sauer und besonders erwärmt angewendet wird. Beim Erhitzen der Metalle über der Weingeistlampe verflüchtigt sich das Quecksilber wieder und unterscheidet sich dadurch vom Silber.

9) Wie bei den Quecksilberoxydulsalzen.

10) Mit Kali-Natronkohle in einer pyrochemischen Glasröhre geglüht, sublimirt metallisches Quecksilber.

10) Eben so.

Quantitative Bestimmmung. Das Quecksilber in den Oxyd- und Oxydulsalzen kann als metallisches Quecksilber, oder als Quecksilberchlorür abgeschieden und bestimmt werden. Im ersteren Falle wendet man eine Zinnchlorürlösung an. Sie zersetzt die meisten Quecksilbersalze vollständig, nur nicht das Schwefelquecksilber, auch darf keine freie Salpetersäure gegenwärtig sein. Man übergiesst die Quecksilberverbindung in einem Kölbchen mit durch Salzsäure angesäuerter Chlorürlösung, erhitzt bis zum Sieden, unterhält einige Minuten diese Temperatur, verschliesst hierauf das Kölbchen und lässt erkalten. Das Quecksilber ist vollständig reducirt und wird von der Flüssigkeit gesondert, mit Salzsäure haltigem Wasser abgewaschen, und zur bessern Vereinigung der Kügelchen, mit koncentrirter Salzsäure erhitzt, hierauf in einem tarirten Schälchen oder Uhrglase mit Fliesspapier abgetrocknet und gewogen. Es ist hiebei nothwendig, dass die Gefässe vollkommen rein und durchaus nicht fettig sind, weil sich sonst das feinzertheilte Quecksilber nur schwer zu Kügelchen vereinigen lässt.

Auch durch phosphorige Säure lässt sich das Quecksilber metallisch aus seinen Salzen abscheiden, doch darf auch hier keine Salpetersäure mitwirken.

Wenn ein Quecksilberoxydulsalz vorhanden ist, so kann man dasselbe durch Salzsäure, oder durch Kochsalz zersetzen und das Quecksilber als Chlorür abscheiden, trocknen, wiegen und die Quantität des metallischen Quecksilbers oder des Quecksilberoxyduls daraus berechnen. Auch durch ameisensaures Natron erfolgt die Bildung des Quecksilberchlorürs leicht, wenn man die Quecksilberverbindung in Königswasser löst, mit Kali oder Natron sättigt und hierauf mit ameisensaurem Natron kocht, wodurch das gebildete Quecksilberchlorür sich abscheidet, das man auswäscht und trocknet.

Quecksilberoxyd und Oxydul, so wie salpetersaure, essigsaure u. andere Quecksilbersalze, nur keine Chlorverbindungen desselben, werden durchs Kochen mit weinsteinsaurem Natron vollständig zersetzt und das Quecksilber als Metall abgeschieden.

248, 33 Quecksilberchlorür entsprechen 202, 86 metallischem Quecksilber, oder 210, 87 Quecksilberoxydul, oder 218, 88 Quecksilberoxyd.

Trennung des Quecksiberoxyds vom Silberoxyd.

Die salpetersaure Auflösung der Metalle wird mit Salzsäure versetzt und nach der Sonderung des gebildeten Chlorsilbers, das Quecksilberoxyd nach einer von den angegebenen Methoden bestimmt. Man hat dafür zu sorgen, dass das Quecksilber nicht als Oxydul, sondern als Oxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, weil sonst unlösliches Quecksilberchlorür gebildet werden würde.

Trennung der Quecksilberoxyde von Blei, Kupfer, Zink, Kadmium u. andern unedlen Metalloxyden.

Die salpetersauren Lösungen dieser Metalle werden mit ameisensaurem Natron gekocht, wodurch das Quecksilber als metallisches Quecksilber abgeschieden wird, während die andern Metalloxyde gelöst bleiben und auf die bei jedem derselben speciell angegebene Weise bestimmt werden können.

Kupfer, Zink und Kadmium können auch nebst dem Quecksilber in Chloride verwandelt und dann durch ameisensaures Natron zersetzt werden. Es scheidet sich dadurch Quecksilberchlorür ab, während die andern Chloride gelöst bleiben.

Das Blei kann man auch vom Quecksilber dadurch scheiden und beide Metalle quantitativ bestimmen, dass man dieselben durch Königswasser in Chloride verwandelt, die Lösung zur Trockene verdampft u. hierauf das in Weingeist lösliche Quecksilberchlorid durch Alkohol von dem darin unlöslichen Bleichloride trennt.

11. Kupfer.

Erkennung. Die Kupfersalze zeichnen sich sämmtlich durch mehr oder weniger blaue oder grünlich blaue Farben aus. Im wasserfreien Zustande erscheinen viele jedoch farblos.

1) Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium zersetzen die in Wasser löslichen Kupferoxydsalze vollständig, sie mögen sauer, neutral oder basisch sein u. scheiden schwarzes Schwefelkupfer ab, das weder in verdünnten Säuren und Alkalien, noch in Schwefelalkalien löslich ist. Nur Schwefelammonium löst es, obwohl sehr schwer. Durch kochende concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt und durch Cyankalium gelöst.
2) Aetzkali erzeugt einen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat (in zu geringer Menge angewendet, jedoch ein basisches Salz), das beim Kochen sein Wasser verliert und schwarz wird und in Ammoniakflüssigkeit mit blauer Farbe sich auflöst.

3) Ammoniak zersetzt die Kupferoxydsalze ebenfalls, der anfangs eintretende blaue Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig wieder auf.
4) Kohlensaure Alkalien erzeugen blaue Niederschläge von kohlensaurem Kupferoxydhydrat, die sich in Ammoniak, ebenso wie überhaupt die meisten Kupferoxydsalze, mit blauer Farbe lösen.
5) Kaliumeisencyanür zeigt noch Spuren von Kupferoxyd durch eine braunrothe Färbung der Lösung an. Ist viel vorhanden, so entsteht ein braunrother Niederschlag.
6) Metallisches Eisen giebt Spuren von Kupfer zu erkennen, das sich mit seiner kupferrothen Farbe metallisch darauf ablagert, besonders wenn man die Lösung mit Salzsäure schwach ansäuert, auf ein Platinblech bringt und hierauf ein blankes Eisenblech (bei sehr kleinen Quantitäten eine Nähnadel) so legt, dass es sowohl den Tropfen als auch das trockene Platinblech berührt. Auf der Platinfläche entsteht dadurch ein Kupferüberzug, der fest anhängt und sich durch seine eigenthümliche Farbe charakterisirt.
7) Vor dem Löthrohre im Platinringe giebt Phosphorsalz eine grünliche oder bläuliche Perle. Durch Kali- Natronkohle werden die Kupfersalze im Kohlengrübchen mit Leichtigkeit reducirt. Das Kupfer erscheint, wenn die geglühte Masse im Agatmörser stark gedrückt und durch Wasser die Kohle und das Alkali abgespült worden sind, in metallisch glänzenden braunrothen Flittern.

Quantitative Bestimmung. Es wird aus seinen Lösungen durchs Kochen mit Aetzkali oder Aetznatron präcipitirt, nach gehörigem Auswaschen mit Wasser getrocknet, geglüht und gewogen. Es ist nothwendig die Flüssigkeit stark zu verdünnen, Kalilösung im Ueberschuss anzuwenden und zu kochen, bis das blaue Kupferoxydhydrat dadurch zersetzt u. in schwarzes Kupferoxyd verwandelt worden ist.

Ist man genöthigt, das Kupfer bei Anwesenheit anderer Metalle aus sauren Lösungen erst durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, so muss das erhaltene Schwefelkupfer durch Königswasser oder durch rauchende Salpetersäure nachher zersetzt werden, um sodann aus der Lösung das Kupferoxyd durch Kali in vorbeschriebener Weise zu fällen.

Trennung des Kupferoxyds von den Alkalien, Erden u. den Oxyden des Eisens, Zinks, Mangans, Kobalts, Nickels und Chroms.

Das Kupfer wird durch Schwefelwasserstoffgas aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung präcipitirt und aus dem erhaltenen Schwefelkupfer in der vorbeschriebenen Weise geschieden. Die vom Schwefelkupfer getrennte Lösung enthält die Erden und andere Metalle, welche nach den besondern Methoden, die für jeden einzelnen dieser Körper angegeben wurden, bestimmt werden.

Trennung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyde und Kadmiumoxyde.

Man versetzt die salpetersaure Auflösung der beiden Metalle im Uebermaass mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch das Wismuthoxyd ge-

fällt wird, während das Kupferoxyd gelöst bleibt, oder durch Digestion sich wieder auflöst.

Das Kadmiumoxyd wird auf dieselbe Weise vom Kupferoxyde geschieden. Die Lösung des Kupferoxyds in Ammoniak wird kochend durch Aetzkali zersetzt.

Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyde.

Die salpetersaure Lösung wird mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockene abgedampft und der Rückstand hierauf mit Wasser ausgelaugt. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück, das schwefelsaure Kupferoxyd aber löst sich auf. Die Lösung wie der Rückstand werden nun auf bereits früher beschriebene Weise weiter behandelt.

12. Kadmium.

Erkennung. Die meisten Kadmiumoxydsalze sind farblos und leichtlöslich in Wasser.

Schwefelwasserstoffgas zersetzt dieselben und präcipitirt aus sauren, neutralen und basischen Lösungen gelbes Schwefelkadmium, das leichtlöslich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, aber unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen, insbesondere in Schwefelammonium ist, wodurch es sich wesentlich von dem ihm an Farbe so ähnlichen Schwefelarsen unterscheidet.

Schwefelammonium verhält sich wie Schwefelwasserstoffgas.

Aetzkali erzeugt einen weissen, im Ueberschuss von Kali unlöslichen Niederschlag von Kadmiumoxydhydrat, der beim Glühen entwässert wird und das Kadmiumoxyd als ein gelbbraunes Pulver hinterlässt. Beim Sieden wird er von Salmiak gelöst.

Ammoniak präcipitirt ebenfalls Kadmiumoxydhydrat, löst es aber im Ueberschuss angewendet wieder vollständig auf.

Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak fällen kohlensaures Kadmiumoxydhydrat in Gestalt eines weissen, im Uebermaase des Fällungsmittels unlöslichen Präcipitats, das sich leicht in Cyankalium auflöst.

Vor dem Löthrohre geben die Kadmiumoxydsalze in der Oxydationsflamme einen gelblich braunen Beschlag auf der Kohle. Mit Kali-Natronkohle geglüht, werden sie reducirt, doch verflüchtigt sich gewöhnlich das Kadmiummetall dabei wieder und indem es durch die Oxydationsflamme hindurchgeht, lagert es sich als gelbbraunes Kadmiumoxyd an der Kohle ab.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt die Kadmiumoxydlösung durch kohlensaures Kali, trocknet und glüht das erhaltene kohlensaure Kadmiumoxydhydrat, wo reines Kadmiumoxyd zurückbleibt, das man wiegt.

Kohlensaures Ammoniak bewirkt keine vollständige Fällung und kann daher das Kali nicht vertreten. Ist man in einzelnen Fällen genöthigt, das Kadmium als Schwefelkadmium aus Flüssigkeiten durch Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, so muss dasselbe nachher wieder in

Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Kali als kohlensaures Kadmiumoxyd präcipitirt werden.

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

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an und leitet gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, wo das Kadmium als Schwefelkadmium herausfällt, während die andern Körper sämmtlich gelöst bleiben.

Wenn Kadmium neben arseniger Säure, Antimon und Zinkoxyd vorkommt, so werden dieselben ebenfalls aus sauren Lösungen durch Schwefelhydrogen mit gefällt; die Verbindungen dieser Metalle aber mit Schwefel lösen sich in Schwefelammonium und können durch dasselbe vom Schwefelkadmium geschieden werden, das darin unlöslich ist.

13. Gold.

Erkennung. Das Gold hat man gewöhnlich nur in seiner Verbindung mit Chlor nachzuweisen, da von den Goldsalzen mit Sauerstoffsäuren gar keine Anwendung gemacht wird, Brom und Jod eben so selten damit in Verbindung vorkommen. Nur das Cyangold ist in neueren Zeiten Behufs der galvanischen Vergoldung bekannter geworden.

Die Goldchloridlösung hinterlässt beim Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes bis zum Glühen, metallisches Gold.

Schwefelwasserstoffgas präcipitirt das Gold aus neutralen und sauren Lösungen, nicht aus alkalischen, in Gestalt eines schwarzen Pulvers, als Schwefelgold, das sich in Schwefelammonium und in Königswasser leicht löst, in Kali aber und in verdünnter Salpetersäure u. Salzsäure unlöslich ist.

Schwefelammonium bewirkt denselben Niederschlag, der sich in einem Uebermaase des Fällungsmittels wieder auflöst, durch Säuren aber wieder daraus abgeschieden wird.

Kalilösung erzeugt einen braungelben, beim Kochen dunkler werdenden Niederschlag von Goldoxyd, das aber gewöhnlich Chlorgold und Kali enthält.

Ammoniak verhält sich wie Kali. Der Niederschlag enthält Ammoniak und detonirt beim Schlagen oder Erhitzen (Knallgold).

Ameisensaures Natron zeigt beim Sieden mit einer Goldlösung noch Spuren von Gold durch eine bläulich-rothe Färbung und wenn das Sieden in einem Porcellanschälchen stattfindet, durch purpurfarbige glänzende Ringe und Puncte auf dem Boden des Schälchens an. Ist mehr Gold vorhanden, so wird es vollkommen metallisch abgeschieden.

Schwefelsaures Eisenoxydul scheidet das Gold in Gestalt eines braunen Pulvers metallisch aus seinen Lösungen ab.

Zinnchlorürlösung, die etwas Zinnchlorid enthält, bewirkt eine purpurrothe Färbung mit Goldlösung, oder wenn viel vorhanden ist, einen purpurfarbenen Niederschlag, Goldpurpur.

Quantitative Bestimmung. Man scheidet das Gold metallisch aus seiner Lösung durch Eisenvitriol, durch ameisensaures Natron, oder durch Oxalsäure ab.

Wenn man Eisenvitriol anwendet, so muss man das gefällte Goldpulver mit Salzsäure haltigem Wasser auswaschen, um einen geringen Eisenoxydgehalt zu entfernen. In Lösungen, wo die Schwefelsäure des Vitriols mit andern noch vorhandenen Körpern eine Fällung bewirken könnte, wendet man Eisenchlorürlösung an und digerirt die Goldlösung damit.

Bei Anwendung von ameisensaurem Natron muss alle freie Säure aus der Goldlösung zuvor entfernt worden sein, was man durchs Abdampfen derselben bis zur Trockene bewirkt; auch muss die Flüssigkeit kochen und das ameisensaure Natron vorwalten. Wird Oxalsäure angewendet, so muss die Goldlösung 24 Stunden damit digeriren. Nimmt man oxalsaures Kali, so ist die Flüssigkeit stark mit Salzsäure zu versetzen, damit zunächst Oxalsäure frei werde. In allen diesen Fällen wird das erhaltene Goldpulver mit Wasser, das durch Salpetersäure schwach angesäuert worden ist, ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Trennung des Goldes von andern Körpern.

Von den Erden, Alkalien und Metallen, die durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht präcipitirt werden, wird das Gold durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelgold gefällt, das man nach gehörigem Auswaschen in Königswasser löst und aus dieser Lösung wieder durch ameisensaures Natron, Oxalsäure oder Eisenvitriol das Gold absondert.

Man kann jedoch auch sogleich Oxalsäure oder ameisensaures Natron zur Abscheidung unter den oben angeführten Vorsichtsmassregeln anwenden.

Das erhaltene Schwefelgold braucht man auch nur zu glühen, wenn man sicher ist, dass es kein anderes Schwefelmetall beigemengt enthält, wo ebenfalls metallisches Gold zurückbleibt.

Hat man Gold von Metallen zu scheiden, die durch Schwefelhydrogen auch aus sauren Lösungen präcipitirt werden, wie Blei, Kadmium, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, so übersättigt man die Lösung mit Ammoniak, setzt hierauf im Ueberschuss Schwefelammonium hinzu und stellt das Ganze bedeckt eine Zeitlang in gelinde Wärme. Das Schwefelgold löst sich dadurch wieder auf und wird nach der Absonderung der Lösung von den andern in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetallen, die man noch mit Schwefelammonium haltigem Wasser auswäscht, damit nichts vom Golde verloren gehe und keine Oxydation eintrete, aus derselben wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, und wie oben angeführt wurde, weiter behandelt.

Die Trennung des Goldes vom Silber wird durch das quantitative Mischungsverhältniss der beiden Metalle in der Legirung bedingt. Ist viel Silber und wenig Gold in der Legirung, so digerirt man sie mit Salpetersäure, wodurch das Silber gelöst wird, während das

Gold zurückbleibt. Ersteres wird hierauf durch Salzsäure als Clorsilber gefällt und bestimmt, letzteres aber geglüht und gewogen. Nicht selten hält das Gold etwas Silber zurück, man löst es deshalb in Königswasser, wobei das Silber als Chlorsilber hinterbleibt, das man zu dem vorigen addirt, während man das Gold nach einer der angegebenen Methoden wieder abscheidet.

Ist viel Gold gegen wenig Silber in der Legirung, so wird mit Königswasser digerirt, wodurch das Gold gelöst, das Silber aber sogleich als Chlorsilber gefällt wird, und nun verfährt man weiter, wie bereits angeführt worden.

14. Platin.

Erkennung. Das Platin löst sich wie das Gold in Königswasser auf und bildet eine braunrothe Lösung. Auch die Platinoxydsalze haben eine ähnliche Farbe; Platinoxydhydrat ist ein rothbraunes Pulver, das reine Platinoxyd aber erscheint schwarz. Alle diese Verbindungen werden beim Glühen zersetzt und hinterlassen metallisches Platin.

Schwefelhydrogengas fällt das Platin als Schwefelplatin aus sauren und neutralen Lösungen, aus basischen aber nur unvollständig.

Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag, der sich aber in einem Uebermaase des Fällungsmittels, wenn die Lösung 3fach Schwefelammonium enthält, wieder auflöst, u. aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden werden kann.

Kali und Ammoniak erzeugen mit Platinlösung, besonders wenn freie Salzsäure vorhanden ist, gelbe, krystallinische, in Säuren unlösliche, in einem Uebermaase des Fällungsmittels aber lösliche Präcipitate, Doppelsalze von Ammonium- oder Kalium-Platinchlorid.

Quantitative Bestimmung. Man präcipitirt das Platin aus seiner Chloridlösung, die man durchs Abdampfen concentrirt hat, durch eine Auflösung von Salmiak in Weingeist, wäscht den Niederschlag mit einer solchen Lösung auf, und sammelt, trocknet und glüht ihn hierauf in einem leicht bedeckten Porcellantiegel, den man zuvor tarirt hat, wo beim Wiederwiegen seine Gewichtszunahme das Gewicht des hinterbliebenen metallischen Platins ausdrückt.

Durchs Kochen mit ameisensaurem Natron wird das Platin ebenfalls vollständig aus seinen Lösungen abgeschieden, wenn die Lösungen durch Ammoniak basisch gemacht worden sind. Es scheidet sich theils in metallischen Flittern und Blättchen, theils als schwarzes Pulver (Platinmohr) ab, das man nach dem Auswaschen trocknet und glüht.

Trennung des Platins von andern Metallen.

Man fällt das Platin durch Salmiak als Chlorplatin-Ammonium aus der Auflösung, wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus, wodurch die andern Chloride vollkommen entfernt werden, da sie in Weingeist löslich sind. Zur Sicherheit digerirt man den geglühten Niederschlag (das dadurch reducirte Platin) noch mit Salpetersäure, oder mit Salzsäure, wodurch Spuren von andern Metallen, wenn sie etwa noch dabei sein sollten, aufgelöst werden, da das Platin in diesen Säuren unlöslich ist.

Hat man in Säuren oder Wasser unlösliche Platinverbindungen zu zersetzen z. B. Kaliumplatinchlorid, oder Ammoniumplatinchlorid, so muss man diese Verbindungen glühen und das Platin dadurch metallisiren. Man wäscht dasselbe hierauf mit Wasser aus, digerirt es, wenn man unedle Metalle darin vermuthet, mit Salzsäure oder Salpetersäure, löst endlich das Platin in Königswasser und fällt es wieder durch Salmiak als Platinsalmiak.

15. Antimon.

Erkennung. Das beste Lösungsmittel des Antimons ist Königswasser; dabei wird Antimonchlorür mit etwas Antimonchlorid gebildet. Salzsäure löst Antimonium nicht auf, eben so wenig Salpetersäure. Gewässerte Salpetersäure verwandelt das Antimon in Antimonoxyd, concentrirte Salpetersäure aber in antimonige Säure, von der wenig oder nichts davon gelöst wird. Antimonige und Antimonsäure lösen sich leicht in Salzsäure zu Antimonchlorid und Antimonsuperchlorid auf, so wie das Antimonoxyd mit Salzsäure Antimonchlorür bildet.

Die Haloidsalze des Antimons lassen sich unzersetzt in höherer Temperatur verflüchtigen. Das Antimonchlorür wird durch Wasser zersetzt und in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz verwandelt, das sich in Gestalt eines weissen voluminösen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlags abscheidet (Algarothpulver). Wird die Chlorürlösung mit Weinsäure versetzt, so stellt sich dieser Niederschlag nicht ein, sondern sie bleibt beim Vermischen mit Wasser klar. Dieser Niederschlag löst sich auch in Weinsäure und unterscheidet sich dadurch von den durch Wasser gefällten basischen Wismuthsalzen. Schwefelwasserstoffgas präcipitirt die Antimonoxydsalze aus verdünnten sauren Auflösungen vollständig in Gestalt eines orangefarbenen voluminösen Niederschlags; aus ammoniakalischen Lösungen erfolgt die Fällung unvollständig, aus den Lösungen der fixen Alkalien aber gar nicht. Der Niederschlag wird vollkommen gelöst von concentrirter Salzsäure, von Salpetersäure und von Kaliflüssigkeit; von Ammoniak jedoch nicht.

Schwefelammonium erzeugt einen gelbrothen Niederschlag in verdünnten Lösungen, der in Einfach Schwefelammonium wenig, in Dreifach Schwelammonium aber vollkommen und leichtlöslich ist und durch Sauren wieder daraus abgeschieden wird, dabei aber durch Schwefel des Schwefelammoniums verunreinigt ist. In den Lösungen der fixen Alkalien erfolgt durch Schwefelammonium keine Fällung von Schwefelantimon.

Aetzkali schlägt das Antimonoxyd aus den Antimonoxydsalzen und aus einer Antimonchlorürlösung weiss, voluminös, vollständig nieder. Der Niederschlag ist vollkommen löslich in einem Ueberschusse von Kali, unvollständig aber, wenn er antimonige Säure enthält.

Ammoniakflüssigkeit, kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali verhalten sich ebenso; der Niederschlag ist aber in Ammoniak gar nicht, und in den beiden kohlensauren Alkalien nur in der Wärme löslich.

Vor dem Löthrohre auf Kohle werden die Verbindungen des Antimons durch Kali- Natronkohle reducirt und ein Metallkorn erhalten, das sich bei fortgesetztem Glühen in der Oxydationsflamme wieder oxydirt, einen weissen Rauch ausgiebt, der die Kohle beschlägt und nach dem Erkalten zu weissen nadelförmigen Krystallen erstarrt, die auch auf dem Metallkorne sich noch absetzen, wenn dasselbe nicht schon vollständig oxydirt worden ist. Durch fortgesetztes Glühen lässt sich das Antimon vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigen. In einer pyrochemischen Glasröhre schmilzt das Antimon in der Weingeistflamme erhitzt, vollkommen, giebt aber keinen metallischen Anflug und lässt sich nicht wie das Arsen von einer Stelle zur andern dadurch forttreiben. Wird es in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, so oxydirt es sich zu Oxyd, bildet einen weissen Rauch, der sich an den kältern Stellen der Röhre theils pulverförmig, theils in prismatischen Krystallen anlegt.

Die antimonige Säure unterscheidet sich dadurch vom Antimonoxyde, dass sie beim Erhitzen weder schmilzt noch sich verflüchtigt, durch Schwefelwasserstoff nicht so dunkel, sondern mehr hellorangeroth gefällt wird. Wird der Niederschlag in Schwefelammonium gelöst und die Lösung hierauf wieder durch Salzsäure zersetzt, so erscheint das Präcipitat röthlichgelb. Die Lösung der antimonigen Säure in Salzsäure (also das Antimonchlorid) wird durch Ammoniak, Kali und kohlensaure Alkalien weiss präcipitirt und Antimonigsäurehydrat abgeschieden, das auch nach dem Glühen und der dadurch bewirkten Austreibung des Hydratwassers weiss bleibt. Die Antimonsäure röthet Lakmuspapier; ihr Hydrat erscheint weiss, im entwässerten Zustande aber ist sie gelb; beim Glühen entlässt sie Sauerstoff und verwandelt sich in antimonige Säure. Gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhält sie sich wie die antimonige Säure. Sie löst sich in Kaliflüssigkeit, wird aber daraus schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Das Antimon bildet mit Wasserstoff eine Gasart, die mit einer bläulichgrünen Flamme brennt, wobei sich ein weisser Rauch erhebt, der sich an kalten Körpern als Antimonoxyd absetzt und von Wasser nicht gelöst wird. Giebt man ein Antimonoxydsalz z. B. Brechweinstein, oder mit Weinsäure versetztes Antimonchlorür etc. in ein Gasentbindungsgefäss oder in den Marsh'schen Apparat, fügt metallisches Zink u. Schwefelsäure hinzu, so wird das Antimonoxyd auf Kosten des Zinkoxydes desoxydirt, Wasser zerlegt und Wasserstoffgas entbunden, das sich mit dem Antimon vereinigt und entweicht. Lässt man das Antimonwasserstoffgas zuerst durch eine mit Chlorcalcium locker angefüllte Glasröhre treten, um es zu trocknen und dann in eine 6—8 Zoll lange und etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien im Lichten haltende Glasröhre gelangen, die an der Spitze in eine enge Mündung ausgezogen ist und zündet es an, so legt sich an eine in die Spitze der Flamme gebrachte Porzellanfläche weisses Antimonoxyd an. Bringt man die Porcellanfläche bis nahe an die Mündung der Röhre, so bildet sich ein schwarzer, glanzloser Fleck von metallischem Antimon. Erhitzt man die Glasröhre in der Mitte durch eine Weingeistlampe, so wird an der glühenden Stelle das Antimon-

wasserstoffgas ebenfalls zersetzt und Antimonmetall abgeschieden, das sich als ein metallisch glänzender Spiegel zu beiden Seiten der erhitzten Stelle, jedoch besonders vor derselben, nach dem Entbindungsgefässe zu, absetzt. Durchs Erhitzen mit einer Weingeistflamme sintert der Metallspiegel zu kleinen Kügelchen zusammen, ohne sich weiter forttreiben zu lassen und an andern Stellen anzulegen, wie dies bei dem ähnlichen Anfluge des Arsenmetalls stattfindet. Leitet man über den Anflug einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas und erhitzt dabei den Spiegel mit einer Weingeistlampe gegen die Richtung des Stroms, so verwandelt sich der Spiegel in orangefarbenes Schwefelantimon, das bald dunkler bald heller erscheint, je nach der Dicke des Metallspiegels. Leitet man endlich durch dieselbe Glasröhre einen Strom trocknes salzsaures Gas, so verschwindet der gelbe Anflug innerhalb weniger Sekunden, indem sich flüchtiges Antimonchlorür bildet, das durch den Strom des salzsauren Gases mit fortgeführt wird und in einem Gläschen mit Wasser, das man vor die Mündung der Glasröhre bringt, aufgesammelt und wieder durch Schwefelwasserstoffgas als Antimon nachgewiesen werden kann.

Wenn man über den durch eine Weingeistlampe erhitzten Metallspiegel einen Strom von trocknem Sauerstoffgas leitet, das man zu diesem Behuf aus chlorsaurem Kali entbindet, so wird das Metall oxydirt und in weisses Antimonoxyd verwandelt. Dasselbe würde aber auch Statt finden, wenn der Anflug Arsen wäre, wo arsenige Säure gebildet werden würde. Sollten beide Metalle gegenwärtig sein, und man hätte sie durch Sauerstoffgas in Antimonoxyd und arsenige Säure verwandelt, so würde man durch Wasser die in Wasser lösliche arsenige Säure von dem in Wasser unlöslichen Antimonoxyde trennen und hierauf die Lösung weiter auf arsenige Säure in der beim Artikel „Arsen" angegebenen Weise untersuchen können. Das ungelöst zurückgebliebene Antimonoxyd müsste aber dann in einem Probiergläschen mit Salzsäure gekocht und auf Antimon geprüft werden.

Anmerk. Siehe Abbildung der Apparate in Fresenius Anleitung zur qualitativen chem. Analyse 1844. S. 111, 114 u. 118.

Quantitative Bestimmung. Die Quantität des Antimonmetalls in einer Antimonverbindung lässt sich mit Sicherheit ermitteln; weit schwieriger lassen sich jedoch die Quantitäten seiner Sauerstoff- und Schwefelverbindungen bestimmen, wenn sie gemischt vorkommen. Man bestimmt das Antimonmetall und das Oxyd entweder aus der dargestellten Gewichtsmenge der antimonigen Säure, oder aus dem Gewichte der Schwefelsäure, die man durch Oxydation der Schwefelverbindungen sich verschafft.

Man fällt aus der sauren Auflösung des Antimonsalzes, die man, wenn es nothwendig sein sollte, mit etwas Weinsäure versetzt und stark mit Wasser verdünnt, das Antimon mit Schwefelstoffgas, löst es nach gehörigem Auswaschen in erhitzter Salzsäure, und entfernt durchs Erhitzen das noch dabei befindliche Schwefelhydrogen. Erfolgt hiebei die Lösung ohne Trübung in Salzsäure, so bestand der Niederschlag nur aus dem ersten, dem Antimonoxyde entsprechenden Schwefelantimon. Scheidet sich jedoch dabei Schwefel ab, so deutet dieser auf Antimo-

nige- und Antimonsäure in der in Untersuchung genommenen Antimonverbindung hin.

Wenn sich also des erhaltene Schwefelantimon vollkommen klar in Salzsäure löst, so präcipitirt man die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit, erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit concentrirter Salzsäure, verdampft dieselbe wieder, glüht ihn endlich und wiegt. Er besteht aus antimoniger Säure, aus deren Gewichte das Gewicht des Antimonoxyds berechnet wird.

Scheidet sich beim Erhitzen des erhaltenen Präcipitats von Schwefelantimon mit Salzsäure Schwefel ab, so muss man ihn in einem tarirten Kölbchen durch rauchende Salpetersäure oxydiren, so dass der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird, sodann Salzsäure und Weinsäure hinzufügen und aus der klaren Flüssigkeit endlich durch Chlorbariumlösung die Schwefelsäure fällen. Aus dem Gewichte des erlangten schwefelsauren Baryts erfährt man nun die Quantität des Schwefels. Subtrahirt man diesen von dem Gewichte des angewandten Schwefelantimons, so erfährt man das Gewicht des darin gewesenen Antimonmetalls.

Wenn man sicher ist, nur Antimonoxyd in einer Verbindung zu haben, so kann man schon aus dem Gewichte des erlangten Schwefelantimons, das man vor dem Wägen schmilzt, um das Wasser zu verjagen, das Gewicht des Antimonmetalls, wie des Antimonoxydes berechnen.

Trennung des Antimons von andern Metallen.

Von den Oxyden des Zinks, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts und Chroms wird es durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren und mit Weinsäure versetzten Lösung als Schwefelantimon geschieden, während die genannten Metalloxyde gelöst bleiben.

Von den Oxyden des Kadmiums, Silbers, Kupfers, Bleies, Quecksilbers und Wismuths, die auch durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen gefällt werden, trennt man es durch dreifach Schwefelammonium mittelst Digestion in einem nicht ganz luftdicht verschlossenen Glase. Das Schwefelantimon wird dadurch gelöst, während die andern Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben.

Die Analyse der Antimonverbindungen bedarf noch einer sorgfältigen Bearbeitung. Man kennt noch keine Methode, durch welche die Quantitäten der Antimon- und antimonigen Säure, so wie die des Antimonoxyds, wenn diese Sauerstoffverbindungen des Antimons in einem Gemenge zusammen vorkommen, mit Sicherheit bestimmt werden können. Nur aus einer reinen Antimonoxydlösung fällt Schwefelwasserstoffgas wieder das dem Oxyde entsprechende erste Schwefelantimon. Hat man einer Antimonlösung Weinsäure zugesetzt und fällt durch Schwefelhydrogen, so bekömmt man stets, auch wenn die Lösung keine Antimonsäure enthielt, dennoch immer eine höhere Schwefelungsstufe in dem Präcipitate. Behandelt man diesen Niederschlag mit rauchender Salpetersäure und glüht und wiegt ihn endlich, so bleibt antimonige Säure zurück, aus deren Gewicht zwar die Menge des Antimons, des Antimonoxyds, und der Antimonsäure berechnet werden kann, nicht aber die Gewichtsmengen der einzelnen Sauerstoffverbindungen, wenn sie als Gemeng in dem in Untersuchung genommenen Antimonpräparate enthalten waren.

161,28 antimonige Säure entsprechen 129,24 Antimonmetall, oder 153,27 Antimonoxyd, oder 169,29 Antimonsäure.

16. Arsen.

Erkennung. Die Erkennung des Arsens ist, wegen der mit diesem Metalle und seinen Salzen so häufig vorkommenden Vergiftungen, zur höchsten Vollkommenheit gediehen und lässt sich auf vielfache Weise herbeiführen.

A. Arsenmetall.

Es ist krystallisirbar, lässt sich verflüchtigen ohne vorher zu schmelzen, sublimirt in einer pyrochemischen Glasröhre erhitzt und setzt sich in dem vordern Theile derselben zum Theil in Krystallen, zum Theil als ein metallisch glänzender Ring oder Metallspiegel ab, der besonders beim nachherigen Zusammentreiben durch die Flamme einer Weingeistlampe eine fast silberglänzende, weisse Farbe zeigt. Auf glühende Kohle geworfen, verbreitet es, so wie auch schon beim Erhitzen für sich, indem es sich oxydirt und verflüchtigt, einen eigenthümlichen knoblauchähnlichen Geruch.

Wird es in einer an beiden Enden offenen Glasröhre über der Weingeistflamme erhitzt, so bildet sich arsenige Säure, die sich als mehliges Pulver und in weissen, octaëdrischen Krystallen, ohnfern der erhitzten Stelle, absetzt.

In Salzsäure ist es unlöslich, durch Salpetersäure wird es oxydirt und in in Wasser lösliche arsenige Säure u. Arsensäure verwandelt; eben so verhält es sich auch gegen Königswasser.

B. Arsenige Säure.

Sie erscheint entweder als weisses mehlartiges Pulver, oder in festen, undurchsichtigen, weissen, Emaille ähnlichen, oder in durchsichtigen, glasähnlichen Massen.

In einer pyrochemischen Glasröhre erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne Schmelzung und legt sich an den kältern Stellen der Glasröhre wieder als mehlartiges Pulver, oder in octaëdrischen Krystallen an.

Auf glühender Kohle, oder auf glühendem Eisenblech, verbreitet sie nach Knoblauch riechende Dämpfe.

Sie erfordert zur Auflösung in Wasser 12 Theile heisses, oder 60 Theile kaltes Wasser, doch weicht dieses Verhältniss ab, je nachdem man glasartige oder Emaille ähnliche arsenige Säure, heisses oder kaltes Wasser, einen grösseren oder geringeren Ueberschuss von arseniger Säure anwendet. Die grösste Menge bleibt gelöst, wenn man die heissbereite Lösung wieder erkalten lässt und vom Ungelösten abfiltrirt. Leichter löst sie sich in Salzsäure, oder in Kaliflüssigkeit, wo sich arsenigsaures Kali bildet. Die wässrige und saure Lösung der arsenigen Säure wird nur durch solche Salzbasen zersetzt und präcipitirt, die mit derselben unlösliche Niederschläge geben, wie Eisenoxyd, Bleioxyd, die alkalischen Erden etc. Mit den Alkalien bildet sie leichtlösliche Salze.

Die wässrige Lösung der arsenigen Säure zeigt gegen nachstehende Reagenzien folgendes Verhalten:

1) Schwefelwasserstoffgas fällt dieselbe vollständig als gelbes Schwefelarsen. Doch muss die Lösung sauer, am zweckmässigsten mit etwas Salzsäure angesäuert worden sein. Der Niederschlag ist löslich in ätzenden und in kohlensauren Alkalien, so wie in alkalischen Schwefelmetallen. Aus diesem Grunde wird auch die arsenige Säure aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht präcipitirt.

2) Schwefelammonium bildet mit dem Arsen der arsenigen Säure zwar auch ein Sulfid, allein es scheidet sich erst nach Zusatz einer Säure ab. Daher muss die Lösung vorher slark mit Salzsäure angesäuert werden.

3) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen gelblichen Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. Die arsenige Säure muss jedoch zuvor durch Kali neutralisirt worden sein, da das arsenigsaure Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure, wie in Ammoniakflüssigkeit, ja selbst zum Theil in salpetersaurem Ammoniak, löslich ist.

4) Schwefelsaures Kupferoxydammoniak bildet mit arseniger Säure einen gelblich grünen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd (Scheele'sches Grün), der jedoch bei einem Ueberschuss von Alkali in der Flüssigkeit sich etweder gar nicht einstellt, oder doch beim Umrühren oder Schütteln derselben wieder verschwindet.

5) Schwefelsaures Kupferoxyd bringt für sich allein mit einer Lösung von arseniger Säure keinen Niederschlag hervor; er stellt sich jedoch ein, so wie etwas Kali- oder Ammoniakflüssigkeit hinzugegefügt wird.

6) Kalkwasser bildet mit arseniger Säure einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Die arsenige Säure muss jedoch zuvor durch Kali neutralisirt werden, da der arsenigsaure Kalk in freier arseniger Säure, sowie in Salpeter- und Salzsäure auflöslich ist. Ammoniak wendet man deshalb nicht gern zur Neutralisation an, weil der arsenigsaure Kalk auch in Chlorammonium löslich ist, wenn zufällig Salzsäure zu dessen Bildung in der Flüssigkeit vorkam.

Alle diese Niederschläge müssen, wenn mit vollkommener Sicherheit die Gegenwart des Arsens bei einer etwa damit stattgehabten Vergiftung behauptet werden soll, noch fernerweit untersucht und insbesondere das Arsen aus denselben in metallischer Gestalt abgeschieden werden. Dasselbe gilt auch für die reine arsenige Säure. Zur Reduction des Arsens aus diesen und andern Verbindungen giebt es eine Menge Methoden, welche später, nach der Betrachtung des Verhaltens der Arsensäure, angeführt werden sollen.

C. Arsensäure.

Die Arsensäure bildet eine weisse, in Wasser leichtlösliche Masse, die aus der Luft schon Wasser aufnimmt und zerfliesst. Mit Alkalien bildet sie in Wasser leichtlösliche, mit den Metalloxyden und Erden aber unauflösliche, nur durch Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst werdende

Salze. Ihr Verhalten gegen die für die arsenige Säure angeführten Reagenzien ist folgendes:

In der Wärme wird sie nicht wie die arsenige Säure unzersetzt verflüchtigt, sie verträgt gelinde Glühhitze und schmilzt; stärker erhitzt, giebt sie aber Sauerstoff aus, wird zu arseniger Säure und verflüchtigt sich.

Schwefelwasserstoffgas fällt weder die neutralen, noch die basischen Lösungen der Arsensäure; die mit Salzsäure angesäuerten aber werden zersetzt und es stellt sich, obwohl erst nach längerer Zeit, ebenfalls ein gelber Niederschlag, besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit ein, der die höchste Schwefelungsstufe des Arsens und der Arsensäure proportional ist. Wenn man vor dem Fällen mit Schwefelwasserstoff zur Lösung der Arsensäure, oder des arsensauren Salzes schweflige Säure setzt, so wird diese in Schwefelsäure, die Arsensäure aber in arsenige Säure verwandelt, und dann aus der sauren Lösung rasch durch Schwefelhydrogen gefällt.

Das Arsensulfid der Arsensäure ist eben so leicht in Ammoniak, Schwefelammonium, in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich, wie das Sulfid der arsenigen Säure.

Schwefelammonium verhält sich wie gegen arsenige Säure. Die Arsensäure, wie die arsensauren Alkalien bleiben gelöst, indem sich Arsensulfid bildet, das aber auf Zusatz einer Säure sich schneller wieder abscheidet, wenn man die Flüssigkeit dabei erwärmt, als es aus den sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in den neutralen arsensauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, der sich in Ammoniak und in Salpetersäure auflöst.

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd verhalten sich wie gegen die arsenige Säure; das arsensaure Kupferoxyd erscheint jedoch mit bläulicher Farbe.

Kalkwasser präcipitirt die Arsensäure zu unlöslichem, arsensaurem Kalk, der aber ebenfalls leicht durch Salzsäure und Salpetersäure aufgelöst wird.

Auf Kohle verbreitet sie knoblauchartig riechende Dämpfe.

D. Reduction der Arsenverbindungen.

Alle die bei der arsenigen Säure und bei der Arsensäure durch die vorerwähnten Reagenzien erhaltenen Niederschläge, so wie die beiden freien Säuren selbst, werden mit Leichtigkeit reduzirt, wenn sie mit Kalinatronkohle vermischt in einer pyrochemischen Glasröhre über der Weingeistlampe geglüht werden. Es entsteht ohnfern der erhitzten Stelle, an dem kälteren Theile der Glasröhre, der früher beim Arsen beschriebene metallische Anflug. Am vollständigsten erfolgt unter den Arsenpräparaten hiebei die Reduction des Schwefelarsens. Man sucht deshalb auch da, wo es darauf ankömmt, kleine Quantitäten von Arsen nachzuweisen, arsenige Säure zu bilden, und dieselbe durch Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung als Schwefelarsen zu fällen, das man sodann metallisirt, indem man es mit Kali-Natronkohle, oder nach Lie-

big mit weinsaurem Kalk, nach Rose mit verkohltem oxalsaurem Kalk, nach Simon mit Aetzkalk und ausgeglühter Kohle glüht, oder nach Berzelius über einen glühenden mit kohlensaurer Natronlösung getränkten und wieder ausgeglühten Kohlenstift, nach Runge durch einen Kohlenstift, der mit einer Silberauflösung getränkt und wieder getrocknet worden war, mittelst Erhitzens in Dämpfen streichen lässt.

Die Reductionsröhrchen haben, je nach der Quantität des zu reducirenden Schwefelarsens, eine verschiedene Form. Es sind entweder enge, einige Linien weite, 2—3 Zoll lange, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, oder das zugeschmolzene Ende bildet eine kleine Kugel, von welcher ab die Röhre dünn ausgezogen ist und nur noch eine weitere Mündung zum Einfüllen der Masse hat, oder die Röhre ist am zugeschmolzenen Ende auch wohl für kleine Quantitäten in eine engere Spitze ausgezogen. Es ist am Ende völlig gleich für den geschickten, erfahrnen Experimentator, der in jeder dieser Röhren, auch wenn nur Spuren von Arsen vorhanden sind, dieselben sichtbar machen wird.

Nothwendig ist es, dass die Röhre vollkommen trocken sei, dass man mit trockenen Materialien arbeite, dass man die Röhre in dem leeren Theile nach dem Einbringen des Gemenges vollkommen reinige, dass man Anfangs schwach erhitze und damit vorn, der leeren Stelle zunächst, beginne, dass man mittelst eines um einen dünnen Glasstab oder Platindrath gewickelten Streifchens vom feinsten Fliesspapier das Wasser aufnehme, wenn sich welches aus der Mischung verflüchtigt und so die Röhre vollkommen trocken erhalte, dass man aber vor dem Flüchtigwerden des reduzirten Arsens, den Papierstreifen zurückziehe, damit nichts vom Arsen sich daran lege, ihn aber auch nicht so weit hineinbringe, dass er verkohlt werde. Hat man diese Vorsichtsmassregeln befolgt, so glüht man stärker und hält längere Zeit damit an, damit die letzte Spur von Arsen fortgetrieben werde. Zuerst erfolgt ein brauner oder grauschwarzer Anflug, wenn nur wenig Arsen vorhanden ist; durch vorsichtiges Erhitzen aber vereinigt man diesen lockern Anflug, wobei man, wenn die Reduction beendigt ist, die Glasröhre mit einem Kork verschliesst, um das Eindringen der Luft zu verhindern, zu einer compacteren Masse, die nun eine weisse, metallglänzende Farbe annimmt. Dabei muss man stets vom hintern Theile der Glasröhre nach vorn hin erhitzen, um den Anflug an vollkommen reine und trockene Stellen gelangen zu lassen.

Bei Anwendung von Kali-Natronkohle gebe ich das Schwefelarsen zuerst in die Röhre und bedecke es dann, je nach seiner Menge, mit einer 2 — 4 — 6 Linien dicken Schicht von Kali-Natronkohle, erhitze dieselbe unter den angegebenen Kautelen alsdann von vorne nach hinten vorsichtig und endlich das Schwefelarsen selbst, das sich nun in Dämpfen erhebt, die von der glühenden Alkalikohle zersetzt werden und vor derselben einen Anflug von metallischem Arsen geben.

Liebig und Rose bedecken ebenfalls das Schwefelarsen mit ihren Reductionsmassen und glühen; Berzelius giebt das Schwefelarsen in das Reductionsröhrchen und schiebt hierauf den mit Natronlösung getränkten und wieder getrockneten Kohlenstift hinein, der so geschnitten ist, dass er das Innere des Röhrchens bis zu $^1/_2$ Zoll Länge ziemlich

ausfüllt, erhitzt denselben zum Glühen und treibt endlich das Schwefelarsen durchs Erhitzen auf denselben. Runge verfährt mit dem mit Silberauflösung getränkten Kohlenstifte auf ähnliche Weise. Mitscherlich reducirt mit einem Gemenge von Aetzkalk und Kohle, das er noch mit einem Sodapfropfen bedeckt; Fresenius mit einem Gemenge aus gleichen Theilen trockener Soda und Cyankalium.

Berzelius hat noch eine andere Methode emphohlen, die zwar sehr genaue Resultate liefert, aber nur von kundigen Händen ausgeführt werden kann und auf der Reduction des Schwefelarsens durch Wasserstoffgas beruht. Es wird zu diesem Behufe in einem mit einer Trichterröhre versehenen Glase Wasserstoffgas durch Zink und verdünnte Schwefelsäure entbunden und zunächst durch eine mit zwei Kugeln versehene Röhre in eine Chlorcalciumröhre geleitet, um es vollkommen zu trocknen. Aus dieser gelangt es in eine Röhre, in welcher ein kleines, an beiden Enden offenes Glasröhrchen liegt, von 1—2 Zoll Länge und 1—2 Linien Durchmesser. Dieses Röhrchen enthält an dem der Entbindungsflasche zugekehrten Ende das zu reduzirende Schwefelarsen, welches zuvor mit etwas Wasser und Soda zur Masse angeknetet worden. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt worden ist, wird das Schwefelarsen durch eine untergestellte Weingeistlampe gelinde erhitzt, um die Feuchtigkeit auszutreiben, dann aber rasch mittelst der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, worauf in der Mitte des Röhrchens der Arsenanflug erfolgt.

In dem Marsh'schen Apparate können Spuren von Arsen nachgewiesen werden. Es ist jedoch nothwendig, dass man mit einer arsenfreien Schwefelsäure und mit eben so reinem Zink arbeitet, von deren Reinheit man sich überzeugt, bevor das Arsen in den Apparat gegeben wird. Man kann jedoch nur mit Arseniger- oder Arsensäure und ihren Verbindungen, oder mit Arsenmetall, nicht aber mit Schwefelarsen experimentiren. Es wird, wie bereits beim Antimon angeführt worden ist, Wasserstoffgas durch Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickelt, das man durch eine Chlorcalciumröhre treten lässt, um es zu trocknen, worauf es in eine etwa 2—4 Linien weite und 10 bis 12 Zoll lange Glasröhre aus etwas dickem Glase gelangt und durch die enge, ausgezogene Mündung dieser Röhre entweicht. Enthält es Arsen, so brennt es mit einer bläulich weissen Flamme, verbreitet einen knoblauchähnlichen Geruch, setzt an einer in die Spitze der Flamme gehaltenen Porzellanfläche arsenige Säure ab, erzeugt aber, wenn die Porzellanfläche vor die Mündung der Röhre in die Flamme gehalten wird, auf derselben einen metallischen Arsenanflug, der sich auch in der Glasröhre bildet, wenn man dieselbe an einer Stelle durch eine einfache Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt. Nachdem man diese Prüfungen angestellt und keine Reactionen erhalten, sich also dadurch von der Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure vergewissert hat, giebt man erst die arsenhaltige Flüssigkeit mit in das Entbindungsgefäss. Die arsenige Säure wird hier sogleich reducirt, es wird Arsenwasserstoffgas erzeugt, das neben dem Wasserstoffgase entweicht und die oben angegebenen Erscheinungen hervorbringt. Man bildet hiebei aber hauptsächlich den Metallspiegel in der Glasröhre, den man nun

fernerweit auf Arsen prüft, da ja auch das Antimon mit Wasserstoffgas eine Gasart bildet, die dem Arsenwasserstoffgas ähnliche Erscheinungen giebt, wie bereits S. 87 angeführt wurde.

Abgesehen davon, dass der Antimonspiegel beim Erhitzen mit einer Weingeistlampe zu kleinen Kügelchen zusammenschmilzt und sich nicht forttreiben lässt, sich auch grösstentheils vor der durch die Weingeistlampe erhitzten Stelle der Glasröhre, nach der Chlorcalciumröhre zu, anlegt, und durch ferneres Erhitzen nicht schmilzt, während der Arsenspiegel sich hinter der erhitzten Stelle bildet, durchs Erhitzen weiter fortgetrieben wird und sich an einer kälteren Stelle der Glasröhre wieder metallisch ansetzt, wodurch schon beide Metalle sich von einander unterscheiden, so ist es doch nothwendig, den Anflug noch in folgender Weise zu prüfen, und wenn er beide Metalle enthält, sie zu trennen.

Es wird zu diesem Behuf der Metallspiegel durch eine einfache Weingeistlampe erhitzt und ein schwacher Strom von Schwefelwasserstoffgas darüber hinweggeleitet, wodurch beide Metalle, wenn sie vorhanden, in Schwefelmetalle verwandelt werden. Ist nur Arsen gegenwärtig, so erscheint es gelb, wenn Antimon, orangeroth oder schwarz. Leitet man hierauf einen Strom von trockenem salzsauren Gas über die Schwefelmetalle, ohne jedoch dieselben hiebei zu erhitzen, so wird das Schwefelantimon in Antimonchlorid verwandelt, durch das salzsaure Gas mit fortgeführt und kann in einem kleinen Kölbchen, wie bereits S. 87 beim Antimon angezeigt wurde, gesammelt werden, während das Schwefelarsen unzersetzt in der Glasröhre zurückbleibt. Letzteres kann nun aus der Röhre durch Ammoniakflüssigkeit, von der es gelöst wird, entfernt und weiter, wie früher beschrieben wurde, geprüft werden.

Wenn man das Arsen- oder Antimonwasserstoffgas, oder das Gemeng beider, wenn sie beide vorhanden sind, aus der Mündung der Röhre in einen kleinen Kolben von 8 bis 12 Unzen Inhalt gelangen lässt, den man durch's Umdrehen in einer Schale mit kalten Wasser kalt erhält, und den Gasstrom anzündet, so bildet sich Antimonoxyd und arsenige Säure, die sich an den Wänden des Kolbens ansetzen. Verlöscht die Flamme in Folge des im Kolben verzehrten Sauerstoffs der Luft, so ersetzt man denselben durch einen zweiten, dritten etc. bis kein Anflug mehr darin wahrzunehmen ist.

Die arsenige Säure wird leicht durch heisses Wasser in dem Kolben aufgelöst, während das Antimonoxyd ungelöst zurückbleibt, wenn die arsenige Säure vorwaltet, im entgegengesetzten Falle aber hat sich arsenigsaures Antimonoxyd gebildet, das ebenfalls unlöslich in Wasser ist. Man erwärmt die unlösliche Verbindung mit verdünnter Kalilösung, die sie aufnimmt, leitet hierauf Schwefelwasserstoffgas hinein und setzt endlich doppelt kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse zu, wodurch das Antimon als Schwefelantimon gefällt wird, während das Schwefelarsen gelöst bleibt, aber durch Salzsäure daraus abgeschieden werden kann.

In neuester Zeit ist von Fresenius und Babo eine Methode vorgeschlagen worden, durch welche die kleinsten Mengen von Arsen nachgewiesen werden können, und die im Wesentlichen darin besteht, dass man das Arsenpräparat mit Soda und Cyankalium gemengt, in einem

Strome von trockenem kohlensauren Gase glüht. Da das Arsen so häufig der Gegenstand gerichtlich chemischer Untersuchungen ist, so führe ich die Methode hier mit Fresenius' (Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 3te Auflage, S. 118) eigenen Worten an.

Fig 1.

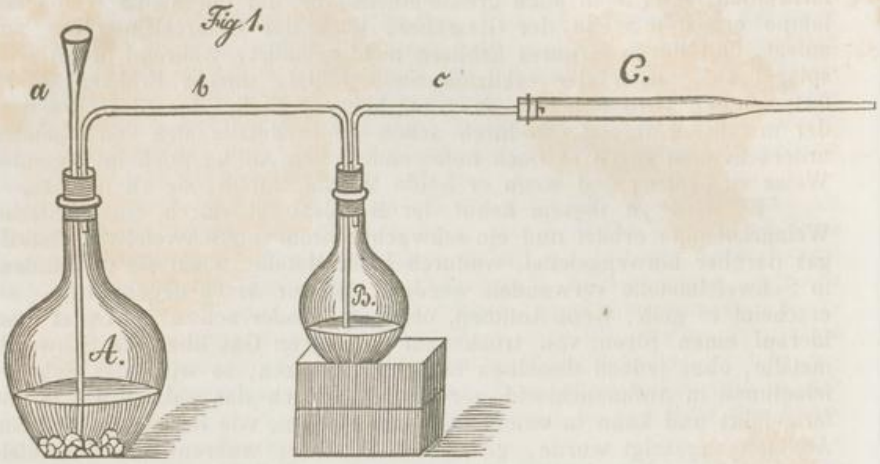

fig 2.

„A ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korks geht eine Trichterröhre a bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre b das Gas in den kleinen Kolben B, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat getrocknet wird. Die Röhre c führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre C, welche in vorstehender Figur in $^1/_3$ ihrer Länge abgebildet ist. Wenn der Apparat ausgerüstet ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduction bestimmte völlig trockene Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit etwa 12 Theilen eines aus 3 Theilen Soda und 1 Theil Cyankalium bestehenden wohlgetrockneten Gemengs zusammen, bringt das Pulver auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis e hinein und dreht alsdann die Karte halb um ihre Achse. Das Gemenge kömmt auf diese Weise an die Stelle d e der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an irgend einem andern Theile beschmutzt wird. Die so gefüllte Röhre steckt man nun an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch Eingiessen von

Salzsäure einen mässigen Strom von Kohlensäure und trocknet das Gemeng auf's sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Spirituslampe gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Gasblasen ohngefähr in Zwischenräumen von einer Sekunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil g durch eine Spirituslampe bis zum Glühen. Ist dieser Punct erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten grösseren Weingeistlampe das Gemenge von d nach e fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist. — Das reducirte Arsen schlägt sich bei h nieder, während ein äusserst kleiner Theil bei i entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen g langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich etwa in dem weiten Theile der Röhre angelegt hat, nach h. Ist dieses geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel durch Erhitzen von i nach h hin zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes u. reines metallisches Ansehn bekömmt. Man kann auf diesem Wege aus $^1/_{300}$ Gran Schwefelarsen noch vollkommen deutliche Metallspiegel darstellen. — Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen liefern keine Metallspiegel."

Quantitative Bestimmung.

A. Der arsenigen Säure. Man fällt dieselbe aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch gewaschenes Schwefelhydrogengas als Schwefelarsen, entfernt durch gelindes Erwärmen das in der Flüssigkeit befindliche freie Schwefelwasserstoffgas, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet, wiegt ihn und berechnet aus seinem Gewichte die Menge des Arsens oder der arsenigen Säure.

123,68 dieses Schwefelarsens enthalten **75,32** Arsenmetall und entsprechen **99,35** arseniger Säure, oder **115,37** Arsensäure.

Man controllirt diese Bestimmung dadurch, dass man eine gewogene Menge von dem erhaltenen Schwefelarsen in einem Kölbchen mit Königswasser digerirt, wodurch es zersetzt wird. Hierauf trennt man die Lösung von dem abgeschiedenen Schwefel, sammelt letzteren nach gehörigem Auswaschen, trocknet und wiegt ihn, während man die mit dem Auswaschwasser vereinigte Lösung mit einer Chlorbariumlösung versetzt, wodurch die gebildete Schwefelsäure mit der Baryterde verbunden, als schwefelsaurer Baryt herausfällt. Aus der Gewichtsmenge dieses Niederschlags berechnet man hierauf das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure und aus dieser ihren Schwefelgehalt, dessen Gewicht man zu dem des bereits gesammelten Schwefels addirt und das Gesammtgewicht von dem Gewichte des in Untersuchung genommenen Schwefelarsens abzieht, wodurch man das Gewicht des Arsens bekömmt, der in diesem Schwefelarsen enthalten war.

75,32 Arsenmetall entsprechen **99,35** arseniger Säure oder **115,37** Arsensäure.

Man kann die arsenige Säure auch an Ammoniak binden, sodann Schwefelammonium hinzufügen, bis das anfangs gefällt werdende Schwe-

felarsen sich wieder aufgelöst hat, worauf man die Lösung mit Essigsäure vermischt, das Schwefelarsen dadurch wieder abscheidet, den freien Schwefelwasserstoff durch's Erwärmen verjagt und endlich das Schwefelarsen in vorbeschriebener Weise weiter analysirt.

B. Der Arsensäure.

Ihre quantitative Bestimmung wird entweder nach der für die arsenige Säure angeführten Methode unternommen, oder wenn sie frei ist und weder Salzsäure noch sonst eine Base enthält, so vermischt man ihre Lösung mit einer genau gewogenen Menge von frisch geglühtem Bleioxyde, verdampft das Ganze zur Trockene, glüht und wiegt den Rückstand. Subtrahirt man von diesem Gewichte das Gewicht des angewandten Bleioxyds, so drückt das Fehlende die Quantität der Arsensäure aus.

Man kann in ähnlicher Weise auch die arsenige Säure bestimmen, nur muss man sie mit Salpetersäure versetzen und hierauf Bleioxyd hinzufügen, und wie bei der Arsensäure weiter verfahren. Die arsenige Säure wird dadurch in Arsensäure verwandelt, und arsensaures Bleioxyd gebildet. Aus der Menge der Arsensäure berechnet man sodann die der arsenigen Säure. Es darf das arsensaure Bleioxyd dabei nur bis zum schwachen Glühen erhitzt werden, weil es sich sonst partiell zersetzen und Sauerstoff und arsenige Säure entweichen würde.

Es lässt sich endlich die Arsensäure auch nach der S. 14. bereits für die Bestimmung der Phosphorsäure beschriebenen Methode von Berthier, quantitativ durch eine bestimmte Gewichtsmenge von metallischem Eisen ermitteln, nur darf die Arsensäure weder Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, noch Metalloxyde und Erden enthalten.

Trennung der Arsensäure von Metalloyden, Erden und Alkalien.

Diejenigen Metalloxyde, welche aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht präcipitirt werden, als Zink-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Chromoxyd, bleiben in der Lösung zurück, wenn man dieselbe mit Salzsäure ansäuert und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas das Arsen als Schwefelarsen daraus fällt. Wie diese Metalloxyde verhalten sich auch die alkalischen Erden und Alkalien.

Von andern Metalloxyden, die auch aus sauren Lösungen von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, trennt man die Säuren des Arsens dadurch, dass man die sämmtlichen Metalle durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle präcipitirt, der darüber stehenden Flüssigkeit jedoch Schwefelammonium im Uebermaass zusetzt und das Ganze in einem nicht ganz luftdicht verschlossenen Kölbchen digerirt. Es wird dadurch das Schwefelarsen wieder vollständig gelöst, während die andern Schwefelmetalle, als Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelquecksilber, Schwefelblei, Schwefelkadmium und Schwefelwismuth ungelöst zurückbleiben. Man trennt hierauf die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand mit

Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, verdünnt die Lösung mit Wasser, übersättigt sie mit Salzsäure, wodurch das gelöste Schwefelarsen wieder herausfällt, verjagt durch gelindes Erwärmen das dabei befindliche freie Schwefelhydrogengas und sammelt endlich den Niederschlag auf einem Filter.

17. Zinn.

Erkennung. Das Zinn hat zwei Oxydationsstufen, ein Oxydul und ein Oxyd. Obgleich sich beide mit Sauerstoffsäuren verbinden können, so hat man doch gewöhnlich nur mit ihren Lösungen in Salzsäure zu experimentiren. Salzsäure löst das Zinn langsam zu Chlorür auf. Verdünnte Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Zinnoxydul, concentrirte Schwefelsäure aber bildet in der Hitze damit schwefelsaures Zinnoxyd. Von Salpetersäure wird es rasch oxydirt, aber nicht aufgelöst. Es wird Zinnoxyd gebildet. Dieses Oxyd tritt in zwei Modificationen auf, von welchen die eine in Säuren leichtlöslich, die andere unlöslich ist. Die unlösliche Modification wird durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure und durch's Glühen der löslichen, die dadurch unlöslich wird, erhalten. Die lösliche Modification wird durch Zersetzung der Zinnsalze mittelst Alkalien erlangt. Das Zinnoxyd erscheint weiss, auch als Hydrat; das Zinnoxydul ist schwarz, das Hydrat aber weiss.

A. Zinnoxydulsalze und Zinnchlorür.

1) Schwefelwasserstoffgas erzeugt einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Zinnsulfür in sauren und neutralen Lösungen und präcipitirt dieselben vollständig. Die basischen Lösungen werden nur unvollständig oder gar nicht zersetzt. Der Niederschlag löst sich in Kali zu Sulfid, auch wird er von alkalischen Schwefelmetallen und von kochender conzentrirter Salzsäure gelöst.
2) Schwefelammonium erzeugt einen ähnlichen Niederschlag, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels schwer, in 3fach Schwefelammonium aber leichtlöslich ist, und aus dieser Lösung von Säuren als Zinnsulfür wieder gefällt wird.
3) Aetzkali bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der sich in Kali leicht löst und beim Kochen der Lösung in Zinnoxyd und metallisches Zinn zerfällt. Das erstere tritt mit Kali in Verbindung und bleibt gelöst, das letztere aber scheidet sich in Gestalt brauner Flocken ab.
4) Kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak präcipitiren ebenfalls Zinnoxydulhydrat, das aber in kohlensauren Alkalien unlöslich ist.
5) Aetzammoniakflüssigkeit verhält sich eben so.
6) Goldchlorid giebt beim Zutröpfeln von etwas Salpetersäure zur Zinnchlorürlösung, wodurch Zinnchlorür-Chlorid gebildet wird, eine braunrothe Färbung, oder einen braunrothen Niederschlag (Goldpurpur).

Vor dem Löthrohre wird das Zinnoxydul und seine Verbindungen durch Kali-Natronkohle im Kohlengrübchen leicht zu Metall reduzirt.

B. Zinnoxyd und Zinnchlorid.

1) Schwefelwasserstoffgas erzeugt einen blassgelben, voluminösen Niederschlag von Zinnsulfid in verdünnten sauren und neutralen Lösungen, in alkalischen nicht. Der Niederschlag löst sich leicht in alkalischen Schwefelmetallen und in kochender conzentrirter Salzsäure.
2) Schwefelammonium verhält sich eben so. Bei einem Uebermaasse des Fällungsmittels wird der Niederschlag gelöst, durch Säuren aber auch daraus wieder abgeschieden.
3) Aetzkali und Aetzammoniak, so wie die kohlensauren Alkalien scheiden weisses Zinnoxydhydrat ab, das sich in Kali, schwieriger aber in Ammoniak wieder auflöst.
4) Metallisches Zink scheidet aus der Chlorür- und Chloridlösung metallisches Zinn ab.
5) Vor dem Löthrohre wird Zinnoxyd, wie dessen Verbindungen von Kali-Natronkohle im Kohlengrübchen leicht zu Metall reduzirt. Zinnoxydul und Zinnoxyd werden auf Kohle in der Reductionsflamme auch schon für sich allein vollkommen reduzirt.

Quantitative Bestimmung. Man verwandelt die Zinnverbindung in Zinnoxyd, das man glüht, wiegt und daraus die Quantität des metallischen Zinns oder des Zinnoxyduls berechnet.

Enthält die Lösung nur Salzsäure, so versetzt man sie mit Salpetersäure, verdampft bis zur Trockene und glüht den Rückstand, wobei man zur rascheren Entfernung der Säuren, kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf das glühende Zinnoxyd wirft.

Ein Gemeng von Zinnoxydul und Zinnoxyd wird mit Salpetersäure übergossen. Durch's Erhitzen wird das Oxydul in Oxyd verwandelt und die freie Salpetersäure wieder verjagt. Metallisches Zinn wird auf gleiche Weise behandelt.

Aus schwach sauren Lösungen kann man Oxydul und Oxyd bei Gegenwart von andern Körpern auch durch Schwefelwasserstoffgas fällen, das gewonnene Schwefelzinn sodann durch rauchende Salpetersäure in einem Platintiegel zersetzen und das gebildete Zinnoxyd glühen und wiegen.

74,94 Zinnoxyd entsprechen **58,92** metallischem Zinn oder **66,93** Zinnoxydul.

Trennung des Zinns von andern Metallen, von Erden und Alkalien.

Von den Metallen, die durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Lösungen nicht gefällt werden, wie Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt und Chrom, wird es durch dieses Gas aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung geschieden. Das erhaltene Schwefelzinn wird sodann durch rauchende Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt und quan-

titativ bestimmt. In gleicher Weise wird es auch von den Erden und Alkalien getrennt.

Von den Oxyden des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Blei's, Wismuths und Kadmiums lassen sich die Oxyde des Zinns dadurch scheiden, dass man die Lösung zuerst mit Ammoniak übersättigt und hierauf im Ueberschusse mit 3fach Schwefelammonium versetzt, wodurch das Zinnsulfid gelöst wird, während die andern Schwefelmetalle zurückbleiben. Wenn viel Zinnsulfür dabei ist, so muss man beim Digeriren mit Schwefelammonium noch etwas Schwefel hinzufügen, damit Zinnsulfid gebildet werde, da das erstere in Schwefelammonium sich nur erst nach seiner Ueberführung in Zinnsulfid auflöst. Aus der Lösung wird es sodann durch Salzsäure wieder abgeschieden und kann nun mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt und bestimmt werden.

Trennung des Zinnoxyds von Antimonoxyd.

Ein Gemenge von beiden wird schon vor dem Löthrohre erkannt, indem das Antimonoxyd einen weissen Beschlag auf Kohle bildet. Durch Digestion mit Weinsäure — oder mit Weinsteinlösung lässt sich das Antimonoxyd vollständig extrahiren, doch muss das Zinnoxyd durch Salpetersäure gebildet worden sein.

Trennung des Zinns von Arsen.

Man verwandelt beide in Chloride, oder hat man sie als Sulfide aus einer Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure gefällt, so zersetzt man dieselben durch Königswasser und präcipitirt aus der dadurch gebildeten Chloridlösung durch essigsaures Natron das Zinn als Zinnoxydhydrat, während das Arsenchlorid gelöst bleibt. Das Zinnoxydhydrat wird sodann mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das Arsen aber kann durch Schwefelhydrogen aus der sauren Lösung als Schwefelarsen abgeschieden werden.

Bemerkung. Die noch übrigen Metalle, als Wolfram, Tellur, Molybdän, Tantal, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Titan, Uran, Vanadium, Cer, Lantan und Didym, sowie die Beryllerde, Yttererde, Zirconerde und Thorerde sind gewöhnlich nur Gegenstände rein wissenschaftlicher Untersuchungen, weshalb ich es nicht für passend gehalten habe, dieselben in der analytischen Chemie dieses Lehrbuchs mit abzuhandeln.

Sechste Gruppe.

Organische Säuren.

1. Oxalsäure.

Erkennung. Die Oxalsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, verflüchtigt sich vollständig im Platinlöffelchen erhitzt, wobei