

werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Trennung des Tellurs vom Arsenik, Antimon und Zinn. — Wie das Tellur von diesen Metallen quantitativ getrennt werden kann, ist noch nicht gehörig ausgemittelt worden. Das Arsenik kann sowohl, wenn es im regulinischen Zustande mit Tellur, als auch, wenn es als Schwefelarsenik mit Schwefeltellur verbunden ist, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. VIII. S. 413.), durch bloße Destillation abgeschieden werden. Es bleibt dann regulinisches Tellur zurück, da auch das Schwefeltellur seinen Schwefelgehalt in der Hitze verliert; hierbei kann indessen leicht etwas Tellur sich mit verflüchtigen. — Ob in Auflösungen, die einen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure enthalten, die Oxyde einiger dieser Metalle vom Telluroxyd durch schweflichte Säure oder schweflichtsaures Ammoniak getrennt werden können, ist noch nicht untersucht worden.

XL. Selen.

Bestimmung des Selens und der selenichten Säure. — Ist Selen als selenichte Säure in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man es am besten durch schweflichte Säure, und zwar auf ähnliche Weise, wie das Tellur. Man setzt zu der Flüssigkeit, welche die selenichte Säure enthält, und welche durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak. Das Selen wird dadurch in den meisten Fällen sogleich reducirt und scheidet sich als ein zinnberrothes Pulver ab, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Erhitzt man diese aber bis zum Kochen, so ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich schwarz. Wenn nun bei einem neuen Zusatz von schweflichtsaurem Ammoniak keine rothe Färbung mehr entsteht, wird

das reducirte Selen auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgestüft; darauf wird es höchst vorsichtig getrocknet, und wenn es durch das Trocknen nichts mehr an Gewicht verliert, wird die Menge desselben bestimmt.

Oft wird indessen das Selen durch schweflichte Säure langsamer reducirt. In jedem Falle ist es am besten, mit der Flüssigkeit, wenn das Selen sich ausgeschieden hat, gerade so wie bei der Reduction des Telluroxyds durch schweflichte Säure zu verfahren, sie von Neuem mit schweflichtsaurem Ammoniak zu versetzen, darauf längere Zeit stehen zu lassen, und sie wiederum bis zum Kochen zu erhitzen. Wird dann kein Selen mehr gefällt, so kann man sicher sein, daß die ganze Menge desselben schon vorher reducirt worden ist.

Enthält die Auflösung, in welcher die selenichte Säure bestimmt werden soll, zugleich auch Salpetersäure, so muß diese vor dem Zusatze des schweflichtsauren Ammoniaks erst vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man erwärmt zu dem Ende die Flüssigkeit auf der Kapelle, und setzt nach und nach so lange Chlorwasserstoffsäure zu der erwärmten Flüssigkeit, bis kein Chlor mehr entwickelt wird. Darauf fällt man das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak.

Bestimmung der Selensäure. — Ist das Selen als Selensäure in einer Flüssigkeit enthalten, so kann es, nach Mitscherlich (Poggendorf's Annalen, Bd. IX. S. 630.), nicht daraus durch schweflichte Säure reducirt werden. Man muß dann die Flüssigkeit so lange mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Selensäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt, und kann dann durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Ammoniak, wenn eine Auflösung hiervon nach und nach zu der sauren Flüssigkeit gesetzt wird, reducirt werden.

Da es indessen schwer ist, durch Chlorwasserstoffsäure

säure die letzten Spuren von Selensäure zu selenichter Säure zu reduciren, so ist es besser, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde zu fällen. Diese ist in freien verdünnten Säuren so unlöslich, wie schwefelsaure Baryterde. Es ist deshalb gut, die Flüssigkeit, wenn sie ein selensaures Salz aufgelöst enthält, durch etwas Salpetersäure sauer zu machen, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu versetzen. Die erhaltene selensaure Baryterde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht; nach dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Selensäure. — Man muß indessen in diesem Falle überzeugt sein, daß alles Selen als Selensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Da die selenichtsäure Baryterde in freier Salpetersäure auflöslich ist, so würde diese aufgelöst bleiben.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gelber Farbe gefällt wird, so kann das Selen sehr leicht, wenn es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas von diesen Oxyden getrennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch naß vom Filtrum genommen, mit Königswasser übergossen, und damit so lange digerirt, bis das Selen vollständig aufgelöst worden und nur höchstens etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Besser ist es indessen, durch rauchende Salpetersäure eine vollständige Auflösung zu bewirken, weil der ungelöste Schwefel noch Selen enthalten könnte. Die Auflösung digerirt man alsdann so lange mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollständig zerstört worden ist; darauf verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen durch

schweflichtsaures Ammoniak. — Da indessen die genannten Substanzen durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der sauren Flüssigkeit durch schweflichtsaures Ammoniak zu fällen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die andern Substanzen zu bestimmen.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde im regulischen Zustande mit Selen verbunden sind, so wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser in der Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch früher oxydirt als das Selen, doch löst sich dies bei längerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor man nun schweflichtsaures Ammoniak zu der Auflösung setzt, muß die Salpetersäure durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäure mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyden verbunden, so kann die Abscheidung des Selen weder durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selensäure sind. Dann muß man entweder die Auflösung so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selensäure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt, was besser ist, unmittelbar die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selensäure bestimmt.

Hat man hingegen eine selensaure Verbindung zu analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist, wie z. B. selensaure Baryterde, so muß man in ihr durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu selenichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Die Reduction der Selensäure in den in Säuren un-

löslichen Verbindungen zu selenichter Säure, auf diese Weise erfolgt indessen oft äußerst langsam. Es ist daher in manchen Fällen besser, hierbei folgende Methode anzuwenden: Man mengt eine gewogene Quantität der unlöslichen Verbindung mit der vierfachen Menge von kohlen saurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammen, und schmilzt das Gemenge. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, welches selensaures und überschüssiges kohlen saures Natron auflöst, und die Erde im kohlen sauren Zustand ungelöst zurückläßt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Man trennt die selenichte Säure von diesen Oxyden mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak. War die Verbindung unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Man übersättigt darauf die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden. — Wenn selenichte Säure und Bleioxyd in einer salpetersauren Auflösung enthalten sind, so darf die Verbindung nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd durch kohlen saures Ammoniak, so enthält, selbst bei einem großen Ueberschusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch selenichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, muß man, um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, die Auflösung bis zur Trockniß verdampfen, und die trockne Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, sowohl die selenichte Säure, als auch die

überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden ist. Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität des Selen nicht bestimmt werden.

Bei diesen Trennungen vermittelt Schwefelwasserstoff-Ammoniak verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung der Oxyde des Antimons und Arsens von den genannten Metalloxyden; die weitere Beschreibung derselben findet man S. 235. u. S. 268. Obgleich das Schwefelselen sich leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschuß davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung zu setzen, und die Metalle längere Zeit warm damit digeriren zu lassen. Man filtrirt dann die ungelösten Schwefelmetalle und süßt sie mit Wasser aus, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist; hierauf bestimmt man die Quantität der darin enthaltenen Metalle nach Methoden, die schon früher angegeben sind. Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak macht man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure schwach sauer, wodurch Schwefelselen gefällt wird, wenn in der Auflösung selenichte Säure enthalten war. Man filtrirt darauf das Schwefelselen, und oxydirt es noch feucht durch Königswasser, worauf man aus der Auflösung auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist, das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak reducirt. — Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten das Schwefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren.

Auf dieselbe Weise können übrigens noch Mangan, Eisen, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

War indessen in der Auflösung nicht selenichte Säure, sondern Selensäure mit den oben genannten Oxyden verbunden, so kann, wenn letztere durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt worden sind, aus der von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit mittelst

einer verdünnten Säure kein Schwefelselen gefällt werden, weil die Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht in Schwefelselen verwandelt wird. Die Selensäure aber wird aus sauren Auflösungen auf die oben angeführte Weise durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt und als selensaure Baryterde bestimmt, weshalb es nicht nöthig ist, die Basen von der Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu trennen. Ist eine Verbindung der Selensäure mit den genannten Metalloxyden, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, in Wasser auflöslich, so fällt man aus dieser Auflösung die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoffgas die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die Selensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen verwandelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst und wird in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode darf indessen nicht Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt werden, weil dadurch etwas Selensäure in selenichte Säure verwandelt werden könnte, die dann Schwefelselen erzeugt, wenn durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet wird.

Diese Methode ist besonders bei der Analyse solcher selensaurer Salze anzuwenden, die im Wasser unlöslich sind, und deren Base durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das selensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung, nachdem sie sehr fein gepulvert worden ist, in ein Gefäß mit Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas davon absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltrirt; die Selensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Trennung des Selens von Metallen. — Die Verbindungen des Selens mit Metallen werden durch Sal-

petersäure oder durch Königswasser aufgelöst. Das Metall wird dadurch in Oxyd, das Selen in selenichte Säure verwandelt. Es bildet sich hierbei keine Selenensäure. Man trennt aus der Auflösung die selenichte Säure von den Metalloxyden nach oben angeführten Methoden.

Die Trennung des Selens von den Metallen kann man noch sehr gut dadurch bewirken, daß man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den andern nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen, als die Antimon- und Arsenikmetalle, weshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines eben solchen Apparats, wie S. 97. abgebildet ist. Es ist gut, wenn die Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet und rechtwinklicht gebogen ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. — Man bringt eine gewogene Menge der Selenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt diese, wenn der Apparat zusammengesetzt und vollständig mit Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamme, die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Das gebildete Chlorselen fängt sogleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlorür, und fließt durch die Röhre in die Flasche *k*, welche bis zum dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt sich Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, welches sich zwar nachher größtentheils in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch bleibt oft ein kleiner Theil desselben als Kügelchen auf dem Boden der Flasche zurück. Nachher bildet sich nur Selenchlorid, das sich in der rechtwinklicht gebogenen Röhre condensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu dünn ist. Es ist deshalb nothwendig, recht

oft das gebildete Selenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, daß schon nach einer Stunde, wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Selen, bei einer Quantität der Verbindung von einigen Grammen, vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selenchlorid so viel wie möglich von der Kugel weggetrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man läßt alsdenn die Kugel allmählig erkalten; nach dem Erkalten schneidet man den Theil der Röhre mit einer scharfen Feile ab, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, und läßt ihn in die Flasche *k* fallen, die man dann schnell verschliefst.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon angegeben worden sind. Wenn bloß Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit dem Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Verbindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *k* wird so lange erwärmt, bis das freie Chlor sich verflüchtigt hat; darauf setzt man Chlorwasserstoffsäure zu derselben, und fällt das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak. So leicht es indessen ist, das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure vollständig zu fällen, so schwierig geschieht dies, wenn durch eine Auflösung von Selenchlorid in Wasser lange Zeit Chlorgas geströmt hat. Die Auflösung von selenichter Säure färbt sich durch Zusatz

von schweflichter Säure nach einigen Augenblicken zinnoberroth; in jener Auflösung erhält man aber oft durch schweflichte Säure sogleich gar keinen Niederschlag, woraus hervorgeht, daß sich Selensäure gebildet haben muß. Erst durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure kann man es dahin bringen, daß das Selen vollständig durch schweflichtsaures Ammoniak gefällt wird. Die vom reducirten Selen abfiltrirte Flüssigkeit muß man noch längere Zeit aufbewahren, von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und dann mit schweflichtsaurem Ammoniak versetzen, um zu sehen, ob alles Selen vollständig reducirt worden ist. Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist.

Diese Methode der Analyse ist besonders vortheilhaft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält. Es ist dann nur nothwendig, die Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr vorsichtig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

Trennung des Selens vom Tellur, Arsenik, Antimon und Zinn. — Die Trennung des Selens von diesen Metallen, die zwar aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, deren Schwefelverbindungen aber im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich, und deren Chlorverbindungen wie das Chlorselen flüchtig sind, könnte auf die Weise geschehen, daß man das Selen in Selensäure, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert wird, verwandelt. Magnus (dessen Inaugural-Dissertation: *de Tellurio*, S. 12.) schlägt, um Selen von Tellur und Arsenik zu trennen, folgendes Verfahren vor: Man schmilzt die Verbindung mit salpetersaurem Kali in einer kleinen Porcellanschale über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge

zusammen, wodurch Telluroxyd-Kali, arseniksaures und selensaures Kali entsteht. Die geschmolzene Masse könnte man, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden wäre, durch eine Säure, wozu man indessen nicht Chlorwasserstoffsäure nehmen darf, sauer machen, und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Tellur und Arsenik fällen.

Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läßt sich leicht bestimmen. Man bestimmt zuerst die Menge der Selensäure in der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit als selensaure Baryterde, und findet dann die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure.

XLI. Schwefel.

Bestimmung des Schwefels. — Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann mit großer Genauigkeit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dann und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgeändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der größte