

LII. Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs. — Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas kommt nur bei der Trennung dieses Gases von andern Gasarten vor. Man läßt gewöhnlich die andern, mit demselben verbundenen Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren, und bestimmt dann das Volum desselben. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert werden.

Bestimmung der Salpetersäure. — Von den Oxydationsgraden des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben sehr genau auf folgende Weise: Man setzt zu der Flüssigkeit so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser), bis sie rothes Lackmuspapier bläuet. Der Ueberschufs der hinzugesetzten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch abgeschieden, dafs man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein geringer Theil durch überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt; man mufs daher nach dem Durchleiten des Gases die Flüssigkeit erwärmen. Die ausgeschiedene kohlensaure Baryterde wird darauf abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann nur salpetersaure Baryterde aufgelöst; man dampft sie vorsichtig bei gelinder Hitze bis zur Trockniß ab, und bestimmt das Gewicht des erhaltenen trockenen Salzes, woraus man den Gehalt an Salpetersäure berechnet.

Besser ist es jedoch, hierbei auf folgende Weise zu verfahren: Man setzt zu der Flüssigkeit, worin sich die Salpetersäure befindet, eine hinlängliche Menge, doch nicht zu viel, Baryterdehydrat, und dampft sie dann langsam bis zur Trocknifs ab, ohne vorher die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Kohlensäuregas zu fällen; es wird diese schon durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt, wenn man nicht einen zu grossen Ueberschufs von Baryterdehydrat angewandt hat. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse übergießt man mit Wasser, und filtrirt die kohlensaure Baryterde ab. Man kann nun die von der kohlensauren Baryterde adfiltrirte Auflösung der salpetersauren Baryterde bis zur Trocknifs abdunsten und aus dem Gewichte des Rückstandes die Menge der Salpetersäure bestimmen. Besser ist es aber, aus der Auflösung der salpetersauren Baryterde die Baryterde durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Man berechnet dann aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde die Menge der salpetersauren Baryterde, oder der Salpetersäure, nach den diesem Werke beigefügten Tabellen.

Man muß hierbei die Vorsicht gebrauchen, beim Abdampfen die Flüssigkeit, welche die salpetersaure Baryterde aufgelöst enthält, zuletzt nicht zu stark zu erhitzen, damit nicht ein Theil der Salpetersäure zerstört wird.

Man kann bei diesen Untersuchungen sich der kohlensauren Baryterde, statt des Baryterdehydrats, bedienen, doch ist die Anwendung des letzteren der ersteren vorzuziehen.

Man kann auch die Salpetersäure in einer Auflösung noch auf die Weise bestimmen, daß man zu derselben eine gewogene Menge von Bleioxyd setzt, und das Ganze bis zur Trocknifs abdampft. Die vorsichtig getrocknete Masse ergibt nach dem Wägen die Menge der Salpetersäure. — Diese Methode giebt indessen nicht ein so ge-

naues Resultat, wie die, die Salpetersäure mittelst Baryterde zu bestimmen. Mit dem Bleioxyde bildet die Salpetersäure mehrere basische Verbindungen, welche unlöslich im Wasser sind, und daher nicht gut von der freilich kleinen Menge des kohlsauren Bleioxyds getrennt werden können, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit sich in dem überschüssigen Bleioxyd gebildet haben könnten. Mit der Baryterde hingegen bildet die Salpetersäure keine basischen Verbindungen, sondern nur eine im Wasser auflösliche neutrale Verbindung.

Trennung der Salpetersäure von Basen. — Ist Salpetersäure mit Basen verbunden, so zersetzt man das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure in einem Platintiegel, und verjagt die Salpetersäure und die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Glühen. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet man dann die Menge der Basen; den Gehalt an Salpetersäure findet man auf diese Weise durch den Verlust. Es versteht sich, daß in diesem Fall das schwefelsaure Salz von der Art sein muß, daß es durch Glühen seine Schwefelsäure nicht verliert.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so hinterlassen sie in den meisten Fällen nach dem Glühen reines Oxyd; es läßt sich dann die Menge der Salpetersäure durch den Verlust bestimmen, wenn kein Krystallisationswasser im Salze enthalten ist. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfordern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Diese können nur durch sehr heftiges Glühen vollständig zersetzt werden; auch ziehen sie dann beim Zutritt der Luft leicht Kohlensäure an.

Man kann indessen auf andere Art die Base von der Salpetersäure trennen, und dann auch in manchen Fällen die Säure unmittelbar bestimmen. Wenn die Salpeter-

säure mit einem Metalloxyde verbunden ist, mit welchem sie ein in Wasser auflösliches Salz bildet, und wenn aus der Auflösung dieses Salzes sich das Metalloxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läßt, so trennt man es durch dieses Fällungsmittel von der Säure. Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der Salpetersäure und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit einer Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschuß, und verfährt darauf ganz so, wie es oben angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trockniß abgedampft, so verbindet sich die überschüssig zugesetzte Baryterde mit Kohlensäure; zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure und in schwefelsaure Baryterde. Wenn nun die trockne Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; man versetzt die Auflösung derselben mit Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Salpetersäure.

Bei diesen Versuchen ist es nöthig, das Metalloxyd nicht durch eine zu große und unnöthige Menge von Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, sondern letzteres nur in einem möglichst kleinen Ueberschuß anzuwenden; ferner auch die Auflösung vor der Zersetzung durch viel Wasser zu verdünnen. Die Salpetersäure kann, wenn sie im freien und in nicht sehr verdünntem Zustande in großer Menge auf Schwefelwasserstoff wirkt, letzteres zersetzen, und die Bindung von etwas Ammoniak veranlassen, worauf Johnston (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV. S. 354.) aufmerksam gemacht hat.

Wenn die Salpetersäure an ein Metalloxyd gebunden ist, das aus seiner Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt werden kann,

in dieser Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, wie viele basische salpetersaure Salze, so kann man die Verbindung mit vielem Wasser mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, bis von diesem Gase nichts mehr absorbiert wird. Am besten ist es, das Mengen in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es nach Entfernung des Entbindungsapparats danach, so verschließt man die Flasche und schüttelt sie anhaltend; hierdurch werden noch die Theile der Verbindung zersetzt, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit nach Oeffnung der Flasche noch nach Schwefelwasserstoffgas, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; ist dies nicht der Fall, so muß man von Neuem etwas Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten. — Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Salpetersäure enthält, behandelt man dann auf dieselbe Weise, wie es kurz vorher bei der Zersetzung solcher salpetersaurer Salze, die in Wasser auflöslich sind, gezeigt worden ist.

Eben so gut kann man diese in Wasser unlöslichen salpetersauren Salze auf folgende Weise, die von Mitscherlich d. j. (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 403.) zuerst angegeben worden ist, untersuchen: Man übergießt eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, und läßt sie damit einige Zeit hindurch in einer Flasche, die verschlossen werden kann, digeriren. Hierauf bringt man das entstandene Schwefelmetall auf ein Filtrum, und leitet durch die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, welche salpetersaure Baryterde und überschüssig hinzugesetztes Schwefelbaryum enthält, einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch das Schwefelbaryum, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, in kohlensaure Baryterde verwandelt wird. Diese Zer-

setzung geschieht indessen sehr langsam und erfordert oft ein Durchströmen des Kohlensäuregases von mehr als 24 Stunden. Es ist gut, das Ganze nachher bis zur Trocknifs abzudampfen und den trocknen Rückstand mit Wasser zu behandeln, wodurch nur die salpetersaure Baryterde aufgelöst wird; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, welche oben angegeben worden ist.

Bei dieser Methode sowohl, als auch bei der vorhergehenden, ist es nöthig, das die in Wasser unlösliche salpetersaure Verbindung vor dem Wägen fein gepulvert wird, weil sonst Theile derselben leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases oder des Schwefelbaryums entgehen können.

Enthält das zu untersuchende salpetersaure Salz ein Metalloxyd, welches sich aus einer neutralen Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern nur durch die auflöselichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und Erden vollständig als Schwefelmetall fällen läßt, wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks und Kobalts, so wird die Auflösung, oder wenn das Salz unlöslich ist, eine abgewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum auf die Weise behandelt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Hat man eine in Wasser lösliche Verbindung der Salpetersäure zu untersuchen, deren Base sich durch Baryterdehydrat vollständig aus der Auflösung fällen läßt, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist, so ist der Gang der Untersuchung, um die Menge der Salpetersäure zu finden, einfacher. Man digerirt dann eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Ueberschuß einer Auflösung von Baryterdehydrat, und kocht sie später damit auf. Hierauf dampft man das Ganze vorsichtig langsam bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trockene Masse mit Wasser, wodurch nur salpetersaure Baryterde aufgelöst wird, während kohlen-saure Baryterde und die durch die Baryterde gefällte Base ungelöst zurückbleiben.

Die Auflösungen der salpetersauren Verbindungen der Baryterde und Strontianerde zersetzt man, wenn sie untersucht werden sollen, zuerst mit Schwefelsäure, um aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde oder Strontianerde die Menge der Base zu berechnen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man dann die überschüssige Schwefelsäure durch eine Auflösung von Baryterdehydrat, und bestimmt dann die Salpetersäure auf die mehrmals erwähnte Weise.

Nach den bis jetzt angegebenen Methoden läßt sich in den meisten salpetersauren Verbindungen nicht nur die Menge der Base, sondern auch die der Salpetersäure unmittelbar bestimmen. Enthalten diese dann noch Krystallisationswasser, so läßt sich die Menge desselben aus dem Verluste finden.

Nur in einigen salpetersauren Verbindungen kann der Gehalt an Salpetersäure nicht unmittelbar bestimmt, sondern nur durch den Verlust gefunden werden. Dies ist z. B. bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien der Fall; man muß diese durch Schwefelsäure zersetzen, und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Alkali's die Quantität des Alkali's, und durch den Verlust die der Salpetersäure bestimmen.

Befinden sich indessen in einer Auflösung salpetersaure Salze mit alkalischer Base, und will man mit Genauigkeit die Menge der Salpetersäure bestimmen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei mäßiger Hitze das Ganze in einer Retorte bis zur Trocknifs; das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet. Man muß Sorge tragen, daß während der Destillation nichts von der überdestillirenden Säure verloren geht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit in der Vorlage langsam bis zur Trocknifs, und übergießt die trockne Masse mit Wasser; hierdurch wird die salpetersaure Baryterde aufgelöst, während

kohlensaure Baryterde ungelöst zurückbleibt. Es kann auch neben der kohlensauren Baryterde schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleiben, wenn während der Destillation Schwefelsäure in die Vorlage übergegangen ist. In der Auflösung der salpetersauren Baryterde bestimmt man die Menge der Salpetersäure durch Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise. — Dieser Methode kann man sich mit vielem Vortheile bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern, welche salpetersaure Salze enthalten, bedienen.

Die festen Verbindungen der Salpetersäure können noch auf ähnliche Weise, mittelst Kupferoxyds, untersucht werden, wie man organische stickstoffhaltige Substanzen zu analysiren pflegt. Hiervon wird weiter unten im folgenden Abschnitte die Rede sein.

Bestimmung der salpetrichen Säure. — Die Verbindungen der salpetrichen Säure werden am besten auf die Weise untersucht, daß man in ihnen die Menge der Base bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste findet. Man kann die salpetrichen Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen, und aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berechnen; ebenfalls kann man auch die salpetrichen Säure durch Glühen darin zerstören, und dann die Menge der zurückbleibenden Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es jedoch schwer, die Menge des Krystallisationswassers in der Verbindung zu finden.

Die Menge der salpetrichen Säure in einer Verbindung kann indessen nicht bloß nach Bestimmung der Basen aus dem Verlust gefunden werden, sondern auch noch auf die Weise, daß man die salpetrichen Säure in Salpetersäure verwandelt, diese dann bestimmt, und daraus die Menge der salpetrichen Säure berechnet. Dies geschieht am besten, wenn man auf eine gewogene Menge der Verbindung der salpetrichen Säure Hydrat von Baryum-superoxyd und Wasser bringt. Digerirt man das Ganze,

so wird die salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt; der Ueberschufs des Superoxyds wird durch Kochen unter Sauerstoffgasentwicklung zersetzt, und bildet dann Baryterdehydrat. Man bestimmt darauf die Menge der salpetersauren Baryterde auf die Weise, wie es oben, S. 515., gezeigt wurde.

Statt des Baryumsuperoxyds könnte man auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd anwenden, um die salpetrichte Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Da indessen die Salpetersäure mit dem Bleioxyd unlösliche basische Salze bildet, so kann das salpetersaure Bleioxyd nicht gut vom überschüssigen Bleisuperoxyd getrennt werden.

Wie die festen salpetersauren Verbindungen können auch die salpetrichsauren mittelst Kupferoxyd untersucht werden.

Alle Oxydationsstufen des Stickstoffs können vollständig zersetzt werden, wenn man die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet. Diese Methode wandte zuerst Dulong (*Annales de Chimie et de Physique, T. II. pag. 319.*) bei der Untersuchung der wasserfreien salpetrichten Säure an. Er bediente sich einer Porcellanröhre, worin er eine gewogene Menge von gut gereinigtem Kupfer- oder Eisendraht in einem großen Ueberschufs legte. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit Korken versehen, durch welche eine Glasröhre ging. Die eine dieser Glasröhren diente dazu, das Gas hinzuzuleiten, und die andere dazu, das Gas nach der Zersetzung abzuleiten, um das Volum desselben zu messen. Das abgeleitete Gas wurde noch durch eine Glasröhre geleitet, die mit Chlorcalcium angefüllt war, um es bei der Bestimmung des Volums stets frei von aller Feuchtigkeit zu haben. Den Theil der Porcellanröhre, in welchem der Metalldraht lag, erhitze man nun bis zum Rothglühen, und leitete darauf das Gas dadurch. Es bildete sich dann Eisen- oder Kupferoxyd und Stickstoffgas; man bestimmte

nach Beendigung des Versuches das Gewicht des entstandenen Eisen- oder Kupferoxyds, indem man den Draht nach dem Versuche wog; man mafs ferner das Volum des aufgefangenen Stickstoffgases. Enthält die Verbindung Wasser, so wird dies zum Theil durch das Chlorcalcium absorbirt, zum Theil aber, wenn Eisendraht angewandt wurde, zersetzt; das Stickstoffgas enthält dann Wasserstoffgas.

Die Gemenge des Stickstoffgases mit anderen Gasarten werden noch auf eine andere Weise untersucht; es ist indessen besser, hiervon erst in dem folgenden Abschnitte, im Zusammenhange mit der Analyse anderer Gasarten, zu reden. Auch wird es zweckmäßiger sein, dort erst zu zeigen, wie man Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, z. B. die atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Trennung des Stickstoffs vom Phosphor. — Die Verbindung des Phosphors mit Stickstoff, welche beim Ausschluss der Luft nicht flüchtig und unschmelzbar ist, und den stärksten Reagentien widersteht, wird auf die Weise quantitativ zerlegt, dass man eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge von frisch ausgeglühtem Bleioxyd mengt, und das Gemenge mit Salpetersäure übergießt. Das Ganze wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse mit Vorsicht so lange geglüht, bis alles salpetersaure Bleioxyd vollständig zerstört worden ist. Es bleibt dann an Bleioxyd gebundene Phosphorsäure zurück, deren Menge man durch den Gewichtsüberschuss bestimmt, den das Bleioxyd erhalten hat. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man den Phosphorgehalt der Verbindung. — Den Stickstoffgehalt findet man durch den Verlust. Ihn auf andere Weise zu bestimmen, ist mit den grössten Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur unvollkommen.

Trennung des Stickstoffs vom Chlor und Jod. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer

mit Genauigkeit und nicht ohne Gefahr untersuchen. Da sie sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente zersetzen, so könnte man wohl auf diese Weise das Verhältniß derselben bestimmen; doch lassen sich die Producte der Zersetzung nicht sehr genau sammeln, weil diese von einer starken Explosion begleitet ist. Bringt man diese Verbindungen mit Kupfer und Wasser zusammen, so erhält man Verbindungen von Kupfer mit Chlor oder Jod, während Stickstoffgas frei wird. In diesen entstandenen Verbindungen kann nun die Menge des Chlors oder Jods mit Genauigkeit bestimmt werden; das sich entwickelnde Stickstoffgas wird aufgefangen und dem Volum nach bestimmt.

Trennung des Stickstoffs von der Kohle, Analyse der Verbindungen des Cyans. — Sehr wichtig sind die Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs, oder des Cyans, mit anderen Substanzen. Die Untersuchung derselben kann auf die Weise geschehen, daß man die Menge des Metalls mit Genauigkeit bestimmt, und den Gehalt an Cyan durch den Verlust findet. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandeln. Bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Chlormetalls, so findet man leicht die Zusammensetzung des Cyanmetalls, wenn dieses kein Krystallisationswasser enthält.

Ist das Cyan mit Metallen verbunden, die sich durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren Auflösungen vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, so kann man auch durch dieses Gas die Zersetzung bewirken, selbst wenn die Cyanverbindung in Wasser unlöslich ist. Man braucht diese dann nur mit Wasser zu mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten; hierdurch wird das Metall in Schwefelmetall verwandelt, und kann seiner Menge nach bestimmt werden. In der vom

Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann Cyanwasserstoffsäure.

Will man indessen die Menge des Cyans unmittelbar bestimmen, so geschieht dies auf folgende Weise: Man mengt einen abgewogenen Theil der Cyanverbindung mit einer gehörigen Menge von Kupferoxyd, und glüht sie damit. Das Cyan wird dadurch in Kohlensäuregas und in Stickstoffgas verwandelt, und zwar so, dafs in dem entstandenen Gasgemenge zwei Volum des erstern auf ein Volum des letztern enthalten sind. Man kann dann leicht aus dem Volum des Gasgemenges die Menge des Cyans finden, welche in der Verbindung enthalten war. Alle Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, um ein genaues Resultat zu erhalten, werden im folgenden Abschnitt umständlich angegeben werden, weshalb sie hier übergangen werden können.

Häufiger, als die einfachen Cyanmetalle, werden die Doppelcyanmetalle dargestellt, und von diesen am häufigsten die Verbindungen des Cyans mit Eisen und andern Cyanmetallen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist deshalb schwieriger, als die der einfachen Cyanmetalle, weil sie der Zersetzung weit mehr als diese widerstehen. Sind in ihnen Metalle enthalten, die sich in andern Verbindungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle fällen lassen, so wird in den meisten Fällen durch dieses Gas keine Zersetzung bewirkt; auch läfst sich in den Doppelcyanüren, welche Eisencyanür oder Eisencyanid enthalten, das Eisen nicht durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefeleisen fällen, selbst wenn diese Verbindungen in Wasser auflöslich sind. Auch durch andere Reagentien, welche aus andern Auflösungen die Metalle vollständig fällen, werden diese, wenn sie mit Cyan verbunden sind, nicht niedergeschlagen. Durch Schwefelsäure, auch wenn diese concentrirt angewandt wird, werden sie nur

dann vollständig zersetzt, wenn man sie so lange damit erhitzt, bis auch die überschüssige Schwefelsäure verjagt worden ist; bei niedriger Temperatur werden sie unzer-
setzt durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst. Ist die Zersetzung durch Schwefelsäure in der Hitze erfolgt, so kann man aus den erhaltenen schwefelsauren Oxyden die Zusammensetzung der Cyanverbindung berechnen.

Man kann indessen die Zerlegung dieser Doppelcyanverbindungen wenigstens in sehr vielen Fällen noch auf die Weise bewirken, dafs man eine gewogene Menge davon, am besten im gepulverten Zustande, mit rauchender Salpetersäure in einem Kolben übergießt, und diesen, wenn die erste Einwirkung vorüber ist, anhaltend erhitzt, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Die Metalle, die mit dem Cyan verbunden sind, verwandeln sich in Oxyde. Es ist nöthig, die rauchende Salpetersäure oder das Königswasser sehr lange mit der Cyanverbindung zu digeriren, um diese vollständig zu zersetzen. Die Zersetzung geschieht auch bei Anwendung von rauchender Salpetersäure gewöhnlich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure. Aus den erhaltenen Oxyden bestimmt man die Menge der Metalle, und findet dann die des Cyans durch den Verlust, wenn die Verbindung kein Krystallisationswasser enthielt.

Die Zersetzung der Cyanverbindungen kann auch in vielen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht man die Auflösung einer solchen Verbindung, oder wenn diese in Wasser unlöslich ist, das Gemenge der gepulverten Verbindung mit Wasser, mit einem Ueberschuß von Quecksilberoxyd, so oxydirt dieses die mit dem Cyan verbundenen Metalle, während das reducirte Quecksilber sich mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet und aufgelöst wird. Ist Eisencyanür oder Eisencyanid in der zur Untersuchung angewandten Verbindung, so wird das Eisen in Eisenoxyd verwandelt und ausgeschieden; um es indessen vollständig zu fällen, ist eine längere Digestion

nothwendig. Man filtrirt dies ab, und glüht es; hierbei bleibt dann Eisenoxyd zurück, während sich der Ueberschuß des Quecksilberoxyds, welches mit dem Eisenoxyd gemengt war, verflüchtigt. Diese Art der Zerlegung scheint indessen die zu sein, welche weniger empfehlungswerth ist, weil durch Quecksilberoxyd keine vollständige Zersetzung bewirkt zu werden scheint. Enthält die Cyanverbindung Cyankalium, so wird, nach L. Gmelin (Schweiger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 331.), mit dem Eisenoxyd auch Kali niedergeschlagen, das durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist.

Auch durch Glühen beim Zutritt der Luft kann die Zersetzung der Doppelcyanverbindungen bewirkt werden, doch ist dazu eine lange anhaltende Glühhitze erforderlich, besonders wenn in ihnen Cyankalium oder Cyannatrium enthalten ist. Man erhält dann die Metalle der Cyanverbindung als Oxyde, und scheidet diese von einander.

Will man die Menge des Cyans in dieser Verbindung unmittelbar bestimmen, so kann dies so wie bei den einfachen Cyanmetallen geschehen; man glüht eine gewogene Menge davon mit Kupferoxyd, und bestimmt aus dem erhaltenen Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas die Menge des Cyans in der Verbindung. Erhält man hierbei Wasser, so ist dies als Krystallisationswasser, oder als hygroskopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen läßt sich in vielen Fällen sehr leicht dadurch bestimmen, daß man sie gelinde erhitzt, und aus dem hierdurch entstehenden Gewichtsverlust den Wassergehalt bestimmt. Die Verbindungen des Eisencyanürs mit Cyankalium und Cyannatrium verlieren schon an einem warmen Orte, oder, wenn sie unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gestellt werden, ihr Krystallisationswasser gänzlich; die Verbindungen des Eisencyanürs hingegen mit Cyanbaryum und Cyancalcium behal-

ten einen kleinen Theil davon hartnäckig, und die Menge desselben kann nur bei der Zersetzung der Verbindungen mit Kupferoxyd bestimmt werden.

Was die Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff betrifft, und die Verbindungen, welche die verschiedenen Arten der Cyansäuren mit Basen bilden, so werden auch diese am genauesten untersucht, wenn in ihnen die Menge der Base bestimmt wird. Will man die Menge des Cyans in den Säuren unmittelbar finden, so muß eine gewogene Menge des Salzes, in welcher die Menge der Base, und daher auch die der Säure bekannt ist, mit Kupferoxyd geglüht werden. Hierbei muß man ein Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas erhalten; aus dem Volum desselben bestimmt man die Menge des Cyans. Um die Menge der Base in den cyansauren Salzen zu finden, kann man sich, nach Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 117.), verschiedener Methoden bedienen. Man leitet über eine gewogene Menge des Salzes trocknes Chlorwasserstoffgas, während diese durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwenden kann, ist der, welcher S. 103. abgebildet ist. Es bildet sich dabei eine große Menge Kohlensäuregas und Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Man treibt das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparats die Menge des erhaltenen Chlormetalls, woraus sich die Quantität der Base ergibt.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöselichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt, und die Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz im Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal, und erhält dann, unter Entwicklung von Ammoniak, die Base
des

des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyansauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trockniss abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Die Basen, die mit der Cyansäure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyansauren Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

LIII. Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, das Wasser, ist ein so außerordentlich weit verbreiteter Körper, dafs dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der grössten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist. Die gewöhnlichste Art, das Wasser in Substanzen zu bestimmen, ist die, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man den Rückstand, und findet durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als dafs sie ihr Wasser verliert.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist,