dieser aus Wismuthydroxyd[1]) bestehen; zum sicheren Nachweise des Wismuts löst man den erhaltenen Niederschlag, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, auf dem Filter in möglichst wenig heisser, verdünnter Salzsäure und giesst die klare Lösung in viel Wasser: es bildet sich jetzt ein weisser Niederschlag von Wismutoxychlorid, BiOCl, falls Wismut vorhanden ist. — Man kann weiterhin den Wismutoxychloridniederschlag wieder in Salzsäure lösen, dann Zinnchlorürlösung und Natronlauge im Ueberschusse hinzufügen und den schwarzen Niederschlag von metallischem Wismut erzeugen.

b) Man versetzt eine weitere Probe der Lösung mit Ferrocyankaliumlösung; ist Kupfer vorhanden, so entsteht je nach der Menge sofort ein braunroter Niederschlag von Ferrocyankupfer $[Fe(CN)_6]Cu_2$, oder nur eine braunrote Färbung der Lösung, aus der sich erst beim Stehen braunrote Flocken abscheiden.

c) Man taucht eine blanke Messerklinge oder einen blanken, eisernen Nagel in die auf Kupfer zu prüfende Lösung; ist Kupfer vorhanden, so überzieht die Klinge bezw. der Nagel mit einer roten Schicht von Kupfer.

Zum Nachweise des Kadmiums neben Kupfer versetzt man die unter a) mit überschüssigem Ammoniak erhaltene, eventuell vom Wismuthydroxyd abfiltrierte blaue Lösung mit Cyankalium bis zur Entfärbung und fügt starkes Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Kadmium wird als gelbes Sulfid, CdS, gefällt, während Kupfer als Kaliumcuprocyanid $[Cu_2(CN)_6]K_4$, in Lösung bleibt. — Ist kein Kupfer vorhanden, hat sich also die nach a) erhaltene Lösung mit Ammoniak nicht blau gefärbt, so versetzt man dieselbe zur Prüfung auf Kadmium direkt mit Schwefelwasserstoffwasser. — Erhält man hierbei nicht einen gelben, sondern einen rötlich oder bräunlich gefärbten Niederschlag, so filtriere man ihn ab und erhitze ihn auf der Kohle mit der Lötrohrflamme: es wird ein brauner Beschlag erhalten, wenn der fragliche Niederschlag kadmiumhaltig ist.

Metallgifte III.

Die Untersuchung auf Chrom und Zink.

Das Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage muss noch auf Chrom und Zink untersucht werden. Es wird erst in einer flachen Porzellanschale auf ein kleineres Volumen, auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens, eingedampft, dann in zwei Teile geteilt.

---

[1]) Wässeriges Ammoniak fällt aus Wismutsalzlösungen nicht reines Hydroxyd, $Bi(OH)_3$, sondern basische Salze; die Zusammensetzung der letzteren ist von der Temperatur und Konzentration der betreffenden Lösungen abhängig.

Zink.

Die eine Hälfte wird, zur Prüfung auf Zink, zuerst mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, wobei gewöhnlich eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit eintritt, dann mit Schwefelammonium im Ueberschusse versetzt. Hierbei entsteht fast immer ein Niederschlag, auch wenn Zink nicht vorhanden ist, da es in solchen Flüssigkeiten aus tierischen oder pflanzlichen Substanzen niemals an Eisen enthaltenden Verbindungen und an Phosphaten der Erd- und Erdalkalimetalle fehlt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, fügt man Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Mischung einige Zeit stehen. Hierdurch wird der Niederschlag heller, indem das gefällte Schwefeleisen von der Essigsäure zum Teil gelöst wird; ebenso gehen die Phosphate zum Teil in Lösung, ausgenommen Ferriphosphat $FePO_4$, das in Essigsäure unlöslich ist. Der bleibende Niederschlag wird auf einem Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und samt Filter im Porzellantiegel geglüht. Das Filter durchfeuchtet man vor dem Glühen mit einer konz. Lösung von Ammoniumnitrat, um zu verhindern, dass durch den Kohlenstoff des Filters metallisches Zink reduziert und verflüchtigt wird. Den Glührückstand kocht man mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtriert ab und teilt das Filtrat in zwei Teile.

a) Den einen Teil des Filtrates übersättigt man stark mit Natronlauge, schüttelt tüchtig um, filtriert einen hierbei fast immer entstehenden weissen Phosphatniederschlag ab, versetzt das klare Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser und erwärmt. Ist Zink vorhanden, so entsteht jetzt ein weisser, flockiger Niederschlag von Zinksulfid.

b) Den zweiten Teil des Filtrates übersättigt man mit Ammoniak, filtriert einen sich bildenden Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, erwärmt es und leitet Schwefelwasserstoff ein; vorhandenes Zink wird hierbei als weisses Sulfid gefällt.

c) Zum weiteren Nachweise des Zinks löst man den mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff (nach a oder b) erhaltenen, abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter in einigen Tropfen heisser, verdünnter Salzsäure, kocht einige Zeit, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, filtriert den ausgeschiedenen Schwefel ab und versetzt das klare, erkaltete Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung. Hierbei wird Ferrocyanzink, $Fe(CN)_6Zn_2$, als weisser, schleimiger Niederschlag gefällt, der in verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist[1]).

---

[1]) Mit überschüssigem Ferrocyankalium verbindet sich das zuerst gefällte Zinkferrocyanid zu unlöslichem Zinkkaliumferrocyanid:

$$\underset{\text{Zinkferrocyanid}}{3Fe(CN)_6Zn_2} + Fe(CN)_6K_4 = \underset{\text{Zinkkaliumferrocyanid.}}{2[Fe(CN)_6]_2Zn_3K_2}.$$

Chrom. Der zweite Teil des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird, zur Prüfung auf Chrom[1]), in einer Porzellanschale stark eingedampft, hierauf mit etwa der doppelten Menge Salpeter und mit Soda bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und zur Trockene gebracht. Den erhaltenen Trockenrückstand trägt man in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel ein, in dem sich wenig geschmolzener Salpeter befindet; sind grössere Mengen Substanz zu verschmelzen, so nimmt man zweckmässig einen blanken, geräumigen Nickeltiegel, der sich für derartige Schmelzen sehr gut eignet. Nachdem die Masse im Tiegel zusammengeschmolzen ist, lässt man erkalten, kocht den Tiegel samt Inhalt in einer Porzellanschale mit Wasser aus und filtriert ab. Bei Gegenwart von Chrom ist das Filtrat mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt; durch die gelbe Färbung des Filtrats werden selbst noch Spuren von Chrom erkannt[2]). Ist die Lösung der Schmelze farblos, so ist eine weitere Prüfung auf Chrom unnötig; ein gelb gefärbtes Filtrat teilt man zum sicheren Nachweise des Chroms in zwei Teile.

a) Den einen Teil säuert man mit Essigsäure an, kocht einige Minuten, um Kohlensäure und salpetrige Säure auszutreiben und fügt einige Tropfen Bleiacetatlösung hinzu; ein gelber Niederschlag (CrO_4Pb) zeigt dann Chrom an. Ist das Bleichromat mit viel Bleisulfat und Bleichlorid gemengt, so ist der Niederschlag nur gelblich gefärbt. — Einen weissen Niederschlag, der aus $PbSO_4$, $PbCl_2$, $Pb_3(PO_4)_2$ bestehen kann, erhält man fast immer, auch wenn der wässerige Auszug der Schmelze farblos ist.

Beim Vermischen der Lösungen von Kaliumnitrit, das ja bei derartigen Schmelzen aus Kaliumnitrat stets entsteht, Bleiacetat und Essigsäure erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, in welcher ein weisser Niederschlag gelblich gefärbt erscheinen kann. Um in einem solchen Falle jeden Irrtum auszuschliessen, lässt man den Niederschlag absitzen, sammelt ihn auf einem Filterchen und wäscht ihn gut aus; ist er jetzt rein weiss, so ist Chrom nicht zugegen.

b) Den zweiten Teil des gelben Filtrates versetzt man mit schwefliger Säure; die gelbe Farbe geht hierbei in Grün oder Grünblau über unter Bildung von Chromalaun. Diese Probe ist nicht so empfindlich, wie die unter a angegebene Chromgelbreaktion.

---

[1]) Das in Säuren unlösliche Chromoxyd Cr_2O_3 ist bei der Aufsuchung metallischer Gifte nicht zu berücksichtigen, weil es nicht giftig ist.

[2]) 2 Tropfen einer 10%igen Kaliumchromatlösung (= 0,01 g K_2CrO_4) färben ½ Liter Wasser noch intensiv gelb; 50 ccm dieser Lösung enthalten 1 Milligramm K_2CrO_4, das also in dieser starken Verdünnung an der Gelbfärbung seiner Lösung noch sicher erkannt wird.