

Kaliumdichromatlösung das Strychnin als Chromat fällen und dieses Salz dann noch feucht in konz. Schwefelsäure eintragen. (Ebenso verhält sich die durch Ferricyankalium gefällte Ferricyanverbindung des Strychnins.)

Veratrin.

1. Das Veratrin, $C^{32}H^{49}NO^9$, ist der alkaloidische, giftige Bestandteil der Sabadillsamen (von *Schoenocaulon officinale*); es besteht aus zwei isomeren, schwer trennbaren Alkaloiden, dem krystallisierbaren in Wasser unlöslichen *Cevadin* und dem amorphen in Wasser löslichen *Veratridin*. Besitzt brennend scharfen Geschmack; ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Bildet mit Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien in Freiheit gesetzt und dann in Aether aufgenommen werden kann. Greift die Schleimhäute an und reizt zum Niesen.

2. Veratrin wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure aus seinen Lösungen gefällt.

3. Veratrin löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Farbe geht allmählich durch Orange in Kirschrot über. Giebt man zur gelben Lösung etwas Bromwasser, so tritt sofort die Rotfärbung ein. — Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich rasch kirschrot.

4. Löst man Veratrin in kochender konz. Salzsäure, so entsteht eine prachtvoll rote Lösung, deren Färbung sich lange erhält (*Trapp*).

5. Mischt man Veratrin nach *Weppen* mit der 2—4-fachen Menge Zucker und durchfeuchtet mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch zuerst gelb, dann grün, schliesslich blau.

6. Nach *Vitali* bleibt beim Verdunsten der Lösung in Salpetersäure ein gelber Rückstand, der mit alkoh. Kalilauge sich rotviolett bis orangerosa färbt.

VII. Nachweis der anorganischen Gifte.

Will man in den nach pag. 10 und 11 erhaltenen Dextrinfällungen und Filtrerrückständen, resp. überhaupt in Speiseresten, *Contentis* etc. die Metallgifte nachweisen, so sind sie zunächst zur Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium zu oxydieren.

Man versetze die eventuell genügend zerkleinerte Substanz — nachdem man gegebenen Falles durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade den anhaftenden Alkohol verjagt hat — mit reiner Salzsäure, so dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleichkommt. Sollte die Flüssigkeit hiedurch nicht dünnflüssig werden, so ist

destilliertes Wasser zuzufügen. Das Gemisch wird in einen Kolben gebracht, der kalten Flüssigkeit (nach *Dragendorff*) auf je ca. 360 g 6–8 g Kaliumchlorat zugefügt und nun auf dem Wasserbade erwärmt; bei dem so allmählich erfolgenden Warmwerden der Mischung wirkt das Chlor ganz besonders energisch zerstörend. Später — sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz erforderlich ist — füge man je etwa 2 g zu. Das verdunstende Wasser ist von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Ist die Oxydation vollendet, d. h. bleibt die Flüssigkeit weingelb, so erwärmt man, ebenfalls unter Ersatz des verdunstenden Wassers, bis zur Verjagung des Chlors, filtriert heiss ab und wäscht mit heissem Wasser nach.

Man hat nun im Allgemeinen die Metalle als Chloride in der Lösung, Arsen als Arsensäure; Chlorblei ist in heissem Wasser löslich, kann aber, wenn in grösseren Mengen vorhanden, beim Erkalten auskrystallisieren; Chlorsilber wird zum grössten Teile ungelöst hinterbleiben, geht aber unter Umständen z. T. in die Lösung über. Ungelöst könnten sich ferner im Filtrerrückstande finden schwefels. Blei und schwefels. Baryum. Von sonstigen Elementen sind hier zu berücksichtigen: Kupfer, Quecksilber, Zinn; dann Antimon und Wismuth (diese beiden wegen Verwendung ihrer Verbindungen als Arzneimittel), ferner Zink und Chrom.

a) **Prüfung des Filtrerrückstandes auf Silber, Blei und Baryum.**

Der Rückstand kann, wie erwähnt, Chlorsilber, Chlorblei, schwefels. Blei und schwefels. Baryum, ausserdem aber Fett, unzerstörte Reste organischer Substanz, Papierfasern etc. enthalten. Man äschere ihn nach dem Trocknen samt Filter vorsichtig in einem Porzellantiegel ein und schmelze die nun hinterbleibende kohlige Masse mit einem Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat, das man in Portionen langsam zusetzt, damit die Reaktion nicht zu heftig wird; es könnte sonst Detonation eintreten. Die Schmelze weicht man in Wasser auf, leitet — zur Fällung etwa noch gelösten Bleicarbonates — Kohlensäure in die Lösung, lässt absitzen und prüft nun den Bodensatz, nachdem man ihn bis zum Verschwinden der Salzsäure-, bzw. Schwefelsäurereaktion durch Dekantieren ausgewaschen hat.

War im ursprünglichen Lösungsrückstand Silber als Chlorsilber vorhanden, so ist dies nun reduziert und man findet Silberkugeln oder gewöhnlich graue Silberfitterchen. Man löst diese in Salpetersäure und prüft zunächst mit Salzsäure (es fällt Chlorsilber, in Ammoniak löslich) und führt gegebenenfalls auch weitere Reaktionen aus. Zu quantitativer Bestimmung kann man das Chlorsilber in bekannter Weise wägen.

Ist der Bodensatz nicht metallisch grau, sondern weiss, so handelt es sich um Blei oder Baryum, die in Form der Carbonate vorliegen. Ihre Unterscheidung bietet keine Schwierigkeiten: man löse in wenig verdünnter Salpetersäure und prüfe zunächst eine kleine Probe mit Schwefelwasserstoff. Entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, so fälle man zu weiterer Konstatierung einen zweiten Teil der Lösung mit Salzsäure (Niederschlag von Chlorblei), den Rest fälle man mit Schwefelsäure. Es fällt schwefels. Blei, dessen Löslichkeit in basisch weins. Ammon man zu weiterer Charakterisierung benutzt. — Quantitativ bestimmt man Blei (durch Fällen als Sulfid, Oxydation des Sulfides mit Salpetersäure, Verdampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure) als Sulfat.

Giebt bei obiger Prüfung Schwefelwasserstoff keine Fällung, so konstatiere man Baryum durch seine Fällbarkeit mit Ammoncarbonat, resp. mit Schwefelsäure. Eine Probe der salpeters. Lösung kann man auch am Platindraht auf die charakteristische Färbung der nicht leuchtenden Flamme prüfen. — Quantitative Bestimmung als Sulfat.

b) **Trennung** der vom unlöslichen Rückstand abfiltrierten Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Durch die hinreichend verdünnte Lösung, die sich in einem Kolben auf dem Wasserbad befindet, leitet man unter gelindem Erwärmen (auf ca. 70°) einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas (vgl. pag. 2). Man lässt, wenn man längere Zeit eingeleitet hat, unter fortwährendem Einleiten erkalten und dann gut verschlossen 12–24 Stunden lang stehen. Sollte die Flüssigkeit nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das so lange, bis die Flüssigkeit nach dem Stehen noch stark nach dem Gase riecht.

Entsteht ein dunkler Niederschlag, so ist wohl Kupfer, Blei, Wismuth oder Quecksilber (auch Silber) vorhanden. Ist der Niederschlag nicht dunkel gefärbt, so dürften die genannten Metalle nicht vorhanden sein; es werden wohl nur Antimon, Zinn oder Arsen sich im Niederschlage finden. (Ein geringer Niederschlag bildet sich übrigens fast immer.)

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter (60mm Radius) gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, gegebenen Falls durch Eindampfen konzentriert, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., bis eben Alles gefällt ist.

Der aus Schwefelmetallen bestehende Niederschlag wird noch feucht mit warmem gelbem Schwefelammonium, das mit etwas ammoniakhaltigem Wasser verdünnt ist, behandelt. Es gehen (neben organischer Substanz) in Lösung:

Arsen als Ammoniumthioarseniat, $\text{AsS}^4(\text{NH}^4)^3$,
 Antimon als Ammoniumthioantimoniat, $\text{SbS}^4(\text{NH}^4)^3$,
 Zinn als Ammoniumthiostannat. $\text{SnS}^3(\text{NH}^4)^2$, ferner z.
 Teile

Kupfer als $\text{Cu}^2\text{S}^7(\text{NH}^4)^2 = 2\text{CuS} \cdot (\text{NH}^4)^2\text{S}^5$.

Ungelöst bleiben:

Kupfer (z. T.), Quecksilber, Blei, Wismuth (und Silber) als Sulfide.

Wir haben also nun zu untersuchen die Schwefelammonlösung und den in Schwefelammonium unlöslichen Teil der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Sulfide.

c) **Untersuchung der Schwefelammonlösung.**

Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn wird, da in der Schwefelammonlösung organische Substanz wohl immer enthalten ist, am besten nach der *Meyer'schen* Methode durchgeführt. Es wird hiebei die organische Substanz, die schädlich wirkt, weggeschafft und auch eine sichere Trennung von Antimon und Arsen bewirkt. Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des pyroantimons. Natriums in Wasser bei Gegenwart von Alkali; Zinn kann als Zinnoxid leicht geschieden werden und arsens. Natrium ist leicht in Wasser löslich. Die Ausführung der Trennung geschieht in folgender Weise.

Die Schwefelammonlösung wird in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit höchst konzentrierter Salpetersäure übergossen und nun mit dieser behufs Oxydation abgedampft; dies wird erforderlichen Falls wiederholt, bis die Oxydation vollendet ist. Nun giebt man zum Rückstande zunächst Natronlauge zur Neutralisation, dann Natriumcarbonat und etwas Natronsalpeter, dampft die Masse in einem Porzellantiegel zur Trockne ab und erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen. Die anfangs braune Schmelze wird schliesslich hell erscheinen, wenn alle organische Substanz zerstört ist; andern Falls giebt man noch etwas Natronsalpeter zu.

Man nimmt die Schmelze in Wasser auf, wobei, wie erwähnt, Arsen als arsens. Natrium in Lösung geht, Antimon als Pyroantimoniat, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{Na}^2$, ungelöst bleibt. Zinnoxid würde zum Teil direkt ungelöst hinterbleiben, zum Teil als zinns. Natrium in Lösung gehen: um alles Zinnoxid abzuschneiden, leitet man daher in die (eventuell trübe) Lösung der Schmelze Kohlensäure ein. Kupfer würde in der Lösung als schwarzes Oxyd suspendiert sein, ebenso kann sich Eisenoxyd suspendiert finden. Man trennt durch Filtration und prüft, wie folgt.

1) **Nachweis von Arsen.** (Verfahren von *Berzelius-Marsh*.)

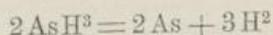
Die wie angegeben erhaltene Lösung des arsensauren Natriums enthält noch neben Carbonat und Sulfat auch Nitrit und Nitrat. Das Arsen soll nun später im *Marsh'schen*

Apparate in Form von Arsenwasserstoff entwickelt und erkannt werden; deshalb müssen zunächst salpetrige und Salpetersäure entfernt werden, welche die Bildung gasförmigen Arsenwasserstoffs verhindern. Man giebt zur Lösung vorsichtig reine verdünnte Schwefelsäure in genügendem Ueberschuss und dampft über einer Asbestplatte langsam ab, bis schliesslich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die nun verbleibende saure Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser und prüft sie im *Marsh'schen* Apparate. (Man verdünnt sie, falls man zweckmässig die qualitative mit der quantitativen Bestimmung vereinigen will, auf ein bestimmtes Volum und benutzt zu beiden Prüfungen gemessene Mengen der Lösung.)

Der *Marsh'sche* Apparat besteht aus einer zweihalsigen *Woulff'schen* Flasche mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr. Letzteres ist mit einem Trockenrohr verbunden, das zur Hälfte mit Aetzkalkstücken, zur anderen Hälfte mit gekörntem Chlorcalcium beschickt ist. An dieses schliesst sich das Reduktionsrohr an. Dieses Reduktionsrohr ist hergestellt aus schwerschmelzbarem, bleifreiem Glase (von 6—8 mm lichter Weite); es ist an einer oder an zwei Stellen durch Ausziehen verengt und am Ende in einen aufsteigenden, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel aufgebogen. (Die *Woulff'sche* Flasche kühlt man vorteilhaft durch Einstellen in ein Gefäss mit Wasser.)

Man giebt nun zunächst in die *Woulff'sche* Flasche reines Zink, gekörnt oder in Stücken, dann Wasser, bis das Trichterrohr unten abgesperrt ist. Nun lässt man durch das Trichterrohr verdünnte reine Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure, 3 T. Wasser) zufließen, um die Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Ist man sicher, dass alle Luft verdrängt ist, so entzündet man den Wasserstoff an der Spitze des Reduktionsrohres und erhitzt dieses vor einer der Verengerungen bis zum beginnenden Erweichen. Lässt man nun eine Zeit lang (im Ernstfalle mindestens eine Stunde lang) unter fortgesetztem Erhitzen Wasserstoff durch das Rohr streichen, so darf, falls die verwendeten Reagentien rein sind, in der Verengerung kein dunkler Belag, kein Spiegel entstehen; andernfalls wäre der Versuch mit reinen Materialien zunächst zu wiederholen. Sind die Materialien arsenfrei befunden, so lässt man einen kleinen Teil der zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr zufließen, indem man weiter erhitzt.

Ist in der Flüssigkeit Arsen enthalten, so mischt sich dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei; da dieser beim Glühen nach



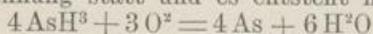
zerlegt wird, bildet sich nun, mehr oder weniger rasch, in der Verengerung des Rohres ein glänzender schwarzbrauner bis schwarzer Arsen-Spiegel. (Bei ganz geringem Arsengehalt

der Flüssigkeit wird man eine grössere Menge zum Versuch verwenden und genügend lange abwarten müssen.)

Hat man den Spiegel erhalten, so stellt man das Erhitzen ein; die Wasserstoffflamme, der nun der Arsenwasserstoff zugeführt wird, färbt sich bald bläulich-weiss, indem dieser zunächst zu arseniger Säure verbrennt:

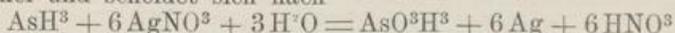


Kühlt man aber die Flamme durch Hineinhalten eines Schälchens aus echtem Porzellan ab, so findet nur mehr partielle Verbrennung statt und es entsteht nach



metallisches Arsen, das sich als glänzend schwarzbrauner Arsenfleck auf dem Porzellanschälchen ablagert. Man stelle so in mehreren Schälchen sich Flecken her.

Sind auch die Flecken erhalten, so dreht man die Ausströmungsöffnung des Reduktionsrohres nach unten, löscht die Wasserstoffflamme, verbindet mit einem Gasleitungsrohrchen und lässt nun das Gas in (mit Salpetersäure angesäuerte) Silbernitratlösung treten. Es färbt sich bald die Lösung dunkel und scheidet sich nach



metallisches Silber aus, während arsenige Säure in Lösung geht.

(Dass man sich bei all diesen Versuchen vor dem Einatmen des stark giftigen Arsenwasserstoffs hüten muss, ist wohl selbstverständlich.)

Hat man so das Arsen als Spiegel und Fleck, sowie in Form von arseniger Säure erhalten, so stelle man zu weiterer Identifizierung noch folgende Versuche an:

Den Arsenfleck in dem einen Schälchen prüfe man auf sein Verhalten zu einer Lösung von unterchlorigs. Natrium; liegt wirklich Arsen vor, so wird der Fleck beim Betupfen mit der Lösung rasch verschwinden. (Antimon löst sich nicht.) — Betupft man einen zweiten Fleck mit Schwefelammonium, so löst er sich bei gelindem Erwärmen; verdunstet man nun die Lösung, so hinterbleibt gelbes Schwefelarsen. (Antimon würde orangerotes Schwefelantimon liefern.) — Schneidet man das Reduktionsrohr an der Stelle des Spiegels auseinander und hält den einen Teil mit einem Teil des Spiegels in eine kleine Flamme, so tritt der charakteristische Knoblauchgeruch auf. — Zu der durch Einleiten des Arsenwasserstoffs in die Silbernitratlösung erhaltenen, vom Niederschlage abfiltrierten, arsenigen Säure enthaltenden Lösung giebt man vorsichtig tropfenweise Ammoniak; es wird bei genauer Neutralisation sich gelbes arsenigs. Silber abscheiden. Besser überschichtet man die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit; es wird dann in der Berührungszone der gelbe Niederschlag auftreten.

Zur quantitativen Bestimmung dient der gemessene

Rest der teilweise zum qualitativen Nachweise benutzten Lösung. Man kann in derselben Arsen in bekannter Weise als Magnesiumammoniumarseniat fällen und nach Trocknen bei 105° dieses als $\text{AsO}^4\text{MgNH}^4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ wägen. Oder man reduziert die Lösung mit wässriger schwefliger Säure, fällt nach dem Verjagen der überschüssigen schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff das Arsen als Trisulfid, sammelt auf gewogenem Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff aus und wägt nach dem Trocknen bei 100° .

2) **Nachweis von Zinn, Antimon und Kupfer.** Der beim Ausziehen der Arsenschmelze eventuell hinterbleibende Rückstand kann enthalten Zinn als weisses Zinnoxid, Antimon als weisses pyroantimons. Natrium, endlich Kupfer als schwarzes Kupferoxyd.

Ist nach der Farbe des auf einem kleinen Filter gesammelten und ausgewaschenen Rückstandes Kupfer zu vermuten, so löst man die in der Regel geringe Menge desselben in einigen Tropfen Salpetersäure und prüft die Lösung in bekannter Weise mit Ammoniak, das Blaufärbung hervorrufen wird. (Diese Lösung vereinigt man mit der an anderer Stelle zu findenden Hauptmenge, wenn der quantitative Versuch mit dem qualitativen verbunden werden soll.)

Ist der Rückstand weiss, also auf Zinn und Antimon zu prüfen, so äschert man samt dem Filter im Porzellantiegel ein; zur hinterbleibenden Asche giebt man etwas Cyankalium und erhitzt im Tiegel bis zum beginnenden Glühen. Es entsteht so metallisches Zinn oder Antimon, das man nach dem Aufweichen der Schmelze sammelt. Es kann dann das Metall nach dem Trocknen gewogen werden, wodurch man in bequemster Weise die quantitative Bestimmung mit dem Nachweis verbinden kann.

Man erwärmt nun das Metall mit etwas Salzsäure: ist es Zinn, so geht es als Zinnchlorür leicht in Lösung. In der Lösung weist man es durch die bekannten Reaktionen nach. Ein Teilchen der Lösung versetzt man mit etwas Quecksilberchloridlösung: es entsteht zunächst weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der allmählich, besonders bei Zusatz von etwas mehr Zinnlösung in graues, fein verteiltes metallisches Quecksilber übergeht. Einen andern Teil der Zinnlösung fällt man mit Schwefelwasserstoff: es fällt schwarzes Zinnsulfür. Löst man dies in wenig schwach gelbem Schwefelammonium und fällt wieder mit Salzsäure, so schlägt sich nun gelbes Zinnsulfid nieder.

Antimon ist in Salzsäure unlöslich; giebt man aber einige Tropfen Salpetersäure zu und erwärmt wieder, so löst es sich zu Antimonchlorür (oder Chlorid). Verjagt man überschüssige Salpetersäure durch längeres gelindes Erwärmen, und giebt zu einem Teile der Lösung Wasser, so fällt basisches

Antimonchlorür (oder Pyroantimonsäure) aus. In einen zweiten Teil der Lösung leitet man Schwefelwasserstoff: es entsteht der bekannte orangefarbene Niederschlag von Antimonsulfür (oder Sulfid).

d. Untersuchung des in Schwefelammon unlöslichen Teils des Schwefelwasserstoff-Niederschlags.

Dieser unlösliche Rückstand kann, wie erwähnt, enthalten: Blei, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, auch Silber als Sulfide.

Man behandelt den Niederschlag — am besten nachdem man ihn, wenn möglich, vom Filter abgespült hat — mit mässig konzentrierter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen: die Sulfide von Blei, Kupfer, Wismuth und Silber gehen als Nitrate in Lösung, Quecksilbersulfid bleibt ungelöst zurück.

Bleibt deshalb hier ein schwarzer Rückstand von Quecksilbersulfid, so löst man dies in der Salpetersäure nach Zusatz von Salzsäure als Chlorid auf; die Lösung befreit man durch (eventuell wiederholtes) Abdampfen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne von Salpetersäure und prüft nun in bekannter Weise mit Zinnchlorür. Man giebt dies zur Lösung und wird sehen, dass zunächst der weisse Niederschlag von Quecksilberchlorür, dann bei weiterem Zusatz der graue Niederschlag von metallischem Quecksilber entsteht. — Zur quantitativen Bestimmung kann man so das Quecksilber aus der ganzen Menge der Lösung fällen, in einem gewogenen Porzellantiegelchen sammeln, durch Decantation (unter Zusatz von Salzsäure) sorgfältig auswaschen und nach dem Trocknen bei gelinder Wärme wägen. — Besser löst man das gefällte Quecksilber (nach sorgfältigem Auswaschen durch Dekantieren) wieder in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure auf, verjagt, wie oben, die Salpetersäure, vereinigt das Quecksilberchlorid mit der Hauptlösung, fällt als Sulfid, sammelt dies auf einem bei 100° getrockneten Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise aus, trocknet bei 100° und wägt.

Hat sich der Niederschlag in der Salpetersäure gelöst, so prüft man zunächst mit Schwefelsäure auf Blei. Entsteht ein Niederschlag, so sammelt man diesen — nach völliger Ausfällung der ganzen Lösung — zur quantitativen Bestimmung auf einem Filterchen, äschert dies samt Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel ein, raucht den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit etwas Schwefelsäure ab, glüht und wägt. (Sollte beim Lösen des ursprünglichen Schwefelbleiniederschlags in Salpetersäure sich etwas unlösliches Bleisulfat gebildet haben, so wäre dies bei der quantitativen Bestimmung mit beizuziehen.) — Zur weiteren Konstatierung des Bleies kann man den Rückstand von Bleisulfat in bekannter Weise durch Alkalicarbonat zersetzen,

das erhaltene Bleicarbonat in Salpetersäure lösen und diese Lösung mit Kaliumchromat, Jodkalium etc. prüfen.

Bringt Schwefelsäure keinen Niederschlag hervor, so prüft man die Flüssigkeit weiter mit Salzsäure: es kann Chlorsilber ausfallen. (S. oben pag. 30.)

Entsteht durch Salzsäure ebenfalls keine Fällung, so giebt man nun Ammoniak im Ueberschuss zu. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist wohl Wismuth vorhanden; man überzeuge sich durch Lösen desselben in wenig Salzsäure und Zusatz von Wasser: es muss eine Fällung von basischem Chlorwismuth entstehen. — Da der durch Ammoniak entstehende Niederschlag häufig Spuren von Eisen enthält, auch wohl etwas hieher verschlepptes Calciumphosphat enthalten kann, löse man zur quantitativen Bestimmung in verdünnter Salzsäure und fälle mit Schwefelwasserstoff als Wismuthsulfid; dies löse man in verdünnter Salpetersäure, fälle mit Ammoniak Wismuth als Hydroxyd und führe es schliesslich in Wismuthoxyd über.

Ist Kupfer vorhanden, so wird nach Zusatz von Ammoniak zur Lösung die bekannte Blaufärbung eintreten, kann aber leicht — da hier Eisen und organische Substanzen wohl nie fehlen — auch Eisen in Lösung bleiben, d. h. die Lösung durch Ammoniak missfarbig werden. In diesem Falle verfähre man folgendermassen: Man säure die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure an und fälle mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade aus; das gefällte Schwefelkupfer sammle man auf einem Filter und wasche aus. Es wird dann mit dem Filter zur Zerstörung der organischen Substanz eingeäschert, der Rückstand in Salpetersäure aufgenommen und die nun erhaltene Lösung wieder mit Ammoniak versetzt: Eisen wird jetzt als Hydroxyd gefällt, Kupfer dagegen an der Blaufärbung der Lösung erkannt werden. — Zur quantitativen Bestimmung fällt man Kupfer als Sulfid und bestimmt dies entweder in bekannter Weise durch Glühen im *Rose'schen* Tiegel, oder äschert das Sulfid samt Filter ein, löst in Salpetersäure, fällt mit Natronlauge unter Zusatz von etwas reinem Traubenzucker, sammelt den Niederschlag, wäscht aus, glüht und wägt schliesslich als Kupferoxyd.

e. Prüfung des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage (Nachweis von Zink, Chrom und Baryum).

Zur Prüfung auf Baryum, das sich hier noch finden könnte, versetzt man einen Teil der frisch filtrierten, noch klaren Lösung mit Alkalisulfatlösung. Ist Baryum vorhanden, so entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat. Man fälle völlig aus und behandle des Weiteren den Niederschlag, wie früher (pag. 30) für das bei der Oxydation mit Kaliumchlorat unlöslich gebliebene Baryumsulfat angegeben wurde, d. h. man zerlege ihn mit Natriumcarbonat und Salpeter u. s. w.

Ob Chrom vorhanden ist, wird sich wohl aus der Färbung, bezw. dem Farbenumschlag durch Reduktion der Chromsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ergeben haben. Zum Nachweise dampfe man die Lösung ein, mische den Rückstand mit Potasche und Salpeter und trage das Gemisch in einzelnen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in dem man es zum Schmelzen erhitzt. Es entsteht aus dem Chromoxyd chroms. Kalium unter Gelbfärbung der Schmelze. Die Schmelze laugt man mit Wasser aus und filtriert die Lösung vom Ungelösten (Eisenoxyd u. s. w.) ab.

Enthält diese Lösung Chrom, so ist sie gelb gefärbt; sättigt man die Lösung mit Essigsäure und setzt Bleiacetlösung zu, so fällt gelbes Bleichromat (neben Sulfat). — Zur quantitativen Bestimmung verfährt man nach *Otto* in der Weise, dass man den Sulfat enthaltenden Bleichromatniederschlag auswäscht und in einem Kölbchen mit Salzsäure und Alkohol erwärmt. Ist Reduktion des Chromates zu Chromchlorid eingetreten, so erwärmt man die Flüssigkeit, ohne das ungelöste Sulfat zu entfernen, mit etwas Schwefelsäure, um Chrom- und Bleichlorid in die Sulfate überzuführen, verjagt Salzsäure und Alkohol, filtriert vom Bleisulfat ab und fällt nun das Chrom durch Ammoniak als Hydroxyd, um dies schliesslich als Oxyd zu wägen.

Vermutet man in der Lösung nicht Chrom, sondern Zink, so giebt man nach *Otto* zu derselben Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann Schwefelammonium. Es fällt Schwefeleisen, Calciumphosphat etc., sowie eventuell vorhandenes Zink als Zinksulfid aus. Man lässt den Niederschlag sich scheiden und giebt dann verdünnte Essigsäure zu. Die Phosphate, sowie die Hauptmasse des Schwefeleisens lösen sich, Zinksulfid bleibt (eisenhaltig) zurück. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und samt Filter in einem Porzellantiegelchen eingeäschert. Den hier verbleibenden Rückstand löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, neutralisiert die Lösung mit Natriumbicarbonat, giebt dann essigs. Natrium und etwas Essigsäure zu und erhitzt nun zum Sieden. Es wird sich die Flüssigkeit beim Zusatz des essigs. Natriums meist rot färben (Bildung neutralen Eisenacetates) und sich beim Kochen meist ein geringer rotbrauner Niederschlag (basisches Eisenacetat) bilden. Man filtriert vom Niederschlag heiss ab und leitet in das farblose Filtrat Schwefelwasserstoff ein: ist Zink vorhanden, so fällt weisses Zinksulfid aus. Dies sammelt man und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Mit der Lösung des Schwefelzinks stellt man die üblichen Zinkreaktionen an (Fällung und Wiederauflösung durch Natronlauge, Fällung der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff). — Zur quantitativen Bestimmung kann man das Zinksulfid nach Einäscherung in etwas Säure lösen und nach Fällung als basisch Zinkcar-

bonat (durch Natriumcarbonat) als Zinkoxyd wägen.

(Will man auf Zink und Chrom prüfen, d. h. liegen keine speziellen Anzeichen vor, so teile man die Lösung in 2 Teile, prüfe den einen auf Chrom, den andern auf Zink, wie angegeben.)

VIII. Quantitative Bestimmung der anorganischen Gifte.

Es ist in Obigem bereits stets an geeigneter Stelle die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung bei den einzelnen Giften betont worden. Dabei ist angenommen worden, dass dieselbe Hand in Hand mit dem qualitativen Nachweise gehe. Dies setzt natürlich voraus, dass alle Operationen beim ganzen Gange ohne Verluste, unter richtigem Ausfällen u. s. w. vorgenommen werden. Vielfach dürfte es — besonders bei Uebungsanalysen — besser und einfacher sein, die quantitative von der qualitativen Bestimmung zu trennen. Hierüber einige weitere Angaben!

Silber fällt man, wenn es in Lösung vorliegt, mit Salzsäure als Chlorsilber, löst dies wieder in Ammoniak und fällt dann mit Salpetersäure aufs Neue als Chlorsilber aus, das in üblicher Weise gewogen wird. — Liegen feste Massen, Contenta etc. vor, so oxydiert man mit Salzsäure und Kaliumchlorat, unter Vermeidung grösseren Ueberschusses an Salzsäure; es bleibt, wie erwähnt, Silber als Chlorsilber im Rückstand, das man nach pag. 30 mit Soda und Salpeter schmelzt: das so erhaltene Silber kann man direkt wägen oder in Salpetersäure lösen und in der Lösung Silber als Chlorsilber bestimmen. (Vgl. pag. 30.)

Blei fällt man aus Lösungen direkt als Sulfat; das Sulfat sammelt man auf einem kleinen, gemessenen Filter, äschert es im Porzellantiegel ein, raucht den Rückstand zunächst mit etwas Salpetersäure, dann mit etwas Schwefelsäure ab, glüht und wägt als Sulfat. — Liegen feste Massen vor, so oxydiert man mit Salzsäure und Kaliumchlorat und giebt zur warmen, eventuell bereits durch Bleisulfat getrübbten Flüssigkeit noch verd. Schwefelsäure zur völligen Fällung des Bleies als Sulfat, das man wie oben weiter behandelt. (Vgl. pag. 31.)

Baryum wäre analog als Sulfat zu bestimmen. (Vgl. pag. 31.)

Kupfer, Wismuth, Antimon, Zinn fällt man nach Oxydation der Lösung, bezw. der festen Massen mit Salzsäure und Kaliumchlorat und nach Verjagen des überschüssigen Chlors mit Schwefelwasserstoff als Sulfide aus. (Muss man hiebei die Lösung verdünnen, so füge man bei Gegenwart von Antimon der Lösung etwas Weinsäure zu!) Den Sulfidniederschlag sammelt man auf einem Filter, äschert zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanz ein, nimmt wieder in