

zu machen, mit welcher diese Methode den Experimentirenden bedroht, da selbst die geringsten Mengen eingeathmeten Arsenikwasserstoffgases sehr nachtheilig auf die Gesundheit einwirken können; es ist daher, insbesondere solchen, welche in der Chemie wenig erfahren sind, anzurathen, nur mit großer Vorsicht, diese allerdings sehr interessanten Versuche anzustellen.

Die mancherlei Unsicherheiten, Täuschungen und Gefahren, welche man sich bei dem Experimentiren mit dem Marsh'schen Verfahren aussetzt, waren es, die mich veranlaßten, eine Methode aufzusuchen, welche mit den Vortheilen jenes nicht dessen Nachtheile verbinde, und es ist mir auch geglückt ein solches an Einfachheit, Bestimmtheit und Untrüglichkeit unübertreffliches aufzufinden, welches, wie ich hoffe, auch bei gerichtlichen Fällen eingeführt werden wird, und wenn es auch die Gasmethode nicht vollständig zu verdrängen im Stande ist, doch immer als Hauptprobe für jene gelten wird.

### 7. Die Kupferarsenikprobe.

Sie beruht im wesentlichen darauf, daß das metallische Kupfer die Eigenschaft besitzt, den Arsenik, selbst wenn er in der geringsten Menge in einer Flüssigkeit enthalten ist, bei Gegenwart von Salzsäure metallisch zu fällen, sobald die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt worden ist. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob in einer Flüssigkeit organische Substanzen enthalten sind oder nicht, sie mag dick oder dünn seyn; das Arsenik wird immer nach kurzer Zeit gefällt, dabei überzieht sich das Kupfer mit einer eisengrauen Arsenikshaut. Ich habe diese Methode bereits im Journ. f. prakt. Chemie Bd. 24. p. 244 im Jahrbuch für Pharmacie B. 4. p. 474 und im Repertorium für die Pharmacie B. 27. p. 313

bekannt gemacht, und hebe hier das Hauptsächlichste davon ans. Diese Probe kann von Jedem, der weder chemische Kenntnisse noch Geschicklichkeit besitzt, leicht in der kürzesten Zeit und ohne die geringste Gefahr, ohne irgend einen chemischen Apparat, ausgeführt werden. Man füllt ein 2 Loth fassendes, gewöhnliches Arzneigläschen mit etwas dünnen Boden zu  $\frac{2}{3}$  mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an, bringt hierauf einen blanken Kupferstreifen, in Ermanglung desselben kann man sich auch eines in Stücke geschnittenen Pfennigs bedienen, welchen man zuvor mit Sand blank geschuert hat, hinein, und füllt nun das Gläschen bis zum Hals mit arsenikfreier Salzsäure an, erhitzt hierauf das Gläschen über der Lichtflamme nach und nach, bis die Flüssigkeit ins Kochen kommt; war auch nur eine Spur Arsenik in der Flüssigkeit enthalten, so beschlägt sich das Kupfer sogleich mit einer eisengrauen Haut, war eine größere Menge Arsenik vorhanden, so blättert sich derselbe von dem Kupferbleche bei fortgesetztem Kochen theilweise ab, und setzt sich in grauen Blättchen zu Boden. Diese Probe ist so empfindlich, daß in einer Flüssigkeit, in welcher  $\frac{1}{20000}$  Gran Arsenik enthalten ist, das Kupferblech vollkommen mit einer eisengrauen metallischen Haut überzogen wird, eine Lösung, welche  $\frac{1}{50000}$  Gran Arsenik enthielt, überzog nach Verfluß einer Viertel Stunde einen Kupferstreifen von 1 Zoll Länge und 2 Linien Breite vollständig, und endlich reagirte eine Lösung, welche  $\frac{1}{100000}$  Gran Arsenik enthielt, nach Verfluß einer halben Stunde noch deutlich, indem sich der Kupferstreifen von eben angegebener Dimension zur Hälfte mit einem unendlich dünnen aber deutlich erkennbaren Arsenikhäutchen überzogen hatte. Gießt man die Flüssigkeit hierauf ab, und wäscht den Kupferstreifen in dem Gläschen zu wiederholten Malen mit reinem Wasser ab, trocknet ihn

vorsichtig über der Lichtflamme und erhitzt ihn hierauf schnell zum Glühen, so kann der knoblauchartige Geruch des Arseniks sogleich wahrgenommen werden. Dabei ist noch zu bemerken, daß man sich von der Reinheit der Salzsäure, welche man zu diesen Versuche anwendet, immer erst zuvor überzeugen muß, welches auf eben angegebene Weise geschieht; man füllt ein Gläschen halb mit der zu prüfenden Salzsäure und die andere Hälfte mit Wasser an, bringt den Kupferstreifen hinein und erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen. Man kann behaupten, alle gegenwärtig im Handel vorkommende Salzsäure ist arsenikhaltig, deswegen muß man sich zu diesen Versuchen chemisch reine Salzsäure, am besten aus einer Apotheke, verschaffen. Ebenso ist die im Handel vorkommende Schwefelsäure sehr arsenikhaltig, man prüft diese auf dieselbe Weise auf Arsenik, indem man sie erst vorsichtig mit ihrem gleichen Gewichte Wasser vermischt, hierauf etwas reine Salzsäure und den Kupferstreifen hinzubringt, und zum Kochen erhitzt. Die sächsische rauchende Schwefelsäure (Vitriolöl) ist hingegen fast immer arsenikfrei.

Das metallische Kupfer schlägt außer dem Arsenik noch einige andere Metalle nieder, jedoch können diese Niederschläge leicht von dem Arsenikniederschlag unterschieden werden. So wird das Quecksilber, wenn es sich in einer Lösung befindet, sogleich durch Kupfer metallisch gefällt, der Kupferstreifen überzieht sich dabei mit einer glänzenden Silberhaut, welche aber zu keiner Verwechslung mit Arsenik Veranlassung geben kann.

Das Silber wird, wenn es sich in einer Auflösung befindet, durch Salzsäure in weißen, käsigen, Flocken niederschlagen, doch bleibt ein wenig davon in der sauren Flüssigkeit gelöst; bringt man in diese ein Kupferblech und erhitzt sie zum Kochen, so scheiden sich einige kleine Silber-

flecken an dem Kupfer aus, welche ebenfalls leicht als Silber zu erkennen sind.

Die Blei- und Zinnsalze werden weder aus der concentrirten, noch verdünnten, angesäuerten oder nicht angesäuerten Lösung metallisch gefällt, dieses geschieht erst nach und nach unter Einfluß der atmosphärischen Luft.

Bringt man in eine mit Salzsäure angesäuerte Bismuthlösung einen Kupferstreifen, so bekleidet sich derselbe bald mit einem grauen aber deutlich krystallisirten Metallhäutchen, wodurch sich dieses Metall bestimmt vom Arsenik unterscheidet.

Unter allen Metallen kann bloß das Antimon, ähnlich wie bei der Marsh'schen Methode, zur Verwechslung mit dem Arsenik Veranlassung geben, es wird nämlich unter ähnlichen Verhältnissen eben so leicht, wie Arsenik auf Kupfer, als eine Metallhaut gefällt, und unterscheidet sich dann nur vom Arsenik, daß die Farbe des metallischen Ueberzugs nicht eisengrau, sondern immer violett erscheint; ist jedoch sehr viel Antimon in einer Flüssigkeit, so wird diese Färbung weniger wahrgenommen. Um diese beiden Metalle nach meiner Methode bei gerichtlichen Untersuchungen bestimmt zu unterscheiden, verfahre ich auf die Weise, daß ich die Kupferstreifen, auf welche sich der Arsenik niedergeschlagen, nachdem sie vorsichtig, wie oben angegeben worden, mit Wasser abgespült und getrocknet worden sind, in eine 1½ Fuß lange an dem einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Röhre Fig. 7. a b in die Gegend c bringe.

In diese paßt man eine kleine, gebogene Röhre d, die an ihrem Ende mit einem durchbohrten Korke e versehen ist, luftdicht ein, welches durch Unwickeln mit Papier und Bestreichen mit Wachs leicht zu bewerkstelligen ist. Hier auf erhitzt man die Stelle e mit der Weingeistlampe und entfernt diese nach Kurzem; es sublimirt arsenige Säure in

kleinen, aber deutlichen, glänzenden Krystallen; bläst man während des Erhizens einen schwachen Luftstrom durch die Oeffnung bei e, so wird die arsenige Säure in Form eines weißen Dampfes fortgetrieben, welcher sich in dem Raum zwischen a und e als feiner pulverförmiger Beschlag condensirt. Will man nun die arsenige Säure als solche untersuchen, so braucht man nur die Spitze a zuzuschmelzen und die Röhre bei d abzuschneiden, die arsenige Säure aber in dem Röhrchen a e in einigen Tropfen Salzsäure aufzulösen; sie kann nun mit salpetersaurer Silberlösung, schwefelsaurem Kupferammoniakliquor, Schwefelwasserstoffgas oder endlich auch im Marsh'schen Apparate als solche erkannt werden. Will man hingegen die arsenige Säure nicht für sich gewinnen, sondern den Arsenik in metallischer Form auf Porzellan bringen, so verfährt man auf die Weise, daß man das Röhrchen d in einen Wasserstoffgas-Entwicklungs-Apparat einpaßt; nachdem das Gas durch die Röhre strömt, überzeugt man sich erst von dessen Reinheit durch Anzündung desselben an der Spitze a und Vorhaltung einer Porzellanplatte, hierauf erhitzt man das Kupfer in der Röhre a b bei e, es bildet sich sogleich arsenikhaltiges Wasserstoffgas, welches angezündet nun die vorgehaltene Porzellanplatte mit der Arsenikhaut überzieht, gewöhnlich sublimirt dabei auch etwas arsenige Säure, welche man durch Erhizen in dem Gasstrom ebenfalls in Arsenikwasserstoffgas verwandelt. Bei diesem Verfahren hat man es ganz in der Willkür, bald Arsenikwasserstoffgas zu entwickeln, bald dieses wieder durch Wegnahme der Weingeistflamme zu unterbrechen, indem das Gas nach jedesmaliger Abkühlung des Glases wieder arsenikfrei erscheint, durch wiederholte Erhizung aber wieder Arsenik aufnimmt. Hat man es mit Antimon zu thun, so erhält man ähnliche Resultate, jedoch ist der weiße Beschlag von

diesem Metall, welcher bei dem bloßen Erhitzen der Röhre entsteht, nicht deutlich krystallinisch und schwerer flüchtig, als vom Arsenik, gewöhnlich bildet sich auch beim Darüberleiten des Wasserstoffgases ein metallischer Antimonbeschlag wie ein Ring in der Nähe des Kupfers, welchen ich bei Arsenproben niemals wahrnehmen konnte. Daß sich die antimonige Säure (Antimonoxyd) in der Röhre selbst, wie die arsenige Säure als solche, durch die Reagentien nachweisen lasse, ist wohl kaum zu bemerken nöthig. Vergleicht man die Vortheile dieser Arsenprobe mit der Marsh'schen, so ergibt sich unbezweifelt ein Vorzug der ersteren; denn

1) ist sie weit leichter und in kürzerer Zeit auszuführen wie die Marsh'sche Methode,

2) kann durch sie keine Täuschung entstehen, da das Arsenik regulinisch auf Kupfer, ferner als arsenige Säure, und endlich wiederum als regulinisches Metall auf Porzellan dargestellt werden kann, ohne eine Spur, ja fast ohne die Möglichkeit eines Verlustes;

3) ist sie nicht mit den Unbequemlichkeiten der Marsh'schen Methode des Schäumens, des Verkohlens der Substanzen \*) u. auszuführen und

4) wettestert sie in Betracht der Empfindlichkeit mit jener, indem sie noch ein Milliontel Arsenik in einer Flüssigkeit anzugeben im Stande ist.

Diese Vortheile scheinen mir nun hinlänglich, um meiner Methode allgemeinen Eingang zu verschaffen, und sie auch bei gerichtlichen Untersuchungen einzuführen, da sie einen doppelten Beweis zu geben im Stande ist, während die Marsh'sche Methode immer nur einen einfachen und zuweilen der Täuschung unterworfenen liefert.

\*) Ueber die verschiedenen Verfehlungsarten findet sich das Nähere in den Anhang S. 56.

Sollte übrigens bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung das Arsenik bereits absorhirt seyn, und in dem absorhirtten Zustande aus der Leber, dem Blute, nicht vollständig durch bloßes Auskochen dieser Substanzen mit einer, mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnten, Salzsäure abzuscheiden seyn, so würde sich unter allen Verkohlungsmethoden die von Flandin und Danger angegebene, mittelst Schwefelsäure, am besten zu der Kupferprobe eignen, da die Gegenwart von Salpetersäure, welche freilich auch im Marsh'schen Apparate störend wirkt, möglichst zu vermeiden ist.

## 8. Anhang.

Nachdem sich gegen die Marsh'sche Methode sehr gewichtige Einwürfe, ins Besondere die der Herren Flandin und Danger, erhoben hatten, fand es die Akademie der Wissenschaften in Paris für nöthig, über diese Methode eine genaue Prüfung anstellen zu lassen, um sich von deren Zulässigkeit in gerichtlichen Fällen zu überzeugen. Die Resultate dieser Untersuchung finden sich abgedruckt in den *Annal. d'Hygiène publique et de Médecin légal*. Tom. XXVI. p. 428. deutsch in dem 31. Ergänzungsheft von Henkes *Journal der Staatsarzneikunde* S. 82; wir heben das Wichtigste davon aus:

Einige Chemiker hatten gefunden, daß auch Eisen, Antimon, und andere Metalle ähnliche Flecken wie das Arsenik im Marsh'schen Apparate erzeugen können. Um Eisen und Antimonflecken von denen des Arseniks zu unterscheiden, läßt man das freigewordene Gas durch eine lange Röhre streichen, ohne es anzuzünden, erhitzt man die Röhre einige Centimeter von der Stelle entfernt, wo das Gas einströmt, bis zum Rothglühen, so werden Metalle wie Eisen und Antimon, als Rinden in dem erhitzten Theile der Röhre zurückbleiben, wäh-