

XXXI.

Ueber das Verhalten des metallischen Kupfers zu einigen Metalllösungen.

VON

H. REINSCH.

Als ich neulich ein Kupferblech mit käuflicher Salzsäure in Berührung gebracht hatte, war dieses nach kurzer Zeit mit einer metallischen, Eisen ähnlichen Haut überzogen worden; das überzogene Kupfer verhielt sich gegen Salpetersäure einige Minuten indifferent, löste sich aber nach und nach in derselben wie gewöhnliches Kupfer auf. Durch Schwefelwasserstoff erkannte ich, dass die angewandte Salzsäure eine bedeutende Menge Arsenik aufgelöst enthielt; 500 Th. derselben gaben 1,7 Schwefelarsenik (As_2S_5) = 0,821 metallischen Arsens. Durch Kochen der Salzsäure mit metallischem Kupfer nach der Methode von Fuchs erhielt ich einen Kupferverlust, der 0,9 Arsenik entsprach, also etwas bedeutender war als der durch Schwefelwasserstoff angezeigte Arsenikgehalt, was daher rühren mag, dass die Salzsäure zugleich eine Spur Eisen enthielt; jede Unze dieser Säure enthielt demnach fast 1 Gr. arsenige Säure.

Dieses Verhalten des Kupfers schien mir interessant, um vielleicht dadurch auf eine einfachere Weise das Arsenik in Flüssigkeiten zu entdecken und abzuscheiden, zumal die Marsh'sche Methode zur Auffindung dieses Metalles, vorzüglich durch die Versuche von Flandin und Danger *), in den Hintergrund getreten ist, denn es ist durch diese erwiesen, dass sich bei der Entbindung des Wasserstoffgases auch eigenthümliche kohlen-schweflige Verbindungen bilden, die nicht allein dem Wasserstoffgas den Geruch des Arsens mittheilen, sondern auch die charakteristischen Arsenikflecken auf Porcellan bei Verbrennung des Gases bilden und sich gegen Schwefelwasserstoff und Silbernitrat genau wie Arsenik verhalten.

In der That haben mir auch meine Versuche ein Resultat gegeben, das kaum etwas zu wünschen übrig lässt und die Marsh'sche Methode selbst in der Empfindlichkeit noch über-

*) VInstitut No. 366. 1840. u. No. 368. 1841.

trifft. Ich stellte die Versuche mit Salzsäure von verschiedener Concentration an. Die Kupferbleche werden am besten mit reiner Salpetersäure bestrichen, mit Wasser abgewaschen und mit Lüschnpapier gerieben, um sie von allem anhängenden Oxyd zu befreien und sie für die Einwirkung der Säure empfindlicher zu machen.

Ein Unzengläschen wurde mit arsenikhaltiger Salzsäure von 1,1724 spec. Gew. (25° B.) gefüllt und in dieses ein gereinigtes Kupferblech eingestellt, hierauf aber mit einem Stöpsel verschlossen und einer 12stündigen Ruhe überlassen. Nach Verfluss dieser Zeit hatte das Kupfer kaum seine Farbe verändert und es schien sich noch keine Spur Arsenik niedergeschlagen zu haben, aber nach mehreren Tagen hatte das Blech an der untern und obern Stelle eine bräunliche Farbe angenommen; erst nach mehreren Wochen war es mit einer rein metallisch glänzenden Arsenikhaut überzogen worden. Es ergibt sich daraus dass das Arsenik aus concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur und abgeschlossener Luft nur sehr langsam gefällt werde. Anders verhält sich dieses mit verdünnter Salzsäure, denn wenn die oben angewandte Säure mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden war, so schlug sich nach Verfluss mehrerer Stunden schon viel Arsenik nieder, welches noch mehr befördert wird, wenn die Mischung dem Zutritt der Luft ausgesetzt wird. Die Ausscheidung des Arseniks geht aber schnell von Statten in concentrirter wie in verdünnter Salzsäure, sobald die Flüssigkeit erwärmt wird. Dabei bedeckt sich das Kupfer im Anfange mit einer grauen, metallisch glänzenden Haut, welche aber, je nach dem grössern Gehalt des Arseniks, bei der Erhöhung der Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit in's Schwarze übergeht und sich zuletzt in Gestalt schwarzer Schuppen abblättert. Um die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers auf das Arsenik kennen zu lernen, wurde eine 1000fache Auflösung von arseniger Säure in reiner Salzsäure bereitet und diese mit Wasser verdünnt, jeder Verdünnung aber wieder $\frac{1}{3}$ reine Salzsäure zugefügt.

Die Reaction erfolgt stets, sobald die Flüssigkeit heiss wird, und das Kupfer überzieht sich mit der metallischen Haut; dieses findet statt bei einer 10—100,000fachen Lösung, wobei das Kupfer in ein Eisenstäbchen umgewandelt zu werden scheint. Er-

246 Reinsch, Verh. d. metall. Kupfers zu Metalllösungen.

bitzt man die Flüssigkeit noch länger zum Kochen, so wird der Metallbeschlag schwarz, unter diesem sitzt aber gewöhnlich noch ein glänzender metallischer Arseniküberzug; bei einer 200,000fachen Auflösung wird das Kupfer noch ganz deutlich mit Arsenik überzogen, jedoch geschieht dieses erst nach Verlauf einer Viertelstunde. Die Reactionsgrenze scheint zwischen 250—300,000facher Verdünnung zu liegen. Diese Reaction übertrifft also alle bisher bekannten weit an Bestimmtheit und Genauigkeit und lässt sich auch viel leichter ausführen. Denn so wird nach Harting *) das Arsenik bei einer 30,000fachen Verdünnung durch Schwefelwasserstoff gefällt; ich habe früher **) nachgewiesen, dass das Arsenik aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung noch bei 90,000facher Verdünnung gefällt werde; aber abgesehen von der Unbestimmtheit des Präcipitats, da es auch ähnliche durch Schwefelwasserstoff fällbare organische Substanzen giebt, so ist die Empfindlichkeit der Reaction des Kupfers immer noch doppelt so gross und kann zu keinem Irrthum Anlass geben.

Löst man arsenige Säure in Wasser auf und bringt in diese Lösung ein Kupferblech, so wird es nicht mit Arsenik bedeckt, wenn man es auch einige Zeit kocht; lässt man aber nur wenige Tropfen Salzsäure an dem Kupferbleche hinablaufen, so nimmt es sogleich ein eisenartiges Ansehen an. Dass man sich dieser Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsensiks bedienen kann, brauche ich wohl kaum zu bemerken; denn kocht man das Kupfer längere Zeit mit der arsenikhaltigen Flüssigkeit, so löst sich dasselbe grossentheils vom Kupfer ab, es kann aus dem Verluste des Kupfers das Arsenik leicht bestimmt werden. Aus der Salzsäure lässt sich das Arsenik vollkommen entfernen, es ist jedoch nöthig, nachdem die Säure einige Zeit mit dem Kupfer gewärmt worden ist, ein frisches Kupferblech zur Prüfung hineinzubringen, so dass diese nach der Filtration durch ein doppeltes Filter auch keine Spur von Arsenik im Wasserstoffapparate giebt, dagegen ist sie natürlich kupferhaltig geworden. Man kann dieses Verfahren auch mit Vortheil auf die

*) Dies. Journ. XXII. 49.

**) Ebend. XIII. 134.

Marsh'sche Methode übertragen. Nachdem nämlich das Arsenik auf das Kupfer gefällt worden ist, so wird die Flüssigkeit abgegossen, das Kupfer behutsam abgospült und mit wenig Salpetersäure übergossen, worin sich der Arseniküberzug löst; sobald das Kupfer blank erscheint, wird die Lösung abgegossen und das Kupfer nochmals mit salpetersäurehaltigem Wasser abgospült; die Lösung wird hierauf im Wasserstoffapparate mit Zink und verdünnter Salzsäure behandelt; nimmt man zu concentrirte Salzsäure, so entsteht durch die Mitwirkung des sich zugleich metallisch abscheidenden Kupfers eine so stürmische Gasentwicklung, dass dadurch der Apparat zertrümmert werden kann. Es schien mir einfacher, das mit Arsenik überzogene Kupfer unmittelbar in den Apparat zu bringen, allein das entweichende Gas war dabei so wenig arsenhaltig, dass es bei der Verbrennung nur unbedeutende Arsenflecken bildete. Ein zweites Verfahren, um das Arsenik von dem Kupfer zu trennen, besteht darin, dass man die mit Arsenik überzogenen Kupferstreifen in eine unten zugeschmolzene, enge und etwas lange Glasröhre bringt und diese zum Glühen erhitzt; es sublimirt sich arsenige Säure in glänzenden Kryställchen, während metallisches Kupfer mit einigen rothen Oxydulstellen zurückbleibt. Durch Auflösen der arsenigen Säure in kalihaltigem Wasser können die übrigen bekannten Reactionen des Arseniks bewerkstelligt werden. Eine dritte Art würde die sein, dass man über das mit Arsenik überzogene Kupfer Wasserstoffgas streichen liesse und die Glasröhre hierauf erhitzte, wodurch das Arsenik metallisch sublimirt werden würde.

Antimon. Wie bei der Marsh'schen Methode das Antimon störend auftrat, so ist es auch hier der Fall; die Reaction ist ganz dieselbe, doch lassen sich beide Metalle leicht durch das Ansehen des Präcipitats unterscheiden. Das Antimon beschlägt nämlich das Kupfer nicht eisenähnlich, sondern die Fällung ist stets weniger metallisch und hat eine deutliche violette Färbung; erst bei einer über die 200,000fache hinausgehende Verdünnung ist die Reaction nicht mehr so deutlich, denn dann wird das Arsenikhütchen so dünn, dass das Kupfer hindurchschillert, wodurch es ebenfalls eine etwas in's Violette ziehende Farbe annimmt; macht man jedoch einen Gegenversuch mit Antimon, so kann es noch ganz gut unterschieden werden. In

248 Reinsch, Verh. d. metall. Kupfers zu Metalllösungen.

der Empfindlichkeit der Reaction gegen das Kupfer wetteifern übrigen beide Metalle, so dass sie sich darin gleich stehen. Eben so verhält sich auch das Antimon in der Lösung ohne Säurezusatz wie das Arsenik; in einer 500fachen Lösung von Brechweinstein verändert sich das Kupfer auch während des Kochens nicht, sobald jedoch einige Tropfen Salzsäure hinzukommen, so beschlägt es sich sogleich mit dem metallisch-violetten Ueberzug.

Zinn. In einer 100fachen, mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure vermischten Auflösung wurde das Kupfer bei abgeschlossener Luft nicht verändert; bei der Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen bildeten sich nur Spuren von metallischem Niederschlag; in einem unverschlossenen Gefässe schlägt sich das Metall aber nach einigen Tagen in Form eines grauschwarzen Pulvers nieder. Bei verdünnteren Auflösungen, die noch nicht das 1000fache erreichen, findet gar keine Ausscheidung statt. Das Zinn unterscheidet sich dadurch bestimmt von dem Arsenik und kann nicht zu Verwechslungen mit diesem Anlass geben.

Blei. In einer 500fachen, mit ihrem gleichen Gewicht Salzsäure vermischten Lösung von essigsäurem Blei wurde das Kupfer bei abgeschlossener Luft nicht verändert; bei der Erwärmung der Flüssigkeit bis zum Kochen setzten sich nur einzelne kleine Flecken an; in verdünnten Lösungen verhält sich das Blei wie Zinn; bei nicht abgeschlossener Luft schlägt es sich als ein schwärzliches Pulver nieder. Bei einer Wiederholung der Versuche mit Blei und Zinn fand ich, dass sich auch aus der 100fachen Zinn- und Bleilösung, sie sei mit Salzsäure angesäuert oder nicht, auch keine Spur von den Metallen auf das Kupfer niederschlägt, wenn die Flüssigkeit sogleich zum Kochen erhitzt wird. Das Chlorblei setzt sich sogar nach dem Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen an das Kupfer ab, ohne Spur metallischen Ueberzuges; beide Metalle können also auf keine Weise mit dem Arsenik verwechselt werden, da ihre Fällung erst unter Einfluss der Luft von Statten geht.

Wismuth. In einer 500fachen, mit ihrem gleichen Gewicht vermischten Lösung von basisch-salpetersäurem Wismuth bedeckt sich das Kupfer sogleich, auch bei abgeschlossener Luft, mit einem grauen Metallhäutchen, welches nach und nach zu

kleinen blättrigen Kryställchen anwächst; bei der Erhitzung der Flüssigkeit setzt sich alles Wismuth als ein krystallinischer Anflug um das Kupfer herum, und dadurch unterscheidet es sich genau von dem Arsenik und den übrigen Metallen. Es wird auch aus sehr verdünnten Lösungen noch metallisch gefällt.

Quecksilber. Eine 1000fache, mit Salzsäure vermischte Lösung von Quecksilberchlorid bedeckte das Kupfer sogleich mit einer silberweißen Haut. Eine 50,000fache Sublimatlösung ohne Säurezusatz wirkte in der Kälte nicht auf Kupfer, bei der Erwärmung nahm es eine goldgelbe Farbe an; als hierauf Salzsäure zur kochendheissen Flüssigkeit gefügt wurde, beschlug sich das Kupfer graulich; mittelst eines einfachen Mikroskops konnten kleine Quecksilberkügelchen entdeckt werden, erst bei einer 12—15000fachen Verdünnung konnte die Reaction mit unbewaffnetem Auge wahrgenommen werden.

Silber. Die 1000fache, mit Salzsäure vermischte Lösung von geschmolzenem salpetersaurem Silber ist trübe von ausgeschiedenem Chlorsilber; das Kupfer bedeckte sich in derselben sogleich mit einem Silberhäutchen; nach 12stündiger Ruhe hatten sich kleine dendritenförmige Silberkrystalle um das Kupfer herumgesetzt, deren Volumen durch die Erhitzung der Flüssigkeit noch vermehrt wurde. Die 50,000fache Lösung ohne Salzsäure färbte das Kupfer gelblich; diese Farbe verschwand, als Salzsäure hinzugefügt wurde, jedoch schied sich kein Silber ab, erst bei einer 15—20,000fachen Verdünnung schlug sich das Silber als metallische Flecken nieder.

Resultate: 1) Das empfindlichste und sicherste Reagens für Arsenik ist das metallische Kupfer. Die Reaction erfolgt noch bei einer 200,000fachen Auflösung ganz deutlich.

2) Das Antimon verhält sich ähnlich wie das Arsenik, doch wird es nicht mit solchem metallischem Glanze gefällt, sondern unterscheidet sich bestimmt von jenem durch eine violette Färbung.

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

4) Die Lösung des Wismuths wird sogleich und -zwar krystallinisch gefällt.

5) Silber und Quecksilber werden sogleich als silberglänzende Häutchen gefällt, aber die Reaction überschreitet nicht die Grenze einer 20,000 fachen Lösung.

XXXII.

Neues Verfahren zur Erkennung des Kupfers bei gerichtlich-medicinischen Analysen.

Von

VERGUIN.

(*Journ. de Pharm. Juin 1841. p. 367.*)

Dieses Verfahren wurde mir durch eine Thatsache dargeboten, die ich vor einigen Jahren bei der Analyse eines Kupfererzes beobachtete. Ich hatte zufällig meine Auflösung in eine Platinschale gebracht, und als ich das Kupfer in metallischem Zustande bestimmen wollte, tauchte ich ein Eisenblech hinein. So lange das Eisen mit dem Platin noch nicht in Berührung war, zeigte sich kein Phänomen; im Augenblicke aber, wo es dasselbe berührt hatte, bedeckte sich die Schale mit einer sehr fest anhängenden Kupferschicht und es erfolgte kein Niederschlag mehr auf das Eisen. Das Kupfer hing so fest an dem Platin, dass ich, um es loszumachen, genöthigt war, meine Zullucht zur Salpetersäure zu nehmen. Ich beachtete diese Thatsache nicht und hatte sie fast vergessen, als sie mir in's Gedächtniss kam, indem ich das Verfahren des Dr. Christison zur Bestimmung des Quecksilbers las, und ich suchte ein einfaches Verfahren auf, welches sich auf die Bestimmung des Kupfers bei den gerichtlich-medicinischen Analysen anwenden liesse. Diess macht den Inhalt gegenwärtiger Abhandlung aus.

Ehe ich mich in die Beschreibung meines Verfahrens einlasse, will ich kürzlich die verschiedenen Reagentien, welche angewandt werden, den Grad ihrer Gewissheit, so wie die Fälle untersuchen, in denen sie unzureichend sind.

Diese Reagentien sind: Ammoniak, gelbes Kaliumeisencyanür und metallisches Eisen.

Das Ammoniak äussert seine Wirkung dadurch, dass es das Kupferoxyd auflöst und sich mit ihm schön blau färbt. Diese