

Beiträge zur Frage des sogenannten normalen Arseniks.

Von

Professor **A. J. Kunkel** in Würzburg.

Der Redaktion zugegangen am 18. April 1905.)

Durch verschiedene aus der Praxis an mich gestellte Fragen angeregt, habe ich in den letzten Jahren eine Anzahl von Versuchen über den sogenannten natürlichen Arsenik teils selbst unternommen teils von Schülern ausführen lassen. Da ich einen Abschluß der sehr zeitraubenden Experimente und damit der aufgeworfenen prinzipiellen Fragen so bald nicht erwarte, will ich über die Versuchsergebnisse, soweit dieselben bis jetzt ge-diehen sind, kurz berichten.

Bekanntlich ist neuerdings wieder die Frage des sogenannten natürlichen Arseniks von physiologischen Chemikern (besonders von Armand Gautier und G. Bertrand) zur Diskussion gestellt worden. Es wird behauptet, Arsen sei ein gewöhnlich vorkommender, ja sogar ein physiologisch notwendiger Bestandteil des normalen Organismus. Die Literatur ist außerordentlich reich: ich habe sie nur soweit, daß damit die weitere Orientierung leicht gelingt, am Schlusse zusammengestellt.¹⁾*

Die Frage ist nicht neu. Schon einmal war in Frankreich die Frage nach dem sogenannten natürlichen Arsenik aufgeworfen und sehr lebhaft besprochen worden. Ein sehr ausführliches Referat findet sich in *Traité de médecine légale* par M. Orfila: 4. Aufl., III. Bd., 1. Teil, S. 285 ff. Paris 1848.

Das größte Interesse hat die Frage nach dem sogenannten natürlichen Arsenik vor allem für den Gerichtschemiker. Wenn

* Die Zahlen im Text verweisen auf die am Schluß stehenden Literaturzitate.

Arsenik ein normaler Bestandteil des Organismus ist, so verliert der Fund von Arsen in forensischen Fällen seine beweisende Kraft. In dieser Beziehung ist die Diskussion der Frage schon soweit gediehen, daß bestimmt behauptet werden kann: Der sogenannte normale Arsenik, wenn solcher überhaupt existiert, tangiert die Ergebnisse der forensischen Chemie nicht, weil diese sogenannten normalen Mengen so außerordentlich gering sind (hundertstel, ja tausendstel Milligramm in einem Organ), daß die für einen forensischen Beweis notwendig postulierten Quantitäten (um das Hundert- und Tausendfache größer) von ganz anderer viel höherer Größenordnung erwiesen werden müssen. Immerhin hat auch für den forensischen Chemiker, besonders aber auch für den Biologen die Frage allgemein wissenschaftliches Interesse.

Das erste, was mir bei eigener Prüfung der Frage notwendig erschien, war die Ausbildung einer Methode, die sicher und möglichst schnell den Nachweis minimaler Arsenmengen in großen Quantitäten der verschiedensten Rohmaterialien gestattet.

Für den eigentlichen Nachweis des schon isolierten Arsens ist allemal noch als die feinste Probe die Methode von Marsh-Otto ganz allgemein (auch in den Versuchen der französischen Chemiker) benutzt. Das Prinzip besteht bekanntlich darin, die ziemlich rein dargestellte arsenige Säure oder Arsensäure (oder Arsenchlorür) in eine Wasserstoffentwicklungsquelle zu geben, wo durch die Massenwirkung des entstehenden Wasserstoffs dann Arsenwasserstoff entsteht. Der gasförmige Arsenwasserstoff ist sehr leicht dadurch zu erweisen, daß er durch jeden energischen chemischen Angriff in seine Komponenten, As und H, zerfällt. — Man leitet gewöhnlich den in der Wasserstoffquelle entwickelten Wasserstoff, der die Spur Arsenwasserstoff mit sich führt, durch eine Glasröhre, die an einer Stelle sehr stark erhitzt sein muß. An der erhitzten Stelle zerfällt AsH_3 , und das As bleibt als glänzender braunschwarzer Beschlag im kalten Teil der Röhre hängen, bildet den sogenannten Arsenspiegel. Schon ein hundertstel Milligramm ist auf diese Weise unter gewissen Vorsichtsmaßregeln aufzufinden und selbst noch kleinere

Mengen sind nachzuweisen. Von den notwendigen Vorsichtsmaßregeln erwähne ich: die Röhre muß eine passende mittlere Weite haben; ich nehme solche von 8 bis 9 mm äußerem Durchmesser. Die Röhren stammen von der Firma Schott und Genossen in Jena, die eine besondere arsenfreie und schwer schmelzbare Röhrensorte hierfür anfertigt. Die Röhrenstelle muß sehr stark erhitzt sein: der Arsenwasserstoff zersetzt sich nicht so leicht, als einzelne Angaben in der Literatur lauten. Ich verwende einen Teclubrenner von mittlerer Weite. Dagegen habe ich für meine (noch weiter zu beschreibende) Versuchsmethode beobachtet, daß das Erwärmen der Röhre an einer Stelle für die Zersetzung des AsH_3 genügt. Ich habe an derselben Röhre im konkreten Versuche, der eine reiche AsH_3 -Entwicklung lieferte, eine zweite Röhrenstelle erwärmt und keinen Arsenspiegel dahinter mehr erhalten. — Weiter ist es sehr anzuraten, die Arsenröhre hinter der erhitzten Stelle zu kühlen. Ich schlinge um die Röhre einen Baumwolldocht und lasse Wasser auftröpfeln. Sodann müssen die durch die Röhre streichenden Gase gut getrocknet sein (zuerst mit H_2SO_4 auf Bimsstein, dann, um allenfallsige Säuredämpfe wegzunehmen, nochmals mit Ätzkali). Gewiß ist der Einwand möglich, daß von diesen Trocknungsmaterialien gewisse Mengen von AsH_3 absorbiert werden. — Es sind noch andere Fehlerquellen denkbar. Den Entscheid muß der Versuch selbst liefern, ob unter gewissen eingeführten Bedingungen ein sicheres Versuchsergebnis erwartet werden kann und vor allem, ob die Kontrollversuche dann wieder sicher negativ ausfallen. Das habe ich mit aller Bestimmtheit konstatiert.

Die Wasserstoffentwicklung wird in dem bekannten Marsh-Ottoschen Apparat gewöhnlich mit Zink und Schwefelsäure vorgenommen. Natürlich setzt diese Verwendung absolut arsenfreie Reagentien voraus. Ich entwickle schon seit über 3 Jahren hierfür den Wasserstoff elektrolytisch und habe diese Versuchsanordnung für den Arsennachweis gegenüber der Entwicklung aus Zink praktischer gefunden.

Der Apparat ist eine einfache galvanische Zelle, ein zylindrisches Glas mit einer eingestellten Tonzelle, beide mit

verdünnter Schwefelsäure gefüllt. In die Tonzellenschwefelsäure ist die Kathode, außen die Anode eingetaucht.

Wird ein galvanischer Strom durch die Anordnung geschickt, so wird im Kathodenraum Wasserstoff, außen Sauerstoff entwickelt. Arsenik, den man in den Kathodenraum bringt, wird in Arsenwasserstoff umgewandelt. — Um die im Kathodenraum entwickelten Gase durch die Induktionsröhre führen zu können, muß die Tonzelle oben dicht geschlossen sein. Die Berliner Porzellanmanufaktur stellt Zellen aus Porzellanmasse her, auf die man direkt einen Stöpsel aufsetzen kann. Es gibt im Handel auch so haltbare Tonzellen, die das direkt ertragen. Ich habe es zweckmäßig gefunden, auf das obere Ende der Tonzelle mit Siegellack den abgesprengten Hals eines gewöhnlichen Pulverglases aufzukitten. — Der aufgesetzte Stöpsel ist dreifach durchbohrt:

a) für das den Wasserstoff abführende Glasrohr, b) für Aufnahme der Elektrode, c) für ein Trichterrohr, das zum Einfüllen der arsenhaltigen Proben und zum Entleeren der Schwefelsäure dient, es reicht bis auf den Boden der Tonzelle, trägt einen Glashahn; dicht über dem Stöpsel ist zur gelegentlichen Entleerung ein verschließbares Seitenröhrchen angeschmolzen.

Als Elektroden benütze ich außen ein breites Platinblech, um metallische Verunreinigung der Schwefelsäure zu vermeiden. Als Kathode dient ein Streifen reines Silber, der oben verschmälert luftdicht in ein Stückchen Glasrohr eingesetzt und durch dasselbe nach außen geführt ist. Die Beobachtung von J. Tafel, der ja die elektrolytische Reduktion zuerst für chemische Versuche in großem Maßstabe benützt hat, daß die Reduktion chemischer Substanzen nicht an allen als Kathode gebrauchten Metalloberflächen gleich gut vor sich geht, habe ich auch bei der Reduktion von Arsenverbindungen gemacht. Sehr gut brauchbar ist Blei. Da es aber häufig mit As verunreinigt ist und auch andere Nachteile hat, habe ich es aufgegeben. Platin eignet sich schlecht; die Reduktion zu AsH_3 geht sehr langsam vor sich, ist auch, wie ich glaube, nicht quantitativ. Nach verschiedenartigen Proben bin ich jetzt beim Silber stehen geblieben. Dieses ist als 1 mm dickes Blech

leicht rein im Handel zu haben. Das brauchbarste Metall scheint es mir zwar nicht zu sein, mit Blei geht die Reduktion rascher. Weitere Metalle habe ich nicht geprüft. Kohle ist ungeeignet. —

Die Dimensionen meines Apparates sind: äußeres Zylinderglas etwa 11 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Tonzelle hat gleiche Höhe und 5 cm Durchmesser. Tonzelle und Glas werden etwa 8 cm hoch mit der Schwefelsäure angefüllt. Für manche Versuche habe ich auch ein kleineres Modell benutzt: Tonzelle von 3.5 cm Durchmesser und 7 cm Höhe. Die erst angegebenen Maße sind die zweckmäßigsten, die ich jetzt ausschließlich verwende.

Als Elektrizitätsquelle dient mir immer der Strom von Akkumulatoren. Ich benutze jetzt fast ausschließlich 4 Volt Spannung, die bei den gegebenen Widerständen einen Strom von etwa 2,0 bis 2,5 Ampère liefern. Die Wasserstoffentwicklung hatte dabei eben die richtige Geschwindigkeit. Selbstverständlich sind alle für H₂-Entwicklung notwendigen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten (Knallgas!).

Der Apparat bietet vor der gewöhnlichen Anordnung des Marsh-Ottöschens Versuches eine Reihe von Vorzügen. Man hat nur für ein arsenfreies Reagens zu sorgen, die Schwefelsäure! — Die Tonzellen sind leicht für den Versuch zu präparieren: man wäscht sie unter geringem Überdruck mit verdünnter Säure aus. Die Wasserstoffentwicklung ist durchaus gleichmäßig: der Versuch braucht keine Überwachung, geht stundenlang gleichmäßig weiter. — Ich glaube, die Versuchsanordnung wird sich überall einbürgern, wo elektrische Energie bequem zu beschaffen ist.²⁾

Jedem eigentlichen Versuch geht eine Stunde Vorprüfung voraus, ob Schwefelsäure und Apparate absolut rein sind. Gibt man dann bei weiterlaufender Wasserstoffentwicklung etwa $\frac{1}{10}$ mg arsenige Säure in den Kathodenraum, so kann man nach etwa 10 bis 12 Minuten den ersten Anflug des As-Spiegels sehen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist dieser sehr deutlich. Ganz zu Ende ist die Reaktion frühestens nach 1 Stunde bei sehr kleinen As-Mengen. Bei etwas größeren Arsenmengen (2 mg) dauert es mindestens 3 Stunden, bis der entbundene H₂ arsenfrei ist.

Erwähnt ist schon, daß in schematischen Versuchen zwei hintereinander gelegene Stellen der Reduktionsröhre erhitzt wurden und daß nur an der ersten Stelle ein As-Spiegel erschien. Man muß nur den Wasserstoffstrom langsam genug fließen lassen (Ende des Reduktionsrohrs mit Kautschukschlauch unter Wasser geführt: etwa 3 Blasen in 2 Minuten).

Zur Entscheidung einer anderen Vorfrage: ob eine in den Kathodenraum gebrachte Arsenikmenge quantitativ in Arsenwasserstoff übergeht oder ob vielleicht ein gewisser Anteil zu elementarem Arsen reduziert wird, wurde in mehreren Versuchen nacheinander je 2 mg arsenige Säure in die Tonzelle eingeführt und reduziert. Am Ende des Versuchs wurde die Silberelektrode zuerst mit Wasser gespült, dann sorgfältig mit reinem Filtrierpapier abgewischt, dieses mit Salpetersäure behandelt und nach sachgemäßer Vorbereitung dann die erhaltene Lösung wieder auf Arsen geprüft. Es wurde nichts gefunden. Erwähnt sei, daß peinliches Reinhalten der Silberelektrode wichtig für den Versuchsverlauf scheint. Ich habe immer mit kohlen-saurem Kalk mechanisch geputzt und dann mit Wasser und Schwefelsäure nachgespült.

Dagegen ist ein anderer Einwand berechtigt. Nach dem Gesetz der Ionenwanderung müssen von der im Kathodenraum befindlichen Arsenigsäuremenge die AsO_2 -Anionen nach der Platinelektrode wandern. — Ich habe in besonderem Versuch mehrere Arsenmengen nacheinander in demselben Apparat reduziert und dann die außer der Tonzelle befindliche Schwefelsäure auf Arsengehalt geprüft. Ich habe ein einziges Mal einen eben erkennbaren Anflug von Arsenspiegel erhalten (nicht $\frac{1}{100}$ mg). Die meisten Versuche hatten negatives Resultat. Das Herauswandern von As aus der Tonzelle ist so minimal, daß es der Brauchbarkeit der Methode keinen Eintrag tut. Immerhin ist dies ein prinzipieller Fehler.

Nur kurz sei erwähnt, daß aus kochender (salzsäurefreier!) Schwefelsäure keine arsenige Säure abdestilliert. Ich habe durch mehrere Stunden Schwefelsäure mit geringem Zusatz von arseniger Säure in stoßendem Kochen erhalten: das Destillat war arsenfrei. Als danach Salzsäure zugesetzt wurde, war schon

nach wenigen Minuten im Destillat direkt bei H_2S -Einleitung Arsen nachweisbar.

Selbstverständlich ist es, daß für den elektrolytischen Arsennachweis alle die Kautelen gelten, die für die Versuchsausführung mit Zink und Schwefelsäure bekannt sind. Vor allem darf keine Spur von Chlor oder Salpetersäure oder Chlorssäure im Reduktionsraum sein, sonst bleibt die AsH_3 -Bildung aus. Arsensäure wird so gut wie die arsenige Säure zu AsH_3 reduziert.

Für den Nachweis der kleinen Arsenmengen, die in Gesteinsarten, Ackererde, in tierischen Teilen usw. vorkommen, haben die Chemiker verschiedene Methoden benützt, die im wesentlichen auf das Lösen und Oxydieren des Rohmaterials (in Salpetersäure und Schwefelsäure, in Salzsäure und chlorsaurem Na etc.) hinauslaufen. In der Lösung wird Arsen durch H_2S als Schwefelarsen gefällt und endlich die aus letzterem gebildete Arsensäure in den Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht.

Ich habe einen anderen Weg eingeschlagen. Das Schlimme bei den bisher verwendeten Methoden ist der Verbrauch der großen Mengen von Reagentien, wie Salpetersäure oder $KaClO_3$, die zur Oxydation der organischen Substanz etc. notwendig sind. Wenn man im Versuch Arsen zentigrammweise findet, so ist ja das Resultat ohne weiteres zu eindeutigen Schlüssen zu benutzen. Wenn es sich aber um Hundertstel-Milligramme Arsen handelt, so ist der Verbrauch von vielen Grammen NO_3H oder $KaClO_3$ ein bedenklicher Punkt in der Methode. Ich habe deshalb die alte Methode von Schneider, Fyfe, Liebig, Ludwig etc. benutzt, wonach die in großen Mengen des Untersuchungsmaterials vorhandenen Arsenspuren durch Destillation mit Salzsäure als Arsenchlorür abdestilliert werden: das Destillat wird dann weiter untersucht.³⁾

Arsenige Säure geht aus salzsaurer Lösung bei Temperaturen bis gegen $100^\circ C$. nur sehr langsam und unvollständig über. Aus siedenden Lösungen aber mit wesentlich höherem Siedepunkt ist Chlorarsen rasch und vollständig überzutreiben, sodaß z. B. eine kleine Menge arseniger Säure, die probeweise

siedender (Schwefelsäure oder) Salzsäure zugesetzt wird, schon nach 12 bis 15 Minuten so vollständig überdestilliert ist, daß danach kaum noch eine Spur von Arsen erhalten werden kann. Ist Verdacht, daß das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, so muß man letztere zuerst reduzieren, was nach dem Vorschlag von E. Fischer durch Zusetzen von Eisenchlorür (oder einem anderen Ferrosalz) glatt geschieht. Ich habe anfänglich einen Teil der Versuche in der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Später aber habe ich nur eine konzentrierte Salzsäure von $d = 1.19$ mit etwa 39% HCl verwendet. Bei flottem Sieden der damit hergestellten Lösungen von Gesteinsarten, Kesselstein, organischem Material etc., habe ich ziemlich regelmäßig eine Temperatur von etwa 108° C. (oben im Hals des Kolbens gemessen) erhalten, die sehr gut zum glatten Übertreiben des Chlorarsens ausreicht. — Salzsäure habe ich vollständig arsenfrei im Handel bekommen. Das Eisenchlorür oder ein anderes Ferrosalz kann man sich selbst arsenfrei herstellen. Man braucht es in stark salzsaurer Lösung nur eine Zeitlang kräftig zu kochen. Die Versuche wurden in geräumigen Rundkolben aus Jenenser Glas durchgeführt, die bei einiger Vorsicht das direkte Erhitzen mit der vollen Bunsen-Flamme aushalten.

Die Versuchsanordnung ist danach die folgende: Der Rundkolben von 500, 700 oder 1000 ccm Inhalt, je nach Menge des aufzunehmenden Rohmaterials, ist durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen (Kork, nicht Kautschukstöpsel, die häufig Antimon enthalten!). Eine Öffnung trägt das abführende Rohr, das die durch das Sieden entwickelten Dämpfe überleitet. Es ist außerhalb des Kolbens schräg nach abwärts gebogen und führt in eine Kühlvorrichtung, die sehr energisch funktionieren muß, um das flüchtige Arsenchlorür vollständig zu gewinnen. Die zweite Bohrung trägt einen Trichter mit Glashahn, um zu beliebiger Zeit Flüssigkeiten (Salzsäure, Eisenchlorür) in den Kolben nachfüllen zu können. Die dritte Korkbohrung nimmt bei den Versuchen, bei denen Schwefelsäure die Lösungsflüssigkeit im Kolben darstellt, eine Glasröhre auf, die fast bis auf den Boden des Kolbens reicht und zum Ein-

leiten von gewaschener Kohlensäure dient, um das starke Stoßen im Kolben zu beseitigen. Bei Verwendung von Salzsäure als Lösungsmittel ist das nicht notwendig: hier trägt die dritte Bohrung ein Thermometer.

Ist z. B. die Aufgabe die, Arsen in einem Kesselstein nachzuweisen, so wird der fein gepulverte Kesselstein (100 bis 300 g) zunächst mit der zur völligen Lösung der salzsäurelöslichen Bestandteile (Karbonate) genügenden Salzsäuremenge zusammengebracht. In besonderen Versuchen, die im Kolben durchgeführt wurden, habe ich mich überzeugt, daß bei der niedrigen Temperatur (höchstens einige 40° C.) kein Arsenchlorür verloren geht. Dann wird die trübe Lösung in den Kolben gegeben und nach kurzem Vorwärmen mit der freien Bunsen-Flamme der Kolben kräftig erhitzt. In wenigen Minuten siedet die Flüssigkeit und wird in flottem Sieden erhalten. Durch das Trichterrohr läßt man absatzweise konzentrierte Salzsäure ($d = 1,19$ mit 40% HCl) nachfließen. Probeversuche mit Zusatz von einigen Milligramm As_2O_3 ergaben, daß schon in 12 bis 15 Minuten quantitativ diese kleine Menge übergetrieben war. Wo Arsensäure vermutet wird, setzt man saure Eisenchlorürlösung zu. Das Übertreiben des As geht dann ebenso glatt von statten.

Auf die Höhe der Temperatur im Kolben ist besonders zu achten. Selbst bei 97 bis 98° C. geht $AsCl_3$ sehr langsam über, sodaß bei dieser Temperatur der Versuch nicht durchzuführen wäre. Es muß deshalb der Kolbeninhalt eine solche Zusammensetzung haben, daß sein Siedepunkt um 108° C. etwa liegt, und das Sieden muß in flottem Gang erhalten werden.

Der Gebrauch der konzentrierten Salzsäure von etwa 40% HCl hat noch folgendes für sich: Eine wässrige Salzsäure von etwa 20% HCl hat den höchsten Siedepunkt von 110° C. und geht als solche über. Setzt man darum während des starken Siedens langsam Portionen der starken Salzsäure von 40% HCl zu, so erfolgt ein sehr rasches und gewalttätiges Überdestillieren von HCl-Gas mit wenig Wasser, wobei Arsenchlorür mit übergeführt wird.

Eine erste Reihe von Versuchen wurde nach den vorbeschriebenen Methoden durchgeführt mit Gesteinen, mit Kesselsteinen von verschiedener Provenienz, mit Wasserrückständen und ähnlichem Materiale. Die Überlegungen, die gerade zur Untersuchung dieser Gegenstände geführt haben, liegen ja nahe. Wenn wirklich Arsen als regelmäßiger Bestandteil tierischer Teile sich findet, so ist es eine einfache Annahme, als Zufuhrstelle dieses Arseniks das von uns aufgenommene Trinkwasser, Kochwasser und alles, was daher einen Arsenikgehalt beziehen kann (Milch, Eier, Fleisch etc.), zu beschuldigen und zu untersuchen.

1. Versuch: 100 g Gradierstein aus dem Gradierhaus der Kissinger Soole mit 200 ccm HCl nach feinem Pulverisieren zusammengerieben. — Erstes Destillat, etwa 30 Minuten, gab direkt mit H_2S sehr deutlichen Niederschlag von As_2S_3 . Zweites Destillat gab noch stärkeren Niederschlag (mehrere Milligramme). Drittes Destillat gab nichts mehr.

Die Kissinger Soole (die aus dem Zechstein stammt) enthält also deutlich Arsen.

2. Versuch: Untersucht wird kristallisierter kohlensaurer Kalk aus einer Verwerfungsspalte des Muschelkalks bei Würzburg. — Der bei Würzburg ausgebildete Muschelkalk zeigt zahlreiche Verwerfungsspalten, die mit dicken Bändern schön kristallisierten, ganz reinen kohlensauren Kalkes ausgefüllt sind. Diese Kalkkristalle sind natürlich als Eintrocknungsrückstand von Grundwasser anzusehen, das den Muschelkalk ausgewaschen hat und in den Spalten zur Kristallisation gekommen ist. — Einige Anfangsversuche mit je 50 g dieses Materials hatten kein positives Ergebnis. Es wurde darauf auf einmal eine Menge von 300 g dieser Kristalle fein gepulvert, untersucht und jetzt im Destillat (zuletzt bei Zusatz von Ferrosalz) deutliche, aber doch nur schwache Reaktion auf Arsen erhalten (höchstens einige Hundertstel-Milligramm As). — In diesem kristallisierten Kalk sind eisenreiche Stellen eingelagert. Ein an solchen Eisendrüsen reiches Kalkkarbonat gab ebenfalls nur sehr geringe, aber deutliche Arsenreaktion. Die Absicht dieser Untersuchungen ist klar: Die Säuren des Arsens werden als

Kalk- oder als Eisensalz, die beide schwer löslich sind, ausgefallen sein.

Kurz sei ein Einwand berührt, der hier am besten untergebracht wird. Wenn durch Verdunsten eines harten Wassers kohlenaurer Kalk auszufallen beginnt, so enthalten die ersten Anteile des CaCO_3 lange nicht allen im Wasser vorhandenen Arsenik, sondern erst nach und nach mit dem völligen Verdunsten scheidet sich das Arsen ganz ab. In dem Sinne könnte der geringe Arsengehalt des in den Verwerfungsspalten auskristallisierten kohlenaurer Kalks gedeutet werden. — Die später mitgeteilten Kesselsteinanalysen werden zeigen, daß das Muschelkalkwasser überhaupt nur Arsenspuren enthielt. — Über messende Versuche, die das allmähliche Ausfallen des Arsens und der übrigen gelösten Bestandteile bei bestimmten Mineralwässern behandeln, berichtet Bonjean (Chem.-Centralblatt, 1903, I, 595.)

3. Versuch: Aus einer durch zahlreiche und charakteristische Versteinerungen ausgezeichneten Abteilung des Muschelkalkes, der sogenannten Terebratelbank, wurden 300 g Gestein fein gepulvert mit HCl destilliert. Es wurden in dem einen (hier referierten konkreten) Versuch die zwei Destillate von je 40 Minuten Destillationsdauer getrennt behandelt. Beide ergeben gut kenntliche Arsenspiegel, jeder etwa $\frac{1}{10}$ mg entsprechend, stärker als der kristallisierte CaCO_3 (voriger Versuch!).

4. Versuch: Aus dem Gebiet des bunten Sandsteins wurde ein viel Glimmerblättchen enthaltendes, ganz rotes Stück fein gepulvert untersucht: auch in Salzsäure. Das Anwärmen des Kolbens mußte hier sehr vorsichtig ausgeführt werden, da fast die ganze Masse des Pulvers als schweres Sediment auf dem Boden des Kolbens lag. Es wurde ein sehr schwacher (vielleicht nach Aussehen $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ mg), aber doch deutlicher Spiegel aus 100 g Rohmaterial erhalten.

5. Versuch: Aus dem Mainlöb (Versbacher Tal bei Würzburg) wurden sogenannte Löbmännchen (300 g) der Prüfung unterworfen. Das in den ersten 20 Minuten erhaltene Destillat gab direkt mit H_2S einen Niederschlag, der etwa 1,5 bis 2 mg Arsenik entsprach. Auch die folgenden Destillate enthielten noch geringe Mengen von As.

6. Versuch: Weiter wurden Kesselsteine geprüft, in denen ja die Abdampfückstände natürlicher Wässer vorliegen. Die bedenkliche Seite dieses Untersuchungsobjektes (daß erst durch den Fabrikbetrieb Arsen in das Wasser hereingekommen sein könnte) habe ich dadurch umgangen, daß ich nur von ganz einwandfreien Stellen den Kesselstein bezogen habe (kein Kesselsteinmittel, Orte ohne alle Industrie).

a) Kesselstein aus einer Mühle des sogenannten Aalbachs (mündet oberhalb Wertheim in den Main, nur Getreidemühlen). Der Bach entspringt im Grenzgebiet zwischen Buntsandstein und Muschelkalk, das Wasser wird wahrscheinlich auf dem sogenannten Röt, der hauptwasserführenden Schicht dieses Gebietes, die viele unterfränkische Quellen liefert, austreten. Der Kesselstein stellt dunkelrot gefärbte krustige Massen dar, die aber bei der Untersuchung überwiegend sich als kohlen-saurer Kalk neben einer geringen Menge von stark eisenhaltigem Ton erweisen.

Dieser Kesselstein war verhältnismäßig stark arsenhaltig. Das Destillat, das das Arsenchlorür enthielt, ergab schon von 100 g direkt mit Schwefelwasserstoff einen starken Niederschlag, der ungefähr einigen Milligrammen As_2O_3 entsprach. Die Kontrollversuche stimmten vortrefflich.

b) Kesselstein aus einem reinen Buntsandsteinwasser (Rechtenbach bei Lohr). Aus 115 g Kesselstein, der in Salzsäure aufgenommen stark brauste, wurde ein Destillat übergetrieben, das direkt mit Schwefelwasserstoff eine starke Fällung von Schwefelarsen (2—3 mg) ergab. Nach etwa 30 Minuten langem Sieden mit Salzsäure wurde jetzt erst Ferrosalz zugesetzt und mit gewechselter Vorlage weiter destilliert. — Es wurde jetzt kein Arsen mehr gewonnen, d. h. das Arsen war nur als arsenigsaures Salz in dem Kesselstein und es war durch den ersten Destillationsprozeß vollständig übergetrieben.

bb) Kesselstein aus dem Vorwärmer des Kessels, aus dem die Probe b) stammte. Der Versuch ist mit Rücksicht auf die Frage von Interesse, wieviel im Vorwärmer ausfällt. Aus 84 g wurde mit HCl ein Destillat übergetrieben, das sofort mit H_2S eine Fällung gab, die aber geringer war als beim vorigen

Versuch (zwischen 1 bis 2 mg Arsenik, es wurde nach Standardfällungen geschätzt!). Nach einigen 30 Minuten wurde die Vorlage gewechselt und unter Zusatz neuer Salzsäure und Ferrosalzlösung weiter destilliert. Es wurde eine mit H_2S eben noch direkt erkennbare Arsenanzeige erhalten. — Die beiden letzten Versuche wurden als Demonstrationsversuche unter Beihilfe eines assistierenden Chemikers durchgeführt, dem ich die Methode demonstrieren wollte. — Es wurden darum, als nach Zusatz des Ferrosalzes 20 Minuten lang destilliert war, jetzt 5 mg As_2O_3 in Lösung in den Kolben gebracht und unter HCl -Zusatz weiter destilliert. — Nach 18 Minuten wurde wieder die Vorlage gewechselt. — Die Prüfung zeigte, daß in den 18 Minuten die zugesetzte Arsenmenge so gut wie quantitativ übergegangen war: im letzten Destillat war kaum noch eine Arsenspur nachzuweisen. Das bestimmte Resultat dieser Kontrollversuche ist darum für die Brauchbarkeit der Methode ein wichtiger Beweis. — Der Kesselstein des Buntsandsteinwassers ist ein chemisch interessantes Gemenge (oder eine Verbindung) eines Karbonates mit einem wasserlöslichen Silicat: er verdient weitere gelegentliche Untersuchung.

c) Kesselstein aus Muschelkalkwasser (aus dem Vorwärmer eines Dampfkessels in Marktheidenfeld am Main, Heubrunn-Wasserleitung). Das mit Salzsäure erhaltene Destillat gab mit H_2S eine Trübung, die nicht sicher als arsenhaltig anzusprechen war. Es wurde darum nach langer Schwefelwasserstoffbehandlung der gewonnene Niederschlag nach der S. 528 dieses Aufsatzes beschriebenen umständlichen Methode weiter behandelt und zuletzt im elektrolytischen Apparat auf AsH_3 geprüft. Es erschien im Reduktionsrohr eine Spur von Arsenanflug, der nach vorher gewonnenen Standardproben noch unter $\frac{1}{100}$ mg As darstellte.

d) Als Kesselstein eines Wassers aus dem oberen Muschelkalk wurde der Kesselstein aus der Destillierblase des pharmakologischen Instituts untersucht. Es wurden etwa 280 g ganz weißer Rückstand in HCl aufgenommen; er bestand aus fast reinem CaCO_3 . — Die mit Salzsäure übergetriebenen Flüssigkeitsmengen ergaben direkt mit Schwefelwasserstoff wieder nur eben

eine minimale Gelbfärbung der Flüssigkeit. Nach den schon gemachten Erfahrungen habe ich die Spur Niederschlag nicht gesammelt und weiter behandelt. — Der Kesselstein enthält so gut wie nichts: höchstens wie der vorige c) minimale Spuren von As.

Als Ergebnis der sehr ausgedehnten Erfahrungen, die ich über die Prüfung der Gesteine auf Arsengehalt erworben habe, möchte ich folgende Sätze aufstellen:

Die von mir eingeführte Methode scheint mir durchaus brauchbar. Es gelingt, wenn man nur reine Salzsäure besitzt (und solche ist im Handel zu haben), aus einer relativ großen Menge von Rohmaterial binnen kurzer Zeit die arsenige Säure als Arsenchlorid zu gewinnen. — Die Methode ist auch noch bei kleinsten Arsenmengen verwendbar. Man destilliert aus je 300 g Rohmaterial das AsCl_3 ab und untersucht mehrere Portionen dieses Rohmaterials, so daß man aus 5—6 mal 300 g, also bis zu 2 kg Rohmaterial, das Arsen vereinigt.

Weiter: Das Arsenchlorür geht, wenn man nur die Temperatur hoch genug bringt (über 100°C .), sehr rasch über, so daß man annehmen kann, daß der allerwesentlichste Anteil in 25 bis 30 Minuten übergegangen ist. — Auf Grund der doch schon sehr zahlreichen Gesteinsanalysen (und Kesselsteinprüfungen) muß ich ferner annehmen, daß Arsen immer als arsenige, gar nicht als Arsensäure vorhanden ist. Ich habe niemals einen bestimmt für Arsensäure zu deutenden As-Niederschlag bekommen. Anfänglich habe ich nach nur kurzdauernder Destillation der HCl-Lösung sofort Ferrosalz zugesetzt (aus der von vornherein gemachten Annahme, Arsen sei als Arsensäure vorhanden) und dabei einigemal in der zweiten Portion des Destillates noch geringe Mengen von As gefunden. In den späteren Versuchen aber, wo ich immer die salzsaure Lösung zuerst 30 bis 40 Minuten im Sieden erhalten hatte, bevor ich Ferrosalz zusetzte, habe ich, in der zweiten Portion des Destillates nichts mehr erhalten. — Die einfachste Annahme ist wohl, daß Arsen nur in der Stufe der arsenigen Säure vorhanden ist. Man kann auch daran denken, daß in den verschiedenen Gesteinsarten von vornherein eine genügende Menge

von Ferrosalz (oder eine andere reduzierende Substanz z. B. organischer Natur) vorkommt, die die Arsensäure in salzsaurer Lösung rasch reduziert. Mir scheint aus chemischen Überlegungen die erste Annahme (präformierte arsenige Säure) die wahrscheinlichere.

Ein sehr interessanter Schluß scheint mir schon jetzt gestattet, daß der Muschelkalk und die aus ihm stammenden Wässer ärmer an Arsen sind als der bunte Sandstein und die daraus zutage tretenden Quellen. Besonders tritt das an den Kesselsteinen hervor. Man kann ja wohl sagen, eine bestimmte Menge von Kesselstein aus einem Buntsandsteinwasser stellt den Rückstand einer absolut viel größeren Wassermenge vor als die gleiche absolute Menge Kesselstein von einem Muschelkalkwasser. Das ist im allgemeinen sicher richtig. Aber ich habe auch aus Muschelkalk Kesselstein, der den Rückstand einer sehr großen Wassermenge darstellte, weil im Vorwärmer schon das meiste ausgefallen war, nur eine eben nachweisbare Spur von Arsen gefunden, so bei der Untersuchungsnummer d), die sicher den Rückstand einer sehr großen Wassermenge ausmachte. — Immerhin ist der Schluß vorderhand nur ein Wahrscheinlichkeitsschluß. Den entscheidenden Versuch, große Mengen von Quellwasser aus den beiden Gebieten direkt einzudampfen und den Rückstand zu prüfen, habe ich noch nicht angestellt. Kurz sei angefügt, daß der Verfasser einer unter meiner Leitung ausgeführten Dissertation, Herr L. Lehenbauer (Würzburg 1903), in Gesteinen der Lettenkohle und des Keupers noch weniger As gefunden hat als im Muschelkalk. Ich habe diese Versuche, weil die Methode nicht fehlerfrei war, hier nicht aufgenommen.

Es ist eine selbstverständliche Forderung, daß die prinzipielle Frage der Arsenzufuhr in den menschlichen Körper sicher geklärt sei, bevor man bündige Schlüsse über den Arsengehalt zieht, den man in tierischen Organen gefunden hat. Wenn Armand Gautier in Paris in den Schilddrüsen von Schlachttieren Arsen nachweist, während dies in Wien nicht gelingt, so ist der nächste Schluß der, daß der Arsengehalt der Glandulae thyreoideae an beiden Orten verschieden ist. — Der sehr verschiedene Gehalt der Trinkwässer an verschiedenen

Orten ist ja lange bekannt. Von Hofmann-Leipzig ist erwiesen, daß das Leipziger Trinkwasser gegen $\frac{1}{10}$ mg As im Liter enthält. Von denjenigen Wasseranalysen, die am gründlichsten durchgeführt sind (das sind die Mineralwässer) ist bei vielen ein Arsengehalt erwiesen, bei anderen wieder kein Arsen gefunden.¹⁾ Daß gewisse Organe körperfremde Elemente, die in Spuren in den Organismus eingeführt werden, in besonderen Mengen festhalten und aufspeichern, wissen wir vom Jod für die Schilddrüse, vom Blei für verschiedene Organe. Es sind also viele Vorfragen zu entscheiden, bevor die Grundfrage des natürlichen Arseniks spruchreif wird.

Andererseits ist es für den Biologen von Bedeutung, gewisse Unterschiede der Lebensbedingungen des Menschen für verschiedene Gegenden aufzufinden. Es ist also von Interesse, hervorzuheben, daß die Menschen, die auf dem bunten Sandstein, auf dem Muschelkalk usw. wohnen, mit ihrer Nahrung wahrscheinlich verschiedene Arsenmengen aufnehmen. Es knüpfen sich hier sofort verschiedene Fragen an, die direkter Untersuchung zugänglich sind.

Eine weitere, sehr interessante, aber auch sehr mühsame Aufgabe ist es jetzt, die wichtigsten Gesteinsarten auf Arsengehalt zu prüfen. Nur einige wenige Pauschanalysen habe ich bisher ausgeführt. Diese haben ergeben, daß in den sogenannten Eruptiv-Gesteinen (oder vielleicht richtiger gesprochen in den Silikaten) kein Arsen enthalten ist. Syenit erwies sich frei, ebenso Granit, aber auch Basalt! Das letzte Ergebnis war mir besonders interessant. Man kann ja von vornherein sagen, daß die sogenannten sauren Gesteine (Überschuß von Kieselsäure-Valenzen über die Basen-Valenzen) sich arsenfrei erweisen müssen, wenn man überhaupt annimmt, daß diese Gesteine sich einstmals in feuer-flüssigem Zustande befunden haben (Flüchtigkeit des Arseniks!). Aber auch in einem basischen Silikat, das ist im Basalt, fand ich nach der Chlorarsen-Methode keine Spur von Arsen. (Allerdings enthielt der Basalt Einschlüsse von Eisen, sodaß durch die Wasserstoffentwicklung AsH_3 verloren gegangen sein kann. Es müßte aber auch Chlor-

arsen entstanden sein, von dem keine Spur nachweisbar war. Auch für AsH_3 war keine Anzeige gegeben.) Bisher besitze ich nur Prüfungen der oben genannten Gesteine.

Über gewisse allgemeine Folgerungen siehe Anmerkung 5.

Die Versuche, die ich endlich über den Arsengehalt tierischer Organe angestellt habe, sind nach derselben Methode durchgeführt: aus der in starker Salzsäure gelösten Substanz, das vorhandene Arsen als Arsenchlorür dampfförmig abzutreiben und dann in dem Destillat nachzuweisen. — Ich habe bisher in keinem Organ eines normalen Tieres Arsen sicher auffinden können. — Ich habe es zunächst in Tierzähnen aufgesucht, von der Überlegung ausgehend, daß bei der angenommenen Substitution von Phosphorsäure durch Arsensäure in den großen Mengen des in den Zähnen aufgespeicherten phosphorsauren Kalks gewisse Mengen von Arsen nachweisbar sein müßten oder könnten. Ich habe zuerst in 90 g fein gepulverter Ochsenzähne nichts gefunden: darnach in 250 g derselben Zähne (aus dem Würzburger Schlachthof) ebenfalls nichts. — Es stimmt das zu dem eingangs besprochenen Befund von Orfila, der in den Knochen kein As nachweisen konnte. — Weiterhin habe ich mit der größten Sorgfalt Schilddrüsen hiesiger Schlacht-tiere untersucht: immer mit negativem Erfolg.

Nun muß ich bemerken, daß dieser mein Befund durchaus nicht als bestimmte Widerlegung der Angaben von Armand Gautier und G. Bertrand genommen werden darf. Neben anderen Gründen ist vor allem meine Methode wesentlich von der der genannten Chemiker verschieden. Weiterhin muß ich besonders darauf aufmerksam machen, daß es organische Arsenverbindungen gibt, die nach der von mir benutzten Methode keine Anzeige von Arsen liefern würden, so z. B. Kakodylsäure. Die letztere wird bekanntlich selbst von Königswasser und Chromsäure nicht angegriffen. Es ist also wohl denkbar, daß tierische Organe Arsen enthalten, die nach den von mir verwendeten Methoden keinen Arsengehalt anzeigen; es ist deshalb durchaus notwendig, die Methoden zu befolgen, die bisher

zu positiven Resultaten geführt haben. Ich habe nach dem von Armand Gautier angegebenen Verfahren nicht untersucht.

Das muß ich ausdrücklich erwähnen, daß ich bei der Weiterbehandlung des aus den Tierorganen gewonnenen salzsauren Destillates die zuverlässigsten Methoden verwendet habe, die für die Darstellung kleinster Arsenmengen ausgebildet sind. Das Destillat wurde erwärmt, wiederholt durch längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, der ausgeschiedene Niederschlag (Schwefel) in Ammoniak gelöst und die daraus mit Schwefelsäure dargestellte Lösung sorgfältig mit Salpetersäure oxydiert und endlich nach zuverlässigem Verjagen aller Salpetersäure die schwefelsaure Lösung in den elektrolytischen Apparat gegeben. Auf diese Weise sind Arsenmengen darstellbar, die sonst nicht sicher nachgewiesen werden können. Nach dieser Art des Vorgehens habe ich speziell die Schilddrüsen und die Ochsenzähne geprüft, ohne eine Spur von Arsen zu erhalten! Es ist also immerhin — mit den notwendigen Restriktionen — die Wahrscheinlichkeitsdiagnose gestattet, daß in den geprüften Substanzen kein Arsen vorhanden war.

Kurz sei erwähnt — weil ich direkt darum befragt worden bin —, daß die sonst so vortreffliche Methode von Gosio für den Nachweis der hier in Betracht kommenden Arsenmengen unbrauchbar ist, mir wenigstens so erscheint.⁶⁾ Alle Kultursubstrate für die Zucht des *Penicillium brevicaulis* haben an sich schon einen gewissen Geruch, neben dem die minimalen Spuren des flüchtigen Arsens nicht sicher zu erkennen sind. Ich habe verschiedene Nährunterlagen für das *Penicillium brevicaulis* durchprobiert und im Reismehl (mit Wasser angebrüht) ein fast ganz geruchloses Nährsubstrat gefunden. Trotzdem habe ich die Versuche nicht fortgesetzt! — Der Mensch ist kein Geruchs-, sondern ein Augentier!

Anmerkungen.

1. Armand Gautiers Methode und Hypothesen sind kurz referiert von Hödlmoser in dieser Zeitschrift, Bd. XXXIII, S. 330 ff. — Dasselbst die Literatur.

Czerny, eodem loco, Bd. XXXIV, S. 408.

Armand Gautier, eodem loco, Bd. XXXVI, S. 391.

G. Bertränd, C. R., Bd. CXXXIV, S. 1434, etc., etc.

Die außerordentlich reiche Literatur ist mit Hilfe des Chem. Zentralblattes leicht zu finden.

2. Ich benütze den Apparat schon seit mehreren Jahren. Confer z. B. die Dissertation von Otto Wieser, Würzburg 1903.

3. Siehe z. B. Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, 3. Aufl., S. 353. Die später gegebenen Ergänzungen (E. Fischer, Classen, Piloty . . .) stehen in den Berliner Berichten.

4. Angaben hierüber z. B. bei Dragendorff, Die gerichtlich-chemische Ermittlung . . ., S. 370, Fußzitat u. a. a. O.

5. Die Frage nach der Bindungsart, in der Arsen in den Gesteinen vorkommt, ist interessant genug, um sie hier kurz zu berühren. Unter den chemischen Bedingungen, wie sie primär bei der Bildung fester Gesteine zuerst geherrscht haben, ist Arsen wahrscheinlich nur als solches oder als Metallarsenid möglich gewesen. Eine Sauerstoffverbindung ist nicht gut denkbar; in und mit den Silikaten ist Arsen darum chemisch nicht zusammenzubringen. — Vorstellungen, wie sie van t'Hoff für die Abscheidung von Salzen aus gemischten Lösungen entwickelt hat, kommen nur für viel kompliziertere Bedingungen (Temperatur, Druck) hier zur Anwendung.

Nimmt man einmal die gerade ausgesprochene Hypothese an, so ist die arsenige Säure immer als eine sekundäre Bildung aufzufassen und ihr Vorkommen in gewissen Gesteinen ist dann nicht ohne eine gewisse allgemeine Bedeutung. Wenn der Buntsandstein — was ja noch zu beweisen ist — immer bestimmte Mengen von arseniger Säure enthält, so kann er nicht ausschließliches Verwitterungsprodukt eines arsenfreien Urgesteines sein. Es kann also der leicht erweisbare Arsengehalt einer Gesteinsart von Bedeutung für die Lösung geognostischer Fragen werden.

6. Gosio, Berliner Berichte, Bd. XXX, S. 1024.

Maassen, Arbeiten d. kais. Gesundh.-Amts, Bd. XVIII, S. 175 - 189.

Abel-Buttenberg, Zeitschrift f. Hygiene, Bd. XXXII, S. 449 etc.