

um so ungenauer werden, je geringer die Selenmengen sind, findet bei der beschriebenen Methode das Gegenteil statt. Es ist bei geringen Mengen viel leichter, das Selen beim Fällen als sehr feines Pulver zu erhalten, und machen dann die der Methode anhaftenden Unsicherheiten nur Bruchtheile eines Milligramms aus.

Nach des Verfassers bisherigen Erfahrungen liefert die neue Methode für Selenmengen bis mindestens 20 mg so zuverlässige Resultate, dass sie für solche Bestimmungen nicht nur wegen ihrer raschen Durchführbarkeit, sondern auch wegen ihrer Genauigkeit den Vorzug vor dem gewichtsanalytischen Verfahren verdient.

### Ueber den Arsenwasserstoff.

Von Dr. L. Vanino.

Über die Entdeckung und Bildung des Arsenwasserstoffs liegen verschiedene widersprechende Angaben in der Litteratur vor. In seiner Abhandlung „Zur Casuistik der Arsenwasserstoffintoxicationen“ giebt J. Becker an, dass Gehlen, Professor der Chemie zu München, der Entdecker des Arsenwasserstoffgases sei. Auch Eulenburg bezeichnet in seiner Real-Encyclopädie der gesammten Heilkunde den vorerwähnten Forscher als den Entdecker des tückischen Gases. In den meisten grösseren Lehr- und Handbüchern der Chemie finden wir Scheele als den Entdecker angegeben, so in Dammer's Handbuch, Graham Otto, Kopp. Nach Angabe Dammer's soll derselbe 1755 den Arsenwasserstoff gefunden haben, nach Kopp und verschiedenen anderen Autoren 1775. Bei näherer Durchsicht der Litteratur ergiebt sich nun, dass wir in der That die erste Kenntniss einer Wasserstoffverbindung des Arsen Karl Wilhelm Scheele verdanken, und dass die Entdeckung desselben nicht in das Jahr 1755, sondern in das Jahr 1775 fällt<sup>1)</sup>. Er fand denselben bei seinen klassischen Untersuchungen des Arseniks und dessen Säure und erhielt ihn bei der Einwirkung von Zink auf Arsensäure. Proust<sup>2)</sup> zeigte dann 1799, dass Arsenwasserstoff auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelsäure sich mit arseniger Säure in Berührung finden, oder wenn Schwefelsäure auf arsenikhaltige

<sup>1)</sup> C. W. Scheele. Om Arsenik och dess Syra. Kongl. Svensk. Vetenskaps Akademis Handlingar Ar 1775, Vol. XXXVI. S. 265—294, ferner Von dem Arsenik und von dessen Säure. Scheele's Werke deutsch von Sigism. Friedr. Hermbstädt. 2 Bd. 1793. S. 136.

<sup>2)</sup> Kopp, Geschichte der Chemie Bd. IV.

Metalle einwirkt. Souberain und Pfaff<sup>3)</sup> gewannen ihn zuerst im reinen Zustand. Bloxam<sup>4)</sup> zeigte, dass sich Arsenwasserstoff auch bildet, wenn man den galvanischen Strom durch eine Lösung von Arsentrioxyd oder Arsensäure leitet, Selmi<sup>5)</sup> wies die Entstehung aus arsenhaltigen Tapeten durch das Wachsen von Schimmelpilzen nach, welche sich dadurch erklären lässt, dass sich bei der Schimmel- und Pilzvegetation freier Wasserstoff bildet, und endlich lässt sich Arsenwasserstoff zum Unterschied von Antimonwasserstoff auch aus alkalischer Quelle darstellen.

Ob auch Eisen mit Säuren Arsenwasserstoff entwickelt, diese Frage wurde von J. Thiele<sup>6)</sup> erledigt, der beobachtete, dass sich aus beiden Ausgangsmaterialien das Gas bildet. Derselbe Forscher zeigte, dass die Empfindlichkeit mit Eisen viel zu wünschen übrig lässt und dass dieselbe ohne Antimondichlorür über 0,1 mg Arsen nicht getrieben werden könnte. Thiele wies also das Auftreten von Arsenwasserstoff experimentell nach, während Buchner<sup>7)</sup> in einer Arbeit über Arsenik-Reduktionen die Ansicht ausspricht, dass bei Anwesenheit von Eisen wenigstens der gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Drehspähne der entweichende Wasserstoff keinen Arsenik aufnimmt. Buchner machte diese Beobachtung, als er das von James Marsh<sup>8)</sup> beschriebene neue Verfahren zum Nachweis von Arsen einer Nachprüfung unterzog. Es möge hier nicht unerwähnt bleiben, dass Marsh, der für die Ausarbeitung dieser Methode die grosse goldene Medaille erhielt, sich eines Apparates ähnlich den Döbereiner'schen Wasserstoffgas-Reservoirs bediente, während L. A. Buchner<sup>9)</sup> jun. die Bestimmung in einem Apparat ausführte, der sich von dem jetzigen sog. Marsh'schen Apparat wenig unterschied.

Die Frage, ob Zinn mit Säuren in der Kälte ohne weiteren Zusatz wie Platinchlorid etc. Arsenwasserstoff entwickelt, ist noch eine offene. L. A. Buchner lässt die Bildungsweise des Gases bei Anwendung von reinem Zink dahingestellt. Er schreibt: „Beim Verbrennen des Gases konnte ich wohl manchmal einen sehr schwachen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen, niemals aber, selbst

<sup>3)</sup> Annal. Chim. et Phys. 23, S. 307 (2).

<sup>4)</sup> Pharm. Centralhalle Bd. 27, S. 609.

<sup>5)</sup> Berichte der deutschen Chem. Ges. 7, S. 1642.

<sup>6)</sup> Annal. der Chem. u. Physik 265, S. 55.

<sup>7)</sup> Rep. f. d. Pharmacie Bd. IX, Heft 1, S. 236, 1837.

<sup>8)</sup> Rep. f. d. Pharmacie Bd. IX, Heft 1, S. 220, 1837. Edinburgh new Philos. Journ. Oct. 1836, S. 229.

<sup>9)</sup> Rep. f. d. Pharmacie Bd. IX, Heft 1, 236, 1837.

wenn die Flüssigkeit sehr arsenhaltig war, einen metallischen Anflug, der jederzeit erfolgte, so bald ich nach Zuwerfen von etwas Zink mit der Gasentwicklung fortführ.“ In einem sehr bekannten und viel gebrauchten Lehrbuche finden wir ferner die Bemerkung: „Zinn und Salzsäure erfordern eine hohe Temperatur, um die Reduction herbeizuführen, während sich die Reduction mit Zink und Schwefelsäure glatt bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Auffallend ist, dass über diesen Gegenstand fast gar keine experimentellen Arbeiten vorhanden sind.“

Es erschien mir daher nicht unangebracht, nach dieser Richtung hin experimentelle Versuche anzustellen. Bei den Experimenten diente ein Stehkölbchen von 200 ccm Inhalt mit seitlichem Ansatzrohr als Entwicklungskolben; durch einen dreifach durchbohrten Stopfen war eingeführt:

1. eine Trichterröhre, die bis auf den Grund des Kölbchens reichte,
2. ein Thermometer, welches das Beobachten der bei den Versuchen entstehenden Wärme ermöglichte,

3. eine Glasröhre, die nicht bis zu dem Flüssigkeitsniveau hinabreichte. Sie stand in Verbindung mit einem kleinen Kipp'schen Apparate, in welchem aus ganz reinem Zink und reiner Salzsäure arsenfreier Wasserstoff entwickelt werden konnte. Es hatte diese Vorrichtung den Zweck, die Luft aus dem Entwicklungskölbchen rascher verdrängen zu können, als es die im Kölbchen oft ziemlich langsam vor sich gehende Wasserstoffentwicklung allein erlaubte. Die Gase traten aus dem Kölbchen durch das seitliche Ansatzrohr, wurden in einem Chlorcalciumrohr getrocknet und verliessen durch das ausgezogene und etwas aufgebogene Ende eines Glasröhrcchens den Apparat.

Die Ausführung der Versuche war folgende:

Das Metall, welches der Prüfung auf die Fähigkeit, Arsenwasserstoff zu entwickeln, unterworfen wurde, kam in das Kölbchen und wurde mit Säure übergossen. Nachdem mittels Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstroms die im Apparat vorhandne Luft vollständig verdrängt war, wurde der austretende Wasserstoff entzündet. Alsdann wurde die Lösung der arsenigen Säure zugegeben, die Wasserstoffzuleitung aus dem Kipp'schen Apparat abgestellt, wenn die Wasserstoffentwicklung im Kölbchen selbst nicht zu träge war, und durch Einbringen eines glasirten Porzellantellers in die Flamme auf die Bildung eines Arsenpiegels geprüft. Zu den Versuchen verwendete ich reinstes, granulirtes breit gehämmertes Zinn. Bei Anwendung von 100 ccm conc. Salzsäure zeigte sich auf Zusatz

von 0,02 g  $As_2O_3$  in der Kälte in verhältnissmässig kurzer Zeit ein deutlicher Arsenanflug. Verschiedene Versuche ergaben ferner bei Anwendung von 0,002 g  $As_2O_3$  noch einen sichtbaren Metallspiegel (unterste Grenze). Der selbe Versuch in Anwesenheit von Platin ergab, dass bei dieser Änderung der Versuchsbedingungen 0,0001  $As_2O_3$  einen noch erkennbaren Arsenpiegel geben. Ebenso begünstigte der Zusatz von etwas Kupfersulfat die Arsenwasserstoffentwicklung wesentlich. Es ist somit die Bildung von Arsenwasserstoff mittels Zinn und Säure in der Kälte bewiesen. Anschliessend daran versuchte ich auch bei Anwendung von Aluminiumgries die unterste Grenze zu constatiren. Die Untersuchung ergab, dass bei Aluminium eben noch ein Arsengehalt von 0,0001  $As_2O_3$  zu erkennen ist. Ebenso gelang es mir beim Eisen (Blumendraht), bei Anwendung von 0,00005 g arseniger Säure einen noch sichtbaren Arsenpiegel zu erhalten. Die Temperatur bei den Versuchen schwankte zwischen 25 – 50°, die verwendete Salzsäure war von verschiedener Concentration, so erwies sich bei Zinn die Anwendung einer ungefähr 38-proc. als am zweckmässigsten, bei Aluminium eine stark verdünnte, bei Eisen eine etwa 20-proc.

Der Arsenwasserstoff muss als eines der stärksten Gifte bezeichnet werden. Die Vergiftungen mit demselben gehören ohne Zweifel, wie auch Dütting in seiner Inauguraldissemination — Über einige Fälle von Vergiftung durch Inhalation von Arsenwasserstoff — erwähnt, zu den Gewerbeleidern; wenn auch zugegeben werden muss, dass ein verhältnissmässig geringer Theil von Vergiftungen auf Fabrikarbeiter trifft. Ich führe hiermit die Fälle mit tödtlichem Ausgang an. Einer der ersten, der dem tückischen Gifte zum Opfer fiel, war Prof. Gehlen<sup>10)</sup> zu München (1815). Er starb am 9. Tage nach der Vergiftung. Ein anderer Vergiftungsfall kam im December 1836 in England vor, bei welchem der Tod erst am 24. Tage eintrat<sup>11)</sup>. Reilly<sup>12)</sup> berichtet uns 1842 von dem Tode des Chemikers Brittan, der ungefähr 150 Kubikzoll Wasserstoffgas einathmete, das er für rein hielt. Ferner beobachtete Ollivier<sup>13)</sup> eine Intoxication durch Arsenwasserstoff, welche am 5. Tage mit dem Tode endigte. Interessante Vergiftungsfälle durch Arsenwasserstoff bei der technischen Gewinnung des Sil-

<sup>10)</sup> Buchner's Toxicologie S. 399. Orfila, Toxicologie S. 307. Taylor, die Gifte S. 335.

<sup>11)</sup> Taylor, die Gifte S. 336.

<sup>12)</sup> Dublin Journ. 1842, No. 60. Schmidt'sche Jahrbücher Bd. 37, S. 15. Zur Casuistik der Arsenwasserstoff-Intoxicacionen, Becker, Giessen.

<sup>13)</sup> Schmidt's Jahrbücher Bd. 121, S. 166. Zur Casuistik der Arsenwasserstoff-Intox. Becker.

bers aus Blei theilte uns s. Z. Kreisphysikus Dr. Trost<sup>14)</sup> zu Aachen mit, bei welcher 2 Arbeiter und ein Hüttenmeister ihren Tod fanden. Wächter beschreibt 4 Fälle von Arsenwasserstoffvergiftungen, welche auf der Abtheilung des Herrn S.-Rathes Dr. Kästner<sup>15)</sup> im Altonaer Stadtkrankenhouse zur Beobachtung kamen und von denen ein Fall tödtlich verlief. Es handelte sich dabei um die Vergiftung von vier Italienern, welche durch Leierkastenspiel und Verkauf von Kinderballons ihr kärgliches Brod verdienten. Der Tod des einen trat nach 9 Tagen ein. Im Jahre 1885 wurde nach Becker eine Arsenwasserstoffvergiftung in Giessen bei einem Gymnasiallehrer constatirt, die ebenfalls zum Tode führte. Dütting theilt uns ferner im Jahre 1888 in seiner Inauguraldissertation Fälle mit, bei denen es sich ebenfalls wie bei Wächter um 6 italienische Drehorgelspieler handelte. Unter gleichen Umständen fielen im Jahre 1901 verschiedene Personen dem Arsenwasserstoff zum Opfer<sup>16)</sup>. Auch beim Füllen eines militärischen Luftballons sind 2 Infanteristen der Garnison Thorn zu Grunde gegangen. Dieselben, mit der Füllung des Luftschiffes beauftragt, athmeten dabei Arsenwasserstoff ein. Bei beiden erfolgte der Tod durch zunehmende Herzschwäche.

Bei näherer Einsichtnahme der Litteratur ersieht man, dass der Tod in den meisten Fällen bei den Arsenwasserstoffvergiftungen in wenigen Tagen erfolgte, nur in einem einzigen Falle währete die Erkrankung 24 Tage<sup>17)</sup>; ferner ergiebt sich, dass ungefähr 50 Proc. von Arsenwasserstoffintoxicationen mit dem Tode endigten. Bemerkenswerth ist auch, dass zur Entwicklung von Arsenwasserstoff meist Zink und Schwefelsäure Anwendung fanden. Die Anwendung des Eisens konnte ich nur bei der Füllung des militärischen Fesselballons feststellen. Mit Zinn, welches so vielfach als Reductionsmittel in der Grosstechnik benutzt wird, ist bis jetzt anscheinend keine Vergiftung bekannt geworden. Dieses mag einerseits davon herrühren, dass die Bildung von Arsenwasserstoff weniger prompt erfolgt, andererseits mag dieses wohl auch darauf zurückzuführen sein, dass die Einrichtungen in der Grossindustrie weit zweckentsprechender sind als die der Hausindustrie, wozu man das Füllen der Kinderballons rechnen muss.

Sollte die feststehende Thatsache, dass durch Füllen derartiger Ballons schon manches

<sup>14)</sup> Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin Bd. 18, S. 272, 1873.

<sup>15)</sup> Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin Bd. 28, S. 251, 1878.

<sup>16)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 766.

<sup>17)</sup> Taylor, die Gifte S. 336.

Menschenleben zu Grunde ging, vielleicht nicht Veranlassung geben zu schärferen Vorschriften in dieser Hinsicht? Unnöthig erschienen mir solche nicht, schon deswegen nicht, weil hie und da Säuren mit hohem Arsengehalt in den Handel kommen. Durch eine stete Controle von Seite des Staates würden sich diese Gefahrquellen ohne Zweifel vermindern lassen. Selbstverständlich wäre es zu weitgehend, jede Salzsäure, beziehungsweise Schwefelsäure zu beanstanden, welche geringe Spuren von Arsen enthält. Es wird jedenfalls ein gewisser Arsengehalt event. zuzulassen sein, aber diese Grenze ist auf ein Minimum herabzudrücken und die Anwendung solcher Säuren vielleicht nur in ganz bestimmten Fällen zulässig.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Die Theorie des Bleikammerprocesses.

Von Dr. Fr. Riedel.

Vor einiger Zeit hatte ich versucht<sup>1)</sup>, durch Besprechung einer von Herrn Professor Lunge verfassten Kritik einen Beitrag zur Klärung gewisser physikalisch-chemischer Grundbegriffe zu liefern, die offenbar von ihm und anderen Chemikern unrichtig aufgefasst worden waren. Mein Artikel hat den Widerspruch der Herren Professor Lunge<sup>2)</sup> und Dr. E. Haagn<sup>3)</sup> herausgefordert und sehe ich mich dadurch veranlasst, auf die Erörterungen beider Herren näher einzugehen.

Zunächst recapitulire ich, dass die Veranlassung zu der seit mehreren Monaten bestehenden Controverse der Umstand gewesen ist, dass Herr Dr. Th. Meyer versucht hatte, das Massenwirkungsgesetz auf den Bleikammerprocess anzuwenden. Während nun Herr Professor Lunge die Möglichkeit der Anwendbarkeit dieses Gesetzes verneinte und einer statischen Behandlung des Processes von vornherein jede Berechtigung absprach, suchte ich das gerade Gegentheil zu beweisen.

Zu diesem Zwecke gab ich zunächst eine meiner Meinung nach kurze und genaue Definition der Begriffe „umkehrbar“ und „nicht umkehrbar“. Sodann stützte ich mich auf den auch schon von Herrn Dr. Meyer stillschweigend benutzten Satz, dass ein Katalysator keinen Einfluss auf den schliesslichen Gleichgewichtszustand eines reagirenden Systems ausübe. Schliesslich baute ich auf jenes Fundament, welches wir Guldberg

<sup>1)</sup> D. Ztschr. 1902, 462.

<sup>2)</sup> D. Ztschr. 1902, 581.

<sup>3)</sup> D. Ztschr. 1902, 583.