

hohe (3,70—50 M.) und die Ausbeute allein bei obiger Arbeitsweise in kleinem Maßstab nahezu 70% beträgt, so dürfte das Verfahren zur präparativen Herstellung absolut reiner Ölsäure geeignet sein, zumal ja auch für die abfallenden Säuren Verwendung zu billigeren Preisen vorliegt.

Auch aus Olivenöl „Nizza“ von Kahlbaum wurde noch reine Ölsäure mit allerdings weniger befriedigender Ausbeute gewonnen, weil scheinbar die festen gesättigten Säuren Ölsäuredibromid stark adsorbierten. Es soll daher versucht werden, das Verfahren durch Entfernung der festen Säuren⁸⁾ vor der Bromierung zu verbessern.

[A. 266.]

Über das Vorkommen von Arsen im Frischen Haff

von GEORG LOCKEMANN.

Chemische Abteilung des Instituts Robert Koch in Berlin und Staatliches Haff-Laboratorium in Pillau.

(Eingeg. 24. Aug. 1926)

Im Jahre 1924 brach unter der Fischerbevölkerung im Gebiet des Frischen Haffs eine eigenartige Krankheit aus, deren Symptome auf eine Vergiftung hindeuteten. Die von verschiedenen Sachverständigen abgegebenen Gutachten führten zu der Annahme, daß diese „Haffkrankheit“ durch das Einatmen arsenhaltiger Gase hervorgerufen werde, die in den frühen Morgenstunden als „Dunst“ auf dem Wasser lagern und durch Winde auch auf größere Strecken landeinwärts getrieben werden sollten. Ein widerlicher Geruch, besonders aus der Gegend von Neplecken, wo der von Königsberg kommende, etwa 25 km lange Abwassergraben in die Fischhäuser Wiek, den nördlichsten Teil des Frischen Haffs, mündet, zeigte die reichliche Bildung von Fäulnisgasen an, von denen man glaubte, daß sie auch das giftige Arsengas mit enthielten.

Die beiden im Weichbilde der Stadt Königsberg gelegenen, der Koholytgesellschaft gehörigen Zellstoff-Fabriken Cosse und Liep führten in ihren Ablaugen nicht unerhebliche Arsenmengen den städtischen Abwässern und damit auch dem Frischen Haff zu, denn der von den Fabriken in den Vorkriegsjahren dauernd und seit 1920 wieder teilweise, seit 1923 wieder ausschließlich für die Darstellung der Sulfitlaugen verarbeitete spanische Riotinto-Kies hatte einen Arsengehalt von etwa 0,35%. Die Mengen des aus dieser Quelle stammenden im Laufe der Jahre mit den Fabrikabwässern abgegebenen Arsens berechnen sich auf Hunderte von Doppelzetteln, die allerdings nicht alle ins Haff gelangt, sondern zum großen Teil mit dem sich absetzenden Schlamm in den Klärbecken, sowie auf den Rieselfeldern zurückgehalten sein werden. Auf behördliche Anordnung hin wurde dann ein arsenärmerer Schwefelkies (aus Cypern) mit einem Gehalt von nur 0,03% verwendet, und die Fabrikablaugen (täglich etwa 2300 cbm) durften einen Höchstgehalt von 2 mg Arsen im Liter nicht überschreiten.

Als dann im Herbst 1924 die Haffkrankheit erloschen war, brach sie, nach vereinzelten Fällen während des Winters, im Frühjahr 1925 von neuem aus, so daß sich das Preußische Ministerium für Volkswirtschaft veranlaßt sah, ein besonderes Untersuchungslaboratorium in Pillau einzurichten, mit dessen Leitung ich beauftragt wurde. Außer mir waren noch folgende Herren

aus dem Institut Robert Koch längere oder kürzere Zeit in dem „Staatlichen Haff-Laboratorium“ in Pillau tätig: die Mediziner Prof. Dr. med. Boecker, Dr. med. vet. Fortner und die Chemiker Dr. phil. Ulrich, cand. chem. B. F. v. Bülow und cand. chem. K. Otto.

Unsere Hauptaufgabe in chemischer Beziehung bestand zunächst in der genauen Erforschung der Arsenverhältnisse im Haff, und lediglich über diesen Teil der im Haff-Laboratorium ausgeführten Untersuchungen möchte ich hier kurz berichten. Es war der Arsengehalt von Schlamm, Grundproben, Wasser, Wasserpflanzen und -tieren festzustellen und aufs neue zu prüfen, ob die entwickelten Fäulnisgase und die auf der Wasseroberfläche lagernden Luftsichten tatsächlich arsenhaltig seien. Für unsere Wasserfahrten zum Einholen der Untersuchungsproben oder auch zur Vornahme von Untersuchungen an Ort und Stelle standen uns die Fahrzeuge des Reichswasserschutz-Kommandos Pillau zur Verfügung. An den flachen Uferstellen mußten wir uns des Ruderboots bedienen.

1. Schlamm und Grundproben.

Der durch den Königsberger Abwassergraben in die Fischhäuser Wiek gespülte Schlamm bleibt nicht vor der Grabenmündung bei Neplecken liegen. Durch den Sog der ausgehenden Strömung wird er allmählich in südwestlicher Richtung weiter geschleppt, bis er dann, von dem durch das Pillauer Tief eingehenden Strom ergreifen, in den südlichen und östlichen Teil des Haffs getrieben wird. Wie die Untersuchung der eigenartigen Strömungsverhältnisse des Frischen Haffs ergab¹⁾, fließt der eingehende Strom hauptsächlich in die flachen Buchten des Südostufers, die, mit Schilf oder Binsen dicht bewachsen, als „Holme“ bezeichnet werden. Diese Holme werden nun zu rechten Sammelstellen für den auf dem Boden des Haffs herumtreibenden Schlamm, der von dem dichten Pflanzengestrüpp festgehalten wird, zumal der ausgehende Strom nicht durch die Uferbuchten, sondern mehr durch die Mitte des Haffs geht.

Der Boden des Haffs besteht im übrigen größtentheils aus grauem Sand, der in dünnerer oder dickerer Schicht von grauem Schlick bedeckt ist. Nur vereinzelt findet man auch den von Schwefeleisen schwarz gefärbten fauligen Schlamm, der sich auf der Reise von der Grabenmündung bei Neplecken in die Holme befindet und dem sich vielleicht auch andere aus der absterbenden Pflanzen- und Tierwelt des Haffs stammende Schlammfetzen angeschlossen haben. Auf dem Boden der Fischhäuser Wiek und in vereinzelten Gegenden des Königsberger Haffs werden auch durch die dort stellenweise in großen Mengen abgelagerten Muschelschalen erhebliche Schlammassen zurückgehalten.

Etwa 60 aus den verschiedensten Gegenden des Haffs gewonnene Schlamm- und Grundproben wurden nun auf ihren Arsengehalt untersucht. Da sie meistens große Mengen organischer Stoffe enthielten, behandelten wir sie nach dem von mir früher²⁾ für den Nachweis kleiner Arsenmengen in Harn, Blut und anderen organischen Substanzen angegebenen Zerstörungsverfahren (Behandeln mit einem Gemisch von 9 Teilen rauchender Salpetersäure und 1 Teil Schwefelsäure, Abdampfen mit Salpetersäure und Schmelzen mit Salpeter). Für die einzelnen Untersuchungen wurden etwa 25 g verwendet. In Parallelproben wurde durch Fest-

¹⁾ Um die Aufklärung der Strömungsverhältnisse im Frischen Haff haben sich besonders die Herren v. Bülow und K. Otto verdient gemacht.

²⁾ Biochem. Zeitschr. 35, 478 [1911].

⁸⁾ S. a. Fachini u. Dotta, L'industria degli olii e dei grassi 1924, S. 33.

stellung des Gewichtsverlustes bei 105° der Wasser gehalt ermittelt, um die gefundenen Arsenmengen alle einheitlich auf 1 kg Trockengewicht berechnen zu können.

Die Arsenbestimmung geschah in der von mir früher (l. c.) angegebenen Weise, daß die Salpeterschmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung nach Vertreiben der Kohlensäure und Stickoxyde neutralisiert und in der Kälte mit äquivalenten Mengen Eisen- und Ammoniaklösung unter Umrühren versetzt wurde. Der das Arsen enthaltende Eisenhydroxydniederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und von dieser auf eine bestimmte Raummenge aufgefüllten Lösung werden verschiedene abgemessene Mengen im Marsh-Liebig-Apparat geprüft. Durch Vergleich der erhaltenen Arsenspiegel mit Normalspiegeln werden die einzelnen Mengen geschätzt, und aus den durch Berechnung auf die Gesamtmenge erhaltenen Einzelwerten der Mittelwert als die gefundene Arsenmenge angenommen. Bei höherem Arsen gehalt wäre das Filtrat vom Eisenhydroxydniederschlag nochmals in der gleichen Weise zu behandeln.

Auf diese Weise ist es möglich, auch bei verhältnismäßig sehr geringem Arsengehalt noch brauchbare Arsenbestimmungen auszuführen, ohne besonders große Mengen des Untersuchungsstoffes in Arbeit zu nehmen.

Das Ergebnis der Untersuchung von Schlammm- und Grundproben war nun folgendes: In der Nähe der Fabriken wurden verhältnismäßig hohe Werte gefunden: in einer Schlammprobe aus dem Pregel vor der Zellstofffabrik Cosse bei Dammkrug z. B. 260 mg, in einer aus dem oberen Teil des Abwasser grabens bei der Kreuzung mit dem Wege Widitten Elendskrug sogar 800 mg As auf 1 kg Trockengewicht (2,6 und 8 : 10 000). Kurz vor und an der Graben mündung bei Neplecken dagegen wurden Werte von 50 und 30 bis 48 mg As festgestellt. Der Arsengehalt der schlamm- und sandhaltigen Grundproben im Haff selbst dagegen schwankt zwischen 0,1 und 6 mg. Auch war der Schlamm in der Pillauer Rinne und in der Königsberger Rinne bis in die Pregelmündung aufwärts im allgemeinen nicht sehr arsenhaltig (1—4 mg). Einzelne Proben wurden aber auch dort sowohl wie an anderen Stellen des Haffs mit höherem Arsengehalt gefunden: z. B. bei Tonne 11 in der Königsberger Rinne 28 mg, zwischen Kaporn und Margin 12 mg, südlich Kaporn 13 mg, bei Wolitta 7 mg, im Rosenberger Hafen 10 und 12 mg As.

Der in den Holmen abgelagerte Schlamm hatte jedoch fast immer einen höheren Arsengehalt, z. B. bei Fischhausen 22 mg, bei Peyse (Signalhaus) 33 mg, bei Zimmerbude 30 mg, zwischen Patersort und Schölen 8 mg, bei Passarge 22 mg As. Es dürfte wohl berechtigt sein, zumal die erwähnten Strömungsverhältnisse in gleicher Richtung deuten, die Höhe des Arsengehalts der verschiedenen Schlammlagerungen als ein charakteristisches Merkmal für ihre Herkunft oder wenigstens Anreicherung aus dem Abwassergraben bei Neplecken anzusehen.

2. See- und Haffwasser.

Das Ostseewasser in der Gegend von Pillau ist in bezug auf seinen Chloridgehalt annähernd $\frac{1}{10}$ n., 10 ccm verbrauchen beim Titrieren nach Mohr durchschnittlich 10,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung. Die Titerwerte für 10 ccm Haffwasser schwankten im allgemeinen zwischen 4,0 und 7,5 ccm, stiegen aber bisweilen auf 9,6 und sogar auf 10,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung, während sie an den Stellen der Süßwasserzuflüsse bis auf 0,3 oder auch auf

0,1 ccm sanken. Bei diesem dauernden Wechsel des Haffwassers an Süß- und Seewasser, der von dem Wechsel des aus- und eingehenden Stroms abhängig ist, kann natürlich von einem gleichmäßigen Gehalt an gelösten Bestandteilen, somit auch an Arsen keine Rede sein.

Der Arsengehalt des Ostseewassers beträgt nach den in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Königsberg ausgeführten Bestimmungen etwa 0,001 mg im Liter (1 : 10⁹). Für das Haffwasser waren im Jahre 1924 in einzelnen Proben verschiedener Herkunft folgende Werte gefunden: von der Staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin 0,02 mg, von der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Königsberg 0,005—0,010 mg As im Liter. In einer mir von Prof. Dr. Schnabel († 11. Dez. 1925) im Oktober 1924 übergebenen Wasserprobe hatte ich den verhältnismäßig hohen Gehalt von 0,2 mg As im Liter festgestellt. Wie aus den Aufzeichnungen hervorgeht, handelte es sich um ein dunkles, trübes Wasser, das unmöglich aus mittleren Gebieten des Haffs stammen konnte, sondern vermutlich dem Abwassergraben bei Neplecken entnommen war.

Im Jahre 1925 fanden wir in einzelnen Wasserproben folgenden Arsengehalt im Liter: Wasser aus der Nähe von Groß-Heydekrug (19. Mai 1925) 0,002 mg, Wasser aus dem Pillauer Tief bei ausgehendem Strom (26. August 1925) 0,016 mg, Wasser aus dem Abwassergraben bei Neplecken kurz oberhalb der Mündung (29. Oktober 1925) 0,100 mg, Wasser aus der Mitte des Haffs zwischen Tolkemit und Elbing (31. Oktober 1925) 0,001—0,008 mg.

3. Haffwasserpflanzen und -tiere.

Verschiedene der im Frischen Haff vorkommenden Pflanzen und Tiere haben wir auf ihren Arsengehalt untersucht. Dabei verwendeten wir dasselbe Zerstörungs- und Arsenprüfungsverfahren, das oben bei der Untersuchung der Schlamm- und Grundproben erwähnt wurde. Im allgemeinen ergab sich ein sehr geringer Arsengehalt. In 25 g feuchten submersen Wasserpflanzen (Laichkräuter u. dgl.) aus dem Holm von Rosenberg, aus der Nähe von Peyse und von Düsterwald war kein Arsen nachzuweisen. In Fadenalgen und verschiedenen anderen Wasserpflanzen aus der Nähe der Neplecker Grabenmündung war dagegen 0,5 und 1,1 mg in 1 kg Trockengewicht enthalten. Noch höher war der Arsengehalt der von dem stark arsenhaltigen Schlamm im Holm von Zimmerbude heraufgeholt Gewächse: eine Probe Tausendblatt hatte 3 mg, ein Gemisch verschiedener Pflanzen mit Schlauchalgen (*Vaucheria*)³⁾ 7 mg, die Schlauchalgen allein bis zu 28 und 47 mg Arsen in 1 kg Trockengewicht. Ob das aufgenommene Arsen vorwiegend aus dem sehr schwach arsenhaltigen Wasser oder aus dem arsenreichen Schlamm (30 mg As in 1 kg trocken) stammt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Die untersuchten Wassertiere enthielten durchweg sehr wenig Arsen. Von den niederen Wassertieren, die einen Teil der Aalnahrung bilden, wurden jedesmal einige (7—31) Gramm in getrocknetem Zustande untersucht. Dabei ergaben sich folgende Werte, berechnet auf 1 kg Trockengewicht: Schnecken (kleinste Planorbis von 1—6 mm Durchmesser, vereinzelt kleinste Limnæen) aus dem Holm von Rosenberg 0,015 mg, Mückenlarven aus der Mitte des Haffs 0,040 mg, Flohkrebse,

³⁾ Als solche bestimmt von Herrn Prof. Dr. Kolkwitz in der Staatl. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem.

vorwiegend aus dem Holm von Rosenberg 0,200 mg As. Für die Aale konnte der von mir⁴⁾ im Jahre 1924 erhobene Befund in der gleichen Größenordnung bestätigt werden. In 1 kg Aal (ungetrocknet, 6—15 Stück) wurden von uns gefunden: Aal aus der Gegend von Rosenberg 0,013 mg, aus der Gegend von Leysuhnen 0,010 und 0,050 mg, aus der Gegend von Peyse 0,100 und 0,200 mg As. Bei getrennter Untersuchung von Kopf, Eingeweide und übrigen Körperteilen erwies sich der Kopf fast oder völlig arsenfrei, während die Hauptmenge Arsen einmal in den Eingeweiden, zweimal im übrigen Körper gefunden wurde. In zwei Ostseeaaalen, die aus der Gegend von Göhren auf Rügen stammten, war überhaupt kein Arsen nachzuweisen.

4. Luft und Gase.

Die Prüfung der auf der Wasseroberfläche lagernen Luftsicht und der durch faulige Zersetzung des Schlams entwickelten Gase auf Arsen war deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil gerade in dem Vorkommen flüchtiger Arsenverbindungen die Ursache der Haffkrankheit vermutet wurde. Im Jahre 1924 war zwar nicht in der über dem Wasser befindlichen Luft selbst Arsen nachgewiesen, wohl aber glaubte man diesen Nachweis für die Luft, die durch Haffwasser geleitet war, erbracht zu haben. Die Untersuchungen waren in der Staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin in der Weise ausgeführt worden, daß man durch drei verschiedene Proben (je 8 l) Haffwasser größere Mengen (je 32 l) Luft hindurchgesaugt, diese Luft durch glühenden Asbest und dann durch Asbest, der mit Natronlauge getränkt war, geleitet hatte. In der Natronlauge waren dann geringe Mengen Arsen nachgewiesen worden; in einem Falle (Wasser aus der Gegend von Fischhausen) etwa 0,010 mg, in den beiden anderen Fällen (aus den Gegenden von Rosenberg und Passarge) etwas weniger.

Diese Versuche habe ich in den Monaten Juni und Juli 1925 in größerem Maßstabe mit neun verschiedenen Haffwasserproben wiederholt, und zwar fünfmal mit je 10 l, viermal mit je 25 l Wasser. Die einzelnen Proben stammten aus den Gegenden von Fischhausen, Neplecken, Peyse, Königsberger Rinne, Wangitt und Rosenberg. Die Versuchsanordnung war folgende:

Eine Korbflasche von 10 oder 25 l Inhalt, in der sich das zu prüfende Haffwasser befand, wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein kurzes, über dem Wasser endendes und ein langes, bis auf den Boden reichendes Knierohr führte. Das lange Knierohr wurde durch Gummischlauch mit einer Gasuhr, das kurze durch Gummischlauch mit einem Rohr aus schwerschmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr) verbunden, das in einem kurzen Verbrennungs-Ofen lag, aus dem es mit dem anderen, mit einer Einschnürung versehenen Ende frei herausragte. Das erste Viertel des Rohres war mit gekörntem Chlorcalcium, auf beiden Seiten durch Glaswolle abgegrenzt, gefüllt. Vor der Einschnürung befanden sich (etwa 5 g) reinster Asbest, auf eine Länge von etwa 20 cm verteilt und durch die Flammen zur Rotglut erhitzt. Hinter der Einschnürung war das etwa 12 cm lange Rohrende, das aus dem Ofen herausragte und nicht erhitzt wurde, mit (etwa 3 g) reinstem Asbest, der mit 10 ccm Kahlbaum'scher Normal-Natronlauge getränkt war, angefüllt. Durch Gummistopfen, Glasrohr und Gummischlauch war die Verbindung mit der Wasserstrahlluftpumpe hergestellt.

⁴⁾ Medizinische Klinik 1925, Nr. 3.

Die angesaugte Luft mußte also nach dem Durchgange durch die Gasuhr das in der Korbflasche befindliche Wasser von unten nach oben durchstreichen, wurde weiter durch das Chlorcalcium, den glühenden Asbest und den mit Natronlauge getränkten Asbest gesaugt. Von dem erhitzten Luftstrom wurde natürlich die in dem Asbest verteilte Natronlauge ebenfalls erhitzt, so daß sie allmählich eintrocknete. Die auf diese Weise durchgesaugten Luftpunkte und die dazu verwendeten Zeiten waren folgende: 1. durch je 10 l Haffwasser 93, 115, 210, 307 l Luft binnnen je 5 Stunden, 560 l Luft binnnen 6 Stunden; 2. durch je 25 l Haffwasser 50 l Luft binnnen 3 Stunden, 208, 264, 355 l Luft binnnen je 5 Stunden.

Nach Schluß der einzelnen Versuche wurde der mit Natronlauge getränkten Asbest herausgenommen und mehrmals mit heißem Wasser und verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Die vereinigten, neutralisierten Filtrate wurden in der Kälte unter Umrühren mit 3 ccm Eisenlösung und der gleichen Menge Ammoniaklösung, wie wiederholt beschrieben, versetzt, das entstandene Ferrihydroxyd abfiltriert, wenig nachgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Durch Prüfung im Marsh-Liebig-Apparat und Vergleich mit Normalspiegeln wurde der Arsengehalt festgestellt. Auf diese Weise habe ich folgende Arsenmengen in der Natronlauge ermittelt: einmal 1, viermal 2, je einmal 9, 12, 14, 15 mmg As. Als ich dann blinde Versuche, d. h. ohne Haffwasser ausführte, fanden sich 2, 4, 6, 10, 15 mmg As.*). Ich erzielte also dieselben Ergebnisse, ob ich Haffwasser anwendete oder nicht.

Bei näherer Prüfung zeigte sich denn auch, daß diese kleinen Arsenmengen aus den angewendeten reinsten Chemikalien und Glasgeräten stammten. Natronlauge, sowohl die von ersten Firmen gelieferte, wie die aus festem Äztnatron (Natrium causticum purum) hergestellte, enthält fast immer etwas Arsen. Dieses läßt sich am einfachsten auf folgende Weise feststellen: 50 oder 100 ccm 2- oder 1 n-Natronlauge werden mit der äquivalenten Menge reinster Schwefelsäure neutralisiert. Wie man solche Schwefelsäure, falls sie im Handel nicht zu haben ist, gewinnen kann, habe ich früher⁵⁾ näher angegeben. In dem abgekühlten neutralen Gemisch wird durch Zusatz von je 3 ccm Eisen- und Ammoniaklösung ein Ferrihydroxydniederschlag hergestellt, der, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, im Marsh-Liebig-Apparat geprüft wird. Es hat sich nun gezeigt, daß man eine Natronlauge erhalten kann, die weitgehenden Ansprüchen auf Arsenfreiheit entspricht, wenn man zu deren Herstellung das aus Natriummetall gewonnene Äztnatron (Natrium hydricum purissimum e Natio) benutzt.

Asbest, auch der mit reiner Salzsäure ausgekochte, gibt, je nach seiner Herkunft, beim Erwärmen mit Natronlauge meistens geringe Arsenmengen ab.

Glas ist nun das allerbedenklichste. Dies unentbehrlichste Hilfsmittel bei chemischen Arbeiten ist fast immer arsenhaltig und teilt von diesem Arsengehalt alkalischen Lösungen schon bei verhältnismäßig kurzem Erwärmen mehr oder weniger mit. Gerade das im Laboratorium als besonders widerstandsfähig geschätzte Jenenser Gerätglas erwies sich als besonders arsenhaltig, während andere Glassorten wieder weniger oder kaum nachweisbare Spuren von Arsen enthielten. Verwendet man beim Arbeiten mit Natron- oder Kalilauge nicht dauernd Porzellangefäße, sondern auch Becher-

⁵⁾ Z. ang. Ch. 35, 357 [1922].

*) 1 mmg = 0,001 mg = 1 Milliogramm.

gläser, Glaskolben usw., so erhält man bei der Schlußprüfung auf Arsen ganz verschiedene Werte, deren Schwankungen erst verständlich werden, wenn man den Arsengehalt der verschiedenen verwendeten Glasgeräte näher prüft. Auch das schwerschmelzbare Glas der Verbrennungsrohre ist stark arsenhaltig. 50 g Scherben eines solchen Rohres gaben z. B. bei längerem Erwärmen mit 50 ccm 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbade etwa 30 mmg Arsen an die Lauge ab.

Aus alledem geht zur Genüge hervor, daß es gar nicht möglich ist, nach dem in der Staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin angewendeten und von mir nachgeprüften Verfahren eine Untersuchung von Luft auf solch kleine Arsenmengen (in der Größe von einigen Milligrammen) auszuführen. Wie die Versuche zeigten, muß jedesmal mehr oder weniger Arsen gefunden werden, da die verwendeten Chemikalien und Glasgeräte mehr oder weniger Arsen enthalten. Da die in der Staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin im Jahre 1924 ausgeführten Untersuchungen in einem Falle 0,01 mg, in den beiden anderen Fällen noch weniger Arsen ergeben hatten, so ist wohl der Schluß gerechtfertigt, daß diese Befunde, ebenso wie die bei meinen Versuchen gewonnenen von ungefähr gleicher Größe, lediglich den Arsengehalt der verwendeten Chemikalien und Glasgeräte anzeigen, und daß es unmöglich ist, sie als Beweise für einen Arsengehalt der durch die Wasserproben geleiteten Luft anzusehen.

Um die Frage nach dem Vorkommen flüchtiger Arsenverbindungen im Frischen Haff möglichst gründlich zu klären, habe ich mich mit den soeben beschriebenen Versuchen nicht begnügt, sondern außerdem einerseits die über der Haffoberfläche lagernde Luftsicht selbst, anderseits die durch Fäulnis von arsenhaltigem Schlamm und arsenhaltigen Algen gebildeten Gase auf Arsengehalt geprüft.

Die Luft wurde folgendermaßen untersucht: Mit Hilfe einer für diesen Zweck besonders zusammengestellten Ansaugevorrichtung mit langem Saugschlauch und -trichter wurden vom Motorboot aus größere Mengen Luft unmittelbar von der Wasseroberfläche angesaugt und durch zwei Waschflaschen geleitet, deren eine mit Brom und etwas Wasser, deren andere mit Natronlauge gefüllt war. Wie ich kürzlich⁶⁾ dargelegt habe, ist Brom ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Arsengase. Das angewandte Brom erwies sich vor und nach dem Versuche als völlig arsenfrei.

Die Fäulnigsgase wurden teils an besonders schlammreichen Stellen des Haffs (Grabenmündung von Neplecken, Holm von Peyse und Rosenberg) durch geeignete Vorrichtungen aufgefangen, teils im Laboratorium in besonderen Versuchsanordnungen selbsttätig entwickelt und in Flaschengasometern gesammelt. Für diese Gasentwicklung im Laboratorium wurden teils größere Schlammengen (einige Kilogramm) aus den Gegenden von Neplecken, Peyse, Patersort, teils arsenspeichernde Algen (Vaucheria) von dem Schlammgrunde des Holms von Zimmerbude mit Haffwasser angesetzt. Die nach dem gewöhnlichen gasanalytischen Verfahren ausgeführte chemische Untersuchung ergab die für Fäulnigsgase charakteristischen Bestandteile, nämlich: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure (13,5—17,4 %), Methan (70,0—78,3 %), Wasserstoff (6,7—15,2 %). Bei den im Haff gewonnenen Gasproben war außerdem natürlich noch eine gewisse Menge Luft nachzuweisen. Die Prüfung der Gase auf Arsen geschah mit je 3—8 l teils mit Hilfe von Kohle, teils mit Hilfe von rauchender Salpetersäure in der von mir kürzlich⁶⁾ geschilderten

Weise. Obwohl die der Fäulnis überlassenen Vaucheria-Algen einen recht hohen Arsengehalt hatten (28—47 mg As in 1 kg trocken), konnte in den von ihnen entwickelten Gasen ebenso wie in den aus Schlamm entwickelten und den im Haff selbst aufgefangenen Fäulnigsgasen keine Spur Arsen nachgewiesen werden.

Verwendete ich an Stelle der nach dem von mir früher⁵⁾ angegebenen Verfahren gereinigten Chemikalien die gewöhnlichen „reinen“ Chemikalien, so waren auch hier einige Milligramm (5—10 mmg) Arsen zu finden. Ich habe derartige Versuche absichtlich ausgeführt, um zu zeigen, wie leicht die kleinste Vernachlässigung an erforderlicher Strenge der Versuchsbedingungen zu Fehlschlüssen führen kann. Wenn auch bei den meisten analytischen Untersuchungen, wie z. B. forensischen Prüfungen, solche kleinen Arsenmengen, wie sie hier gefunden wurden, überhaupt keine Rolle spielen, so ist es um so wichtiger, in Fällen wie dem vorliegenden den Ursprungs ihres Auftretens mit völliger Sicherheit nachweisen zu können, als die aus den Untersuchungen gezogenen Schlüsse zu weitgehenden theoretischen und praktischen Folgerungen geführt haben.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Arsen kommt im Frischen Haff in seinen verschiedenen Bestandteilen in verschiedenen Mengen vor. Der aus dem Königsberger Abwassergraben stammende Schlamm ist am arsenreichsten (bis zu 800 mg As in 1 kg trocken), der Arsengehalt der aus dem Haff selbst stammenden Schlamm- und Grundproben schwankt im allgemeinen zwischen 0,1 und 6 mg, während der Arsengehalt der in den Holmen abgelagerten Schlammassen bis zu 33 mg in 1 kg Trockengewicht steigt.

Die Menge des im Haffwasser gelösten Arsens schwankt mit dem von ein- und ausgehendem Strom abhängigen Gehalt an Seewasser. An der Mündung des Abwassergrabens bei Neplecken wurden 100 mmg As im Liter gefunden, in Wasserproben aus verschiedenen Gegenden des Haffs schwankte der Gehalt zwischen 1 und 16 mmg As. Die Wasserpflanzen enthielten im allgemeinen nur wenig Arsen; die in der Nähe der Neplecker Grabenmündung oder auf stark arsenhaltigem Schlamm vorkommenden Gewächse enthielten 0,5—3 mg As in 1 kg Trockengewicht. Die Schlauchalgenart Vaucheria speicherte jedoch das Arsen bis zu 47 mg in 1 kg trocken.

Die niederen Wassertiere hatten einen Arsengehalt von 15—200 mmg in 1 kg Trockengewicht; in Aalen wurden ungefähr die gleichen Mengen, berechnet auf 1 kg Lebendgewicht, gefunden.

In den aus dem Schlamm aufsteigenden Fäulnigsgasen sowohl wie in den im Laboratorium aus arsenhaltigem Schlamm oder aus arsenspeichernden Algen entwickelten Fäulnigsgasen war keine Spur Arsen nachzuweisen. Ebenso erwies sich die durch Haffwasser geleitete Luft wie die auf der Wasseroberfläche des Haffs lagernde Luftsicht als völlig arsenfrei.

Die hier gemachten Angaben beziehen sich auf die Verhältnisse im Frischen Haff im Jahre 1925. Die im Jahre 1924 von anderer Seite erhobenen Befunde können nicht als Beweis für das Vorkommen flüchtiger Arsenverbindungen im Frischen Haff angesehen werden, weil bei dem angewandten Untersuchungsverfahren in allen Fällen Spuren von Arsen gefunden werden müssen, die aus den benutzten Chemikalien und Glasgeräten stammen.

Bei der Ausführung der Versuche hatte ich mich der wertvollen Hilfe des Herrn Dr. W. Ulrich zu erfreuen, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

⁶⁾ Z. ang. Ch. 39, 1125 [1926].