Die nähere Untersuchung des fetten Oeles behalte ich mir für eine später erscheinende Arbeit: „Die fetten Oele der brasilianischen Gewächse“, vor.

Untersuchungen über den Verbleib des bei der Glasfabrikation angewandten Arseniks;

von

Fr. Bädeker jun. in Witten (Westphalen). *)

In dem Handbuche der Sanitätspolizei von Dr. L. Pappenheim wird die Frage, welchen Weg die grossen Massen von Arsenik nehmen, die bei der Glasfabrikation in Anwendung kommen, als von hoher hygienischer Bedeutung, jedoch eines genügenden Abschlusses noch entbehrend, bezeichnet. Durch persönliche Anregung von Seiten des Herrn Verfassers bin ich veranlasst worden, in einer der benachbarten Glashütten, welche Arsenik bei dem Einschmelzen des Glassatzes verwendet, den Verbleib dieses Arseniks einer Untersuchung zu unterziehen und theile in Folgendem die Resultate dieser Untersuchung mit.

Bevor ich auf den Gegenstand selbst eingehe, gebe ich die zur Anwendung gebrachte Untersuchungsmethode an.

Schneider in der Oesterr. Zeitschrift für pr. Heilkunde 1859 theilt über die Empfindlichkeit der Marsh'schen Arsenikprobe mit, dass vermittelt derselben erst eine Quantität von 2 Milligrm. arseniger Säure unverkennbar, eine Quantität von weniger als 1 Milligrm. nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen sei.

Für die Aufsuchung sehr geringer Mengen Arsenik kann demnach diese Probe nicht in Anwendung kommen. Die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff erfolgt noch bei 60000facher Verdünnung nach Schneider (bei

*) Separatabdruck aus Heft 2 der „Beiträge für exacte Forschung auf dem Gebiete der Sanitätspolizei. Herausgegeben von Dr. L. Pappenheim.“

90000facher nach Reinsch, 160000facher nach Brandes). Zur Abscheidung des Arsens aus seinen Lösungen ist also der Schwefelwasserstoff von vorzüglichstem Werthe. Es ist dabei jedoch zu bemerken, dass, wenn Arsen in der Verbindung Arsensäure (AsO_5) in sehr geringer Quantität vorhanden ist, die Fällung in der durch Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung langer Zeit — mehrerer Tage — bedarf. Wenn zugleich Blei in der Lösung enthalten ist, so bringt Schwefelwasserstoff sogleich eine Fällung hervor, der Niederschlag enthält aber nicht — wie man vermuthen sollte — nothwendig auch das vorhandene Arsen, sondern bei längerem Stehen lagert sich auf dem ersten Niederschlage erst der gelbe, durch Arsen entstehende ab. — Es muss also zur Regel gemacht werden, bei Aufsuchung des Arsens — vorzüglich dann, wenn Arsensäure als vorhanden angenommen werden muss — zur Ausfällung durch Schwefelwasserstoff eine mehrtägige Einwirkung des letzteren statt finden zu lassen.

Um aus dem durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlage das Arsen zu isoliren, empfiehlt sich auch für die qualitative Prüfung dieselbe Methode, welche für die quantitative Bestimmung des Arsens die beste ist; nämlich die Ueberführung des Schwefelarsens in die Verbindung der arsensauren Ammoniak-Magnesia. Zu diesem Zwecke wird der ausgewaschene Schwefelwasserstoff-Niederschlag auf dem noch feuchten Filtrum mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und mit Wasser nachgespült; die ablaufende ammoniakalische Flüssigkeit und das Waschwasser werden im Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit rauchender Salpetersäure übergossen, wieder im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand dann mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, filtrirt und das Filtrat mit einer Auflösung von Chlorammonium-Chlormagnium oder schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia versetzt. Es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia (H^4NO , 2MgO , $\text{AsO}_5 + 12\text{HO}$), welcher, in ammoniakalischem Wasser bei-

nahe unlöslich, mit solchem vollständig ausgewaschen werden kann. Für die qualitative Erkennung der kleinsten Quantitäten dieser Verbindung dient das Mikroskop.

Um die Empfindlichkeit der Probe zu versuchen, wurde eine Auflösung von 0,24 Grm. arsensaurem Kali ($\text{KO}, 2\text{HO}, \text{AsO}_5$), entsprechend 0,1 Grm. Arsen, in 1 Liter Wasser dargestellt, von welcher also 1 Cubikcentim. $\frac{1}{10}$ Milligrm. Arsen enthielt.

Von dieser Lösung wurden verschiedene Proben mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia und überschüssigem Ammoniak vermischt und die entstandenen Niederschläge nach 3—4 Stunden unter dem Mikroskop (bei 120facher Linearvergrößerung) betrachtet.

10 Cubikcent., durch Verdampfen auf 5 Cubikcent. eingeengt (= 1 Th. Arsen in 5000 Th. Flüssigkeit) trübte sich sogleich bei Zusatz des Magnesia-Doppelsalzes. Bei grösserer Verdünnung ist eine Trübung sogleich nicht zu bemerken und erst nach einiger Zeit sieht man Krystalle an den Wänden und am Boden des Gefässes sich bilden, welche durch Reiben mit einem Glasstabe oder einer Federfahne sich leicht ablösen lassen und dann schnell auf den Boden sinken. Durch Abgiessen der Flüssigkeit kann man die Krystalle in dem letzten Tropfen der Flüssigkeit concentriren und mit diesem die geringste Quantität derselben auf das Objectglas bringen.

$\frac{1}{10}$ Cubikcentim. der erwähnten Lösung von arsensaurem Kali mit 1 Tropfen ammoniakalischer Lösung von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia versetzt, lieferte noch zahlreiche mikroskopische Krystalle von vollständig charakteristischer Form. Es ist also eine Quantität von $\frac{1}{100}$ Milligrm. Arsen auf diese Weise noch erkennbar. Der geringste Arsengehalt kann in der geringsten Quantität Flüssigkeit concentrirt werden; der Niederschlag enthält die ganze Menge des vorhandenen Arsens, und die Identität desselben ist sowohl durch das Mikroskop, als auch durch weitere damit vorzunehmende Reactionen zu erkennen.

Die Form der Krystalle ist nicht immer dieselbe, jedoch sind die verschiedenen Formen durch Uebergangsformen verbunden. In den verdünntesten Lösungen bilden sich dreiseitige Prismen mit schrägen Endflächen; sie sind häufig so verkürzt, dass die Endflächen auf einer Kante an einander stossen und vierseitige Pyramiden mit oblonger oder quadratischer Grundfläche darstellen. Da diese Pyramiden in der Regel mit der Basis aufliegen, so zeigt das Mikroskop sie, von oben gesehen, als rechtwinklige viereckige Figuren mit sich kreuzenden Diagonallinien; die Pyramide ist erkennbar durch die verschiedenartige Reflexion der Seitenflächen.

Wenn die Prismen sich zu Zwillingsgestalten vereinigen, so ist damit gewöhnlich eine Einschnürung des einen oder beider Zwillinge in der Mitte verbunden; je nachdem sich die Prismen mehr verkürzen und die Einschnürung der Mitte deutlicher wird, zeigen sich die Uebergänge bis zu einem regelmässigen Krystallkreuz. Während in den verdünntesten Lösungen von Arsensäure — auf der Grenze der Reaction — gewöhnlich die einfachen Pyramiden und Prismen sich ausbilden, erscheinen in den Lösungen von etwas geringerer Verdünnung in der Regel die Krystallkreuzchen. Die Flügel der Kreuzchen stehen rechtwinklig oder schiefwinklig zu einander, sie sind von einer Mittellinie durchzogen, bei kleinen Exemplaren am Rande schwach unregelmässig gezackt, bei grösseren vollständig fiederspaltig oder kammförmig eingeschnitten.

Die Niederschläge aus concentrirteren Lösungen zeigen häufig nur die federförmigen Flügel der Krystallkreuzchen, oder auch hier die einzelnen Krystalle zu grösseren xförmigen Figuren vereinigt. In den Fällen jedoch, wo so geringe Mengen von Arsenik aufzusuchen sind, dass die Zuhülfenahme des Mikroskops angezeigt ist, scheinen nur die beschriebenen einfacheren Gestalten der Krystalle vorzukommen. Um jedoch die Erkennung des Niederschlages nicht auf die Figur der Krystalle

allein zu gründen, muss in allen Fällen noch die Reaction des salpetersauren Silberoxyds als Beweis hinzugezogen werden.

Wird der Niederschlag, nachdem er durch mehrmaliges Aufgiessen von ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und durch Erhitzen das etwa noch vorhandene freie Ammoniak entfernt ist, mit Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt und weiter erwärmt, so umkleiden sich die Krystalle zunächst mit einer braunen Hülle und gehen allmähig in die amorphe Verbindung des arsensauren Silberoxyds ($3 \text{ AgO}, \text{AsO}^5$) über, welche durch ihre braunrothe Farbe leicht kenntlich ist. Diese Procedur lässt sich noch mit den kleinsten Krystallmengen auf dem Objectglase selber mit dem besten Erfolge vornehmen, wobei die Reaction durch das Mikroskop beobachtet wird.

Für die quantitative Bestimmung des Arsens wurde, nach H. Rose, der Niederschlag der arsensauren Ammoniak-Magnesia, nachdem derselbe mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen war, bei genau 100^0 C. getrocknet, gewogen. Die Verbindung entspricht — bei 100^0 C. getrocknet — der Formel $\text{H}^4\text{NO}, 2 \text{ MgO}, \text{AsO}^5 + \text{HO}$ und enthält 39,17 metallisches Arsen in 100 Theilen.

Die Glashütte, aus welcher ich die Materialien zur Untersuchung erhalten habe, fabricirt (mit Steinkohlenfeuerung) nur Tafelglas; sie arbeitet mit drei Oefen, deren jeder zehn Häfen enthält. Der Querdurchschnitt eines Glasofens ist in nachstehender Figur dargestellt; ich bemerke übrigens ausdrücklich, dass die Zeichnung nicht nach Maass ausgeführt ist und nur die Situation der Theile, welche bei der vorliegenden Frage in Betracht kommen, andeuten soll.

a a ist der massiv aufgemauerte Ofen, welcher oben überwölbt ist (b); bei c ist der Rost, unter welchem der unter dem Niveau der Hütte liegende Aschenfall; d d sind die Glashäfen, deren auf jeder Bank fünf in der Reihe stehen. Der Ofen ist von einem Mantel aus Eisenblech, g, umgeben, welcher trichterförmig in das Rauchrohr h sich verjüngt, das letztere mündet über dem Hütendache. Vor jedem Hafen ist die Seitenwand des Ofens mit einer Oeffnung e, der Arbeitsöffnung, versehen und der Blechmantel hat entsprechende Oeffnungen i, welche durch Thüren verschliessbar sind. Bei k sind die Ar-

beitsbühnen. Die vom Roste aufsteigende Feuerluft umspielt die Häfen und entweicht zum Theil durch die Arbeitsöffnungen in den Raum zwischen Ofen und Blechmantel und weiter durch das Rohr h in die freie Luft, zum Theil gelangt sie durch Zugöffnungen hinter den Häfen, gleich oberhalb der Bank, auf welcher diese stehen, in die Canäle ff, tritt aus diesen an einer Längenseite des Ofens durch senkrechte Canäle unter das Blechdach g und sodann ebenfalls durch das Rohr h ins Freie.

Eine Benutzung der abziehenden Feuerluft, wie etwa durch Anschluss eines Streckofens an den Schmelzofen, findet nicht statt.

Die Beschickung der Häfen findet folgendermaassen statt. In den glühenden Hafen wird durch die Arbeitsöffnung hindurch zuerst ein Gemenge von 1 Pfd. weissem Arsenik und $2\frac{1}{2}$ Pfd. calcinirter Soda eingetragen und sogleich darauf der aus dem bekannten Gemenge von Sand, schwefelsaurem Natron, Kalkstein und Kohle bestehende Glassatz. Jeder Hafen erhält von dem letzteren 9 Centner, und die Ausbeute an Glas wird auf 7 Centner veranschlagt. Die Quantität des Arsens verhält sich also zu derjenigen des Glassatzes wie 1 : 900 und zu der des Glases wie 1 : 700. — Während des Eintragens bleibt die Thür des Blechmantels vor der Arbeitsöffnung offen, wird aber nach dem Eintragen geschlossen und bleibt geschlossen, bis der Schmelzprocess beendet ist.

Die Ventilation des Ofens ist ersichtlich eine sehr directe; nicht die Höhe des Schornsteins bedingt den lebhaften Abzug der Verbrennungsgase, sondern die hohe Temperatur derselben bewirkt ihr energisches Aufsteigen.

Bei dem Eintragen des Gemenges von Soda und Arsenik in die glühenden Häfen entwickelt sich der den Arbeitern wohlbekannte Knoblauchgeruch sofort, indem die arsenige Säure unter Einwirkung des kohlensauren Natrons bei Glühhitze sich umsetzt in mit Natron sich verbindende Arsensäure und metallisches Arsen, wel-

ches sich verflüchtigt. Neben dem letzteren wird auch arsenige Säure sich zum Theil unzersetzt mit verflüchtigen, da die Mischung der Soda mit dem Arsenik nicht so innig bewirkt werden kann, dass nicht ein Theil des letzteren durch die Hitze gasförmig werde, ehe der Angriff des Alkali zur Geltung kommen kann. Gleich nachdem die Arsenikmischung eingetragen ist, wird der Glassatz nachgefüllt und die Entwicklung des Knoblauchgeruchs verschwindet, weil die kalten Massen des Glassatzes die Arsendämpfe in sich condensiren. Bei dem ferneren Verlaufe des Schmelzprocesses und bei dem Glasblasen nachher sind nach Knoblauch riechende Dämpfe nicht wahrzunehmen.

Wenn die Schmelzung des Glassatzes erfolgt ist, so muss das Arsen als in der Form von arsensaurem Natron vorhanden gedacht werden, indem 5 Aeq. AsO_3 sich zerlegen in 3 Aeq. AsO_5 und 2 Aeq. As ; es entweichen also schon im ersten Stadium des Schmelzprocesses $\frac{2}{5}$ des Arsens in der Form des metallischen Arsens. Ueber das fernere Verhalten des arsensauren Natrons unter gleichzeitiger Einwirkung von Kieselsäure lassen sich nur Vermuthungen aufstellen, da es mir wenigstens nicht gelingen wollte, durch Schmelzversuche im Kleinen Anhaltspunkte für eine exacte Beurtheilung des Vorganges zu gewinnen. Die Untersuchung der Schmelzmasse selbst in verschiedenen Stadien des Schmelzprocesses würde vielleicht hierüber Aufschluss geben können, sie wurde jedoch, als dem nächsten Zwecke gegenwärtiger Untersuchung fern liegend, nicht in Angriff genommen. Mehrere Glasfabrikanten, welche ich um ihre Ansicht über die Wirkung des Arsens befragte, gaben übereinstimmend an, dass man den Arsenik nicht deshalb zusetze, um das Glas zu entfärben, sondern um eine stetige Entwicklung von in der Schmelzmasse aufsteigenden Gasblasen zu erzielen, welche für die Läuterung des Glases (Abscheidung trübender ungelöster Theile) wesentlich seien. Ohne hier von der Berechtigung oder Nicht-

berechtigung dieser Ansicht Notiz zu nehmen, registriere ich nur die beobachtete Thatsache, dass bei Anwendung von Arsenik eine lange fortdauernde Entwicklung von Gasen aus der Schmelzmasse erfolgt, und ziehe daraus den Schluss, dass die Entweichung des Arsens, nachdem die Bildung von Arsensäure statt gefunden hat, nicht eine rasche und bald beendete ist, sondern langsam vor sich geht, und dass, da das Aufhören jeder Gasbildung in der Schmelzmasse nicht ein Postulat der Praxis ist, es möglich sein muss, dass ein Theil des Arsens nicht sich verflüchtige, sondern in dem Glase zurückbleibe. Und zwar kann die Quantität desselben eine wechselnde sein, je nachdem die sonstigen praktischen Anforderungen an den Schmelzprocess in kürzerer oder längerer Zeit befriedigt sind.

Nimmt man an, dass die Arsensäure aus ihrer Verbindung mit Natron durch Kieselsäure verdrängt, bei der Temperatur des Glasofens in arsenige Säure und Sauerstoff zerfalle, so folgt daraus, dass im zweiten Theile des Schmelzprocesses arsenige Säure mit der Feuerluft dampfförmig gemengt ist, während im ersten Stadium hauptsächlich metallisches Arsen auftritt. In beiden Formen ist demnach das Arsen auf dem Wege, welchen die Ofengase nehmen, aufzusuchen. Ausser dem Glase selbst, welches auf einen Rückhalt von Arsen zu untersuchen ist, sind die in den letzten Zügen des Ofens sich findenden Absätze von Russ und Flugasche, der in der Hütte selbst ausserhalb des Ofens sich ansammelnde Staub und die Umgebung der Hütte in Untersuchung zu nehmen.

In einem Glasofen, welcher ausser Betrieb gesetzt und erkaltet war, sammelte ich zwei verschiedene Arten von Absätzen; der eine überzog in der Dicke von $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie die innere Fläche des Ofenmantels von Eisenblech; derselbe ist weissgrau von Farbe und haftet bei dem Drücken zwischen den Fingern etwas an; der andere von grauschwarzer Farbe fand sich auf dem Ofengewölbe unter der Oeffnung des aufsteigenden Rauch-

rohres, so dass anzunehmen ist, dass dieser sich ursprünglich in dem Rauchrohre angesetzt, später sich abgelöst hatte und auf das Ofengewölbe niedergefallen war. Derselbe besteht aus leicht zerreiblichen Stücken.

Ausserhalb der Hütte ist der Arsenik zunächst auf dem Hüttendache in den daselbst sich ablagernden Staubmassen zu suchen. Für diesen Theil der Untersuchung war das von dem Hüttendache abfallende Regenwasser als Object ausersehen, doch waren die vorliegenden Verhältnisse hierfür nicht günstig, indem das Regenwasser nicht aufgesammelt wird, sondern durch unterirdische Canäle abfließt, und ist deshalb diese Untersuchung nicht zur Ausführung gekommen.

Der in der Hütte sich findende Staub, welcher sich auf höher gelegenen Gesimsen u. dergl. angesammelt hatte, ist als identisch mit den Ablagerungen auf dem Dache zu betrachten, da durch die Fugen des Daches die Staubmassen in das Innere der Hütte gelangen, während bei der energischen Ventilation der Oefen ein directes Austreten der Ofengase in den Hüttenraum nur in geringem Maasse statt finden kann.

Um die Umgebung der Glashütte in Bezug auf die Verbreitung des arsenhaltigen Rauches zu erforschen, wurde die Schneedecke benutzt, welche im Januar vierzehn Tage lang, ohne aufzuthauen, liegen blieb. Die verschiedenen Schneefälle, welche die Decke gebildet hatten, mussten die in der Luft schwebenden Staub- und Rauchtheile mit niedergerissen haben, und auf der Decke selbst konnte fortwährend ein Ablagern solcher statt finden. In einer Entfernung von ungefähr 300 Fuss von den Glasöfen wurde an der nach der Hütte zu gelegenen Böschung des Eisenbahndammes, welcher ostwärts von der Hütte vorbeiführt, Schnee in der Quantität von ungefähr 25 Pfund aufgenommen und zur Untersuchung bestimmt.

Ferner wurde das Wasser des Kessels der in der Glashütte befindlichen Dampfmaschine untersucht, um

eine etwaige Zuführung von Arsen zu dem Brunnenwasser zu constatiren.

Wenngleich eine drängende Vermuthung hierfür nicht gegeben war, so wurde dieser Versuch doch um so lieber angereicht, als hier der Fall vorlag, dass der etwaige Arsengehalt des Brunnenwassers sich in dem Kessel seit zwei Jahren aufgespeichert haben musste. Das Wasser des Hüttenbrunnens setzt nämlich nur äusserst wenig Kesselstein ab, so dass der Kessel nur in langen Zeiträumen geleert und gereinigt zu werden braucht. Bei der grossen Quantität Wasser, welche bei dem fortwährenden Betriebe des Kessels in demselben zur Verdampfung kommt, muss sich dasselbe an löslichen nichtflüchtigen Bestandtheilen sehr wesentlich anreichern und eine dauernde Zufuhr von Arsen — sie möchte auf den Tag berechnet ein Minimum betragen — würde in dem Kesselwasser sehr bestimmt zu erkennen sein. Als Beweis für die bedeutende Concentration des Kesselwassers führe ich das specifische Gewicht desselben, welches = 1,01146 gefunden wurde, an.

Kesselstein stand der Untersuchung nicht zu Gebote.

Ausser dem Glase wurde auch die Glasgalle untersucht. Da die letztere, wesentlich aus schwefelsaurem Natron bestehend, welches der Zersetzung und Verbindung mit der Kieselsäure entgangen ist, erst nach Beendigung des Schmelzprocesses, kurz vor dem Beginn des Blasens abgeschöpft wird, so bildet ein Arsengehalt derselben, welcher von Pappenheim nachgewiesen worden ist, einen wichtigen Beweis für das lange Verbleiben des Arsens in der Schmelzmasse.

1. Analyse des Glases.

Verschiedene Stücke Tafelglas aus der in Rede stehenden Glashütte wurden in einem schmiedeeisernen Mörser zerstoßen und in einem Porcellanmörser fein gerieben. Bei den grossen für die Untersuchung erforder-

lichen Quantitäten Material konnte diese Zerkleinerungsmethode, welcher das chemische Gewissen widerstreben muss, nicht umgangen werden. Die Unschädlichkeit der durch dieselbe bedingten Ungenauigkeit für den vorliegenden Zweck der Untersuchung dürfte sich aus der vollständigen Analyse des Glaspulvers ergeben, welche ich, ohne auf das Detail der Ausführung einzugehen, nachstehend mittheile.

Zusammensetzung des Glaspulvers in 100 Theilen:

Kieselsäure.....	70,21	Th.
Kalk.....	14,56	„
Magnesia.....	0,27	„
Natron.....	14,21	„
Eisenoxyd.....	0,46	„
Thonerde.....	0,27	„
Spuren Schwefelsäure, Bleioxyd, Kupferoxyd u. Verlust	0,02	„
	<hr/> 100,00.	

Dem Natron ist eine sehr geringe Spur Kali beigemengt; Manganoxydul, Phosphorsäure, Arsensäure sind in dem Gewichte des Eisenoxyds mit einbegriffen. Die Mengen von Thonerde und Eisenoxyd sind nicht so gross, dass man eine Zuführung wesentlicher Quantitäten dieser Stoffe aus dem Material der Zerkleinerungs-Apparate anzunehmen hätte.

2 Grm. Glaspulver wurden mit kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen, der erkaltete Tiegel mit dem Inhalt im bedeckten Becherglase mit verdünnter Salzsäure digerirt, die Lösung nebst der suspendirten Kieselsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, nach stärkerem Erhitzen wieder mit etwas Salzsäure angefeuchtet, sodann mit Wasser übergossen, filtrirt, der Rückstand auf dem Filter ausgesüsst und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es erschien sogleich ein gelblichbrauner Niederschlag, welcher nach einigen Tagen auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. Auf das noch feuchte Filter wurde Ammoniakflüssigkeit gegossen, die ablaufende Flüssigkeit nebst dem nach-

gegossenen Waschwasser in einem Porcellantiegel im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand, mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure übergossen, wieder im Wasserbade eingetrocknet, der Tiegelinhalt mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt, in einen Reagircylinder filtrirt und dem Filtrat einige Tropfen einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia zugesetzt. Nach einiger Zeit hatten sich viele Krystalle am Boden des Gefässes abgesetzt, welche unter dem Mikroskop als Kreuzchen mit rechtwinkelig zu einander stehenden Flügeln erschienen.

Die Krystalle wurden durch zweimaliges Aufgiessen von ammoniakhaltigem Wasser abgespült, nach dem Abgiessen mit einigen Tropfen Wasser zum Sieden erhitzt, Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt und noch einige Zeit erhitzt. Die Krystalle waren nun verschwunden und der braunrothe Niederschlag des arsensauren Silberoxyds zeigte sich auf dem Boden des Reagircylinders. Durch das Mikroskop betrachtet, erschien dieser Niederschlag nicht krystallinisch, sondern aus sehr kleinen Kugeln bestehend. Das Glas enthielt demnach Arsen.

Zur quantitativen Bestimmung desselben wurden 10 Gramm Glaspulver mit 20 Grm. kohlensaurem Natron geschmolzen und wie die erste Probe behandelt. Hierbei wurde beobachtet, dass sich auf dem gelbbraunen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff sogleich hervorbrachte, nach einigen Tagen noch ein geringer Niederschlag von rein gelber Farbe ablagerte. Diese lange Verzögerung der Ausfällung des Arsens dürfte dadurch bedingt sein, dass dasselbe als Arsensäure im Glase enthalten ist. Der ammoniakalische Auszug des Schwefelwasserstoff-Niederschlages hinterliess beim Abdampfen im Porcellantiegel einen gelben Ueberzug der Wände und des Bodens desselben. Nach der Oxydation durch rauchende Salpetersäure, Auflösung in Ammoniak und Filtriren brachte schwefelsaure Ammoniak-Magnesia so-

gleich einen Niederschlag hervor. Dieser wurde nach einigen Stunden auf ein im getrockneten Zustande gewogenes Filter gebracht, auf demselben mit destillirtem Wasser, welchem $\frac{1}{6}$ seines Volums Ammoniakflüssigkeit zugesetzt war, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das Gewicht des Niederschlages mit dem Filter und den umschliessenden Uhrgläsern betrug... 12,9126 Grm.

Uhrgläser und Filter wogen... 12,9070 „

Gewicht des Niederschlages... 0,0056 Grm.

Das Aequivalent der bei 100° getrockneten arsen-sauren Ammoniak-Magnesia ist 190, das der Arsensäure 115, der arsenigen Säure 99 und des Arsens 75.

Obiges Gewicht entspricht demnach:

$$190 : 115 = 0,0056 : x = 0,0034 \text{ Grm. Arsensäure} \\ = 0,034 \text{ Procent.}$$

$$190 : 99 = 0,0056 : x = 0,0029 \text{ Grm. arseniger Säure} \\ = 0,029 \text{ Procent.}$$

$$190 : 75 = 0,0056 : x = 0,0022 \text{ Grm. Arsen} \\ = 0,022 \text{ Procent des Glases.}$$

Wenn auf 700 Pfd. Glas 1 Pfd. Arsenik zugesetzt worden ist, nach der Analyse aber 700 Pfund Glas eine Quantität Arsensäure enthalten, welche $7 \times 0,029 = 0,203$ Pfund arseniger Säure entsprechen, so ist von dem zugesetzten Arsenik ungefähr $\frac{1}{5}$ im Glase zurückgeblieben und $\frac{4}{5}$ sind verflüchtigt.

Die Wichtigkeit der Thatsache, dass in einem Material, welches dem täglichen Leben, den Gewerben, der Wissenschaft die unentbehrlichsten Geräthe und Gefässe liefert, Arsen enthalten sein kann, fordert vor Allem zur Untersuchung auf, ob das Arsen im Glase in löslichem oder unlöslichem Zustande enthalten ist. Eine grosse Reihe von Erwägungen und Bedenken hängt mit dieser Frage zusammen.

Zur Lösung dieser Frage wurde die Beobachtung von Pelouze in Anwendung gebracht, wonach die auf-

lösende Einwirkung von Wasser auf Glas in sehr beschleunigter und vermehrter Weise statt findet, wenn man das Glas fein gepulvert mit Wasser behandelt. Die Einwirkung von Wasser und Säuren auf Glaspulver ist nichts Anderes als eine der Vervielfältigung der Berührungsflächen entsprechende Multiplication derjenigen Einwirkung, welche dieselben Flüssigkeiten auf das Glas im nicht zerkleinerten Zustande ausüben. Die Methode ist also geeignet, die Existenz einer solchen Einwirkung in bedeutend vergrößertem Maassstabe zur Erscheinung zu bringen.

100 Grm. Glaspulver wurden mit destillirtem Wasser 24 Stunden lang digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand ausgewaschen; derselbe wurde sodann mit verdünnter Salzsäure 24 Stunden digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen.

Der wässerige Auszug des Glaspulvers, stark alkalisch reagirend, wurde zu 200 Cubikcentim. verdünnt und hiervon 50 Cubikcentim. zur qualitativen Untersuchung überhaupt und 150 Cubikcentim. zur Prüfung auf Arsen benutzt. 50 CC. bedurften zur Neutralisirung 1,9 CC. Normalsalpetersäure, mithin sind 0,059 Grm. Natron in 50 CC. oder im Ganzen 0,236 Grm. Natron vom Wasser aufgelöst. Beim Abdampfen der neutralisirten Flüssigkeit bleibt ein beträchtlicher Rückstand, welcher mit Salzsäure eingetrocknet und mit Wasser behandelt, Kieselsäure ungelöst hinterlässt. In der Lösung bringt Chlorbaryum einen geringen Niederschlag hervor. In der mit Ammoniak gesättigten Lösung bringt weder Schwefelammonium noch oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag hervor. In 150 CC. der angesäuerten Lösung brachte Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor. Das Wasser löst demnach aus dem Glase Natron und Kieselsäure, so wie eine Spur schwefelsaures Natron. Der salzsaure Auszug des Glaspulvers wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und der reichliche Niederschlag von schwarz-

brauner Farbe nach einigen Tagen abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak und Schwefelammonium einen schwarzen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag, beide Niederschläge in ansehnlicher Quantität. Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wurde mit Ammoniak extrahirt und der Verdampfungsrückstand des Filtrats weiter behandelt wie oben beschrieben. Nach einigen Stunden hatte sich ein kaum sichtbarer Niederschlag ausgeschieden, welcher unter dem Mikroskop als sehr kleine Pyramiden und Prismen erschien. Nach Vergleichung der Erscheinung mit derjenigen, welche in einer Lösung von arsensaurem Kali von $\frac{1}{10000}$ Arsengehalt hervorgerufen war, dürfte die Quantität der Krystalle einer Menge von weniger als $\frac{1}{10}$ Milligramm. Arsen entsprechen. In dem mit Ammoniak behandelten Schwefelwasserstoffniederschlag wurden noch die Metalle bestimmt. Der Niederschlag, durch rauchende Salpetersäure oxydirt, zur Trockne abgedampft, bis zum Verflüchtigen des Schwefels erhitzt und nochmals mit Salpetersäure eingetrocknet, ertheilte der damit in Berührung gebrachten Ammoniakflüssigkeit blaue Farbe und in dem angesäuerten Filtrat brachte Kaliumeisencyanür einen rothbraunen Niederschlag hervor. Das Vorhandensein einer Spur Kupfer ist hierdurch erwiesen. Der grösste Theil der Schwefelmetalle besteht aus Schwefelblei; der nach der Behandlung mit Ammoniak bleibende Rückstand löste sich in Jodkalium mit goldgelber Farbe und auf Zusatz von Wasser schied sich Jodblei mit gelber Farbe ab. Die Säure hat aus dem Glaspulver demnach hauptsächlich Kalk, Eisen, Blei gelöst; Arsen in so sehr geringer Menge, dass die Schlussfolgerung gewiss gerechtfertigt erscheint, dass die auflösende Einwirkung von Säuren auf die Oberfläche des nicht zerkleinerten Glases in Beziehung auf dessen Arsengehalt von durchaus keiner Erheblichkeit ist und keinerlei Bedenken begründen kann. Blei- und Kupferoxyd werden dem Glase durch den zur

Verwendung kommenden Kalkspath, welcher stellenweise Anflüge von Bleiglanz und Kupferkies enthält, zugeführt.

II. Untersuchung der Glasgalle.

Die Glasgalle, welche zur Analyse genommen wurde, war frisch abgeschöpft; es waren planconvexe Stücke (der Form des Schöpflöffels entsprechend) von grauweißer Farbe und dichtem Bruch. Gepulvert mit destillirtem Wasser erwärmt, löste sie sich grösstentheils auf, die Lösung reagirte alkalisch; in der durch Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung brachte Schwefelwasserstoff sofort eine weisse Trübung, später einen gelben Niederschlag hervor, welcher — bei der oben beschriebenen Behandlung mit Ammoniak, rauchender Salpetersäure und schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia — einen wohlerkennbaren Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia lieferte. Die wässrige Lösung der Glasgalle, mit Salpetersäure angesäuert, wird durch Silberlösung schwach getrübt, durch Chlorbaryum reichlich gefällt, Ammoniak bringt keinen, oxals. Ammoniak einen geringen Niederschlag hervor. Wird die Lösung der Glasgalle mit Salzsäure versetzt und Zink hineingebracht, so wird durch das sich entwickelnde Gas hinein gehaltenes Bleizuckerpapier geschwärzt. Der Rückstand der wässrigen Lösung der Glasgalle, mit Salzsäure übergossen, entwickelt geringe Spuren Kohlensäure; die Lösung enthält Spuren von Kalk und Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff fällte eine geringe Spur eines braungelben Niederschlages, in welchem kein Arsen gefunden, die Gegenwart von Blei aber noch mit Bestimmtheit erkannt wurde. Der in Säure unlösliche Theil besteht aus Sandkörnern und etwas Kohle.

Die Glasgalle besteht demnach vorwiegend aus schwefelsaurem Natron, enthält aber auch von sämmtlichen übrigen Materialien des Glassatzes geringe Quantitäten Sand, Kohle, kohlensauen und schwefelsauren Kalk (letzterer aus dem ersteren durch Einwirkung des schwefelsauren Natrons entstanden), selbst das Blei fehlt nicht.

Das Vorhandensein von schwefligsaurem Natron kann nicht überraschen, da schwefelsaures Natron in Berührung mit Kohle der Glühitze ausgesetzt war. In durch längeres Liegen an der Luft verwitterter Glasgalle wurde ein Gehalt von unterschwefliger Säure gefunden.

Das Arsen muss in der Glasgalle als arsensaures Natron vermuthet werden. Die wässrige Lösung derselben, mit schwefelsaurer Ammoniakmagnesia versetzt, gab jedoch keinen Niederschlag, und ist deshalb vielleicht anzunehmen, dass in der Lösung die Arsensäure durch die schweflige Säure zu arseniger Säure reducirt wird.

Zur Bestimmung der Quantität des Arsens wurden 20 Grm. Glasgalle mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure erwärmt, die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt, Schwefelwasserstoff hindurch geleitet und aus dem gebildeten Niederschlage arsensaure Ammoniak-Magnesia dargestellt. Das Gewicht derselben, bei 100° C. getrocknet, war 0,0065 Grm., welches nach

$$190 : 115 = 0,0065 : x = 0,0039 \text{ Grm. oder} \\ 0,019 \text{ Procent Arsensäure und}$$

$$190 : 99 = 0,0065 : x = 0,0034 \text{ Grm. oder} \\ 0,017 \text{ Procent arseniger Säure}$$

entspricht.

III. Untersuchung der Rauchabsätze.

a) Weissgrauer Beschlag der innern Oberfläche des Blechmantels. Mit Wasser angerührt und erwärmt, liefert derselbe eine sauer reagirende Flüssigkeit, in welcher ein Theil der unlöslichen Bestandtheile sich bald zu Boden setzt, ein anderer Theil mit weissgrauer Farbe lange suspendirt bleibt. Die filtrirte Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd geringe Opalisirung, mit Chlorbaryum reichlichen Niederschlag. Ammoniak fällt Eisenoxyd und Thonerde, oxalsaures Ammoniak etwas Kalk, phosphorsaures Ammoniak bringt keinen Niederschlag hervor; Kaliumeisencyanür bewirkt eine blaue Fällung. Die nach Zusatz von Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak filtrirte Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen und Glühen

einen ansehnlichen Rückstand von schwefelsaurem Natron. Schwefelwasserstoff erzeugte in der wässerigen Lösung eine geringe gelbbraune Fällung, in welcher Arsen und Blei nach der mehrfach erwähnten Methode gefunden wurden.

Der Rückstand der wässerigen Lösung wurde mit Salzsäure und Wasser gekocht und die Flüssigkeit abfiltrirt, dieselbe zeigte eine gelbe Farbe und setzte Chlorblei in Nadeln ab; durch Zusatz von Ammoniak wurde viel Eisenoxyd gefällt, in der davon abfiltrirten Flüssigkeit bewirkte oxalsaures Ammoniak geringe Trübung. Chlorbaryum brachte einen geringen Niederschlag hervor. Schwefelwasserstoff erzeugte reichliche Fällung von ziegelrother Farbe, in dem Niederschlage wurde Arsen und Blei, letzteres in beträchtlicher Menge, nachgewiesen.

Der nach der Behandlung mit Salzsäure bleibende Rückstand wurde nochmals mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gekocht, um das etwa vorhandene metallische Arsen in Lösung zu bringen.

In der abfiltrirten Flüssigkeit entstand durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ein rothgelber Niederschlag, welcher, nachdem die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehrere Tage gedauert, abfiltrirt und auf Arsen und Blei untersucht wurde; ersteres war nicht darin enthalten, dagegen das letztere wiederum in nicht geringer Quantität. Als Bestandtheile des durch die Säure nicht gelösten Rückstandes wurden Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd gefunden, nebst einer geringen Menge Kohle.

Der Ansatz ist somit im Wesentlichen Flugasche mit Eisenoxyd und den Bestandtheilen des Glassatzes gemengt. Die sich vorfindende freie Schwefelsäure, welche einen Theil des Eisenoxyds und die Thonerde aufgelöst und den kohlensauen Kalk zu schwefelsaurem Kalk umgewandelt hat, ist wahrscheinlich erst durch Oxydation der schwefligen Säure entstanden, welche bei dem Glas-schmelzen frei wird und von dem porösen Material des Ofenansatzes absorbirt worden ist. Doch ist auch ein

Entweichen von Schwefelsäure aus der Schmelzmasse nicht unmöglich. Ob das schwefelsaure Natron als solches verflüchtigt ist, oder ob zunächst Chlornatrium (aus dem schwefelsauren Natron) flüchtig wurde und aus diesem durch Einwirkung der Schwefelsäure das schwefelsaure Natron entstand, muss hier unentschieden gelassen werden. Auch die Betheiligung des bei dem Eintragen des Glassatzes sich erhebenden Staubes an der Bildung der Rauchabsätze kann wohl als wahrscheinlich angenommen, doch nicht erwiesen werden. Die beträchtliche Quantität Eisenoxyd, welches durch verdünnte Säuren nur zum Theil aufgelöst wird, stammt wahrscheinlich aus dem Schwefelkies der Kohlen und von dem Abbrande der Roststäbe, die Abstammung des Bleies ist schon oben erwähnt.

Das Arsen findet sich nicht als metallisches Arsen vor; wenn es als solches sich ursprünglich abgesetzt hat, so muss nachträglich eine Oxydation statt gefunden haben. Dass der Arsengehalt nicht schon durch Wasser vollständig aufgenommen wird, dürfte der Einwirkung des Eisenoxys zuzuschreiben sein.

Zur Bestimmung der Quantität des vorhandenen Arsens wurde aus 4 Grm. durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, Fällern durch Schwefelwasserstoff u. s. w. 0,0115 arsensaure Ammoniak-Magnesia erhalten, welches

$$190 : 99 = 0,0115 : x = 0,006 \text{ Grm.}$$

$$= 0,15 \text{ Proc. arseniger Säure}$$

entspricht.

b) Grauschwarzer Ansatz von dem Ofengewölbe. Dieser Ansatz ist in allen Beziehungen dem ersten gleich, nur enthält derselbe eine grössere Quantität Kohle. Wasser löst aus demselben saures schwefelsaures Natron, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaure Thonerde, Gyps, arsenige Säure und Blei (als schwefelsaures Oxyd?); Salzsäure löst hauptsächlich Eisenoxyd und Blei.

Aus 4 Grm. wurden erhalten 0,0327 Grm. arsensaure Ammoniak-Magnesia. Daraus berechnen sich:

$$190 : 99 = 0,0327 : x = 0,017 \text{ Grm.}$$

$$= 0,435 \text{ Proc. arsenige Säure.}$$

IV. Untersuchung des Hüttenstaubes.

Der in der Glashütte von Gesimsen, Mauervorsprüngen u. dgl. (nicht von dem Fussboden) gesammelte Staub stellt ein braunschwarzes trocknes Pulver dar, worin weisse, rothe und schwarze Partikel von Kalk, Ziegelstein und Kohle erkennbar sind. Eine grössere Quantität des Hüttenstaubes — etwa 50 Grm. — wurde mit destillirtem Wasser 24 Stunden lang digerirt und die Flüssigkeit dann abfiltrirt; diese reagirte stark sauer, salpetersaures Silberoxyd bewirkte in derselben keine Fällung, Chlorbaryum eine reichliche; Ammoniak schlug Eisenoxyd nieder, in der davon abfiltrirten Flüssigkeit brachte oxalsaures Ammoniak Trübung hervor. Durch Abdampfen der mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak versetzten und von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne und Glühen des Rückstandes erhielt man schwefelsaures Natron. Die wässerige Lösung aus dem Hüttenstaube entwickelte mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff und enthielt also schweflige Säure. Schwefelwasserstoff brachte eine schmutzig-weisse Fällung hervor, welche grösstentheils aus Schwefel — durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs mit der schwefligen Säure und dem Eisenoxyd gebildet — bestand. Arsen wurde in diesem Niederschlage nicht gefunden, wohl aber eine geringe Spur Blei.

Der durch Wasser erschöpfte Hüttenstaub wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht und die gelbe Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der sehr reichliche rothe Niederschlag, durch rauchende Salpetersäure oxydirt, gab an Ammoniak Arsensäure ab und zeigte in dem Rückstande einen ansehnlichen Bleigehalt.

In der von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit brachten Ammoniak und Schwefelammonium starke Fällung von Schwefeleisen hervor.

Der Hüttenstaub enthielt folglich die sämmtlichen Stoffe, welche auch in den Ofenansätzen sich vorfanden; er unterschied sich durch einen Gehalt von schwefliger Säure und — auffallender Weise — dadurch, dass der Arsengehalt, welcher bei jenem nur zum Theil nicht in Wasser löslich war, hier ganz unlöslich in Wasser erschien.

Um festzustellen, in welcher Verbindung das Arsen hier vorhanden sei, wurde eine Probe Hüttenstaub bei Luftabschluss mit Salzsäure gekocht, nach dem Abfiltriren und Auswaschen der Rückstand mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gekocht und in die letztere abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Der gelbe Niederschlag zeigte sich frei von Arsen. Auch in dem Hüttenstaube ist demnach metallisches Arsen nicht enthalten und muss auch hier ein Oxydationsprocess statt gefunden haben, welcher übrigens bei der grossen Vertheilung des Arsens und der Porosität des Materials, in welchem es sich befindet, nicht auffallend erscheint.

Eine Probe Staub wurde mit Salzsäure ausgekocht und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak unter Zusatz von Weinsäure übersättigt. In dieser Flüssigkeit brachte schwefelsaure Ammoniak-Magnesia einen krystallinischen Niederschlag hervor, welcher durch salpetersaures Silberoxyd in die braune Verbindung des arsen-sauren Silberoxyds übergeführt werden konnte. Die von der arsen-sauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirte Flüssigkeit wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Der entstehende Niederschlag enthielt gleichfalls Arsen. In dem Hüttenstaube ist folglich das Arsen zum Theil als Arsensäure, zum Theil als arsenige Säure enthalten; die erstere kann nicht als solche verflüchtigt sein, sondern muss durch Oxydation aus Arsen oder arseniger Säure entstanden sein. Der Zustand der Unlöslichkeit ist ohne Zweifel durch die Gegenwart des Eisenoxyds, welches in grosser Menge vorhanden ist, bedingt.

Dass bei dem Hüttenstaube die Arsensäure direct

durch schwefelsaure Ammoniak-Magnesia ausgefällt werden kann, trotz der Gegenwart von schwefliger Säure, ist dadurch bedingt, dass von letzterer nur eine geringe Spur vorhanden ist, nicht hinreichend, um alle Arsensäure zu desoxydiren; die Glasgalle dagegen enthält eine weit grössere Menge von schwefligsaurem Natron, so dass, wenn man dieselbe gepulvert mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, der Geruch der schwefligen Säure deutlich wahrzunehmen ist.

V. Untersuchung von Schnee aus der Umgebung der Glashütte.

Der Schnee, an Quantität etwa 25 Pfund ($12\frac{1}{2}$ Kilogramm) betragend, wurde in einer Porcellanschale im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit destillirtem Wasser angerührt, abfiltrirt und mit Wasser nachgespült. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde nun mit verdünnter Salzsäure erhitzt und die Flüssigkeit abfiltrirt. Der hiernach ungelöst gebliebene Rückstand bestand zum grössten Theil aus Thon und Sand (Staub von dem Wege), gemengt mit Bruchstücken von Stroh u. dergl.

Die concentrirte wässerige Lösung von gelber Farbe reagirte schwach sauer, salpeters. Silberoxyd und Chlorbaryum erzeugten starke Niederschläge, oxalsaures Ammoniak geringe Trübung; Schwefelwasserstoff brachte einen schmutzig-gelben Niederschlag hervor. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak versetzt, filtrirt und zur Trockne verdampft, hinterliess einen braunen Rückstand, welcher bei stärkerem Erhitzen sich unter Verbreitung brenzlichen Geruchs schwärzte. Die zurückgebliebene Masse mit Wasser übergossen, filtrirt, nachgespült und das Filtrat zur Trockne verdampft, lieferte einen Salzhückstand von 0,2995 Grm. Gewicht, welcher aus schwefelsaurem Natron und Chlornatrium — von welchen das letztere vorherrschend — bestand.

Die salzsaure Lösung des nach dem Behandeln mit Wasser gebliebenen Schneerückstandes war gelb gefärbt und zeigte bedeutenden Gehalt von Eisenoxyd; Chlorbaryum und oxalsaures Kali brachten geringe Fällungen hervor, Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag. Die Schwefelwasserstoff-Niederschläge aus der wässerigen und der sauren Lösung wurden vereinigt, mit Ammoniak extrahirt und die abfiltrirte Flüssigkeit verdampft; es hinterblieb ein brauner Ueberzug in dem Porcellantiegel, welcher mit rauchender Salpetersäure übergossen, aufschäumte (durch organische Substanz); zur Trockne verdampft, in Ammoniakflüssigkeit gelöst, filtrirt und mit schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia versetzt, wurde eine höchst geringe, unwägbare Quantität eines krystallinischen Niederschlages erhalten, welcher unter dem Mikroskop die Form von Pyramiden zeigte und durch salpetersaures Silberoxyd in braunes arsensaures Silberoxyd zersetzt wurde.

Der in Ammoniak ungelöste Theil des Schwefelwasserstoff-Niederschlages schäumte bei dem Zusatz von rauchender Salpetersäure stark auf; zur Trockne verdampft und geglüht, blieb ein kohligter Rückstand, aus welchem, nachdem derselbe nochmals mit Salpetersäure eingetrocknet war, Jodkaliumlösung Blei mit gelber Farbe löste; diese Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser seiden-glänzende Wolken von gelbem Jodblei aus.

In dem Schnee finden sich also, abgesehen von den mechanischen Beimengungen von Staub u. dergl., wiederum sämmtliche Stoffe, welche der Hüttenrauch mit sich führt, selbst das Blei ist nicht zurückgeblieben. Ausserdem enthält er eine beträchtliche Menge organischer Substanz, welche zum Theil in dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff enthalten ist, zum Theil beim Glühen des Salzrückstandes als Kohle erscheint. Der Rückstand von Natronsalzen beträgt:

$12,5 : 0,2995 = 1 : x = 0,024$ Grm. in 1000 Grm. Schnee.

In diesem ist nicht schwefelsaures Natron, sondern Chlornatrium vorherrschend, welches sich in den übrigen

untersuchten Materialien zum Theil nicht, zum Theil nur in Spuren zeigte. Ob die grössere Flüchtigkeit des aus dem schwefelsauren Natron des Glassatzes herkommenden Chlornatriums sein Auftreten in grösserer Entfernung von dem Heerde der Rauchmassen bedingt, oder ob die Umwandlung des verflüchtigten Chlornatriums in schwefelsaures Natron durch die aus der reichlich auftretenden schwefligen Säure entstehende Schwefelsäure in der Nähe des Ursprungs vollständiger erfolgt sei, als in weiterer Entfernung; oder ob eine andere Abstammung dieses Chlornatriums im Schnee — etwa aus den Verbrennungsgasen der Locomotiven, welche die Eisenbahn befahren*) — anzunehmen sei, muss ich unentschieden lassen. Da auch Arsen mehrfach in dem Schwefelkies der Steinkohlen nachgewiesen ist, so kann auch für den Arsengehalt des Schnees die Frage der Abstammung nicht mit absoluter Bestimmtheit entschieden werden. Da jedoch der Bleigehalt mit Sicherheit beweist, dass der Ofenrauch der Glashütte in dem Schnee Aufnahme gefunden hat, so ist auch der Ursprung des Arsens mit grosser Wahrscheinlichkeit auf diesen Ofenrauch zurückzuführen.

VI. Untersuchung des Wassers aus dem Dampfkessel der Glashütte.

Der Brunnen der Glashütte steht in einem wasserreichen Kieslager, welches von sandigem Lehm, in weiterer Entfernung von kalkhaltigem Lehm überdeckt ist. Das aus dem Dampfkessel entnommene Wasser hatte ein specifisches Gewicht von 1,01146 bei 17,50 C., war farblos, schmeckte bitter, salzig und reagirte neutral; salpetersaures Silberoxyd und oxalsaures Ammoniak bringen sehr starke Niederschläge hervor, Chlorbaryum einen geringeren Niederschlag; in der mit Ammoniak und oxalsaurem

*) Unter den Steinkohlen hiesiger Gegend giebt es mehrere, welche so viel Kochsalz enthalten, dass dasselbe bei längerem Liegen an der Luft auswittert.

Ammoniak im Ueberschuss versetzten und vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit entsteht durch phosphorsaures Ammoniak eine reichliche Fällung.

Vorwiegende Bestandtheile des Kesselwassers sind Chlorcalcium und Chlormagnesium. Schwefelsäure kann nicht in namhafter Quantität darin enthalten sein, weil dieselbe mit dem Kalk verbunden sein würde und diese Verbindung — Gyps — schwer löslich ist. Da das Wasser keinen Pfannenstein abgesetzt, also auch keinen Gyps ausgeschieden hat, so ist die geringe Menge Schwefelsäure, welche jetzt vorhanden ist, dieselbe, welche in der ganzen grossen Quantität Wasser, die in dem Kessel zur Verdampfung gekommen ist, enthalten war.

4 Liter des Wassers wurden mit Salzsäure angesäuert und Schwefelwasserstoff hineingeleitet; es entstand ein geringer braunschwarzer Niederschlag, welcher gesammelt, ausgewaschen und mit Ammoniak behandelt, an das letztere kein lösliches Schwefelmetall abgab. Durch Oxydation des Niederschlages mit Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Uebergiessen mit Jodkaliumlösung, in welcher der Rückstand sich mit gelber Farbe klar löste, wurde das gefällte Metall als Blei erkannt; dasselbe hat seinen Ursprung wahrscheinlich in dem Pumpenrohr aus Blei.

Arsen ist in dem Wasser nicht enthalten; hieraus und mehr noch aus der Thatsache, dass in dem Wasser schwefelsaure Salze nur in geringer Quantität enthalten sind, darf der Schluss gezogen werden, dass eine namhafte Zufuhr von Bestandtheilen der Ofengase zu dem Brunnenwasser nicht statt findet.

Die vorstehenden Untersuchungen ergeben, dass der in den Glashütten angewandte Arsenik zum kleineren Theil in dem Glase bleibt, zum grösseren Theil mit den Ofengasen sich verflüchtigt und auf dem Wege dieser in den daraus herstammenden Absatzmassen zu finden ist.

Während in dem Absatze aus dem Blechmantel und Rauchrohr ein Theil des Arsens in einer im Wasser löslichen Form vorgefunden wurde, zeigte sich der Arsengehalt des Hüttenstaubes, welcher diejenigen Rauchabsätze, die ausserhalb des Ofens und des Rauchrohrs sich ablagern — also die bei weitem grösste Menge derselben — repräsentirt, nicht in Wasser löslich, indem das reichlich vorhandene Eisenoxyd das Arsen chemisch bindet. Wenn gleich dies als ein Erfolg zufälliger Umstände betrachtet werden kann, so ist doch zugleich zu berücksichtigen, dass diese Umstände mit grösster Wahrscheinlichkeit wenigstens da überall vorhanden sein werden, wo die Glasfabrikation mit Steinkohlenfeuerung betrieben wird, indem diese durch stärkeren Abbrand der Roststäbe und durch den reichen Eisengehalt der Asche überflüssige Mengen von Eisenoxyd liefert, um das verflüchtigte Arsen in die unlösliche Verbindung überzuführen.

In auflöslicher Form fand sich das Arsen in der Glasgalle, zum Theil auflöslich in den Ofenabsätzen; sollte die Aufgabe gestellt werden, diese Abfälle unschädlich zu machen, so dürfte der einfachste Weg zur Erreichung dieses Zweckes der sein, eine Vermischung derselben mit dem Hüttenstaube — also eine gemeinsame Anschüttung aller Abfallmassen — einzurichten; ohne Zweifel wird das Eisenoxyd die noch nicht gebundene arsenige Säure ebenfalls in die unlösliche Verbindung überführen.

In Betreff des von dem Glase aufgenommenen Arsens wird durch die vorliegenden Versuche ein erhebliches Bedenken nicht begründet; bei der nicht grossen Verwitterbarkeit des Glases an sich und dazu dem Zustande der annähernden Unlöslichkeit, worin das Arsen im Glase sich befindet, ist ein Uebergehen desselben in lösliche schädliche Formen nicht zu befürchten.

Dagegen verdient es ernste Erwägung, dass, wenn zwar nachgewiesen ist, dass Arsenik als Bestandtheil eines bestimmten Glases nicht als gefährlich zu betrachten ist, doch der Nachweis fehlt, dass in allen Fällen, wo das Glas Arsen enthält, dieses in ungefähr-

licher Verbindung vorhanden sei. Die mir bekannten Glasanalysen geben — ausser einer von venetianischem Rubinglase, worin Böhme „Spuren“ Arsen gefunden — Arsen nicht als Bestandtheil des Glases an; sei es, dass alle diese Analysen sich auf Glas beziehen, bei dessen Fabrikation Arsenik nicht zur Anwendung gekommen ist, oder sei es, dass das Arsen nicht gefunden, weil es nicht gesucht worden. Die Anwesenheit des Arsens im Glase ist im Wesentlichen als eine bisher unbekannte Thatsache zu betrachten, deren mehrseitige Bestätigung äusserst wünschenswerth ist*). Wenn in einem — dem vorliegenden — Falle die Quantität und die Verbindung des Arsens so gefunden worden, dass eine Gefahr daraus nicht abzuleiten, so ist doch denkbar, dass in andern Fällen der Arsengehalt des Glases quantitativ und qualitativ nicht gefahrlos sein mögen. Die Quantität des in Anwendung gebrachten Arsens ist so sehr verschieden (Pappenheim giebt $\frac{1}{221}$ bis $\frac{1}{104}$ des Glassatzes an; in der hiesigen Hütte ist die Quantität $\frac{1}{900}$); der Schmelzprocess, je nachdem er mit Holz oder Steinkohlen bewirkt wird, kann Unterschiede in dem Verhalten der Schmelzmasse bedingen; die Abweichungen, welche in der Zusammensetzung des Glassatzes selbst vorkommen, müssen von Einfluss auf die Constitution des Glases sein; alle diese Umstände bedingen die Möglichkeit, dass bei gegebenen Verhältnissen das Arsen in anderer Verbindungsform im Glase enthalten sein kann. Zahlreiche Untersuchungen in dieser Richtung sind nothwendig, um die Bedenken zu beseitigen, welche sich an die Thatsache, dass das Glas Arsen in seiner Masse enthalten kann, knüpfen müssen, so lange nicht für eine grosse Zahl von Fällen der Beweis der Unlöslichkeit geliefert ist.

*) Im Archiv der Pharm., 2. R. Bd. 83. S. 20 (Juliheft 1855) habe ich Analysen von französischem Kronglas mitgetheilt, welche mir einen Arsengehalt dieses Glases sicher ergeben hatten. Diese Mittheilungen sind dann auch in andere Journale übergegangen, so z. B. in das chem.-pharm. Centralblatt 1855, S. 526, endlich auch in Liebig-Kopp's Jahresbericht für 1855, S. 861. H. Ludwig.