

gestellte Präparat farblose Nadelchen von dem etwas höheren Schmp. 109—111° bildet.

Die Richtigkeit der Annahme, daß in der Tat Desoxyanisoin vorliegt, wurde durch Überführen des Körpers in das von Wiechell bereits dargestellte Oxim vom Schmp. 124—125° erwiesen.

0.1626 g Subst.: 7.2 ccm N (12°, 749 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.18. Gef. N 5.18.

Die Identität der untersuchten Verbindungen wurde durch Vergleich mit reinsten Präparaten durch Bestimmung der Schmelzpunkte und Mischprobe festgestellt.

246. E. Ebler: Über den Arsen-Gehalt der »Maxquelle« in Bad Dürkheim a. d. Haardt¹⁾.

(Eingegangen am 22. März 1907.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Radioaktivität der Dürkheimer »Maxquelle« — derselben, in der vor nunmehr fast 50 Jahren Kirchhoff und Bunsen²⁾ durch Spektralanalyse das Rubidium und Caesium auffanden, — mußte ich in dem stark radioaktiven Sediment der Quelle, dessen physikalische Analyse außer dem Radium das Vorhandensein eines anderen radioaktiven Elementes ergeben hatte, neben größeren Mengen von Erdalkalien, Kieselsäure und Eisen nach kleineren Mengen von Thorium suchen. Dabei beobachtete ich, daß mit dem Eisen- und Thoriumhydroxyd stets arsenigsäures Calcium mitfiel. Bei dem völligen Fehlen des Arsens in dem alten Bunsenschen Analysenresultat, vermutete ich zunächst eine eingeschleppte Verunreinigung und führte mit verschiedenen, zu verschiedenen Zeiten entnommenen Sedimentproben sorgfältige qualitative und quantitative Analysen aus, die stets einen großen Gehalt an Arsen ergaben.

Das Arsen wurde durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff aus der sauren Auflösung des Sediments und nachherige Überführung in $Mg(NH_4)AsO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ bestimmt. — 0.7511 g Sediment (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, und bei 108° bis zur

¹⁾ Kurzer Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung gleichen Titels in: Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg N. F. 8, 435—455.

²⁾ Poggend. Ann. d. Physik u. Chemie 53, 353 u. f [1861].

Gewichtskonstanz getrocknet) gaben: $0.1513 \text{ g Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) = 10.7% As_2O_3 ¹⁾. — Die Übersicht über die arsenreichsten Quellsedimente zeigt, daß das Sediment der »Dürkheimer Maxquelle« das arsenhaltigste der bis jetzt beschriebenen Quellsedimente ist:

Es enthält das Sediment der:

Maxquelle in Dürkheim a. d. Haardt	10.7 % As_2O_3
Ulrichs- und Conradinsquelle in Val Sinestra (Engadin) ²⁾	6.9 » »
Quellen Enclos des Célestins in Vichy ³⁾	6.0 » »
Quellen von Cusset ⁴⁾	4.4—7.2 » »
Quellen von Sylvanes ⁵⁾	1.57 » »
Quelle von Wattweiler (Elsaß) ⁶⁾	1.4 » »
Quelle von Birresborn (Eiffel) ⁷⁾	1.4 » »
Quelle von Luxeuil ⁸⁾	1.4 » »

Erheblich sind die absoluten Arsenmengen, die von der »Dürkheimer Maxquelle« zutage gefördert werden. Mehrere im Laboratorium mit frischem Quellwasser ausgeführte Absedimentierungsversuche zeigten, daß aus 5 l frischen Maxquellenwassers durchschnittlich 1 g Sediment entsteht. Da die Quelle in einer Minute 70 l Wasser fördert, werden in einem Tag rund 20 kg Sediment gebildet, die ca. 2 kg Arsenik enthalten.

Da das Sediment sich erst beim längeren Stehen des Quellwassers an der Luft bildet, das frische Quellwasser dagegen vollkommen klar ist, und sich, bei Luftabschluß abgefüllt, auch dauernd klar hält, so muß auch das Wasser der Quelle selbst arsenhaltig sein. Schon beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das nicht konzentrierte, schwach angesäuerte Quellwasser entsteht ein deutlicher Niederschlag von Arsensulfid. Mehrere, mit zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben des Quellwassers ausgeführte quantitative Analysen ergaben in guter

¹⁾ Die HHrn. Prof. Dr. Jannasch und Dr. Heymann im hiesigen Institut hatten die Liebenswürdigkeit, den Arsengehalt einer Sedimentprobe neuerdings nach einer von ihnen ausgearbeiteten, noch nicht veröffentlichten Methode durch Abdestillieren als AsCl_3 im Salzsäurestrom bei Gegenwart von Hydrazinsalz zu bestimmen. Sie fanden in guter Übereinstimmung mit meinem Resultat 11.2% As_2O_3 .

²⁾ Husemann, Arch. Pharm. [3] 6, 97 u. 395.

³⁾ Bouquet, Ann. Chim. Phys. [3] 42, 278.

⁴⁾ Bouquet, loc. cit.

⁵⁾ Cauvry, Compt. rend. 46, 1167.

⁶⁾ Lassaigue, Journ. Chim. Med. [3] 5, 489.

⁷⁾ Diese Berichte 9, 987 [1876].

⁸⁾ Braconnot, Journ. Chim. Med. 37, 737.

Übereinstimmung im Mittel einen Gehalt von 17.4 mg As_2O_3 in einem Liter Quellwasser:

I. Wasserentnahme im Juli 1906:

6 l Wasser von 15° ($d_4^{15} = 1.0135$) gaben:

a) 0.1985 g $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; d. i. 0.0172 g As_2O_3 in 1 l Wasser.

b) 0.1628 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$; d. i. 0.0173 g As_2O_3 in 1 l Wasser.

II. Wasserentnahme im Dezember 1906:

6 l Wasser von 15° ($d_4^{15} = 1.0135$) gaben:

a) 0.2039 g $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; d. i. 0.0177 g As_2O_3 in 1 l Wasser.

b) 0.1650 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_6$; d. i. 0.0175 g As_2O_3 in 1 l Wasser.

Durch titrimetrische Versuche mit Permanganat und mit Jod bei Luftabschluß konnte dieser gewichtsanalytische Befund bestätigt und außerdem festgestellt werden, daß im frischen Quellwasser alles Arsen in dreiwertiger Form enthalten ist.

Die quantitativen Ergebnisse sind deshalb bemerkenswert, weil die »Dürkheimer Maxquelle« sowohl in bezug auf die in ihrem Wasser enthaltenen Arsenmengen, als auch in bezug auf die Art derartiger konzentrierter Arsenvorkommnisse einen seltenen Fall darstellt. Aus der Zusammenstellung der arsenhaltigen Mineralquellen auf S. 1807, in der die arsenreichsten Quellen dem abnehmenden Arsengehalt nach, bis herab zu einem Gehalt von 1 mg As_2O_3 in 1 l angeführt sind, ist ersichtlich, daß die Maxquelle in bezug auf Arsenkonzentration unter allen deutschen Quellen die erste, und unter allen Arsenquellen überhaupt die zweite Stelle einnimmt.

Die typischen Vertreter der Arsenwässer sind die Eisensulfatwässer, und in geringerem Maße die Eisenbicarbonatquellen. Die Eisensulfatquellen entstehen durch Auslaugung sulfidischer, die Eisenbicarbonat(Stahl)-Quellen durch Auslaugung oxydischer (bezw. oxydulischer) Eisenverbindungen; da wir das Arsen als steten Begleiter der Eisenerze, namentlich der sulfidischen kennen, nimmt es nicht wunder, daß die Hauptvertreter der Arsenwässer die Eisensulfatquellen sind. Aber die Dürkheimer Maxquelle ist eisenarm und arsenreich.

Sie ist auf Grund der jüngst von E. Hintz und L. Grünhut¹⁾ gemachten Vorschläge für die Einteilung der Mineralquellen, und auf Grund der alten Bunsenschen Analyse und des jetzt festgestellten

¹⁾ Balneologische Zeitung 15, 65—71 [1904].

Arsengehaltes zu bezeichnen als ein arsenhaltiger, warmer, erdmuriatischer, einfacher Kochsalz-Säuerling.

Arsenhaltige Mineralquellen¹⁾
(nach abnehmendem Arsengehalt angeordnet).

Ort und Name der Quelle	Art der Quelle	Angabe des Arsengehalts in Gramm in 1 l	Arsengehalt vergleichbar umgerechnet in mg As_2O_3 in 1 l
Roncegno (Südtirol) ²⁾	Eisensulfatwasser	0.09109 $Na_3 As O_3$	42.6
Dürkheim, Maxquelle	erdmuriatischer Kochsalz-Säuerling	0.0174 $As_2 O_3$	17.4
La Bourboule (Frankreich)	alkal. muriat. Therme	0.024 $Na_3 As O_4$	11.4
Levieo (Tirol), Starkquelle ³⁾	Eisensulfatwasser	0.006 $As_2 O_3$	6.0
Guberquelle, Srebrenica (Bosnien)	»	0.006 $As_2 O_3$	6.0
Val Sinestra (Engadin), Ulrichsquelle ⁴⁾	Eisenbicarbonatquelle	0.00453 ($As O_3$) ^{'''}	3.7
Recoaro (Civillina, Italien)	Eisensulfatwasser	0.0039 $As(OH)_3$	3.1
Royat (Frankreich), St. Victor	alkal. muriat. Therme	0.0045 $Na_3 As O_4$	2.1
Vals (Frankreich), Dominique	Eisensulfatwasser	0.0035 $Na_3 As O_4$	1.7
Kudowa (Schlesien), Eugens-Quelle ⁵⁾	Eisenbicarbonatquelle	0.0017 ($II As O_4$) ^{'''}	1.2
Vichy (Frankreich), Célestins	kalte alkalische Quelle	0.002 $Na_3 As O_4$	1.0
» » Grand Grille	warme » »	0.002 »	1.0
Haute rive » Puits foré	kalte » »	0.002 »	1.0

Hr. stud. chem. H. Bart hat mich bei den Untersuchungen mit großem Eifer unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Heidelberg, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Bei den Quellen, bei denen keine nähere Literaturangabe angegeben ist, bezog ich mich auf die Zahlen in J. Glax, Lehrbuch der Balneotherapie. 2 Bde. Stuttgart 1897 und 1900.

²⁾ Chem.-Ztg. 1886, 145.

³⁾ Ludwig und v. Zeynek, Wien. Klin. Wochenschr. 1898.

⁴⁾ Bäder-Almanach. 8. Ausgabe, 426 [1901].

⁵⁾ Deutsches Bäderbuch (bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserl. Gesundheitsamtes). Leipzig 1907, 332.