

Nach dem Einengen krystallisierte Glutaminsäure aus. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung bei 191°.

0.1058 g Sbst.: 0.1575 g CO<sub>2</sub>, 0.0601 g H<sub>2</sub>O. — 0.1497 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 732 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 40.79, H 6.17, N 9.53.  
Gef. » 40.60, » 6.36, » 9.67.

Tübingen, 6. August 1914.

### 377. Peter Klason: Die Zusammensetzung des arsenhaltigen Gases, welches Penicillium-Pilze entwickeln können.

(Eingegangen am 13. August 1914.)

Die ersten, in der wissenschaftlichen Literatur vorkommenden Mitteilungen über die Giftigkeit des Arsens in mit Schweinfurtergrün und ähnlichen Farben, welche Arsenik als konstitutiven Bestandteil enthalten, bemalten Tapeten rühren von L. Gmelin 1839 und v. Basedow 1846<sup>1)</sup> her. Beide waren der Überzeugung, daß die Giftwirkung von Kakodyloxyd herrührte, was ja ganz natürlich zu einer Zeit war, wo Bunsens Kakodyl-Untersuchungen die lebhafteste Aufmerksamkeit der zeitgenössischen wissenschaftlichen Welt auf sich zogen. Die Schwierigkeit, die Entstehung von Kakodyl-Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur zu erklären, bewirkte, daß Bunsen selbst sich der Auffassung anschloß, wonach die konstatierte Giftwirkung nicht vom Kakodyloxyd, sondern von Abstäubungen der Tapeten herrührte. Auch so angesehene Hygieniker und Ärzte wie, Pettenkofer und Taylor traten dieser Ansicht bei. Die konstatierte starke Giftigkeit des Arsenwasserstoffes bewirkte indessen, daß mit der Zeit mehr und mehr die Neigung hervortrat, Arsenwasserstoff als den Giftbringer zu betrachten. Die Bildung glaubte man veranlaßt durch das Vorhandensein verwesender Stoffe oder, nach modernem Sprachgebrauch, biologischer Vorgänge.

Im Jahre 1892 veröffentlichte der Italiener Gosio<sup>2)</sup> die Ergebnisse seiner Kulturversuche mit Schimmelpilzen bei Gegenwart von arseniger Säure, einer Untersuchung, die für die vorliegende Frage

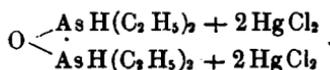
<sup>1)</sup> Siehe N. P. Hamberg, Nord. med. arkiv, Bd. 6, Nr. 3 [1874], woselbst auch eine ausführliche geschichtliche Übersicht bis 1874 gegeben ist.

<sup>2)</sup> Rivista d'igiene et sanita publica, 1892, S. 204.

von grundlegender Bedeutung ist. Er fand dabei eine Klasse derartiger Pilze, darunter besonders *Penicillium brevicaulis*, die das Vermögen besaßen, das Arsen der arsenigen Säure in organische, in die umgebende Luft übergehende Verbindungen, die seiner Ansicht nach der Klasse der Arsine angehörten, überzuführen. Ich nenne sie im Folgenden zur Erinnerung an den Entdecker Gosio-Verbindungen. Das Gosio-Gas wurde näher von Biginelli<sup>1)</sup> untersucht, der zu dem Ergebnis kam, daß es aus Diäthylarsin,  $\text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , bestand, was später von Maaßen<sup>2)</sup> bestätigt wurde.

Die Zusammensetzung ist insofern bemerkenswert, als man auf rein chemischem Wege zwar vollständig substituierte Arsenwasserstoffe, wie Trimethylarsin und Triäthylarsin, auch Diarsine, wie Tetramethyldiarsin,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (Kakodyl), und die entsprechende Äthylverbindung,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Äthylkakodyl), aber weder mono- noch disubstituierte Arsine von den Typen  $\text{AsHR}_2$  und  $\text{AsH}_2\text{R}$  dargestellt hatte.

Biginelli absorbierte das Gas in einer Lösung von Quecksilberchlorid in konzentrierter Salzsäure, wobei ein in weißen Nadeln kristallisierender Körper von der Zusammensetzung  $\text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HgCl}_2$  gebildet wurde. Wurde dieser mit kochendem Wasser behandelt, so kristallisierte aus der Lösung eine neue Verbindung aus, die er folgendermaßen formuliert:



Die letztere Verbindung unterscheidet sich von der ersteren durch das Hinzutreten eines Atoms Sauerstoff auf 2 Atome Arsen, ist also ein Oxydationsprodukt der ersteren.

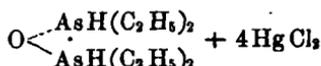
Es läßt sich zwar denken und hat auch Analogien innerhalb der Kakodyl-Verbindungen für sich, daß die erstere Verbindung durch die Einwirkung des Quecksilberchlorids oxydiert wird; schwieriger scheint es dagegen anzunehmen, daß dabei Wasserstoff andauernd an Arsen gebunden bleibt, da der Wasserstoff äußerst leicht vom Arsen im Arsenwasserstoff wegoxydiert wird, eine Eigenschaft, die nicht gut durch Alkylsubstitution eines bzw. zweier Wasserstoffatome darin verloren gehen kann.

Dazu kommt, daß durch diese Oxydation gleichzeitig zwei Arsenatome aneinander gekoppelt werden würden, was wenig annehmbar erscheint, da man im Gegenteil weiß, daß in den nahverwandten Ver-

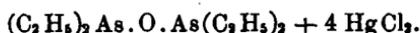
<sup>1)</sup> R. A. L. [5] 9, II 242 [1900].    <sup>2)</sup> Arb. a. d. Kais. Gesundh. 18, [1901].

bindungen Kakodyl und Äthylkakodyl die Arsenatome voneinander bei der Oxydation der Verbindungen gespalten werden:  $R_2As.AsR_2 + O = R_2As.O.AsR_2$  und  $R_2As.O.AsR_2 + O_2 + H_2O = 2AsR_2O.OH$ .

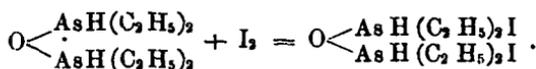
Es könnte daher ziemlich plausibel erscheinen, daß Biginellis Verbindung  $AsH(C_2H_5)_2 + 2HgCl_2$  und sein daraus durch bloßes Lösen erhaltener Körper von der Zusammensetzung:



dieselbe Verbindung wäre, und daß dieselbe ganz einfach Äthylkakodyloxid, gebunden an Quecksilberchlorid, wäre:



Aus der durch Umkrystallisation erhaltenen Quecksilberdoppelverbindung stellte Biginelli ein Jodid dar:



Da Äthylkakodyloxid eine Base ist, so läßt sich jedoch auch denken, daß diese Verbindung Äthylkakodyljodid,  $(C_2H_5)_2AsI$ , und das daraus erhaltene Sulfat Äthylkakodylsulfat,  $[(C_2H_5)_2As]_2SO_4$ , darstellen, die sich in ihrer prozentischen Zusammensetzung nur unbedeutend von Biginellis Formeln unterscheiden.

Seiner Auffassung nach, enthalten diese Salze pentavalentes Arsen. Hierzu sei jedoch bemerkt, daß man sowohl bei Arsen als auch bei Phosphor und Stickstoff im pentavalenten Stadium Basen, die in ihren Radikalen Sauerstoff enthalten, vermißt. Biginellis Formeln für das Jodid und Sulfat entbehren also der Stütze durch ein bekanntes Vorkommen analoger Verbindungen. Aus dem Jodid stellt er das entsprechende Hydroxyd dar, das eine Säure ist. Hierzu könnte man bemerken, daß, wenn das Jodid ein Salz ist, die Hydroxyilverbindung eigentlich eine Base sein müßte.

Nehmen wir dagegen an, daß Biginellis Säure Äthylkakodylsäure,  $AsO(C_2H_5)_2OH$ , sei, so finden wir, daß 2 Mol. Äthylkakodylsäure ein Atom Sauerstoff mehr und zwei Atome Wasserstoff weniger als Biginellis Säure enthalten, was prozentisch gleichfalls nicht bedeutend ist.

Biginelli hat nur seine zuerst erhaltene Quecksilber-Doppelverbindung und die daraus durch Umkrystallisation erhaltene vollständig analysiert.

Vergleicht man die berechnete prozentische Zusammensetzung dieser Verbindungen nach Biginellis Formeln und nach der Formel für Äthylkakodyloxid in Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid:

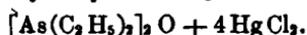
	$\text{HAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ + 2 Hg Cl <sub>2</sub>	$\text{O} \begin{array}{c} \cdot \\ \text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \cdot \\ \text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} + 4 \text{Hg Cl}_2$	$\text{O} \begin{array}{c} \cdot \\ \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \cdot \\ \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} + 4 \text{Hg Cl}_2$
As	11.09	10.97	10.99
C	7.10	7.02	7.03
H	1.63	1.61	1.46
O	—	1.17	1.17
Hg	59.19	58.49	58.58
Cl	20.99	20.74	20.77

so sieht man leicht, daß diese durch quantitative Analyse nicht von einander unterschieden werden können.

Dies bestätigt sich auch durch Biginellis eigene Analysen:

	$\text{HAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ + 2 Hg Cl <sub>2</sub>	$\text{O} \begin{array}{c} \cdot \\ \text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \cdot \\ \text{AsH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} + 4 \text{Hg Cl}_2$
As	11.26	10.40
C	6.15	6.56
H	1.56	1.68
Hg	59.35	57.26
Cl	20.70	21.23

In Wirklichkeit scheint alles, und auch seine Analysen, dafür zu sprechen, daß seine Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid ein und dieselbe Verbindung sind, und daß diese eine Doppelverbindung zwischen Äthylkakodyloxid und Quecksilberchlorid ist:



Einen direkten Vergleich zwischen seiner Säure und Äthylkakodylsäure führte Biginelli nicht aus, und bei der von ihm befolgten Arbeitsweise konnte ein solcher auch nicht ausgeführt werden. Er erhielt nämlich seine Säure in Verbindung mit Kaliumnitrat.

Da es von größter Wichtigkeit war, über die diesbezüglichen Verhältnisse ins klare zu kommen, so habe ich unter gütiger Mitwirkung Prof. Dr. Chr. Barthels aus Kulturen von *Penicillium brevicaula* mir das nötige Material zu einem Vergleich mit der zuerst von Landolt<sup>1)</sup> dargestellten Äthylkakodylsäure verschafft.

Die Kultur wurde in einer niedrigen, aber weiten, 30 cm im Durchmesser haltenden Flasche ausgeführt, die mit drei Tubuli versehen war. Der Pilz wurde dort auf einem mit 2 g arseniger Säure in feinem Pulver versetzten Kartoffelbrei kultiviert. Die Kultur gelang vortrefflich. Der Pilz breitete sich allmählich als ein weißer dicker Pelz über die Masse aus, und ein intensiver Geruch entwickelte sich, der von dem des Kakodyloxids nicht unterschieden werden

<sup>1)</sup> A. 89, 301; 92, 365 [1854].

konnte. Nach ca. 6 Monaten hatte der Pilz sich über die ganze Oberfläche ausgebreitet und war allmählich in ein braunes Sporenstadium übergegangen. Ein feuchter Luftstrom, der durch das Gefäß geleitet wurde, nahm den riechenden Stoff mit sich, welcher letzterer vollständig von einer einprozentigen Sublimatlösung absorbiert wurde. Allmählich bildeten sich hierin weiße Krystallnadeln. Bei näherer Prüfung erwiesen sich diese Nadeln als aus Quecksilberchlorür bestehend, während die Lösung eine Säure enthielt, die elektrolytisch zur ursprünglich riechenden Verbindung reduziert wurde. Das Gosio-Gas verhielt sich in dieser Beziehung also genau wie Kakodyloxid.

Die Einwirkung des Gosio-Gases auf Sublimat ist also verschieden je nach der Konzentration der Salzsäure und des Quecksilberchlorids. Betreffs der Einwirkung von Äthylkakodyl auf Quecksilberchlorid sagt Landolt, der Entdecker und bisher wohl der einzige Darsteller synthetischer Äthylkakodyl-Verbindungen:

Bei allmählichem Zusatz einer verdünnten weingeistigen Lösung von  $\text{HgCl}_2$  zu Arsendiäthyl (Äthylkakodyl) entsteht, während die Flüssigkeit einen den des reinen Arsendiäthyls weit übertreffenden, unerträglichen Geruch annimmt, ein weißer Niederschlag: bei weiterem Zusatz von Quecksilberchlorid verschwindet der Geruch allmählich, und beim Erhitzen der geruchlos gewordenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade entsteht eine klare Lösung, die bei dem Erkalten ein weißes krystallinisches Pulver ausscheidet. Auf Grund einer davon gemachten Analyse gibt Landolt für diesen Körper die Formel  $2\text{HgO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}_3$  (geschrieben mit jetzigen Atomgewichten) an.

Diese Formel erscheint in hohem Grade unwahrscheinlich. Das Arsen sollte darin pentavalent sein, eine derartige Verbindung entbehrt aber jeder Analogie unter den Kakodyl-Verbindungen, wo sich zwar eine Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{AsCl}$ , aber keine Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$  findet. Es ist auch schwer, das Entstehen von Quecksilberoxyd zu verstehen.

Vergleicht man nun die berechnete Zusammensetzung der Verbindung Biginellis nach der von mir gegebenen Deutung, die berechnete Zusammensetzung der Landoltschen Verbindung und die von Landolt ausgeführte Analyse:

	$[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O} + 4\text{HgCl}_2$	$2\text{HgO}, \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$	Landolts Analyse
As	10.98	11.16	—
C	7.08	7.15	7.14
H	1.46	2.49	2.76
O	1.17	4.36	—
Hg	58.58	59.57	60.87
Cl	20.78	15.87	18.48

so wird sofort die wahre Sachlage deutlich. Biginellis Chlorid und Landolts Chlorid sind identisch und stellen eine Doppelverbindung

zwischen Äthylkakodyloxyd (1 Mol.) und Quecksilberchlorid (4 Mol.) dar. Der von Landolt erwähnte Geruch, der bei Zusatz von Quecksilberchlorid anfangs entsteht, ist bei dieser Deutung leicht zu verstehen. Das erste Stadium der Oxydation muß die Überführung des Äthylkakodyls in Äthylkakodyloxyd sein, welches letzteres den unangenehmen Geruch hervorruft, worauf das Oxyd sich mit Quecksilberchlorid zu der geruchlosen Doppelverbindung vereinigt. Die Übereinstimmung zwischen Landolts und Biginellis faktischen Angaben ist somit vollständig. Biginellis Formeln, wie auch die Landolts, können demnach unmöglich richtig sein, sondern die Verbindung muß eine Doppelverbindung zwischen Äthylkakodyloxyd und Sublimat sein, was auch weit besser zu Landolts Analysen stimmt als seine eigene Formel.

Ein weit geeigneteres Absorptionsmittel für das Gosio-Gas als Sublimat ist konzentrierte Salpetersäure, die es vollständig absorbiert. Bei der Verdunstung der Salpetersäure auf dem Wasserbad bleibt eine Säure zurück, die nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese Säure ähnelt in jeder Hinsicht der Landoltschen Äthylkakodylsäure.

Landolt stellte aus seiner Säure ein Bariumsalz von einer sehr charakteristischen Zusammensetzung dar:  $[\text{As}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O}_2]_2\text{Ba} + \text{As}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O} \cdot \text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz wurde dadurch erhalten, daß die Säure mit Bariumhydrat übersättigt und der Überschuß mit Kohlensäure weggenommen wurde. Auf gleiche Weise wurde die von mir dargestellte Gosio-Säure behandelt. Nach Konzentration im Wasserbad ließ ich die Lösung über Schwefelsäure bis zu Gewichtskonstanz eintrocknen.

0.1470 g Sbst. ergaben bei der Verbrennung 0.1062 g  $\text{CO}_2$ , 0.075 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.0509 g  $\text{BaSO}_4$ .



		Berechnet:	Erhalten:
$\text{C}_{12}$	144	20.42	19.70
$\text{H}_{21}$	39	5.54	5.67
Ba	137	19.42	20.35
$\text{As}_2\text{O}_{10}$	<u>385</u>		
	705		

1.21 mg der Säure, in Apparat mit Diaphragma und Bleikathode elektrolysiert, setzten in einer glühenden Capillarröhre 0.51 mg metallisches Arsen (für Äthylkakodylsäure berechnet 0.55 mg), direkt auf Mikrowage gewogen, ab.

Das Salz der Gosio-Säure hat also genau dieselbe Zusammensetzung wie Landolts Bariumsalz der Äthylkakodylsäure.

Die Gosio-Säure ist deliqueszent wie Landolts Säure. Während die Kakodylsäure mit Silberoxyd ein in Wasser leichtlösliches Silber-

salz gibt, das aus Alkohol in Nadeln krystallisiert, gibt Landolt's Äthylkakodylsäure ein amorphes, schwer lösliches und sehr lichtempfindliches Salz. Auf dieselbe Weise verhält sich die Gosio-Säure. Die mittels meiner Penicillium-Kultur erhaltene Gosio-Säure schmolz bei 188°. Landolt gibt den Schmelzpunkt der Äthylkakodylsäure zu »ungefähr 190°« an. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Säuren ist demnach in jeder Hinsicht vollständig.

Das von dem Penicillium-Pilz entwickelte Gosio-Gas ist demnach Äthylkakodyloxyd.

Analytisch verhält sich Äthylkakodylsäure ganz wie gewöhnliche Kakodylsäure. Sie ist demnach, wie Landolt selbst angibt, ebenso resistent gegen Oxydationsmittel wie diese. Das Verhalten der Gosio-Säure zu Schwefelwasserstoff bzw. Thiocetsäure ist identisch mit dem der Kakodylsäure. Mit kräftig reduzierenden Mitteln, wie phosphoriger Säure, Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure, entwickelt sie ein Gas, Äthylkakodyloxyd, das ganz denselben Geruch wie Kakodyloxyd hat. Der Geruch des Gosio-Gases läßt sich von dem des Kakodyloxyds nicht unterscheiden. Elektrolytischer Wasserstoff reduziert sie ebenfalls leicht zu Äthylkakodyloxyd. Die Übereinstimmung in allen den Eigenschaften, die bei den diesbezüglichen analytischen Untersuchungen benutzt werden können, ist demnach vollständig.

Bei Destillation von Kakodylsäure wie auch von Äthylkakodylsäure mit Salzsäure geht nichts oder doch, was die Kakodylsäure betrifft, nur ein unbedeutender Teil davon mit dem Chlorwasserstoff über<sup>1)</sup>. Arbeitet man dagegen nach der Marsh'schen Methode, so werden Kakodylsäure wie auch Äthylkakodylsäure in die entsprechenden Oxyde übergeführt, die gleich wie Arsenwasserstoff das Arsen quantitativ beim Hindurchgang durch eine glühende Röhre absetzen. Unglücklicherweise stört die Gegenwart organischer Stoffe in hohem Grade die Arbeit nach Marsh's Methode. In den meisten Fällen findet man es daher vorteilhaft, zuerst das Arsen mit Salzsäure überzudestillieren. Dieses Verfahren läßt sich indessen nicht bei Gegenwart von Kakodylsäuren anwenden.

In Schweden sind einzig dastehende Irrtümer in Bezug auf Arsenanalysen begangen worden. Man hat Arsenik in vielen Tausenden Proben von Harn und Schweiß bestimmt, wobei es nach der Oxydation schließlich mit Salzsäure überdestilliert wurde. Das Resultat, soweit es mehr als eine bestimmte Quantität ergab, ist als Beweis für das Vorliegen einer Vergiftung durch arsenikhaltige Tapeten gedeutet

<sup>1)</sup> vgl. C. E. Carlson, H. 49, 410 [1906].

worden. In Wirklichkeit hat das gefundene Arsen, wie wir gesehen haben, keinen Zusammenhang mit Gosio-Gas besitzen können, sondern stammt teils von der Salzsäure, teils vom Futter her. Man hat indessen auf diese Weise einen förmlichen Arseniksrecken im Lande zuwege gebracht, der sich auch deutlich in der Gesetzgebung des Landes widerspiegelt. Nach dieser darf sich nicht mehr als 0.1 mg Arsenik auf 100 qcm Tapeten- oder Ölfarbenfläche finden. Die Absurdität dieser Gesetze geht daraus hervor, daß angestellten Untersuchungen gemäß der Kalk der Hauswände auf derselben Fläche in einem großen Teil des Landes ca. 5 mal so viel Arsenik enthält, das wenigstens von den Pilzen nicht schwieriger aufgenommen werden kann als dasjenige im Zinkweiß. Es ist klar, daß die Arsenikpilze nicht das Arsenik in Äthylkakodyl-Verbindungen überführen können, ohne es zuerst in Lösung zu bringen. Da das Arsenik in Ocker und Zinkweiß als arsensaure Salze von derselben Schwerlöslichkeit wie die entsprechenden phosphorsauren Salze vorhanden ist, so ist es offenbar ebenso schwer für die Pilze, das Arsenik in den genannten Verbindungen aufzunehmen, wie es für die höheren Pflanzen schwer ist, sich die dreibasische Phosphorsäure zunutze zu machen. Dies hat sich auch bei Versuchen bestätigt, denn bei Kultur von *Penicillium brevicaulis* bei Gegenwart von holländischem Zinkweiß, das 0.63 mg As pro Gramm enthielt, in dem obenerwähnten Gefäß war es zweifelhaft, ob ein Kakodyl-Geruch entstand, und bei Kultur des Pilzes mit pulverisierter Ölfarbe, die holländisches Zinkweiß enthielt, war gar kein Geruch wahrzunehmen, auch fand sich bei Durchleiten der Luft von der Kultur her durch Salpetersäure während 2 $\frac{1}{2}$  Monaten keine Spur von Äthylkakodylsäure in der Salpetersäure. Da Kakodyloxid im Organismus zu Kakodylsäure oxydiert wird, ist es wahrscheinlich, daß das Gosio-Gas sich ebenso verhält und in sicher nicht giftigere Äthylkakodylsäure übergeführt wird. Es ist somit klar, daß das Gosio-Gas nicht von so hochgradiger Giftigkeit sein kann, daß eingeatmete Spuren davon schädlich wirken können. Personen haben sich monatelang täglich in Räumen aufgehalten, wo Gosio-Gasgeruch von vorhandenen Kulturen her ständig verspürt wurde, ohne daß bei ihnen die mindesten unangenehmen Wirkungen auftraten. Dies macht es auch wahrscheinlich, daß hierbei auch kein Arsenwasserstoff gebildet wird.

Behufs Untersuchung des Verhaltens des Arsenwasserstoffs gegen eine einprozentige Sublimatlösung wurde dieser elektrolytisch entwickelt, da man leicht mit äußerst minimalen Mengen experimentieren kann. Es zeigte sich da beim Durchleiten von Wasserstoff, der

Spuren von Arsenwasserstoff enthielt, daß die Lösung nach einigen Minuten einen schwach gelblichfahlen Farbenton annahm. Diese Beobachtung hat bereits Soubeiran gemacht und sie sogar als ein höchst empfindliches Reagens auf Arsenwasserstoff angegeben. Als solches steht auch die Hager Gutzeitsche Probe zur Verfügung, die sich auf die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf ein mit Silbernitrat-Lösung angefeuchtetes Papier gründet, welches letzteres davon gelb gefärbt wird. Zum Nachweis von Arsenwasserstoff im Gosio-Gase eignet sich jedoch Silbernitrat nicht, da das Gosio-Gas auf das Silbernitrat störend einwirkt. Ganz anders liegt die Sache bei der 1-prozentigen Sublimatlösung. Wie oben mitgeteilt, bildet das Gosio-Gas damit Quecksilberchlorür und Äthylkakodylsäure. Das erstere krystallisiert allmählich in weißen, schönen Krystallen aus, die Lösung aber bleibt stets wasserklar und ungefärbt.

Als nun das Gosio-Gas von der oben erwähnten Penicillium-Kultur her in langsamem Tempo während eines Monats durch die 1-prozentige Sublimatlösung hindurchgeleitet wurde, blieb sie vollständig klar und ungefärbt. Es ist demnach offenbar, daß der Pilz nicht die mindeste Spur von Arsenwasserstoff bildet. Diese Tatsache ist gleichfalls von größter Bedeutung für die Beurteilung der Arsenfrage, was sehr klar hervortritt, falls man sich dächte, daß das Gegenteil stattfände, daß man also wirklich Arsenwasserstoff, wenn auch nur in Spuren, hätte nachweisen können. Eben der Glaube an sein Vorkommen in der Luft mit arsenhaltigen Tapeten bekleideter oder mit arsenhaltiger Ölfarbe gestrichener Räume ist eine der Ursachen des Arsenschreckens gewesen. Soweit man bisher gefunden hat, ist also Arsenwasserstoff kein Produkt der lebenden Natur. In den Fällen, wo eine vorliegende Krankheit ihrer Ursache nach auf Tapeten oder Ölfarbe zurückgeführt worden ist, die arsenhaltigen Ocker oder Zinkweiß enthielten, ist die Krankheit sicherlich nicht durch Arsen verursacht worden.

Stockholm, Juli 1914.

---