

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 161—164

Aufsatzteil

27. August 1918

Knallquecksilber und Phenylhydrazin.

Dr. A. LANGHANS, Militärchemiker, Siegburg.

(Eingeg. 15./5. 1918.)

(Farbstoffbildung. Analytischer Nachweis.)

Gelegentlich einer Untersuchung über das Verhalten von Phenylhydrazin gegenüber den bei der Knallquecksilbergewinnung entstehenden Abfallaugen, welche den Nachweis der darin enthaltenen, aldehydärtigen Produkte Acetaldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure in Form ihrer Hydrzone bezeichnete (s. a. a. O.), bemerkte Vf., daß beim Zugehen des Phenylhydrazins zuweilen Rotfärbung auftrat. Infolgedessen prüfte er das Verhalten von Phenylhydrazin gegenüber reinem Knallquecksilber und entdeckte hierbei eine Farbreaktion¹⁾, welche als empfindlicher, scharfer Nachweis minimaler Spuren nicht nur reinen, sondern auch in Zündsätzen vorhandenen Knallquecksilbers dienen kann, andererseits auch wiederum hinsichtlich der Konstitution des Knallquecksilbers und seines reaktionsfähigen Kohlenstoffatoms von Interesse ist. Wird eine Messerspitze voll trocknen Knallquecksilbers, etwa 0,2—0,3 g, in einem Reagensglas mit $\frac{1}{2}$ —1 ccm Phenylhydrazin übergossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so tritt nach einigen Minuten, schneller beim Schütteln, eine Verfärbung des am Boden liegenden Knallquecksilbers ein, indem sich dieses erst olivgrün, dann grau färbt, bis es nach einigen Stunden in kleine Quecksilberkugelchen zerfallen ist. Gleichzeitig färbt sich das darüberstehende Phenylhydrazin bräunlich, dann rotbraun; wird nach einigen Stunden mit Alkohol verdünnt und mit verd. Schwefelsäure versetzt, so tritt eine prachtvolle rotviolette Färbung ein.

Schneller, d. h. in einigen Minuten, läuft diese Reaktion in der Wärme ab. 0,3 g Knallquecksilber werden in $\frac{1}{2}$ —1 ccm Phenylhydrazin unter Schütteln suspendiert und über einer kleinen Flamme von Zeit zu Zeit erhitzt. (Das Erwärmen kann auch im Wasserbad geschehen, nur dauert es dann etwas länger.) Das Erhitzen über freier Flamme ist völlig gefährlich, denn wenn nach dem Übergießen mit Phenylhydrazin einige Male umgeschüttelt worden ist, so ist schon alles Knallquecksilber zersetzt. Beim Erwärmen färbt sich das schwach gelbliche Phenylhydrazin sofort olivgrün, dann grau, braun, rotbraun, schließlich dunkelrot, wobei Stickstoffentwicklung und Abdestillation eines brennbaren Gases vor sich geht. Das Reagensglas wird nun unter dem Abzug sich selbst überlassen, da eine sehr stürmische, von erheblicher Wärmewirkung begleitete Reaktion vor sich geht, die in 1—2 Minuten beendet ist. Am Boden des Glases liegen blanke Quecksilberkugelchen; es hat eine völlige Reduktion des Knallquecksilbers stattgefunden. Die überstehende dunkelrote, klare, dickflüssige Lösung löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol. Wird sie entweder als solche oder in Alkohol aufgenommen mit verd. Schwefelsäure versetzt, so tritt die erwähnte rotviolette Färbung mit großer Intensität ein; meistens ist ein Überschuß von Schwefelsäure anzuwenden, da durch diese zunächst überschüssiges Phenylhydrazin in Form des Sulfats ausgefällt wird. In größerer Verdünnung gleicht die Färbung durchaus denjenigen einer wässrigen Fuchsinslösung.

Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich; ein einziges Kräcklein mit 2—3 Tropfen Phenylhydrazin übergossen, gibt eine sehr deutliche Färbung. Ebenso kann das Knallquecksilber in Zündsätzen nachgewiesen werden. Vf. hat solche Sätze, die neben Knallquecksilber noch Kaliumchlorat, Schwefelantimon, Glas und ein Klebemittel enthalten, untersucht, indem etwa 0,3 g mit $\frac{1}{2}$ ccm Phenylhydrazin wie oben beschrieben, erwärmt wurden. Hierbei machte sich im Gegensatz zu den Versuchen mit reinem Knallqueck-

¹⁾ Vgl. die ebenfalls vom Vf. entdeckte, a. a. O. beschriebene Farbreaktion des Knallquecksilbers mit Natriumhypobromit, bei der eine blaue Verbindung entsteht, die ebenfalls als analytischer Nachweis dienen kann, wenngleich die hier geschilderte Reaktion empfindlicher ist. Beide Reaktionen erscheinen deshalb als besonders wichtig, weil es bisher an einfachen, analytischen Reaktionen zum Nachweis des Knallquecksilbers fehlt.

silber ein deutlicher Ammoniakgeruch bemerkbar. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Spiritus verdünnt, filtriert und mit Schwefelsäure angereichert, wobei im Falle, daß die Probe Knallquecksilber enthalten hatte, eine starke rotviolette Färbung eintrat, während die Lösung im entgegengesetzten Falle beim Zusatz von Schwefelsäure unverändert blieb.

Statt Schwefelsäure kann auch Salzsäure oder Salpetersäure zum Hervorrufen der violetten Färbung dienen, doch scheint die Schärfe der Reaktion, besonders bei Verwendung von Salzsäure, zu leiden. Essigsäure ist ungeeignet. Alkalien, auch Ammoniak ändern die rotviolette Färbung in Gelb um, wobei ein Niederschlag entsteht; Säuren rufen die ursprüngliche Färbung wieder hervor.

Die Reaktion gelingt auch einwandfrei, wenn Knallquecksilber nicht als solches, sondern als frischbereitete Lösung in Natriumthiosulfat oder in Pyridin verwendet wird; diese Lösungen werden in der oben beschriebenen Weise mit Phenylhydrazin erwärmt, worauf die oben geschilderten Reaktionsphasen einsetzen; auch hier wird mit verd. Schwefelsäure die Rotfärbung erzeugt.

Ammoniak jedoch, welches bekanntlich auch als Lösungsmittel des Knallquecksilbers fungiert, verhindert die Reaktion völlig; es gelang in keinem Falle, mit dergestalt Lösungen auch nur die Spur eines Farbstoffes hervorzurufen.

Dagegen trat Bildung des Farbstoffes mit einer frischbereiteten Auflösung von Knallquecksilber in 20%iger Salzsäure ein. Salzsäure löst Knallquecksilber bekanntlich (a. a. a. O.) unter Zersetzung; einige Minuten nach der Auflösung ist noch Knallquecksilber als solches darin vorhanden, welches durch Fällen mit Alkali wiedergewonnen werden kann; in der nächsten Phase entsteht Formhydroxamsäurechlorid, $H-C\begin{array}{l} NOH \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$, welches dann seinerseits in Hydroxylamin und Ameisensäure gespalten wird.

Die Farbreaktion mit Phenylhydrazin fällt noch positiv aus, wenn die verwendete salzaure Lösung des Knallquecksilbers etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur gestanden hat; danach tritt sie nicht mehr ein, so daß gefolgt werden darf, daß nicht nur Knallquecksilber, sondern auch Formhydroxamsäure oder deren Chlorid zur Bildung des Farbstoffs befähigt sind.

Wird statt des Phenylhydrazins eine Mischung von Anilin und Hydrazinsulfat verwendet, so findet keine Bildung eines Farbstoffs statt. Dieser Versuch soll mit freiem Hydrazin wiederholt werden, da dieses möglicherweise anders wirkt als das Sulfat, denn auch die Farbenreaktion, die mit freiem Phenylhydrazin entstand, blieb aus, sobald von vornherein Phenylhydrazinsulfat verwendet wurde. Zusatz von Dimethylanilin zum Reaktionsgemisch beeinflußte die Entstehung des Farbstoffs in keiner Weise. Wurde das Phenylhydrazin vor dem Erwärmen mit Knallquecksilber in Chloroform gelöst, so blieb die Farbreaktion aus, desgleichen, wenn mit Aceton versetzt wurde.

Wird vor der Reaktion das Phenylhydrazin mit der Hälfte bis zur gleichen Menge Jodmethyl versetzt, im übrigen in gleicher Weise verfahren, so wird auf Zusatz von verd. Schwefelsäure ein intensiv violett bis blauvioletter Farbstoff erhalten, dessen Nuancen auf Methylviolett hinweisen.

Bei Verwendung von Jodmethyl bei der Reaktion ist ein Erwärmen überflüssig; die Reaktion geht in der Kälte vor sich. Man stellt am besten das Reagensglas mit dem Knallquecksilber und dem Reaktionsgemisch unter einen Abzug; nach einigen Minuten tritt ein Sieden im Reagensglas ein, wobei das Gemisch eine tiefrote Färbung annimmt; die Reaktion wird dann sehr heftig, indem ein Teil der Reaktionsmasse herausgeschleudert wird, während die Umsetzung des Knallquecksilbers im Glase unter Feuererscheinung vor sich geht, die auch bei Anwendung relativ großer Mengen Knallquecksilber kaum zur Explosion führt. Die Heftigkeit der Reaktion wird dadurch erklärlich, daß Jodmethyl mit Phenylhydrazin allein schon nach einem Stehen bei Zimmertemperatur recht lebhaft reagiert, wobei je nach der Konzentration der angewendeten Komponenten unter Umständen Spuren roter Farbstoffe entstehen können; violette

konnte Vf. nicht beobachten. E. Fischer hat schon 1877 explosionsartige Reaktionen bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylhydrazin beobachtet. Genyressé und Bourcet wiederholten die Reaktion, indem sie beide Komponenten in alkoholischer und auch in ätherischer Lösung unter Kühlung tropfenweise aufeinander einwirken ließen, wobei sie zwei verschiedene Verbindungen isolieren konnten²⁾.

Interessant ist es, daß das vom Vf. gefundene, in der Anmerkung zur Einleitung erwähnte Abbauprodukt des Knallquecksilbers, das flüssige blaue Bromnitrosomethan, beim Erwärmen mit Phenylhydrazin ebenfalls reagiert, und zwar gleichfalls einen rotvioletten Farbstoff liefert wie reines Knallquecksilber.

Dagegen ist das vom Vf. a. a. O. näher charakterisierte, gelbe Produkt, welches bei langem Erhitzen des Knallquecksilbers auf höhere Temperatur entsteht, dieselbe Krystallform wie Knallquecksilber besitzt, aber ganz unexplosiv ist, nicht mehr zur Farbstoffbildung befähigt. Wird es mit Phenylhydrazin erwärmt, so findet zwar auch Reduktion zu metallischem Quecksilber statt, die überstehende, grüngraue Lösung gibt aber auf Zusatz von verd. H_2SO_4 keine Spur einer Rotfärbung. Hieraus geht hervor, daß erstens das ungesättigte C-Atom im Knallquecksilber für das Zustandekommen der Farbstoffreaktion notwendig ist, daß ferner das gelbe Erhitzungsprodukt aus Knallquecksilber kein zweiwertiges Kohlenstoffatom mehr besitzt.

Zur Charakterisierung des Farbstoffs sei folgendes angeführt:

Die rotviolette Färbung in verd. Schwefelsäure wurde beim Erhitzen mit Natriumsulfatlösung zerstört, und zwar schwieriger als bei reinem Fuchsins, mit welchem Parallelversuche angestellt wurden.

In konz. Lösung schieden sich beim Zusatz von Schwefelsäure violette Flocken ab; blieb diese Lösung sich selbst für 24 Stunden bei Zimmertemperatur überlassen, so wurde der Farbstoff zum größten Teil zerstört, weil offenbar das überschüssige Phenylhydrazinsulfat mit dem Farbstoff reagierte; die Lösung wurde unansehnlich rostbraun.

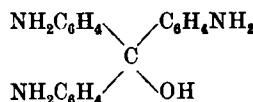
Beim Alkalisieren mit Ammoniak schlug die Farbe unter Trübung der Lösung in Gelb um; auf Zusatz von Schwefelsäure kehrte die rote Farbe wieder, nicht aber auf Zusatz von Essigsäure, während eine durch Ammoniakzusatz entfärbte Lösung von Fuchsins auch bei Essigsäurezusatz ihre ursprüngliche rote Farbe wieder bekommt.

Bei Zusatz von Formin (fest oder in 10% iger Lösung) zur spirituösen Lösung entstand eine gelbe Emulsion mit darin schwimmenden rotbraunen Ölpartikeln.

Beim Versetzen der spirituösen Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bildete sich eine gelbe Emulsion, während beim Zusatz von $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge eine rotviolette Färbung wie beim Zusatz von verd. H_2SO_4 erzielt wurde, wonach dem Farbstoff zum Teil saure Funktionen zuzkommen schienen. Vergl. hierzu v. Georgievics: Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbung (Angew. Chem. 13, 419 [1900]).

Eine spirituöse, mit Schwefelsäure versetzte Lösung wurde aus-chloroformiert, die rotbraune Chloroformlösung über Chlorcalcium getrocknet, wobei Lösung wie Chlorcalcium eine prächtige rotviolette Färbung annahmen, filtriert und eindunsten gelassen. Der eingedunstete Rückstand löste sich in Wasser mit hellbrauner Farbe, auf Zusatz von verd. H_2SO_4 trat eine schwachrote Färbung ein.

Der gebildete Farbstoff gehört den bisherigen Reaktionen nach der Rosanilingruppe an, und zwar liegt das Pararosanilin vor, weil die dem Rosanilin eigentümliche Methylgruppe in den Komponenten nicht vorhanden ist.



Das zur Bildung notwendige Anilin stammt aus dem Phenylhydrazin, welches, wie die Formel des Farbstoffs erkennen läßt, im Überschuß bei der Reaktion angewendet werden muß. Daß das Phenylhydrazin eine derartige Zersetzung in Gegenwart von Oxydationsmitteln erleiden kann, ist aus zahlreichen anderen Reaktionen bekannt. Das Knallquecksilber, besser, das Knallsäuremolekül, gibt also den für die Ringbildung nötigen Kohlenstoff her und stellt sich demnach auf eine Reaktionsstufe mit dem Tetrachlorkohlenstoff, aus dem bekanntlich A. W. Hoffmann zuerst durch Erhitzen mit Anilin das Rosanilin darstellte, oder mit dem Äthylenchlorid, mittels dessen Nataanson Rosanilin aus Anilin gewann³⁾.

²⁾ Chem.-Ztg. 23, 224 [1899].

³⁾ Lieb. Ann. 98, 297 [1851].

Vielelleicht ist auch das Quecksilber als solches nicht ohne Einfluß auf die Reaktion, weil verschiedentlich Quecksilbersalze zur Bildung von Rosanilin verwendet worden sind. Vgl. z. B. Beilstein, Bd. 4, S. 650: Übergießt man überschüssiges Quecksilberoxyd mit Phenylhydrazinsulfatlösung, so scheidet sich wenig Diazobenzolimid ab, während die Lösung Diazobenzolsulfat enthält. Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in ätherische Phenylhydrazinlösung wird neben Anilin und Stickstoff auch viel Quecksilberdiphenyl gebildet. Ferner Beilstein, Bd. 2, S. 1089:

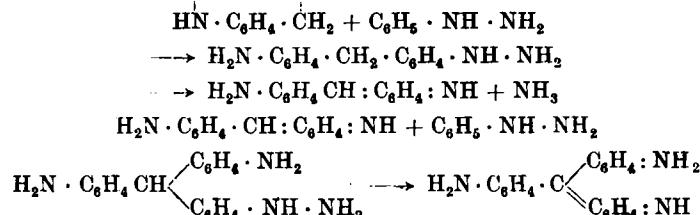
Als Oxydationsmittel des Anilins zur Gewinnung von Rosanilin verwendeten Gerber-Keller Quecksilbernitratlösung; im Kleinen, für Vorlesungsversuche, führt man die Reaktion am besten durch Erhitzen der Anilinöle mit festem Sublimat aus.

Daß aus Phenylhydrazin Farbstoffe der Fuchsinsreihe entstehen können, geht z. B. aus einer Mitteilung von Suais⁴⁾ hervor.

In Anlehnung an bekannte Reaktionen hat letzterer eine von Kalle & Co. aus Anilin und Formaldehyd erhaltenen Verbindung



mit 2 Molekülen Phenylhydrazin kondensiert und dabei, wie es scheint, allerdings in sehr mäßiger Ausbeute, einen Farbstoff erhalten, den er für identisch mit Parafuchsins hält. Nach seiner Auffassung geht die Reaktion zwischen dem Kallaleischen Körper und Phenylhydrazin nach folgenden Gleichungen vor sich:



Letztere Verbindung ist die Iminbase des p-Fuchsins. Vergl. hierzu Paul Cohn: Über neue Diphenylmethanderivate (Angew. Chem. 14, 311 [1901]).

Ein ähnlicher Mechanismus liegt vielleicht auch der vom Vf. aufgefundenen Reaktion zugrunde, welche ein neues Beispiel für die Fähigkeit des Knallquecksilbers, oxydative Wirkungen auszulösen, darstellt.

Eng in diesen Zusammenhang hinein gehört die Beobachtung von Schöll-Bertsch⁵⁾, daß Dimethylanilin durch Knallquecksilber zu p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oxydiert wird, wobei vielleicht primär eine Methylgruppe als Formaldehyd abgespalten wird, der dann mit Dimethylanilin in Reaktion tritt. Das Knallquecksilber oxydiert nach ihrer Vermutung zunächst das Dimethylanilin zu Dimethylanilinoxid, welch letzteres sich nach Beobachtung von Bamberg-Leden⁶⁾ zum Teil nach voraufgehendem Zerfall in Formaldehyd, Mono- und Dimethylanilin zersetzt. Schöll und Bertsch trugen das mit Dimethylanilin befeuchtete Knallquecksilber in auf 160° erhitztes Dimethylanilin in kleinen Portionen ein, wobei sofort Aufschäumen infolge von Ammoniak- und Wasserdampfentwicklung eintrat. Aus dem Reaktionsgemisch wurden ein gelber und ein weißer Stoff isoliert; letzterer ließ sich in Farbstoffe überführen⁷⁾.

(Vgl. die hier betonte Wirkung des Formaldehyds mit derjenigen im obigen Beispiel Suais!) Der von Schöll-Bertsch erhaltene Körper kann durch weitere Oxydation leicht in das Michlersche Keton über-

gehen, $\text{CO} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{cases}$ welches durch Kondensation mit überschüssigem Dimethylanilin leicht in Krystallvioletthexamethylpararosanilin übergeführt werden kann.

Daß bei der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Knallquecksilber Farbstoffe vom Typus des Rosanils gebildet werden, wird auch durch die Reaktion mit Jodmethylphenylhydrazin wahrscheinlich gemacht, wobei ein violetter Farbstoff resultiert, ähnlich dem

⁴⁾ Angew. Chem. 25, 511 [1912].

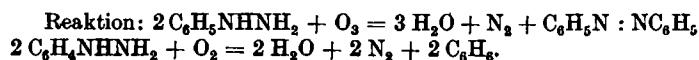
⁵⁾ Ber. 34, 2036 [1901].

⁶⁾ Ber. 34, 12 [1901].

⁷⁾ Wieland, Die Knallsäure. Stuttgart 1909, S. 50.

durch Methylierung aus Rosanilin entstehenden Methylviolett. Ob neben dem Rosanilin auch Aurin oder Rosolsäure gebildet werden, welche ihrerseits dem Rosanilin oder p-Rosanilin nahestehen, weil sie nur an Stelle der Aminogruppen Hydroxyle enthalten, ist zweifelhaft. Die oben erwähnte Reaktion, wonach die spirituose Lösung auf Zusatz von Normalnatronlauge ebenso rotviolett wie auf Zusatz von Säure gefärbt wurde, läßt die Vermutung der Bildung von sauren Farbstoffen zu. Daß bei der ganzen Reaktion außerdem noch Derivate des Phenylhydrazins entstehen, wie sie durch Oxydationsmittel aus letzterem erzeugt werden können, ist nicht verwunderlich; hingewiesen sei z. B. auf die Arbeit von Brunner-Pelet über Einwirkung von Chlorkalk auf Phenylhydrazin⁸⁾, von der folgender Auszug in der Chem. Ztg. Repert. 1897, 74 veröffentlicht ist:

Wird Phenylhydrazin mit Chlorkalk versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, N_2 entweicht, starker Geruch nach Nitrobenzol tritt auf, der schließlich abnimmt; schließlich scheiden sich gelbe Krystalle und ein gelbbraun gefärbtes Öl ab. Die Krystalle erwiesen sich nach Umkristallisation als Azobenzol. Beim Fraktionieren des gelbbraunen Öles ging die Hälfte zwischen 78–82° über, das farblose Produkt war Benzol. Aus weiterem Destillat wurde nochmals Azobenzol und Anilin erhalten.



Zum Schluß sei noch hingewiesen auf die Einwirkung von Knallquecksilber auf Anilin. Steiner⁹⁾ hat dieselbe als sehr heftig beschrieben, wohingegen Vf., wie a. a. O. erwähnt, eine heftige Reaktion nicht konstatieren konnte, vielmehr fand er nur, daß das Anilin, wenn es sehr lange mit Knallquecksilber stehen blieb, eine dunkelrote Färbung annahm. Steiner hat unter den Reaktionsprodukten Diphenylguanidin und einen methylierten Nitrokörper gefunden; vielleicht ist das von ihm verwendete Anilin nicht ganz rein gewesen (?), doch ist nicht ausgeschlossen, daß daneben ähnliche Reaktionen stattfinden, wie sie Vf. bei Einwirkung von Phenylhydrazin festgestellt hat. Vf. möchte sich die Weiterbearbeitung dieser Knallquecksilberreaktion vorbehalten.

[A. 69.]

Die Chemie im Kriege.

(Eingeg. 6./7. 1918.)

Vorbemerkung des Übersetzers. Der nachfolgende Aufsatz ist unter der Überschrift „Chemical Warfare“ in Nr. 1998 (vom 11./5. 1918), S. 44 der englischen Zeitschrift: „The Chemist and Druggist“, veröffentlicht worden. Die einleitenden allgemeinen Betrachtungen, die ebenso wie die Ausführungen über den Gaskrieg ohne Zusätze ins Deutsche übertragen worden sind, lassen deutlich erkennen, ein wie großes Unbehagen die Leistungen der deutschen Chemiker den angelsächsischen Kollegen bereitet haben; ein Kommentar zu diesen Ergüssen, die in ihrer Tonart an die sattsam bekannten, ans Hysterische grenzenden Wutausbrüche aus dem Anfang des Krieges erinnern, ist überflüssig.

Gegen die Veröffentlichung des sachlichen Teils des Aufsatzes, der sich mit der Anwendung der Gase im Kriege befaßt, dürften Bedenken nicht vorliegen, nachdem die feindliche Fachpresse diese Ausführungen vor die internationale Öffentlichkeit gebracht hat. Die Verantwortung für die Richtigkeit überlassen wir selbstverständlich dem englischen Verfasser des Aufsatzes. —

„Der Anteil, den die ‚Deutsche Chemische Gesellschaft‘ an der Herabwürdigung der Chemie zu den barbarischen Methoden der Kriegsführung genommen hat, macht es der gesitteten Welt in Zukunft unmöglich, die deutschen Chemiker als anständige Menschen zu betrachten. Der deutsche Kaiser hat der Gesellschaft seinen Glückwunsch ausgesprochen zu den Leistungen der Chemiker, die in so ausgedehntem Maß im gegenwärtigen Weltkriege zum Schutze des Vaterlandes beigetragen hätten. Dieser Glückwunsch nagelt für immer die Schuld der deutschen Chemiker fest, deren Bestrafung darin bestehen wird, daß sie von allen außerdeutschen Forschern künftig verachtet werden sollen.“

Der Munitionsminister Churchill hat dem Unterhaus vor kurzem über die Schritte Bericht erstattet, die in England getan

worden sind, um der Anwendung von Giften im Weltkrieg entgegenzuwirken. Der augenblickliche Zeitabschnitt der chemischen Kriegsführung — erklärte der Minister — bringt im weitesten Umfange die wissenschaftliche Anwendung von tränenerregenden und tödlichen Gasen mit sich. Die Anwendung von Gasen durch die Briten, die als Vergeltungsmaßregel aufgenommen wurde, soll mehr Feinde getötet haben, als die Deutschen durch diese Mittel Engländer vernichteten.

Die Gasmaschen, die in unserem Heer benutzt werden, sind die wirksamsten aller im Gebrauch befindlichen. Im „Journal of the Washington Academy of Sciences“ hat Major S. J. M. Auld von der englischen Militärmision in den Vereinigten Staaten nähere Einzelheiten über die von den Deutschen im Kriege angewendeten Gase mitgeteilt. Es ist dies der erste veröffentlichte Bericht über diesen Gegenstand. Der Artikel ist für unsere Leser von großem Interesse, da er die fortschreitende Entwicklung darlegt, die diese Verfahren der Kriegsführung sowie die Mittel zu ihrer Bekämpfung aufweisen. Major Auld hat zu Anfang dieses Jahres vor der Akademie der Wissenschaften in Washington über die Methoden des Gaskriegs einen Vortrag gehalten. Er hat in diesem Vortrage nähere Angaben über den Gang der Ereignisse seit der ersten Anwendung von giftigen Gasen im April 1915 gemacht. Damals wurde Chlor angewendet, und zwar wurde dies Element in komprimierter Form in eisernen Zylindern in die Schützengräben gebracht. Das Gas wurde aus Bleirohren in Freiheit gesetzt, die oberhalb der Schützengräben gezogen waren. Das Überraschungsmoment trug wesentlich zu dem Erfolg bei, den diese erste Verwendung von Gas hatte. Seitdem sind keine solchen Erfolge mehr erzielt worden — auch nicht mit anderen Gasen, dank der Versorgung mit geeigneten Respiratoren zur Neutralisierung der Wirkung der angewendeten chemischen Agenzien.

Die ersten Respiratoren bestanden in einem Wattebausch, der mit Natriumcarbonat und Natriumthiosulfat angefeuchtet war, wobei allmählich die Bauart der Respiratoren verbessert wurde. Später stellte man fest, daß Phosgen angewendet wurde, und als Gegenmittel wurde in den Respiratoren Natriumphenolat benutzt. Major Auld erörtert näher die Frage der Konzentration der giftigen Gase, die von großer Bedeutung für die zur Neutralisierung der Gifte dienende Respiratorart ist. Beispielsweise half man sich, als die Phosgenkonzentration erhöht wurde, durch Verwendung von Urotropin (Hexamethylentetramin), das in Verbindung mit Natriumphenolat gegen Phosgen von der Konzentration 1 : 1000 schützt. Das Phosgengas scheint von C. A. F. Kahlbaum in Berlin geliefert worden zu sein, in Gläsern, — eine Tatsache, an die man sich hoffentlich erinnert, wenn dieser Fabrikant wieder seine Chemikalien bei uns zu verschachern suchen sollte. Dann fingen die Deutschen an, Gasgranaten anzuwenden. Das machte die Ausbildung einer Respiratorform notwendig, die Holzkohle und Alkalipermanganat enthält, — Mittel, die gegen Chlor, Phosgen und tränenerregende Chemikalien schützen. Die eigentlichen ‚Tränengranaten‘ enthielten Xylbromid, das in einer Konzentration von 1 : 1 000 000 starkes Augentränen verursacht. An der Somme gingen die Deutschen im Jahre 1916 zur Verwendung höchst giftiger Granaten über. Sie benutzten Trichlormethyl-chlorformiat, und da diese Substanz keine ausgesprochene Wirkung auf die Augen ausübt, unterlagen die Soldaten oft der Wirkung dieses Stoffes, bevor sie dazu kamen, die Respiratoren anzulegen. Auch das Monochlormethylchlorformiat wendete man an, wobei man in allen Fällen darauf ausging, die Infanterie zu schädigen und Verwirrung in ihre Reihen zu bringen. Mit der Anwendung von Dichlordiäthylsulfid („Senfgas“) begann man im letzten Juli bei Ypern, indem man eine gegebene Fläche mit riesigen Mengen von Granaten, die diese Substanz enthielten, überschüttete. Das Senfgas hat einen charakteristischen Geruch, aber keine unmittelbare Wirkung auf die Augen; indessen ist die Wirkung auf die Schleimhäute sehr ernsthaft. Andere Überraschungen seitens der Deutschen waren: Phenylcarbylaminchlorid — ein ‚Tränenerzeuger‘ — und Diphenoxychlorarsin — ein ‚Niesgas‘. —

Anbei folgt eine Liste einiger Verbindungen, welche die Deutschen in Form von Gaswolken oder als Granatenfüllung angewendet haben:

Allylisothiocyanat (Allylsenföl), C_3H_5NCS ;
 Benzylbromid, $C_6H_5CH_2Br$;
 Bromacetone, CH_3COCH_2Br ;
 Bromiertes Methyläthylketon, CH_3COCH_2Br oder CH_3COCH_2Br . CH_3 ;
 Dibromketon, $CH_3COCHBrCH_2Br$;
 Chloraceton, CH_3COCl ;
 Chlor;

⁸⁾ Ber. 30, 284 [1897].

⁹⁾ Ber. 9, 1244 [1876].