

Metalle zur Reife bringe? und wenn diesem also sei, auf welche Art und inwiefern dieses geschehe? Die Aufgabe wurde von einem Herrn Monnet gelöst und seine Schrift mit dem Preise gekrönt. Er bewies darin, „daß der Arsenik zur Erzeugung der Metalle wesentlich nichts beitrage“; aber die Frage, ob Arsen oder Antimon im Rotgültigerz enthalten ist, hat er nicht beantwortet. — Klaproth analysierte ein lichtiges Rotgültigerz von Andreasberg im Harz und eins von Freiberg im sächsischen Erzgebirge und fand darin, neben Silber und Schwefel, nur Antimon und einen allerdings geringen Gehalt an Sauerstoff. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch Vauquelin. Später zeigte aber Breithaupt, daß der Arsengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunkeln Rotgültigerz zukommt. Daß Klaproth Arsen mit Antimon verwechselt haben sollte, ist kaum anzunehmen; liest man die Beschreibung seines Analysenganges, so kann man nicht zweifeln, daß er wirklich Antimon in Händen hatte und nicht Arsen. Es ist daher wohl am wahrscheinlichsten anzunehmen, daß seine lichten Rotgültigerze in Wahrheit dem dunkeln Typus angehörten. Später hat er noch ein dunkles Rotgültigerz von Andreasberg untersucht und dabei ungefähr dieselben Ergebnisse erhalten wie bei den beiden anderen.

Über das Vorkommen der Alkalien in der Natur herrschte damals eine Ansicht, welche in der Bezeichnung „mineralogisches Laugensalz“ für Natron und „vegetabilisches Laugensalz“ für Kali ihren Ausdruck fand. Klaproth untersuchte eine ganze Reihe von Leuziten verschiedenen Ursprungs und stellte fest, daß sie aus „Kieselerde, Alaunerde und Pflanzenalkali“ bestehen.²¹⁾ Das letztere charakterisierte er bestimmt durch Fällung mit Weinsteinsäure. Hierdurch war zum erstenmal Kali als wesentlicher Bestandteil eines Minerals nachgewiesen. Er schlägt daher vor, „statt der damals üblichen Benennungen Pflanzenalkali, vegetabilisches Laugensalz, Pottasche etc. den Namen Kali festzusetzen; und statt der, dem alkalischsalzigen Grundteile des Kochsalzes beigelegten Benennungen Mineralalkali, Soda etc. zu dem älteren Namen Natron zurückzukehren“. Wie es denn auch geschehen ist.

Unter den von Klaproth untersuchten Mineralien nenne ich noch den Honigstein, der in Thüringen, Böhmen und Mähren vorkommt und seinen Namen der honiggelben Farbe seiner oktaedrischen Kristalle verdankt. Über seine Zusammensetzung waren von zwei Seiten ganz widersprechende Angaben gemacht worden, so daß Klaproth sich zu einer erneuten Analyse entschloß.²²⁾ Diese führte ihn zu dem Ergebnis, daß der Honigstein das kristallwasserhaltige Aluminiumsalz einer eigentümlichen, damals noch unbekannten Pflanzensäure ist, welche er Honigsteinsäure nannte, und deren Eigenschaften er ausführlich beschrieben hat. Es ist die heutige, von Baeyer als Benzolhexakarbonsäure charakterisierte Mellitsäure.

Von allgemeinerem Interesse war noch die 1788 von Klaproth ausgeführte Analyse des Arragonits, in dem er Kohlensäure und Kalk in demselben Verhältnisse fand wie im Kalkspat. Bis dahin glaubte man, daß Körper gleicher Zusammensetzung immer auch gleiche Kristallform und überhaupt gleiche physikalische Eigenschaften haben. Klaproth hat damit einen der ersten Beiträge zur Lehre vom Di- oder besser Heteromorphismus gegeben, welche aber erst 1821 durch Mitscherlich fest begründet wurde.

Auch eine nicht unbeträchtliche Anzahl von technischen und künstlerischen Produkten hat Klaproth untersucht. So analysierte er einige Bronzen von in der Stiftskirche zu Goslar aufbewahrten Altartümern.²³⁾ Unter diesen ist wohl am bekanntesten der sogenannte Krodoaltar, der angeblich einem Gotte der heidnischen Sachsen geweiht sein sollte, in Wahrheit aber wohl viel späteren Ursprungs ist. Er fand darin 69% Kupfer, 18% Zink und 13% Blei. In der Metallmasse des Kaiserstuhls von der Harzburg dagegen 92,50% Kupfer, 5% Zinn und 2,50% Blei. — Ferner untersuchte er mehrere farbige Glaspasten, welche zur Herstellung von Mosaiken in dem Landhause des Kaisers Tiberius auf Capri gedient hatten.²⁴⁾ In der roten Paste fand er als färbenden Bestandteil Kupfer, das offenbar als Oxydul darin enthalten war; in der grünen Kupferoxyd, in einer blauen Eisen. Letzteres ist um so auffälliger, als schon damals von anderen Chemikern in antiken blauen Gläsern Kobalt nachgewiesen war, was Klaproth aber in seinem Falle nicht bestätigen konnte.

Wie schon bemerkt, war Klaproth einer der ersten und erfolgreichsten Verfechter der Lehre Lavoisiers in Deutschland. Aber nicht nur mit Worten hat er für ihre Verbreitung gewirkt, gelegentlich hat er sie auch experimentell gestützt. Manche Anhänger des phlogistischen Systems fanden es am bequemsten, die ihrer Theorie entgegenstehenden Tatsachen einfach zu leugnen. So behaupteten im Jahre 1785 zwei Florentiner Ärzte, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühendes Eisen entstehe gar kein brennbares Gas, sondern eine Mischung aus gewöhnlicher und dephlogistisierter Luft (Sauerstoff). Im folgenden Jahre ist diese Behauptung von Klaproth widerlegt worden.

Auch mit der Bekämpfung der Alchemie hat er sich einmal praktisch befaßt. Im Jahre 1787 wurde der Berliner Akademie ein Präparat eingesandt, in dem sich, wenn es angefeuchtet und warm

gehalten werde, Gold erzeugen und wachsen sollte. Klaproth, dem dieses Präparat zur Prüfung übergeben wurde, fand Glaubersalz und Bittersalz in ein Harnmagma eingekühlt, nebst beigemengtem Blattgold. Bei einer späteren Sendung fand er, „daß sich die Pflanze verschlechtert habe, sie trug jetzt nur unechtes Gold, Tombak“.

Klaproth hat den größeren Teil seiner in verschiedenen Werken und Zeitschriften zerstreuten mineralogisch-chemischen Arbeiten, in Verbindung mit noch nicht veröffentlichten, in sechs Bänden herausgegeben. Sie erschienen in der Zeit von 1795–1815 unter dem Titel: „Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper“.²⁵⁾ Die Zahl der darin enthaltenen Abhandlungen beträgt nicht weniger als 267. Die Überschriften der einzelnen Aufsätze lassen die große Bedeutung ihres Inhalts kaum ahnen. So verrät der Titel „Untersuchung der siebenbürgischen Golderze“ mit keinem Worte, daß in dieser Abhandlung die Entdeckung des Tellurs bekannt gemacht ist; und so in allen andern Fällen solcher Art. — Vielfach fordert er freimütig zur Wiederholung seiner Versuche und Prüfung der von ihm gemachten Angaben auf. Es war ihm eben nie um persönlichen Ruhm zu tun, sondern nur um den Fortschritt der Wissenschaft. [A. 226.]

Der Nachweis gasförmiger Blausäure in Luft.

VON A. SIEVERTS U. A. HERMSDORF.

Die in Amerika schon seit längerer Zeit ausgeübte Vernichtung von Ungeziefer mit gasförmiger Blausäure ist während des Krieges in Deutschland rasch in Aufnahme gekommen und hat sich ausgezeichnet bewährt. Das Verfahren ist deshalb auch im Frieden beibehalten, doch ist es nicht allgemein freigegeben worden.¹⁾ „Der Gebrauch von Blausäure zur Schädlingsbekämpfung ist in jeder Anwendungsform verboten. Dieses Verbot erstreckt sich nicht auf die Tätigkeit der Reichsschatzverwaltung, auf die wissenschaftliche Forschung in staatlichen und ihnen gleichgestellten Anstalten und die Tätigkeit der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H. Der Reichsminister für Ernährung und Landwirtschaft kann in besonderen Fällen weitere Ausnahmen vom dem Verbot zulassen.“²⁾ Die Gründe für solche Einschränkungen liegen auf der Hand: die außergewöhnliche Giftigkeit der Blausäure bedingt zwar ihre hervorragende Wirksamkeit, bildet aber zugleich eine sehr ernste Gefahr für alle, die mit den Reagenzien hantieren und sich während oder nach der Desinfektion in den vergasteten Räumen aufhalten müssen. Nur geschulte Arbeitskräfte unter sachverständiger Leitung dürfen deshalb die Vergasung vornehmen, und der vergaste Raum darf ohne Sauerstoffschutzgerät nicht eher betreten werden, als bis die Blausäure durch Lüftung praktisch vollständig entfernt ist. Diesen Zeitpunkt festzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten; zunächst die Prüfung durch die eigenen Sinne. Sie wird z. B. von Bail³⁾ und von Skramlik⁴⁾ für ausreichend gehalten. Als Erkennungsmittel werden angegeben: der Geruch (nach Skramlik nur bei minimaler HCN Konzentration in der Luft wahrnehmbar), metallischer Geschmack, Gereiztheit der Schleimhäute (Kratzen in Hals und Nase), Reizung der Augenbindehäute, die dann auch „objektiv“ wahrnehmbar ist. Die subjektive Empfindlichkeit für die Wahrnehmung von Blausäure ist, wie die Erfahrungen in jedem Unterrichtslaboratorium lehren, und wie auch Bail ausdrücklich erwähnt, bei verschiedenen Personen sehr abweichend. Nicht anders ist es mit der Widerstandsfähigkeit gegen die Giftwirkung der Blausäure: neben ausgesprochenen Idiosynkrasien werden Beispiele erwähnt, wo verhältnismäßig große Blausäuremengen ohne Schädigung vertragen wurden.⁵⁾ Auf keinen Fall aber können subjektive Prüfungen, bei denen Reizungen der Schleim- und Bindehäute durch HCN eine ausschlaggebende Rolle spielen, als ungefährlich oder gar als empfehlenswert bezeichnet werden.

In neuester Zeit haben deshalb Flury und Hase⁶⁾ versucht, mit der Blausäure gleichzeitig starke, aber ungiftige Reizstoffe zu vergasen, die durch ihren Reiz auf die menschlichen Sinnesorgane die Blausäuregefahr anzeigen sollten. „Hierbei ergab sich aber die Schwierigkeit, daß der Blausäure beigemengte andere Gase durch die Verschiedenheit der Absorption oder der Autoxydierbarkeit früher oder später als die Blausäure zum Verschwinden kommen, daß also die Dauer der Reizwirkung auf die Sinnesorgane nicht mit der Gegenwart der Blausäure im Raume zusammenfällt.“

Der zweite Weg, um einen vergasteten Raum auf Anwesenheit von Blausäure zu prüfen, ist der Nachweis durch ein objektives Er-

²⁵⁾ Der 6. Band erschien auch unter dem Titel: „Chemische Abhandlungen gemischten Inhalts“.

¹⁾ Vgl. Koelsch Zentralbl. f. Gewerbehygiene 8, 93 u. 101 [1920].

²⁾ Vgl. Reichsgesetzblatt 1919, Nr. 31 und 1920, Nr. 151.

³⁾ Gesundheitsingenieur 42, 33 [1919].

⁴⁾ Öffentl. Gesundheitspflege 4, 387 [1920].

⁵⁾ Bail, l. c. S. 41, erwähnt, daß ein Artilleriefuerwerker sich in zwei Versuchen je eine halbe Minute in einer Atmosphäre mit 1% (!) HCN aufgehalten habe, ohne Schaden zu nehmen. Ein Erfolg, der hoffentlich nicht zu Nachahmungen verführt! Über Unfälle vgl. z. B. Heller, diese Z. 33, 167 (1920) und Z. f. Medizinalbeamte 33, 197 [1920].

⁶⁾ Münch. mediz. Wochenschr. 1920, S. 779. Erfolgreich aber waren Versuche mit „Zyklon“, einer technischen Mischung von Cyankohlensäureäthyl- und aethylester mit etwa 10% stark reizenden Chlorkohlensäureestern.

²¹⁾ Beitr. 2, 39.

²²⁾ Beitr. 3, 114.

²³⁾ Beitr. 6, 127.

²⁴⁾ Beitr. 6, 136.

kennungsmittel, z. B. durch eine analytische Reaktion. Ein solches Verfahren ist von uns im Jahre 1918 im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, für den Technischen Ausschuß für Schädlingsbekämpfung ausgearbeitet worden und wird jetzt von der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung regelmäßig benutzt. Seine Brauchbarkeit ist auch von anderer Seite bestätigt worden.⁷⁾ Über die von uns gewählte Reaktion, ihre Ausführung und Empfindlichkeit sei in folgendem kurz Rechenschaft gegeben.

Für den Nachweis gasförmiger Blausäure kam nur eine schnell verlaufende und handliche Reaktion in Betracht. Die Ferrozyanid- und Rhodanreaktion, beide spezifisch für Blausäure, schieden deshalb von vornherein aus. Von den unmittelbar ansprechenden Farbreaktionen ist die mit Guajakharzlösung bei Gegenwart von Cuprisalzen am längsten bekannt (Schönbein). Später haben Weehuizen und Thiéry⁸⁾ die Rotfärbung des farblosen Phenolphthalins und Moir⁹⁾ die Blaufärbung einer Benzidinsalzlösung bei Anwesenheit von Kupfersalz empfohlen. Die letzte Farbreaktion ist dann von Pertusi und Gastaldi¹⁰⁾ eingehend geprüft worden. Spezifisch für Blausäure sind allerdings alle diese Reaktionen nicht, denn auch andere oxydierende Stoffe geben die gleichen Färbungen. Aber bei der Untersuchung einer mit Blausäure vergasteten Luft kommt außer der Blausäure nur in Ausnahmefällen eine andere Verunreinigung der Luft in Frage. Wir haben uns schließlich für die Benzidin-Kupferazetat-Reaktion entschieden, die schon Pertusi und Gastaldi empfohlen haben, „für die Untersuchung von Gas und Luft, bei welcher ein Verdacht auf Anwesenheit von Blausäure vorliegt“. Die zu dieser Reaktion erforderlichen Lösungen haben den großen Vorzug, für sich allein dauernd haltbar zu sein; selbst in Mischung miteinander bleiben sie wochenlang brauchbar. Die Reaktion ist nach Pertusi und Gastaldi der Guajakharzreaktion in allen Einzelheiten ähnlich.

In zwei neueren zusammenfassenden Arbeiten¹¹⁾ über den Nachweis der Blausäure wird die Benzidin-Kupferazetat-Reaktion nicht behandelt. Die Guajakreaktion wird als die empfindlichste bezeichnet: die geringste in Lösung noch eben nachweisbare Blausäurekonzentration liegt bei 0,004 mg im Liter. Beim Eintauchen eines mit dem Reagens befeuchteten Fließpapiers können erst 4 mg HCN im Liter entdeckt werden.

Über die Empfindlichkeiten der Reaktionen für gasförmige Blausäure in Luft liegen keine brauchbaren Angaben vor.

Nach Flury und Heubner kann der Mensch Luft mit weniger als 40–50 mg HCN im Kubikmeter dauernd ohne Schaden einatmen, 60–70 mg/m³ sind schon gefährlich.¹²⁾

Die Reaktion war also auf diese Blausäurekonzentration abzustimmen. Um sie herzustellen, wurde wässrige Blausäure¹³⁾ von bekanntem Gehalt in Glaspipetten mit Luft gründlich durchgeschüttelt. Zur Bestimmung der Blausäure in der Luft wurde ein Verfahren angewandt, das von Wieland angegeben und kürzlich von Flury und Heubner^{13a)} beschrieben ist. Von der blausäurehaltigen Luft wurde soviel durch eine titrierte, mit Natriumbikarbonat und mit Stärke versetzte Jodlösung hindurchgeleitet, bis die Blaufärbung verschwunden war. Aus der Größe des erforderlichen Luftvolumens und dem Jodtiter wurde dann der Blausäuregehalt berechnet. Zum Verdrängen der blausäurehaltigen Luft aus der Pipette diente ein mit

⁷⁾ Koelsch l. c. S. 104.

⁸⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen. S. 494 [1914].

⁹⁾ Moir, Chem. Zentralbl. 1910 II. 688.

¹⁰⁾ Chem. Ztg. 37, 609 [1913]; über die chem. Natur der Farbreaktionen mit Benzidin, vgl. z. B. Madelung, Piccard, Berl. Berichte, 44, 626, 959, 1229, 1674 [1911].

¹¹⁾ Anderson Z. anal. Chem. 55, 459 [1916] und Kolthoff, daselbst 57, 1 [1918].

¹²⁾ Biochem. Z. 95, 255 [1919], daselbst auch weitere Literaturangaben.

¹³⁾ Um Blausäurelösungen haltbar zu machen, genügen sehr geringe Säurezusätze, wie die folgende Übersicht zeigt:

	g HCN in 100 g Lösung			
nach	0	27	124	201
Ohne Zusatz	42,5	41,6	36,0	228 Tagen
			schwarzbraune Flocken	nach 132 Tagen voll- kommen fest
0,2 g Essigsäure in 100 cm ³	42,4	42,2	42,1	37,9 wasserhell
0,073 g HCl in 100 cm ³	28,0	—	—	27,1 (wasserhell)

Titriert wurde nach Volhard. Die drei Blausäurelösungen wurden bei Zimmertemperatur in Flaschen aus weißem Glas bei zerstreutem Tageslicht aufbewahrt. Die Zersetzung der Blausäure erfolgt vielleicht autokatalytisch, Spuren von Alkali beschleunigen sehr stark. — Erinnert sei an die sehr gefährliche explosive Selbstzersetzung des wasserfreien Zyanwasserstoffs, die im Kriege mehrere Opfer gefordert hat. Es scheint, als ob Eisen sie befördert (Aufbewahrung in Stahlflaschen), doch ist uns auch ein Fall spontaner Explosion in einer Glasflasche bekannt.

^{13a)} l. c. Eine handliche Apparatur hat kürzlich Freymuth, Chem. Ztg. 43, 674 [1920] beschrieben.

Schlauch angeschlossenes Niveaugefäß, aus dem die gleiche wässrige Blausäurelösung nachfloß, die bei der Herstellung der Gasprobe benutzt worden war. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

wässrige Blausäure g HCN/100 cm ³	vorgelegte Jodlösung	bis zur Entfärbung durchgesaugtes Luftvolum (cm ³)	mg HCN in 1 m ³ Luft
2	10 cm ³ n/10	200	67 500
0,1	10 cm ³ n/1000	40	3 400
0,05	"	82	1 640
0,025	"	176	770

Wie aus den Zahlen der letzten und ersten Spalte zu ersehen ist, sind die HCN-Konzentrationen in der Luft und in der wässrigen Lösung einander proportional. Die für die Versuche erforderlichen geringen Verdünnungen wurden deshalb unter der Voraussetzung hergestellt, daß das Henrysche Gesetz gültig ist. Zur Verwendung kamen wässrige Blausäurelösungen mit 0,0025 g bis 0,00025 g HCN/100 cm³, entsprechend einem Blausäuregehalt der Luft von 77–7,7 mg im Kubikmeter.

Das Reagens wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Pertusi und Gastaldi aus 10 cm³ 3%iger Kupferazetatlösung, 50 cm³ kalt gesättigter Benzidinazetatlösung, 150 cm³ Wasser hergestellt. (Die Salze waren von Kahlbaum bezogen.)

Zum Nachweis der Blausäure dient ein frisch mit der Lösung getränkter Streifen Fließpapier. Es wurde nun geprüft, bei welcher Einwirkungsdauer in dem fraglichen Konzentrationsgebiet das Papier gebläut wurde. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammenge stellt.

mg HCN in 1 m ³ feuchter Luft	Färbung des frisch mit dem Reagens befeuch- teten Papierstreifens nach 7 Sekunden
77	stark blau
69	"
62	"
46	mäßig bis schwach blau
38,5	"
22,5	sehr schwach blau
15,4	"
7,7	nicht gefärbt.

Danach ist eine Luft, in der sich das Reagenzpapier innerhalb 7 Sekunden deutlich blau färbt, unbedingt gefährlich; bleibt die Färbung während dieser Zeit aus, so ist die Luft unschädlich.

Die Versuche waren bei Zimmertemperatur und bei 0°C gleich gut reproduzierbar. Die Einwirkung anderer Stoffe auf den Blausäurenachweis wurde bis jetzt nicht geprüft; nur mit Ammoniak und Formaldehyd wurden einige Versuche ausgeführt. In einem Vergasungsraum mit Ventilator wurde durch Verdampfen von wässriger Blausäure eine Konzentration von 77 mg HCN/m³ hergestellt, und dann im gleichen Raum soviel Ammoniak- und Formaldehydlösung verdampft, daß das molekulare Verhältnis HCN:Zusatz gleich 1:2 war. Das Blausäurereagenzpapier färbte sich in 7 Sekunden stark, nur war der Farbton grünlich. Das gleiche ergab ein Gemisch aller drei Stoffe (HCN + 2NH₃ + 2H₂CO). Der zeitliche Abfall der HCN-Konzentration im Vergasungsraum wurde an dem Schwächerwerden der Farbreaktion über drei Stunden lang beobachtet. Gegenwart von Ammoniak und Formaldehyd hindert also bei den angegebenen Mengenverhältnissen den Blausäurenachweis nicht. Durch oxydierende Gase in der Luft (in der Technik wäre zunächst an Chlor und Stickstoffoxyde^{14a)} zu denken) könnte Blausäure vorgetäuscht werden. Untersuchungen darüber stehen noch aus.

Bei den allermeisten Blausäurevergasungen aber wird neben Blausäure kein störender fremder Bestandteil in der Luft in Frage kommen, und in allen diesen Fällen ist die Benzidinkupferazetatprobe ein sicherer Nachweis für das Vorhandensein gasförmiger¹⁴⁾ Blausäure in Luft, falls deren Konzentration höher ist als 25 mg/m³ HCN.

Für den praktischen Gebrauch bewahrt man die Lösungen von Kupferazetat und Benzidinazetat zweckmäßiger getrennt auf, um jederzeit frisches Reagens herstellen zu können. Es enthält Lösung I 2,86 g Kupferazetat im Liter Lösung II 475 cm³ bei Zimmertemperatur gesättigte Benzidinazetatlösung und 525 cm³ Wasser.

Die Lösungen I und II, zu gleichen Teilen vermischt, ergeben das Blausäurereagens.

Das von der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung benutzte Blausäurenachweisgerät¹⁵⁾ ist eine Kiste, enthaltend:

¹⁴⁾ Das Reagenzpapier für den Nachweis von Zyaniden in Staub zu verwenden, wie es Koelsch (l. c. S. 104) in Galvanisierräumen getan hat, ist nicht unbedenklich. Das Unspezifische der Reaktion führt dabei leicht zu Täuschungen; so bewirkt z. B. FeCl₃ Blaufärbung (Pertusi u. Gastaldi).

^{14a)} Beide färben Benzidinazetat auch bei Abwesenheit von Cuprisalz blau.

¹⁵⁾ Das Nachweisgerät kann in Verbindung mit einer Ausrüstung für Blausäure- oder Zyklondurchgasungen von der Gesellschaft käuflich bezogen werden. Zentrale: Frankfurt a./M., Steinweg 9, Niederlassungen: Berlin W 66, Wilhelmstr. 45 sowie in Breslau, Kassel und Lahr i. Baden.

- 1) eine Flasche mit Lösung I
- 2) eine Flasche mit Lösung II
- 3) Mischgefäß mit 2 Marken zum Abmessen gleicher Raumteile
- 4) Papprolle mit Fließpapierstreifen
- 5) Farbmuster (Papierstreifen in Reagenzglas)
- 6) sechs leere dickwandige Reagenzgläser mit Korken.

Die Gebrauchsanweisung für die „Gasrestprobe“ lautet:

- a) Man füllt das Mischgefäß bis zur Marke 1 mit Lösung I, sodann bis zur Marke 2 mit Lösung II und schüttelt nach Aufsetzen des Glasstopfens durch.
- b) Man befeuchtet durch Eintauchen in das Mischgefäß die unteren Hälften von sechs Fließpapierstreifen mit der Mischung, steckt jeden Streifen in ein besonderes Glasrohr und stopft zu.
- c) Die Prüfung eines durchgasteten Raumes auf Blausäure darf nicht sofort nach der Durchlüftung vorgenommen werden, vielmehr müssen die Fenster und Türen des Raumes mindestens 1 Stunde vor der Prüfung geschlossen gewesen sein.

Man betritt mit angelegtem Schutzgerät den auf Blausäure zu prüfenden Raum mit den sechs in Glasrohre eingeschlossenen, nach a) und b) frisch bereiteten feuchten Reagenzpapierstreifen. An einer von Fenster und Türen möglichst entfernten Stelle entnimmt man einen Streifen aus dem Glasrohr und beginnt gleichzeitig langsam von 21 bis 27 zu zählen. Färbt sich während dieser Zeit (7 Sek.) das Reagenzpapier nicht deutlich blau (wie Farbmuster), so besteht an der geprüften Stelle keine Blausäuregefahr mehr. Diese Prüfung ist an verschiedenen möglichst weit auseinanderliegenden Stellen und in verschiedener Höhe über dem Fußboden noch zweimal zu wiederholen. Bei der Prüfung sind besonders die sogenannten Gefahrstellen¹⁰⁾ zu bevorzugen. Zeigt sich an keiner Stelle des Raumes eine Blaufärbung der Reagenzpapierstreifen, so kann der Raum unbedenklich dauernd benutzt werden, andernfalls ist die ganze Prüfung zu wiederholen, nachdem nochmals längere Zeit gelüftet worden ist, und die Fenster und Türen im Anschluß daran mindestens 1 Stunde geschlossen gewesen sind. —

Die unvermischten Lösungen I und II sind, wenn sie gut verschlossen und im Dunkeln aufbewahrt werden, haltbar. — Das gemischte Reagens ist höchstens 2 Wochen brauchbar. Ein dunkler, flockiger Bodensatz in der Mischung zeigt an, daß sie unbrauchbar geworden ist.

Anhang.

Bemerkungen über die Darstellung gasförmiger Blausäure.

Das einfachste Verfahren, gasförmige Blausäure zu entwickeln ist die Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Natriumcyanid in offenen Bottichen.¹¹⁾ (Bottichverfahren.) 60grädige Schwefelsäure wird eben vor der Vergasung mit Wasser vermischt, und das Cyanid sofort in die noch heiße Mischung eingetragen. Wenn bei der Vergasung wie gewöhnlich ein Gehalt von 1 Vol% HCN (12 g m³) in der Luft verlangt wird, so werden für 100 cbm Raum statt der theoretisch erforderlichen Menge von 2,2 kg NaCN meistens 2,5–2,75 kg zersetzt, um den Verunreinigungen des technischen Cyanids und unvermeidlichen Verlusten Rechnung zu tragen. Für die Zersetzung von 1 kg reinem NaCN ist gerade 1,0 kg H₂SO₄ (100%ig) oder 1,28 kg (0,75 l) H₂SO₄ von 60° Bé (78 Gew% H₂SO₄; d = 1,71) notwendig. Die technischen Vorschriften schwanken zwischen 1,5 und 2,6 kg Säure von 60° Bé. Die Wassermengen werden so angegeben, daß nach der Mischung eine Säure von 30–40 Gew% H₂SO₄ entsteht.

Zahlreiche quantitative Versuche, die von uns zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Wirth ausgeführt wurden, ergaben, daß auf 1 kg NaCN nicht mehr als 1,6 kg (0,94 l) 60°iger Säure erfordert werden. Die Schwefelsäure ist mit dem gleichen Gewicht Wasser zu verdünnen. Nimmt man mehr Wasser, so hinterbleibt mehr Blausäure in der Flüssigkeit; nimmt man zu wenig Wasser, so kristallisiert beim Erkalten leicht ein Teil des Sulfats aus. Für die Vergasung von je 100 cbm Raum mit 1 Vol% Blausäure ist demnach folgende Vorschrift zweckmäßig:

In 4,4 l Wasser, das womöglich auf 50–60° vorzuwärmen ist, werden 2,6 l H₂SO₄ von 60° Bé gegossen und in die heiße Mischung möglichst bald 2,75 kg NaCN eingeworfen.

„Geschmolzenes“ Cyanid hinterläßt leicht einen Rückstand, besonders wenn die Stücke in Papierumhüllung eingeworfen werden. Empfehlenswerter sind die in den Handel gebrachten etwa 450 g schweren Briketts. Sie werden (ohne Hülle) sehr rasch und vollständig zersetzt. Um ein Überlaufen der stark schäumenden Lösung zu verhindern, sollte nach unseren Erfahrungen die Füllhöhe weniger als ein Viertel der Bottichhöhe betragen. Bei der Reaktion verdampfen erhebliche Wassermengen: bei der Vergasung von drei Räumen mit je 4,5 kg NaCN-Briketts wurden beispielsweise 0,5–0,7 kg verdampft Wasser auf 1 kg zersetztes Cyanid gefunden.

Es sei endlich erwähnt, daß mit Natriumbisulfat gleichgute Gasausbeuten erhalten werden können wie mit Schwefelsäure, wenn

¹⁰⁾ „Tote Winkel, durch Möbel verstellte Ecken, Nischen, Schränke, Lüftungs- und Heizungsschächte, Kachelöfen, poröse Wände, Wandfüllungen, feuchte Ecken usw.“

¹¹⁾ Vgl. z. B. Bail. l. c. und Skramlik, l. c.

auf 1 kg NaCN eine kochend heiße Lösung von 4,8 kg Bisulfat in 9,6 kg Wasser verwendet wird. Unter diesen Bedingungen bleibt auch nach dem Erkalten alles in Lösung.

Die nach der angegebenen Vorschrift erhaltenen Ausbeuten an gasförmiger Blausäure lagen zwischen 80 und 90%.

Greifswald, d. 21. Nov. 1920.

[A. 225.]

Über eine kolorimetrische Arsenbestimmung im Harn und Blut von mit Salvarsan usw. behandelten Patienten.

(Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut Hamburg, Direktor Prof. Dr. Dunbar; Abteilungsvorsteher Prof. Dr. Noll.)

Von Dr. KURT SCHEFFLER.

Die moderne Salvarsan-Therapie und die sich aus ihr ergebenden Fragen über die schädlichen Wirkungen des Arsens auf den menschlichen Körper nehmen in der Fachliteratur der letzten Jahre einen recht breiten Raum ein. Es fehlt auch nicht an geeigneten Vorschlägen und Methoden zur quantitativen Bestimmung des Salvarsans oder des Arsens im Blute oder den Sekreten von mit diesen Präparaten behandelten Patienten.

So sind besonders interessant die Arbeiten von I. Abelin¹⁾, die auf eine Bestimmung des Salvarsans als solches hinausläuft, ferner die von M. Vinograd²⁾, C. R. Sanger und O. F. Black³⁾, welche beide letzten Endes den Marshapparat benutzen, von G. Otto Gaebel⁴⁾, von Bohrisch und Kürschner⁵⁾, sowie A. Heiduschka und Th. Biéchy⁶⁾, die eine jodometrische Methode anwenden, von W. Kosian⁷⁾, der Arsen mit bromsaurem Kali titriert, von Merkuriew⁸⁾, der eine Methode empfiehlt, die auf die Bildung von HgS hinausläuft und die Vergleichung der Intensität eines Farbenfleckens dieser Verbindung auf Papier zum Ziele hat, von Paul Duret⁹⁾, der den im Marshapparat entwickelten Arsenwasserstoff in Silbernitratlösung auffängt und einer Anzahl anderer Autoren, deren Erwähnung an dieser Stelle zu weit führen würde.

Es ist nun nicht meine Absicht, diese Methoden zu kritisieren und ihre Brauchbarkeit nachzuprüfen, sondern es kommt mir heute nur darauf an, eine hier bei uns im Institut auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Noll ausgeführte Methode der Bestimmung kleiner Arsenmengen in physiologischen Flüssigkeiten auf kolorimetrischem Wege zu beschreiben und zur Verwendung zu empfehlen.

Die vorliegende Arbeit wurde bereits vor dem Kriege im hiesigen Institut von Dr. F. Gothe und mir begonnen. Da ich bereits Anfang August 1914, Dr. Gothe im Laufe des Jahres 1915 zum Heeresdienst einberufen wurde, so mußte die Veröffentlichung dieser Arbeit verschoben werden, zumal noch eine Anzahl Nachprüfungen derselben nötig waren. Nach 5jähriger Abwesenheit kehrte ich im November 1919 nach Hamburg zurück und konnte dann erst wieder meine Untersuchungen in diesem Gebiet aufnehmen. Dr. Gothe ist leider seit der Cambräischlacht des Jahres 1917 vermißt, und ich sehe mich daher genötigt, auch seine Untersuchungsergebnisse mit unter meinem Namen zu veröffentlichen.

Die von uns zwecks Festlegung einer schnellen Methode zur Bestimmung von Arsen im Harn, Blut usw. angestellten Versuche haben ergeben, daß die Methode von Bettendorf dazu geeignet ist. Diese beruht bekanntlich darauf, daß das Arsen mit Hilfe von Zinnchlorür aus seinen Verbindungen metallisch abgeschieden wird. Fällt der Arsengehalt einer Lösung unter eine gewisse Grenze, so ermöglicht es die dabei eintretende Braunfärbung verschiedener Intensität, die in den Flüssigkeiten enthaltenen Arsenmengen nach den üblichen kolorimetrischen Methoden zu bestimmen.

Ich möchte an dieser Stelle gleich erwähnen, daß in den nach dieser Methode untersuchten Flüssigkeiten der Arsengehalt auch nach der Marshschen Methode festgestellt wurde, die bekanntlich darauf beruht, daß das Arsen als Spiegel oder Flecken abgeschieden wird. Die Menge des Arsens wird dabei entweder gewichtsanalytisch oder

¹⁾ I. Abelin, Über eine neue Methode, das Salvarsan nachzuweisen. (Vorl. Mitt.) Münch. med. Wochenschr. 1911, 1/1002.

²⁾ Mariam Vinograd, Zur Bestimmung von Arsen in organischen Substanzen. J. Am. Chem. Soc. 36, 1548.

³⁾ C. R. Sanger und O. F. Black, Bestimmung von Arsen im Urin. Z. anorg. Chem. 56, 153.

⁴⁾ G. Otto Gaebel, Das Salvarsan beim gerichtlichen Arsenachweis. Ar. d. Pharmacie 1911 (Bd. 249).

⁵⁾ P. Bohrisch und F. Kürschner, Zur quantitativen Bestimmung des Arsens in organ. Substanzen mit bes. Berücksichtigung organ. Arsenverbindungen. Pharm. Zentralh. 52, 1365 ff., 1397 ff.

⁶⁾ A. Heiduschka und Th. Biéchy, Bestimmung des Arsens im Harn nach Anwendung von Salvarsan. Apothekerztg. 26, 146.

⁷⁾ Wilhelm Kosian, Eine Methode der quantitativen Bestimmung von Arsen im Harn. Pharm. Post 48, 321.

⁸⁾ W. A. Merkuriew, Arsenachweis im Harn nach der Anwendung von Salvarsan. Wiener klin. Wochenschr. 25, 588.

⁹⁾ Paul Duret, Nachweis, Bestimmung und Ausscheidung des Arsens im Urin. C. r. Soc. de Biol. 81, 736.