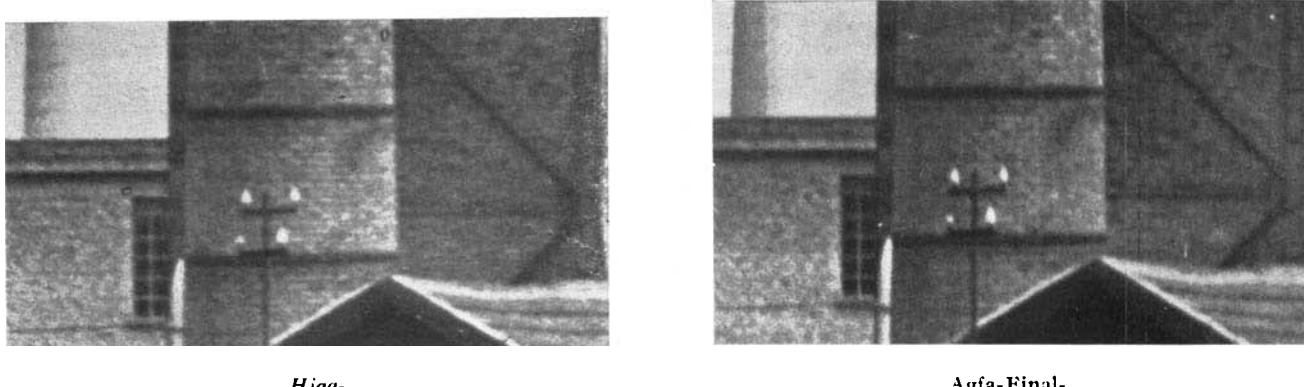


Abb. 8. Agfa-Ischromplatte 6×9. Vergrößerung. Ausschnitt: 12,2 fach linear (150 fach quadr.) auf Agfa-Brovira-Papier.



u. U. durch Kombinieren mit Hydrochinon, Lösungen zu erhalten, die den Anforderungen sämtlicher Gaslichtpapier verarbeitenden Praktiker genügen dürften.

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß die neuen Entwicklersubstanzen weder die Bildschicht braun färben noch schleieren wie Pyrogallol, weder Hautfärbung bzw. Schädigung hervorrufen wie Pyrogallol oder Metol, daß sie so haltbar sind wie Metol oder Hydrochinon und z. T.

energischer reduzieren als die üblichen Entwickler aus Metolhydrochinon.

Ich möchte nicht verfehlten, an dieser Stelle Herrn Dr. Kieser, Bonn-Beuel, für die Herstellung und Auswertung der Sensitometerstreifen meinen herzlichsten Dank auszusprechen und meinem Mitarbeiter Gustav Fritsch für seine verständnisvolle Mitwirkung zu danken. [A. 133.]

Der Gasrestnachweis für Blausäure

Von Prof. Dr. A. SIEVERTS und
Dr. K. REHM

Chemisches Laboratorium
der Universität Jena

Eingeg. 1. September 1936

Der [amtlich] vorgeschriebene Gasrestnachweis für Blausäure sieht vor, daß ein Fließpapierstreifen unmittelbar vor Anstellung des Gasrestnachweises mit dem frisch bereiteten Reagens (Benzidin-Kupferacetat-Mischung) getränkt wird. Bei Anwesenheit von Blausäure färbt sich der Streifen blau¹⁾). Das während des Krieges ausgearbeitete und im Jahre 1921 veröffentlichte²⁾ Verfahren hat sich vielfältig bewährt und gilt heute als das am meisten verbreitete.

Die ursprünglich aufgestellten Vorschriften sind seither nur wenig geändert worden: das Reagenspapier wird jetzt der auf Blausäure zu prüfenden Luft 10 s (früher 7) ausgesetzt; die durch die Zeitverlängerung bewirkte Vertiefung der Färbung ist gering, aber die Probe hat dadurch an Sicherheit etwas gewonnen. Ferner ist der Gehalt der beiden wäßrigen Lösungen an Benzidinacetat und an Kupferacetat gegen früher erhöht worden. Die Wirkung dieser Änderungen war noch zu prüfen. Es lag nahe, im Zusammenhang damit zu ermitteln, innerhalb welcher Grenzen die Zusammensetzung der Reagenslösungen sich ohne Schaden für die Empfindlichkeit des Nachweises ändern darf. Einer Anregung aus der Technik folgend, haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, über deren Ergebnisse hier in aller Kürze berichtet werden soll³⁾.

¹⁾ Aus einem Runderlaß des Ministers des Innern über die Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen. Vom 16. Juni 1934. Vgl. auch: Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen, Heft 1, Blausäure, von O. Lenz u. L. Gäßner, Berlin 1934.

²⁾ A. Sieverts u. A. Hermendorf, diese Ztschr. 84, 3 [1921]. Der Blausäurenachweis mit Benzidin-Kupferacetat stammt von C. Pertusi u. E. Gastaldi, Chemiker-Ztg. 87, 609 [1913].

³⁾ Die Untersuchung war im Februar 1936 abgeschlossen. Vor kurzem ist eine Arbeit von A. B. P. Page u. F. P. Glynne, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55, 209 T [1936] erschienen (im folgenden zitiert mit P. u. Gl.), in der auch die Benzidin-Kupferacetat-Probe ausführlich besprochen wird.

Zunächst haben wir, um den Anschluß an die frühere Arbeit zu gewinnen, den Blausäuregehalt im Gasraum über wäßrigen Lösungen von HCN jodometrisch bestimmt.

Mol HCN/l wäßrige Lösung	mg HCN/m ³ Luft 20--22°	30°
0,78	78000	—
0,078	8010	9200
0,0078	842	1020

Geringere Gaskonzentrationen konnten so leicht durch Verdünnen der wäßrigen Blausäure gewonnen werden. Die Färbungen nach den drei Stufen der amtlich vorgeschriebenen Farbtafeln (stark st, deutlich d, und schwach) waren

bei 56 42 28 21 mg HCN/m³
st >d d <d

Die für die positive Bewertung der Probe entscheidende Farbstufe d liegt also etwas unterhalb der für Erwachsene eben noch erträglichen Konzentration von 40 mg HCN/m³ Luft.

Die Reagenzien.

Kupferacetat.

Drei Handelsproben ergaben fast den gleichen Kupfergehalt: 31,5—31,7% Cu; berechnet für $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$: 31,9%. Gewöhnlich löste sich das Salz in Wasser klar auf. Nach einiger Zeit trübten sich die Lösungen und schieden geringe Mengen eines weißen Niederschlags ab. Doch blieben die Lösungen brauchbar.

Benzidinacetat.

Das bei der ersten Ausarbeitung benutzte Salz war Monoacetat⁴⁾. Das Salz ist in geschlossenen Flaschen sehr gut haltbar, an der Luft verliert es Essigsäure. Die Gehalte zweier Handelspräparate an Essigsäure betrugen 21,4 und 18,1% (berechnet 24,6%)⁵⁾.

⁴⁾ Eine sehr einfache Darstellung des Monoacetats (Fp. 78—79°) aus Benzidin und Eisessig haben P. u. Gl. angegeben.

⁵⁾ Ein der Praxis entnommenes Präparat war offenbar nicht sorgfältig aufbewahrt worden und enthielt nur 4,2% Essigsäure. Trotzdem war das Salz für den Blausäurenachweis noch eben brauchbar. Auch eine sorgfältig gesättigte Lösung von analysenreinem Benzidin in Wasser (~0,3 g/l) gab fast die normale Reaktion.

In Berührung mit Wasser wird das Salz z. T. gelöst, z. T. hydrolysiert. Da die Löslichkeit des Benzidins in Wasser mit steigendem Gehalt der Lösung an Essigsäure zunimmt (sie ist in $n/10$ Essigsäure etwa 10 mal so groß wie in reinem Wasser), so ist der Benzidin gehalt der „gesättigten“ Lösung nur dann eindeutig bestimmt, wenn das Gewicht des mit einem Volumen Wasser geschüttelten Salzes angegeben wird, z. B. 1 g Monoacetat auf 11 Wasser.

Neuerdings kommt auch das Diacetat des Benzidins in den Handel. Ein Präparat von Schering enthielt 38,3, ein anderes von Schuchardt 37,7% Essigsäure (berechnet 39,5%). Auch das Diacetat hält sich in geschlossenen Gefäßen gut. In einer offenen Pulverflasche sank der Essigsäuregehalt in 22 h von 38% auf 23%, in weiteren 67 h auf 17%. Das Diacetat ist zur Herstellung der Lösung sehr geeignet, weil sich die ausreichende Menge — 1 g auf 11 Wasser — bei Zimmertemperatur leicht und klar auflöst. Die frisch hergestellte Lösung war hellrosa.

Die in gut schließenden Stöpselflaschen im Dunklen aufbewahrten Lösungen der Benzidinacetate nahmen allmählich alle schwach bräunliche Färbung an und schieden geringe Mengen brauner Stoffe aus. Doch blieb die Brauchbarkeit während sieben Monaten erhalten. Eine tägliche Erneuerung der Benzidinacetatlösungen, wie sie P. und Gl. empfehlen, ist also sicher nicht notwendig.

Für die Herstellung der Testlösungen werden nach der heute geltenden Vorschrift gleiche Volumina einer Kupferacetatlösung mit 3,0 g Salz im Liter und einer halb gesättigten Lösung von Benzidin(mono)acetat vermischt. Die Prüfung ergab, daß die so gewonnene Testlösung ganz die gleiche Färbung gab wie die nach der alten Anleitung (Sieverts und Hermadorf, 1. c.) hergestellte, die etwas weniger Kupferacetat und Benzidinacetat enthielt. Auch ließen sich die Monoacetatlösungen ohne weiteres durch eine Lösung von 1 g Diacetat/1 ersetzen.

Für die weitgehende Unabhängigkeit der Gasrestprobe von der Zusammensetzung der Testlösung spricht noch folgendes: Bei einer vorschriftsmäßig hergestellten Lösung kann man ohne merklichen Einfluß das gleiche Volumen Wasser hinzufügen, die Menge des Kupferacetats allein auf $1/10$, die Menge des Benzidinacetats allein auf fast $1/3$ vermindern.

Der verschiedene Gehalt der Benzidinacetate an Essigsäure ist ohne Einfluß. Die mit Monoacetat hergestellten Testlösungen hatten alle ein pH von 5,0, die mit Diacetat gewonnenen Lösungen ein pH von 4,9. Ein pH von 4,5 sollte nicht unterschritten werden⁶), weil mit zunehmender Acidität die Empfindlichkeit der Farbreaktion stark abnimmt.

Das Filtrerpapier.

Das für den Nachweis benutzte Filtrerpapier muß rein weiß sein. Die vorgeschriebene Sorte Schleicher und Schüll 597 ist ausgezeichnet. Gehärtetes Filtrerpapier ist ungeeignet. Das Filtrerpapier 589 der quantitativen Filter von Schleicher und Schüll gibt bei der Blausäureprobe einen deutlich grünblauen Ton, der mit den graublauen Farbmustern nicht übereinstimmt⁷.

⁶) Schüttelt man Diacetat mit wenig Wasser, so wird die Lösung so sauer ($pH = 4,1$), daß sie für die Probe unbrauchbar ist.

⁷) P. u. Gl. empfehlen, das Papier nicht zu dünn zu wählen und es nach der Befeuchtung zwischen Fließpapier abzutrocknen. Für die dickeren Papiere fordern sie 15 s Expositionsdauer.

Nach dem Eintauchen des Papiers in die Testlösung läßt man gut abtropfen. Nach Anstellung der Probe muß der Farbton sofort bei gutem Tageslicht oder bei einer Tageslichtlampe mit der Farbtafel verglichen werden.

Die Temperatur des befeuchteten Papierstreifens hat einen Einfluß: ist der Streifen wärmer als der Gasraum, so wird die Probe unempfindlicher; ist der Streifen kälter, so ist es umgekehrt. Besonders deutlich war der Unterschied (fast eine Farbstufe) zwischen Papierstreifen von 30° und 0° in einem Gasraum von 20° . — Etwas empfindlicher wird die Probe (der Farbton unter sonst gleichen Bedingungen also etwas tiefer), wenn der getränkten Papierstreifen in dem HCN-haltigen Gas bewegt wird. Die Unterschiede betragen in dem Bereich $20\text{--}40 \text{ mg HCN/m}^3$ etwa eine halbe Farbstufe. Bewegung der blausäurehaltigen Luft hat ähnliche Wirkung (vgl. P. u. Gl.).

Die Wirkung der Reizstoffe.

Bei der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure werden als Reizstoffe Bromessigester und Chlorkohlensäureester zugefügt. Bromessigesterdampf färbt — aber erst nach 30 s — das feuchte Reagenspapier schwach blau, vielleicht infolge eines geringen Gehalts an freiem Brom. Chlorkohlensäureesterdampf färbt nicht, macht aber das Reagenspapier für die Blausäureprobe bald unwirksam, weil in dem feuchten Papier durch Hydrolyse HCl gebildet wird. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß eine in bezug auf $\text{HCl } n/40$ Testlösung bei geringen Blausäuregehaltenen völlig versagt.

Bei normaler Beobachtungszeit stört also Bromessigesterdampf die Probe nicht, Dämpfe des Chlorkohlensäureesters oder der üblichen Mischung beider Reizstoffe können die Farbreaktion ein wenig schwächen. Ist der blausäurehaltige Gasraum mit den Dämpfen des Reizstoffgemisches bei 20° gesättigt, so ist die Blaufärbung etwa um eine halbe Stufe heller.

Zusammenfassung.

Der Gasrestnachweis für Blausäure mit Benzidin-Kupferacetat ist in weiten Grenzen von dem Gehalt der Testlösungen an Kupfer- und Benzidinsalz unabhängig. Geringe Abweichungen beim Wägen oder Mischen sind belanglos, ebenso Schwankungen im Essigsäuregehalt des Benzidinacetats. Fast jede weiße Filtrerpapiersorte ist brauchbar. Auch die übrigen Umstände bei der Probe, Temperaturunterschiede, Bewegung des Gases oder des Reagenspapieres, Anwesenheit der in der Praxis zugesetzten Reizstoffe, beeinflussen die Genauigkeit des Gasrestnachweises nur sehr wenig. Wichtig ist, daß nach der Probe der Farbton sofort ermittelt wird. Bei der Herstellung der Lösungen und der Ausführung der Probe wird man sich selbstverständlich an die bewährten Vorschriften halten, doch bedeutet die weite Toleranz der Versuchsbedingungen einen großen Vorteil des Verfahrens. [A. 145.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Faraday Society

Edinburgh, Universität, 24.—26. September 1936.

Allgemeine Einführung.

Prof. J. Kendall, Edinburgh: „Reine Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische.“

Die scharfe Unterscheidung zwischen dem festen, flüssigen und gasförmigen Zustand ist jetzt weitgehend verschwunden. Wegen der dichteren Packung der Moleküle im flüssigen Zustand sind jedoch die intermolekularen Kräfte viel größer als bei Gasen. Früher wurden die Kräfte im wesentlichen als gleichartig angesehen, nämlich als *van der Waalsche Kräfte* (wenn keine speziellen Komplexgruppierungen erfolgen) oder als *Valenzkräfte* (wenn Elektronenaustausch zur Bildung bestimmter assoziierter Moleküle führt). Diese einfache Formulierung gewöhnlicher Flüssigkeiten ist durch die Einführung des Begriffs permanenter oder induzierter Dipole zerstört worden. Die *van 't Hoff'sche Analogie* zwischen verdünnten Flüssigkeiten und Gasen mußte fallengelassen werden. Jede in einer Flüssigkeit gelöste Substanz nimmt selbst den flüssigen Zustand an.

Die meisten Flüssigkeitsgemische zeigen erhebliche Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. In einigen Systemen, z. B. Äthyläther-Wasser und Äthylacetat-Wasser, treten sowohl positive als auch negative Abweichungen auf und kompensieren sich derart, daß sich pseudoideale Gefrierpunktsniedrigungskurven ergeben. Gemeinsam mit Attisani und Olsen durchgeführte Untersuchungen der Gefrierpunktsniedrigungs- und Löslichkeitskurven von Äthylacetat in reinem Wasser und bei Gegenwart steigender Mengen Äthylalkohol ergaben die merkwürdige Erscheinung, daß Alkoholzusatz bis 10,8 Mol.-% die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser nicht erhöht, sondern der erste Alkoholzusatz die Löslichkeit sogar erniedrigt. Oberhalb 10,8 Mol.-% Alkohol nimmt die Mischbarkeit von Wasser und Äthylacetat rasch zu und ist bei Gemischen mit mehr als etwa 20 Mol.-% Alkohol vollständig. Die Kurve der Gefrierpunktsniedrigung verflacht mit steigendem Alkoholzusatz, und bei 10,8 Mol.-% Alkohol tritt ein Minimum auf. Bei noch größeren Alkoholzusätzen rückt das Minimum nach kleineren Esterkonzentrationen, und bei mehr als 18,3 Mol.-% Alkohol steigt die Kurve von Anfang an nach höheren Temperaturen hin an. Zusatz von 30 Mol.-% Äthylacetat zu Wasser, wenn beide mit 26,5 Mol.-% Alkohol versetzt worden sind, erhöht die Temperatur der Eisabscheidung um fast 10° . Die Ergebnisse, deren Bedeutung noch nicht ganz klar ist, zeigen jeden-