Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 27 (1936)

Heft: 1-2

Artikel: Kurzer Analysengang für den Nachweis von Kampfstoffen

Autor: Studinger, J. / Viollier, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983287

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

sen Extraktanalysen nicht um eine vollständige Erfassung des Extraktes handelt, sondern nur um eine vorgeschriebene genau definierte Behandlung des Kaffees zur Erreichung vergleichbarer relativer Extraktgehalte. Wir möchten an dieser Stelle nicht unterlassen auf die aufschlussreichen Ausführungen betreffend Extraktionsbestimmungsmethoden von Dr. *J. Pritzker* und *Rob. Jungkunz* hinzuweisen (Z. U. L. 1921, **41**, 149 und Z. U. L. 1926, **51**, 99). Dass in dieser Vorschrift eine der wichtigsten Ursachen des hohen und tiefen Extraktgehaltes, die Art und der Grad des Röstens nicht einbezogen werden konnte, ist verständlich, da sich diese Behandlung nach dem Konsumenten richtet und nicht der einheitlichen Untersuchung zuliebe gleichgeschaltet werden kann.

Schaffhausen, November 1935.

Kurzer Analysengang für den Nachweis von Kampfstoffen.*)

Von J. STUDINGER,
Chemiker am Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt.
(Vorstand: Dr. R. Viollier.)

A. Vorbereitung der Proben.

Für den Nachweis der Kampfstoffe im Laboratorium kommen hauptsächlich die von den Gasspürern erhobenen Proben in Betracht. Dies sind Erde, Blätter, Ziegel usw., welche bespritzt worden sind. Sichtbare Tropfen mittels Filtrierpapier und Pinzette aufsaugen oder mit Kapillarpipette entnehmen. Von infizierten Erdproben, Kleidern, Extrakte herstellen durch Ausziehen mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln. Da alle Kampfstoffe in den üblichen Fettlösungsmitteln löslich sind, verwendet man am besten trockenen redestillierten Aether zur Extraktion. So vermeidet man Verunreinigungen mit anorganischen Chloriden und Sulfaten des Bodens. (Aether über Ferrosulfat und Chlorkalzium abdestillieren vor der Verwendung.) Die Extrakte auf schwach geheiztem Wasserbad vom Aether befreien. Rückstand leicht ausblasen. Alle diese Manipulationen in der Kapelle mit gutem Abzug eventuell mit der Gasmaske vornehmen (Industriefilter).

Stickoxyde und Chlor sind in den eingesandten Proben nicht oder nur noch in Spuren vorhanden und werden am Orte des Einschlags von den Gasspürern im Luftgemisch nachgewiesen.

Phosgen kann in den ursprünglich eingesandten Proben noch nachgewiesen werden, wenn es mit seinen Lösungsmitteln (Tetra, usw.) den Objekten anhaftet. Da es aber bei der Aetherextraktion verloren geht, ist es vorteilhaft, Phosgen vorher in der Luft über den Proben mit den unter C I. er-

*) Diese Arbeit wurde ausgeführt zuhanden der Kommission, die sich für die Prüfung der Kampfstoffe im Gebiet des Kantons Basel-Stadt konstituiert hat. Sie wird wahrscheinlich für die Laboratorien, die sich auch mit ähnlichen Fragen zu befassen haben, von Nutzen sein.

wähnten Phosgenreagentien nachzuweisen. Man achte auf das Aussehen und den Aggregatzustand des erhaltenen Extraktes, sowie auf eventuelle Beimengungen von Lösungsmitteln der Kampfstoffe. Auf die Geruchsprüfung wird hier verzichtet.

B. Orientierende Vorprüfungen.

(N. B. Man verwende kleine Reagensgläser für die Reaktionen mit wenig Flüssigkeitsquantum.)

1. Siedepunktbestimmung.

Diese ist nur möglich, wenn genügend Extrakt vorliegt. In kleinem Jenenser- oder Quarz-Reagensglas 0,2 bis 0,5 cm^3 des Extraktes mit einigen Körnchen Bimsstein vorsichtig erhitzen. Etwa 2 cm über der Flüssigkeitsoberfläche ein kleines Thermometer in den Dampf hängen. *Obacht!* Bei schnellem Erhitzen über den Siedepunkt neigt Chlorpikrin zur Explosion. Vorprobe mit einem kleinen Tröpfchen ausführen. Man beobachte das Verhalten der siedenden Flüssigkeit.

Eisenkarbonyle zersetzen sich durch Bildung eines Eisenspiegels und Ausstossen eines braunen Rauches von Eisenoxyd. Arsine wie Clark, Adamsit, zersetzen sich oft während des Siedens unter Bildung eines Arsenspiegels.

Siedepunkte: Chlorpikrin 113°; Perstoff 125 bis 126°; Dick 153 bis 156°; Lost 216°; Lewisit (Chlorvinylarsindichlorid) 190°.

Schmelzpunkte: Clark I. 38°; Clark II. 31,5°; Adamsit 195°.

2. Zersetzbarkeit mit Wasser.

Man erwärmt ein Kapillartröpfchen des gewonnenen Extraktes mit ca. 0,5 cm^3 Wasser und prüft mit einer 5%igen Silbernitratlösung auf Cl'.

Perchlorameisensäureester: zerfällt sofort in Salzsäure und Kohlensäure.

Lost (Dichlordiäthylsulfid): zerfällt langsam in HCl und Thiodiglycol.

Chlorpikrin, die Arsine usw. zersetzen sich nicht.

3. Prüfung auf Halogen (hauptsächlich Chlor) in aliphatischer Bindung oder in Seitenketten aromatischer Kampfstoffe (Chloracetophenon usw.).

Reagentien: Eine 2 n-Lösung von Natronlauge in Methylalkohol (ca. 5 g Natrium in 90 cm^3 Methylalkohol lösen und mit Wasser auf 100 cm^3 stellen),
Salpetersäure 10%,
Silbernitratlösung 5%.

1 Tropfen Extrakt mit 0,5 bis 1 cm^3 methylalkoholischer Natronlauge kochen. Nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitratlösung gebildetes Cl' nachweisen. Aromatische Arsine verseifen nicht.

4. Vorprüfung nach Pringsheim.

Reagentien: Natriumsuperoxyd puriss,
Soda, wasserfrei, pro analysi,
Salpetersäure 10%,
Silbernitratlösung 5%,

Bariumnitratlösung 5%,
Schwefelsäure 20%, arsenfrei,
Zink, arsenfrei,
Mercurichloridpapier (Filtrierpapier mit 7%iger Quecksilberchloridlösung befeuchten, oder mit 5%iger alkoholischer Quecksilberchloridlösung tränken und verdunsten lassen an der Luft).

Geringe Menge Extrakt, ca. 50 bis 100 mg (also 1 bis 2 Tropfen), durch 0,2 g Soda aufsaugen lassen und mit 0,2 g Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel mischen. Nach dem Zudecken mit durchlochtem Deckel bringt man die Masse mit einem glühenden Nickelstift zur Entzündung. Die erhaltene Schmelze in Wasser lösen und filtrieren. Bei Gegenwart von Eisenkarbonylen = Rückstand von Fe_2O_3.

In einer Hälfte des Filtrates weist man nach Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure gebildetes Chlorid mit Silbernitratlösung und gebildetes Sulfat mit Bariumnitratlösung nach. Die andere Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, mit Zink versetzen (eventuell 1 Tröpfchen Kupfersulfatlösung 1% zur H_2-Entwicklung zugeben) und den eventuell gebildeten Arsenwasserstoff durch Gelbfärbung des befeuchteten Mercurichloridpapiers nachweisen.

5. *Prüfung auf Stickstoff und Schwefel.*

Reagentien: metallisches Natrium,
Ferrosulfat, pro analysi,
Salzsäure 10%,
Nitroprussidnatriumlösung 10%.

Im Glührohr 2 Tröpfchen Substanz mit wenig Natrium erhitzen. (Vorsicht: Detonationsgefahr.) Röhrchen heiss in 3 cm^3 Wasser werfen. Eine Hälfte der Flüssigkeit mit 1 Körnchen Ferrosulfat kochen und mit Salzsäure ansäuern: Berlinerblaubildung bei Gegenwart von Stickstoff im Molekül (Dichlorformoxim, Chlorpikrin, Clark II.). Die andere Hälfte der alkalischen Lösung mit 2 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzen: bei Sulfidgegenwart (Lost) tritt Violettfärbung auf.

Durch die Vorprüfungen 4 und 5 werden die Kampfstoffe in folgende Gruppen eingereiht:

C I. *Nur chlorartige Kampfstoffe:*
Tränenerregende Substanzen und Nesselgase wie Xylylenbromid, Chlor- und Trichloracetophenon usw.
Lungenreizende Substanzen wie Perchlorameisensäureester (Phosgen und Chlor werden hier auch angeschlossen).

C II. *Chlor- und schwefelhaltige Kampfstoffe:*
Dichlordiäthylsulfid (Lost).

C III. *Chlor- und stickstoffhaltige Kampfstoffe:*
Lungenreizende Substanzen wie Dichlorformoxim, Chlorpikrin (Cyanwasserstoff wird hier auch angeschlossen).

C IV. *Chlor- und arsenhaltige Kampfstoffe:*
Die Nasenrachenreizstoffe: Arsine; das Hautgift: Lewisit (Chlorvinylarsinchloride).

C V. *Metallhaltige Kampfstoffe:*
Die Eisenkarbonyle; die Bleitetraalkyle.

C. Spezielle Reaktionen.*)

C I. Chlorhaltige Kampfstoffe.

Xylylenbromid (o, m, p-Verbindung gemischt) *(L).*

Reagentien: alkalische Permanganatlösung,
Schwefelsäure 10%,
Aether,
Schwefelsäure, konzentrierte,
Resorcin,
Natronlauge 30%.

Durch Kochen von o-Xylylenbromid mit alkalischer Permanganatlösung entsteht o-Phtalsäure. Diese isoliert man nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Ausäthern. Den Aetherrückstand im Reagensglas mit konzentrierter Schwefelsäure und wenig Resorcin auf 250° erhitzen. Mit Laugenüberschuss entsteht eine grün fluoreszierende Lösung (Fluorescein).

Chlor- und Trichloracetophenon *(V).*

1. *Reagentien:* Chromsäurelösung,
Aether,
Kaliumnitrat,
konzentrierte Schwefelsäure,
Hydroxylaminchlorhydratlösung 2%,
Ammoniak 15%.

Die chlorierten Acetophenone werden mit Chromsäurelösung (oder durch Kochen mit 20%iger Sodalösung) zu Benzoesäure oxydiert. Mit Aether dieselbe extrahieren. Aetherrückstand mit 0,1 g Kaliumnitrat und 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure 30 Minuten im siedenden Wasserbad zu Dinitrobenzoesäure nitrieren. Mit 2 cm³ Wasser verdünnen, abkühlen und mit 10 cm³ Ammoniak und 2 cm³ Hydroxylaminchlorhydratlösung versetzen. Eventuell Eintauchen des Glases in heisses Wasser. Es entsteht eine rotbraune Färbung, bedingt durch Ammonsalze der Diaminobenzoesäure.

*) Die durch Versuche ausprobierten Stoffe werden mit (V), die nur der Literatur entnommenen Angaben mit (L) bezeichnet.

2. *Reagentien:* alkoholische Ammoniumsulfidlösung,
alkoholisches, starkes Ammoniak,
Perhydrol.

Beim Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht Indigo.

Beim Stehen in der Kälte mit starkem alkoholischem Ammoniak bildet sich Indol, das mit Perhydrol eine Blaufärbung von Indigo gibt.

***sym.-Dichloraceton** (L).*

Die ätherische Lösung bildet mit trockenem feingepulvertem Cyankalium Tetrachlordiacetoncyanhydrin, welches in Wasser unlöslich ist und aus Aether kristallisiert.

***Phosgen** (V).*

Für den Phosgennachweis verwende man die frisch eingelieferten Proben oder den Nachweis in der Luft am infizierten Ort.

1. Nachweis als Diphenylharnstoff.

Reagentien: gesättigtes Anilinwasser,
oder mit p-Phenetidin gesättigtes Wasser.

Beim Durchleiten von Luft über die Proben mit doppeldurchbohrtem Kork und vorgelegter Absorptionsflasche mit Anilin- oder p-Phenetidinwasser entsteht sofort eine weisse Trübung von Diphenylharnstoff oder substituierten Diphenylharnstoffen. Man filtriert ab, trocknet bei 70° C. und bestimmt den Schmelzpunkt: 235° C. (Diphenylharnstoff).

2. Nachweis mit Dimethylaminobenzaldehyd.

Reagentien: Man verwende ein Reagenspapier, welches vor dem Versuch bereitet wird durch Befeuchten von Filtrierpapier mit folgender Lösung:
Dimethylaminobenzaldehyd 5 g,
Diphenylamin 5 g,
beide zusammen gelöst in 100 cm^3 Alkohol 95%.

Bei Phosgengegenwart entsteht eine gelbe bis orange Farbtönung.

(Chlor reagiert mit grüner Farbe. Auch die Chlorwasserstoffabspalter, Nebelgase, wie SO_3HCl, $TiCl_4$ geben positive Reaktionen.)

3. Nachweis mit Nitrosodimethylaminophenol.

Reagentien: 1. 3. 6. Nitrosodimethylaminophenol 0,05 bis 0,1 g,
gelöst in 50 cm^3 heissem Xylol,
meta-Diäthylaminophenol 0,25 g,
gelöst in 50 cm^3 Xylol.
Vor Gebrauch 5 cm^3 Nitrosoproduktlösung mit 1 bis 2 cm^3 der Diäthylaminophenollösung mischen und mit der Mischung Filtrierpapier tränken.

Man hält das Papier in die Luft über den Proben. Bei Phosgengegenwart Grünfärbung (spezifisch).

***Perstoff (chlorierte Ameisensäureester oder Chlorkohlensäureester** (V).*

Als Dimeres des Phosgens spaltet sich der Chlorkohlensäuretrichlormethylester beim Erhitzen in 2 Moleküle Phosgen.

Reagentien: die unter Phosgen angegebenen.

Man tropfe vom Extrakt auf zerkleinerte Tonscherben und erhitze dieselben in einem kleinen Quarz- oder Pyrex-Rohr. Da primär Phosgen im Extrakt nicht mehr anwesend ist, weist man das aus Perstoff gebildete Phosgen am Rohraustritt mit Reagenspapieren oder als Diphenylharnstoff nach.

(Chlorkohlensäurechlormethylester und Chlorkohlensäuredichlormethylester kommen ihrer geringeren Giftwirkung wegen nicht in Frage, und es erübrigt sich hier ein Spezialnachweis derselben.)

***Nachweis von Chlor** (kommt nur bei Prüfung von Luftmischungen in Betracht) (V).*

1. Nachweis neben Stickoxyden (von Ausbläsern herrührend).

Reagentien: Lösliche Stärke 1 g, lösen durch Anreiben und Kochen mit 100 cm^3 Wasser, darin auflösen:
Cadmiumjodid 5 g,
Natriumacetat 5 g.

Mit dieser Lösung wird Filtrierpapier befeuchtet und in die verdächtige Atmosphäre gehängt. Blaufärbung durch Jodabscheidung. Stickoxyde reagieren erst nach Zusatz eines Tropfens starker Säure auf das Papier.

2. Mit Ortho-Tolidin.

Reagentien: 0,1 g Ortho-Tolidin, gelöst in 100 cm^3 10%iger Salzsäure.

Filtrierpapier wird mit dieser Lösung getränkt. Gelbfärbung desselben in chlorhaltiger Atmosphäre.

C II. Chlor- und schwefelhaltige Kampfstoffe.

***Dichlordiäthylsulfid (Senfgas, Lost, Yperit)** (V).*

1. Chlorkalkprobe.

Reagentien: Chlorkalkpulver oder Perchloronpulver.

1 Tropfen des Extraktes im Abzug auf eine Messerspitze trockenes Chlorkalk- oder Perchloron-Pulver tropfen lassen. Heftige Reaktion durch Ausstossen weisser Dämpfe. Mit Perchloron tritt Feuererscheinung auf (Oxydation des Lostes zu Sulfoxyden und Sulfonen). Perchloron = reines Kalziumhypochlorit der J. G. Farben.

2. Mit Natriumplatinjodidpapier.

Reagentien: Filtrierpapier mit einer 2%igen Lösung von Natriumplatinjodid (Na_2PtJ_6) getränkt.

Betupft man das Papier mit Lost oder Lost-Wasser-Mischung, so tritt zuerst eine purpurrote und dann eine blaue Färbung auf.

3. Probe mit Goldchlorid.

Reagens: Eine 0,1 % Aurichloridlösung ($HAuCl_4$).

Ein Tropfen des Kampfstoffextraktes mit 1 cm^3 destilliertem Wasser schütteln und abfiltrieren; zur klaren Lösung ca. 5—10 Tropfen des Reagens zusetzen; bei Lostgegenwart gelbe, kolloidale Trübung von feinen öligen Tröpfchen der Metallsalz-Lost-Verbindung. (Spezifische Reaktion!)

4. Mit konzentrierter Salpetersäure

tritt eine heftige Reaktion auf (Thioverbindungen).

5. Cernitratpapierprobe.

Reagentien: Eine 10 %ige Lösung von Cer- oder Thornitrat.
Mit dieser Lösung tränkt man Filtrierpapier und trocknet es.

Man bringt auf das trockene Reagenspapier 1 Tropfen des Extraktes und schwelt dasselbe in der Kapelle ab. Bei Lostgegenwart treten dicke, qualmende Dämpfe von SO_2Cl_2 und SO_3 auf (Chlorsulfonsäurenebel).

6. Selendioxydprobe.

Reagentien: 1 g Selendioxyd gelöst in 100 cm^3
Schwefelsäure 1:1 Vol.

Im Reagensglas versetzt man 5 cm^3 des Reagens mit 1 Tröpfchen Kampfstoffextrakt, schüttelt um und erhitzt 10 Minuten im Wasserbad auf 80 bis 90° C. Bei Lostgegenwart entsteht durch Reduktion eine rote Suspension von Selen. Auch andere Reduktionsmittel, wie die Arsine usw. geben eine positive Reaktion.

7. Grignard's Reaktion auf Lost.

Reagens: 20 g Jodnatrium in wenig Wasser lösen, dazu eine Lösung von 1,65 g kristallisiertes Kupfersulfat in wenig Wasser. In dieses Gemisch rührt man 2 cm^3 einer Lösung von 35 g gepulvertem arabischem Gummi in 100 cm^3 Wasser. Das Gemisch mit Wasser auf 200 cm^3 stellen und vom Cuprojodid abfiltrieren. Klare Lösung in brauner Flasche aufbewahren.

Beim Durchleiten von Lostdampf oder nach Zusatz eines Kapillartröpfchens Lost zu 3 cm^3 Reagens tritt eine Trübung von schwerlöslichem Dijoddiäthylsulfid (Jodlost) auf. Man kann auch eine Lostlösung in Wasser zur Reaktion verwenden.

8. Probe mit Natriumsulfid.

Reagens: Eine 20 %ige klare Natriumsulfidlösung.

Auf Zusatz von 1 Kapillartröpfchen Lost zu 1 cm^3 der Sulfidlösung fällt reines Diäthylendisulfid vom Sm. P. 111 bis 112° C. aus.

9. Probe mit Platinasbest.

Reagentien: Bimsstein,
Platinasbest,

Kaliumjodatstärkepapier, bereitet durch Tränken von Filtrierpapier mit einer Lösung von 2 g KJO_3 in 100 cm³ 1%iger löslicher Stärkelösung.

Oder: Stärkepapier, getränkt mit einer 0,01 n-Jodlösung.

Im Quarz-Reagensglas lässt man 1 Tröpfchen Extrakt durch ein Gemisch von wenig Bimsstein mit wenig Platinasbest aufsaugen, und verbrennt über der Flamme. An der Rohröffnung ist SO_2 nachweisbar entweder mit Kaliumjodatstärkepapier durch Bläuung oder mit gebläutem Jodstärkepapier durch Entfärbung.

10. Biologischer Nachweis von Lost.

Reagentien: Eine 10%ige klare Rohrzuckerlösung,
frische Presshefe,
Methylenblaulösung 0,1%.
Stammlösung: Vor dem Versuch 1 g Presshefe in 100 cm³ Rohrzuckerlösung aufschwemmen.

a) Gärversuch.

Man verwende 2 Einhorn'sche Gärröhrchen. In eines bringt man 1 Kapillartröpfchen Lost und 0,3 cm³ Alkohol zwecks Lösung. In das andere Rohr gibt man nur 0,3 cm³ Alkohol. Beide Rohre werden sukzessive unter Umschütteln bei Gummistopfenverschluss im Skalenteil mit obiger Stammlösung gefüllt bis zum Kniebogen im Kugelrohr und offen in ein Wasserbad von 40° C. gestellt (oder in den Thermostaten). Das losthaltige Rohr enthält nach 30 Minuten bis 1 Stunde keine Kohlensäure, während der Blindversuch einige Kubikzentimeter CO_2 aufweist (5 cm³).

b) Methylenblauversuch.

Je 10 cm³ Stammlösung in 2 Reagensgläser bringen und mit 1 Tropfen Methylenblaulösung versetzen. In ein Rohr bringt man 1 Kapillartröpfchen Lost, schüttelt tüchtig durch und stellt in den Thermostaten oder in ein Wasserbad von 40° C. Nach 20 Minuten setzt sich die Hefe im Lost-Rohr als klumpiger hellblaugefärbter Niederschlag von toten Hefezellen zu Boden; das lostfreie Rohr enthält lebende Hefezellen. Zuweilen tritt bei Lostgegenwart der typische Geruch von Aethylmercaptan auf.

N. B. Alle losthaltigen Geräte mit Bichromatschwefelsäure oder Salpeter-Schwefelsäure reinigen. Auch Einlegen in 1%ige Permanganatlösung eignet sich zur Zerstörung des Losts.

C III. Chlor- und stickstoffhaltige Kampfstoffe.

Chlorpikrin. *(V).*

1. Probe mit Natriumsulfid.

Reagens: Natriumsulfidlösung 20%.

Gibt man 1 Tropfen Kampfstoffextrakt im verschlossenen Reagensglas zu 5 cm³ Natriumsulfidlösung, so verschwindet nach dem Umschütteln der

typische stechende Geruch des Chlorpikrins sofort. Perstoff und Phosgen werden schon durch 10%ige Kalilauge zersetzt, während Chlorpikrin darin immer noch durch den Geruch feststellbar ist.

2. Labat'sche Probe.

Reagentien: 5%ige alkoholische Kalilauge,
Thymol.

Man setzt zu 2 cm^3 alkoholischer Kalilauge 1 Tropfen eines Chlorpikrin-Extraktes und gibt einen kleinen Thymolkristall hinein. Gelbfärbung bei Chlorpikringegenwart.

3. Reduktion zu salpetriger Säure.

Reagentien: Eisessig,
Alkohol 95%,
Natriumamalgam 8%,
Griess'sches Reagens auf HNO_2 bereitet durch Lösen von 0,5 g Sulfanilsäure und 0,1 g α-Naphtylamin in 3000 cm^3 30%iger Essigsäure.

Man löst 1 Tropfen von dem von nitrosen Gasen befreiten Kampfstoff in 5 cm^3 Alkohol und versetzt mit einem kleinen Stück Natriumamalgam, giesst dann nach einigen Minuten vom Hg ab, säuert tropfenweise mit Eisessig an und versetzt mit 1 bis 2 cm^3 Griess'schem Reagens. Stellt eventuell 10 Minuten in ein Wasserbad von 70° C. Wenn viel HNO_2 gebildet wurde, tritt schon in der Kälte eine Rotfärbung auf.

4. Bildung von Kaliumnitrit.

Reagentien: Eine gesättigte Lösung von Kaliumjodid in Methanol.
Griess'sches Reagens,
Eisessig.

Gibt man 1 Tropfen Kampfstoffextrakt zu 2 cm^3 der Kaliumjodidlösung, so entsteht Kaliumnitrit nach der Gleichung:

$$CCl_3NO_2 + 4\ KJ = CJ_4 + 3\ KCl + KNO_2.$$

Man versetzt mit einigen Tropfen Eisessig und mit Griess'schem Reagens und verfährt wie sub 3.

***Trichloracetaldoxim** (L).*

Dieser neulich erwähnte Stoff hat eine furchtbare Reizwirkung auf die Augen.

Nachweis: Mit Kaliumhydroxydlösung zerfällt er explosionsartig zu HCN, HCl und CO_2. Das gebildete Cyankalium wird mit den bei Cyanwasserstoff erwähnten Reaktionen nachgewiesen.

***Dichlorformoxim und Formylchloridoxim** (L).*

Diese, der Knallsäure nahestehenden Verbindungen wurden neulich auch als verwendbare Kampfstoffe erklärt.

Nachweis: Mit konzentrierter Salzsäure erwärmt tritt hydrolytische Spaltung ein, wobei teils CO_2 und Hydroxylamin, teils Ameisensäure und Hydroxylamin entsteht. Das gebildete Hydroxylamin kann in der alkalischen oder neutralen Lösung wie folgt nachgewiesen werden:

a) Mit Nesslers Reagens:

10 g HgJ_2 in 5 g KJ und 50 cm^3 Wasser lösen; dazu gibt man eine Lösung von 20 g KOH in 50 cm^3 Wasser.

Dieses Reagens gibt mit obiger Hydroxylaminlösung einen grauschwarzen Niederschlag (Hg).

b) Reduktionsprobe:

Reagentien: Natriumamalgam 8%,
Azolitminpapier.

Die alkalische Hydroxylaminlösung gibt auf Amalgamzusatz beim Kochen NH_3, nachweisbar durch Bläuung des Azolitminpapiers.

c) Mit Diacetylmonoxim und Hydroxylamin entsteht Dimethyldioxim. In alkoholischer Lösung mit wenig Nickelsalzlösung und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt gibt dieses die rote Nickelfällung.

Nachtrag.

***Cyanwasserstoff** (V).*

1. Nachweis mit Benzidin-Kupferlösung (nicht spezifisch):

Reagentien: Lösung I: 2,86 g Kupferacetat in 1 Liter Wasser.
Lösung II: 475 cm^3 einer gesättigten Benzidinacetatlösung und 525 cm^3 Wasser.

Gleiche Teile Lösung I und II mischen. Die mit dem Gemisch getränkten Filtrierpapierstreifen geben bei HCN-gegenwart Blaufärbung.

2. Schönbein's Reaktion (nicht spezifisch):

Reagentien: Kalilauge 10%,
Eisessig,
Guajaktinktur Ph. H.,
Kupfersulfatlösung 1%,
Alkohol 95%.

Verdächtige Luft zwecks Absorption des HCN durch Kalilauge leiten. Einen Teil davon tropfenweise mit Eisessig gerade schwach sauer machen und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Dann Zusatz von 1 bis 3 Tropfen Kupfersulfatlösung und 10 Tropfen Guajaktinktur. Blaufärbung bei HCN-Gegenwart.

3. Bildung von isopurpursaurem Kalium.

Reagentien: Kalilauge 10%,
gesättigte wässrige Pikrinsäurelösung.

Man versetzt 2 bis 5 cm³ der sub 2. erhaltenen alkalischen Cyanidlösung mit 3 Tropfen Pikrinsäurelösung und erwärmt gelinde, worauf nach einigen Minuten Rotbraunfärbung eintritt, wenn HCN vorhanden ist (Empfindlichkeit 1:3000).

4. Berlinerblaureaktion.

Reagentien: Kalilauge 10%,
Ferrosulfatlösung (etwas im Reagensrohr frisch bereiten),
Salzsäure 10%,
Eisenchloridlösung 10%.

Man versetzt einige cm³ der sub 2. erhaltenen alkalischen Cyanidlösung mit 1 Tropfen Ferrosulfatlösung, kocht 1 bis 2 Minuten, säuert mit HCl schwach an und gibt 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Bildung von Berlinerblau bei Cyanwasserstoffgegenwart (Empfindlichkeit 1:50000). Stehenlassen über Nacht bei geringen Mengen (zwecks Sedimentieren).

5. Rhodaneisenreaktion.

Reagentien: Ammonsulfidlösung 10 bis 20%,
Eisenchloridlösung 10%,
Salzsäure 10%.

Von der sub 2. erhaltenen alkalischen Cyanidlösung versetzt man einige cm³ mit einigen Tropfen Ammonsulfidlösung und dampft auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung ein. Der Rückstand mit eventuell gebildetem Rhodanid mit Salzsäure schwach ansäuern und mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzten: bei Cyanwasserstoffgegenwart blutrote Färbung von Rhodaneisen (Empfindlichkeit 1:4000000).

C IV. Chlor- und arsenhaltige Kampfstoffe *(V).*

1. Physiologischer Nachweis der Nasen-Rachen-Reizstoffe.

Einige Tropfen einer verdünnten Aether- oder Petrolätherlösung des Arsins auf dickem Fliesspapier oder Zunder verdunsten lassen. (Mehr als 5 mg des Kampfstoffextraktes sollte man nicht verwenden.) Beim Anzünden und nachherigem Glimmenlassen des Zunders schwelt das Arsin als weisslicher oder grauer Nebel ab und löst die typischen Nasen-Rachen-Reize aus.

2. Probe im Glührohr.

(Hauptsächlich für die hochsiedenden sekundären Arsine, wie Clark I, Clark II und Adamsit bestimmt.)

Reagentien: Zink, arsenfrei,
Salzsäure 10%,
Mercurichloridpapier.

Man dunstet etwas von der ätherischen oder petrolätherischen Kampfstofflösung in einem Quarzreagensglas auf dem Wasserbad ab. Dann verschliesst man das Reagensglas mit einem Glasrohraufsatz (50 cm lang) und

bringt durch Erhitzen das Arsin zum Schmelzen, Sieden und Zersetzen. Die hochsiedenden Arsine zerfallen, und es bildet sich im mittleren Teil des Quarzrohres oft ein schöner Arsenspiegel. Nach dem Erkalten bringt man durch Reiben den As-Beschlag in den untern Rohrteil, versetzt mit Zink und Salzsäure, und bedeckt die Rohröffnung des Reagensglases mit befeuchtetem Mercurichloridpapier. Bei Arsingegenwart wird das Papier durch den gebildeten Arsenwasserstoff gelb bis gelbbraun gefärbt.

3. Nachweis primärer Arsine.

Hieher gehören Aethylarsindichlorid (Dick) und der Lewisitbestandteil Chlorvinylarsindichlorid. Die nachstehende Reaktion ist spezifisch für primäre Arsine:

Reagentien: Schwefelwasserstoffwasser, gesättigt,
Aether.

Man bereitet eine wässrige Lösung des Kampfstoffextraktes durch Schütteln eines Tropfens mit 2 cm^3 Wasser und filtriert vom Ungelösten ab (die Löslichkeit von Dick und Lewisit beträgt etwa 0,5 bis 1 g im Liter). Das Filtrat versetzt man mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser. Bei Gegenwart von wenig Arsin tritt eine opalisierende Trübung auf, bei höheren Konzentrationen ein weisser Niederschlag. Diese Arsinsulfide sind ätherlöslich und gehen also beim Ueberschichten mit Aether in denselben über (0,05 mg Dick bzw. 0,1 mg Lewisit in 1 cm^3 Wasser geben eine deutliche Trübung). Beim Lewisit Vorsicht mit Zusatz von H_2S-Wasser, da das gefällte Arsinsulfid in grossem Ueberschuss desselben löslich ist.

4. Nachweis sekundärer Arsine.

Reagentien: Alkohol 95%,
Alkohol 95% mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Sekundäre Arsine, wie Diphenylarsinchlorid (Clark I) geben in der Lösung eines Tropfens Kampfstoffextrakt in 0,5 bis 1 cm^3 Alkohol, mit der gleichen Menge schwefelwasserstoffgesättigtem Alkohol versetzt, beim Abkühlen in Eiswasser einen kristallinischen Niederschlag von Diarsinsulfiden.

C IVa. Arsen und Stickstoff enthaltende Kampfstoffe.

Ein Arsen und Stickstoff enthaltender Kampfstoff ist das Diphenylarsincyanid (Clark II). Das Cyanradikal kann nach dem Schmelzen mit Aetzkali und Lösen der Schmelze in Wasser mit den unter Cyanwasserstoff angegebenen Reaktionen nachgewiesen werden.

C V. Metallhaltige Kampfstoffe.

Die Eisencarbonyle (Eisenpentacarbonyl) *(L).*

Diese als «Maskenbrecher» neuerdings erwähnten Kampfstoffe sind in Aether und Alkohol löslich.

Reagentien: Methanol,
Perhydrol,
Ammoniak 10%,
Salzsäure 10%,
Rhodankalium 10%.

Man löst 1 Tropfen Kampfstoff in wenig Methanol, setzt etwas Perhydrol und Ammoniak 10% zwecks Zersetzung hinzu. Löst das gebildete Eisenhydroxyd in Salzsäure und weist Eisen durch Zusatz von 2 cm^3 Rhodankaliumlösung als Rhodaneisen nach.

Die Bleitetraalkyle (V).

Hier interessiert das Bleitetraäthyl, eine beständige, bei 200° unter teilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Diese Substanz ist allerdings nie als Kampfstoff in der Literatur angeführt oder im Felde verwendet worden. Sie sei ihrer hohen Giftigkeit wegen hier angeführt:

Reagentien: Rauchende Salpetersäure 1,52,
Schwefelsäure, konzentriert, bleifrei,
Jodkaliumlösung 10%,
Schwefelwasserstoffwasser.

Man bringt zu einem Tropfen des ätherischen Extraktes 1 cm^3 rauchende HNO_3 (oder eine Mischung von 1 cm^3 HNO_3 + 0,5 cm^3 H_2SO_4), schüttelt gut durch, erhitzt zwecks Zersetzung vorsichtig zum Sieden, dass aber das Reagensglas oben nicht zu heiss wird. Nach ca. 5 Minuten langem Sieden und Schütteln wird die Salpetersäure verjagt. Lösen des Rückstandes in 2 cm^3 Wasser. 1 cm^3 der Lösung mit 2 Tropfen Jodkaliumlösung versetzt: bei Gegenwart gelbe Fällung von Bleijodid. 0,5 cm^3 der Lösung mit 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und abgekühlt: weisser Niederschlag von Bleisulfat. 0,5 cm^3 mit 1 cm^3 Schwefelwasserstoffwasser versetzt: schwarzer Niederschlag von Bleisulfid.

(Bei der Zersetzung mit Schwefel-Salpetersäuregemisch entsteht Bleisulfat.)

Geruch und Reizwirkung der Kampfstoffe.

Von Dr. R. Müller, Lebensmittelinspektor
Kantonales Laboratorium Basel-Stadt (Vorstand: Dr. R. Viollier).

I. Augenreizstoffe:

Xylylbromid bzw. Xylylenbromid: In Gasform Geruch beizend, aromatisch.
Chloracetophenon: In verschweltem Zustand aromatischer Geruch.
Brombenzylcyanid: In verschweltem Zustand stechend, aromatisch.

II. Nasen-, Rachenreizstoffe:

Clark I = Diphenylarsinchlorid: In verschweltem Zustand (Arsinnebel) stark reizend, in Verdünnung aromatisch.

Clark II = Diphenylarsincyanid: In verschweltem Zustand stark reizend, in Verdünnung nach bittern Mandeln.

Dick = Aethylarsindichlorid: Geruch in Gasform zwiebelartig bzw. obstartig. Ruft, wenige Minuten eingeatmet, starke Reizwirkung in Nase und Rachen, Brustkrämpfe usw. hervor.

Adamsit = Diphenylaminchlorarsin: Gleicht in seiner physiologischen Wirkung Clark I und II. Geruch in verschweltem Zustand stark reizend, in Verdünnung aromatisch.

III. Lungengifte:

Chlor: Stechender Geruch.

Phosgen: Geruch nach feuchtem Heu, in höherer Konzentration stechend.

Perstoff: Geruch erstickend, starke Reizwirkung.

Clop = Chlorpikrin: Geruch durchdringend, sehr starke Reizwirkung.

Trichloracetaldoxim: Starke Reizwirkung auf Augen.

Dichlorformoxim: Starke Reizwirkung auf Lunge.

4. Hautgifte.

Senfgas, Lost, Yperit = Dichlordiaethylsulfid: Geruch nach Senf, Zwiebeln, Knoblauch oder Meerrettich. Stark blasenziehende Wirkung auf Haut.

Lewisit = Chlorvinyldichlorarsin: Intensiver Geruch nach Geraniol. Wirkung wie bei Senfgas.

Riechausbildung.

Eine Ergänzung zu den vorstehenden Ausführungen dürfte in gewisser Hinsicht die Ausbildung des menschlichen Riechvermögens zur Erkennung von Kampfstoffen und ihrer bei Detonationen auftretenden Begleitstoffe darstellen.

Mit Recht bemerkt Dr. *Andreas Nielsen,* der sich eingehend mit der Riechausbildung der Gasspürer beschäftigt hat, auf S. 215 in Heft 8, Jahrgang 1935 der Zeitschrift «Gasschutz und Luftschutz»:

«Die Schulung des Riechens dürfte über den Kreis der Gasspürer hinaus eine wichtige Aufgabe des Selbstschutzes sein. Je mehr Menschen im Riechen und damit im Erkennen von Gefahren der Luft geschult sind, um so grösser ist die Warnmöglichkeit vor Gefahr in Krieg und Frieden.»

Um eine systematische Geruchserziehung von mit dem zivilen Luftschutz zu betrauenden Personen durchführen zu können, ist es notwendig, dass der künftige Gasspürer sich ein präzises Unterscheidungsvermögen in chemischen Gerüchen aneignet.

Diese Forderung führte Dr. *Nielsen* zur Anwendung von 5 Riechsätzen, mit deren Hilfe der Gasspürer technisch oft gebrauchte Stoffe, die wegen ihres Geruches zu Verwechslungen mit Kampfstoffen führen könnten, am Geruch erkennen lernt.

Im folgenden seien die Riechsätze und die Grundregeln von Dr. *Nielsen* angegeben*):

Riechsatz 1 (Lösungsmittel)	*Riechsatz 2* (ölige Stoffe)	*Riechsatz 3* (feste Stoffe)
Alkohol	Anilin	Kampfer
Tetra (chlorkohlenstoff)	Nitrobenzol	Naphtalin
Tri (chloräthylen)	Tetralin	Dichlorbenzol
Benzin	Senföl (Allyl-)	Hexachloräthan
Amylester (acetat)	Pyridin	Cumarin
Aceton	Teeröl	Vanillin
Aether	Acetonöl	Thymol
Terpentinöl	Mineralöl	Mannol
Benzol	Kresol	Stearin
Schwefelkohlenstoff	Leinöl	Jodoform

Riechsatz 4 (angreifende Stoffe)		*Riechsatz 5* (Kampfstoffe in einer der üblichen Riechtaschen)
Formalin	Salpetersäure	Riechsatz 5 wird in den meisten Fällen schon vorhanden und bekannt sein, sodass eine Aufzählung unterbleiben kann.
Ammoniak	Chlorschwefel	
Brom	Chlorkalk	
Essigsäure	Karbid	
Salzsäure	Schwefelammon	

Die folgenden 6 Grundregeln sind aus der praktischen Erfahrung entstanden und sollten genau beachtet werden; sie sind auch im Gelände gut zu gebrauchen und ersparen dem Gasspürer manche Gefährdung.

1. Nicht tief einatmen! Nur die Nase kann riechen. «Schnuppern», «Schnüffeln».
2. Nur einmal riechen. Wiederholtes Riechen stumpft ab.
3. Erst riechen, dann nachdenken. Das Geruchsgedächtnis kann durch Uebung geschult werden. Gerüche auswendig lernen.
4. Jede Geruchswahrnehmung muss benannt werden. Geruchlos nur dann, wenn keine Wahrnehmung erfolgt.
5. Nach jeder Probe mehrfach kräftig durch die Nase ausatmen. Keine neue Probe riechen, bevor die alte Wahrnehmung verflogen.
6. Nicht rauchen beim Riechen. Rauchen stumpft ab.

*) Der Nachdruck erfolgt mit ausdrücklicher Genehmigung der Schriftleitung von «Gasschutz und Luftschutz», Zeitschrift für das gesamte Gebiet des Gas- und Luftschutzes der Zivilbevölkerung. Mitteilungsblatt amtlicher Nachrichten. Im Verlage der Gasschutz und Luftschutz G. m. b. H., Berlin NW 40, In den Zelten 21a.

Kurze Tabelle zur qualitativen Erkennung der Kampfstoffe.

Gasförmige.

(vom Gasspürer festzustellen.)

Filtrierpapier getränkt mit $CdJ_2 + NaC_2H_3O_2$, sofort blau: Cl_2; erst nach Zusatz von 1 Tropfen HCl (10%) blau: NO_2.

Flüssige oder gelöste.

I. Proben (Erde, Blätter, Ziegel, Gewebe usw.) in Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork und 2 Glasröhren, Luftstrom über Probe und dann in Anilinwasser, sofort Niederschlag (Diphenylharnstoff, Smp. 235°): $COCl_2$.

II. Probe mit reinem Aether extrahiert, Aether auf schwach geheiztem Wasserbad verdunstet (Abzug!), Kölbchen leicht ausgeblasen; mit dem Rückstand nun 5 Versuche:

1. Ein Tropfen in kleinem Jenenser Reagensglas mit etwas Bimsstein erwärmt (Vorsicht, Explosionsgefahr!), Thermometer 2 cm über Substanz. Sdp.: 113° Chlorpikrin, 125 bis 126° Perstoff, 153 bis 156° Dick, 190° Lewisit (Chlorvinylarsindichlorid), 216° Lost; Zers., Fe-spiegel, brauner Rauch: $Fe(CO)_5$.
2. Ein Kapillartröpfchen mit 0,5 cm³ H_2O erwärmt, Lösg. mit $AgNO_3$ geprüft: AgCl zeigt an: Perstoff (starke Reaktion),
   Lost (schwache Reaktion).
3. Ein Tröpfchen mit 0,5 bis 1 cm³ methylalkoholischer NaOH erwärmt, mit HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ geprüft: AgCl respektiv AgBr zeigt an: Perstoff, Chloracetophenon, Lost, Trichloracetophenon, Xylylenbromid.
4. Ein bis zwei Tropfen in 0,2 g Na_2CO_3 wasserfrei eingesaugt, dazu 0,2 g Na_2O_2, Nickeltiegel, durchlochter Deckel, glühender Ni-Stift, nach Abkühlen Schmelze gelöst, filtriert (Fe_2O_3 auf Filter: Eisencarbonyl), in 3 Teile geteilt:
   a) mit HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ versetzt: AgCl (AgBr): Cl, Br;
   b) mit HCl angesäuert, mit $BaCl_2$ versetzt: $BaSO_4$: S;
   c) mit H_2SO_4 angesäuert, mit Zn reduziert (einige Tropfen $CuSO_4$), Papierstreifen mit $HgCl_2$ oben: gelb-braun: As.
5. Ein bis zwei Tropfen mit metallischem Na erhitzt, Röhrchen in 3 cm³ H_2O, in 2 Teile geteilt:
   a) 1 Körnchen $FeSO_4 . 7\ H_2O$, Kochen, Ansäuern: Berlinerblau: N.
   b) mit $Na_2\ [Fe(CN)_5NO]$: violett: S.

Schlussfolgerungen.

Cl (Br) allein:	Perstoff, Chloracetophenon, Trichloracetophenon, Xylylenbromid;
Cl und S:	Lost;
Cl und N:	Dichlorformoxim, Chlorpikrin;
Cl und As:	Dick, Clark I, Clark II, Lewisit, Adamsit.