

von rund 100000 r-Einheiten³⁾ pro Quadratzentimeter bei einer Bestrahlungsdauer von 1 h oder 13 mAh.

Bei qualitativen Vorversuchen wurde festgestellt, daß einzelne Farbpulver bzw. Aufstriche bei ungefähr 10—12 mAh Trübungen zeigten. Es wurden daher alle Proben mit der Röhre II je eine Stunde (13 mAh) bestrahlt. Die Veränderung, die sich zeigte, bestand in einer leicht grauen, manchmal rosa gefärbten Trübung, die auch bei ihrem stärksten Auftreten nur schwach erkennbar blieb. Eine photographische Wiedergabe des Effektes ist nicht möglich. Wie die Tabelle zeigt, wurde diese Trübung bei Bleiweiß und Bleiglätte stets erreicht und zwar deutlich nach einer Bestrahlungsdauer von 1 h. Bei Bleiweiß tauchte die erste kaum sichtbare Trübung bei 20—25 min Belichtungsdauer auf. Die bei Neapelgelb G beobachtete schwache Trübung ist auf den nachweisbaren Gehalt von Bleiweiß in dieser Farbe zurückzuführen, während die nur in dem gefirnißten Harzöl aufstrich der Probe Neapelgelb H gefundene Trübung nicht auf Bleiweiß beruht. Allerdings ist dieser Befund der schwächste und wurde auch bei Verdoppelung der Bestrahlungsdauer nicht verstärkt. Die Trübungen sind in ihrer Stärke von den verwandten Bindemitteln unabhängig; daß sie bei den gefirnißten Proben ein wenig besser zu sehen sind, könnte ein rein optischer Effekt sein, der allerdings vom Standpunkt des Kunstbetrachters recht bedeutungsvoll wäre.

Bei Proben von Bleiweiß- und Bleiglätteaufstrichen, die vor ungefähr einem Jahr bestrahlt wurden — Röhre I —

³⁾ Definition der r-Einheit. Hdb. d. Exp. Physik, Leipzig 1930, XXIV, 1, S. 396.

ist die Trübung wieder zurückgegangen, teilweise sogar völlig verschwunden. Irgendwelche Veränderungen im Aufbau des Aufstriches konnten nach dieser Zeit in keinem Falle beobachtet werden. Die Proben lagen während dieses Jahres einzeln verpackt im Dunkeln. Vorbehandelte Proben wurden diffusen Sonnenlicht ausgesetzt und verloren die Trübung vollkommen im Laufe weniger Wochen.

Ergebnisse.

Die stark absorbierenden Bleifarben zeigen erst bei einer Bestrahlung, die einer Dosis von 100000 r-Einheiten entspricht, eine sichtbare Veränderung. Da nun Götzky und Günther¹⁾ festgestellt haben, daß zu einer üblichen Gemäldeaufnahme, einschließlich der Probeaufnahmen, rund 16 r-Einheiten pro Quadratzentimeter benötigt werden, so kann bei sachgemäßer Aufnahme von einer Gefährdung des Kunstwerkes in keiner Weise gesprochen werden. Jedoch würde es sich empfehlen, Beobachtungen mit einem Leuchtschirm auf möglichst kurze Zeit zu beschränken und jedem bestrahlten Bilde einen schriftlichen Vermerk beizufügen, aus dem jederzeit die Untersuchungsdaten der Aufnahmen zu entnehmen sind.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Der Firma Siemens & Halske (Wernerwerk) danke ich für die Überlassung der Röhre I. Herrn Professor M. Bodenstein spreche ich meinen besten Dank aus für die Erlaubnis, die Bestrahlungen im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausführen zu können. Herrn Professor P. Günther danke ich für sein stetes Interesse an dieser Untersuchung. [A. 18.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Ein spezifischer Nachweis von Dichlordiäthylsulfid neben anderen Kampfstoffen.

Von MARTHA OBERMILLER, Berlin.

(Eingeg. 24. August 1935.)

Angeregt durch das Preisausschreiben des Roten Kreuzes¹⁾ vom 1. Juli 1929 zur Erlangung eines spezifischen Reagens zur Erkennung von Dichlordiäthylsulfid (Gelbkreuz), das einen Nachweis von 0,07 mg/l = 70 mg/m³ verlangte, wurden von mir im Jahre 1931 Versuche unternommen, die zu einem spezifischen Nachweis durch Goldchlorid führten. Die Veröffentlichung dieser Arbeiten unterblieb bisher. Nachdem nunmehr aber der Luftschutzfrage allgemein ein erhöhtes Interesse entgegengebracht wird und auch durch verschiedene Mitteilungen²⁾ im In- und Auslande bekanntgeworden ist, daß Dichlordiäthylsulfid mit Goldchlorid in Reaktion tritt, soll im folgenden nachträglich über diese Versuche berichtet werden.

Bei der Suche nach einem möglichst spezifischen Nachweis für Dichlordiäthylsulfid mußte der Weg, der sich auf die Anwesenheit des ungesättigten Schwefelatoms im Molekül stützte, aussichtsreicher erscheinen als derjenige, der sich auf das Vorhandensein der Chloratome aufbaute, die auch den meisten anderen Kampfstoffen eigen sind.

Organische Sulfide — Thioäther — bilden mit Metallsalzen charakteristische Anlagerungsverbindungen³⁾. Es war anzunehmen, daß auf diesem Wege auch für Dichlordiäthyl-

sulfid eine ähnliche Reaktion zu finden sein würde. Holley⁴⁾ ging von dem gleichen Gedanken aus bei der Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmungsmethode von Dichlordiäthylsulfid mit Kupferchlorür.

Von den bei den damaligen Versuchen zur Anwendung gelangten Metallchloriden oder -chlorüren

CuCl ₂	CdCl ₂	TiCl ₄	FeCl ₃
Cu ₂ Cl ₂	HgCl ₂	SnCl ₄	PdCl ₂
AuCl ₃		SnCl ₂	PtCl ₄

reagierten die meisten nicht, oder aber die Reaktion war derart schwach, daß sie zum Nachweis von Spuren von Dichlordiäthylsulfid nicht in Frage kam. Die einzigen Ausnahmen bildeten das **Goldchlorid** und das **Palladiumchlorür**.

Beide Metallchloride geben mit Dichlordiäthylsulfid 1. in wässriger Lösung (AuCl₃ : 0,1%ig, PdCl₂ : 0,05%ig) sofort eine starke gelbe kolloidale Trübung, aus der sich bei größeren Mengen von Dichlordiäthylsulfid an Oberfläche und Boden rötlich gelbe ölige Tröpfchen abscheiden.

2. auf Filterpapier eine charakteristische Färbung:

AuCl ₃	rotbrauner Fleck (Lösung 10%ig)
PdCl ₂	gelber Fleck (Lösung 0,2%ig)

Die Versuche zeigten, daß das Goldchlorid dem Palladiumchlorür überlegen ist, besonders im Hinblick auf die Papierreaktion.

¹⁾ Holley, Volumetric Estimation of $\beta\beta'$ -Dichlorethyl Sulfide, J. chem. Soc. London 117, 898 [1920]; vgl. auch Nekrassow, Die Chemie der Giftstoffe, Leningrad 1930, S. 116.

²⁾ Blätter des Deutschen Roten Kreuzes, 8, 36, Heft 8 [1929]; ebenda, 10, 426, Heft 7 [1931].

³⁾ Stoltzenberg: Experimente und Demonstrationen zum Luftschutz, Hamburg 1933, S. 26; Sartori, Chimica Delle Sostanze Aggressive, Milano 1933, XI, S. 206; Schröter, Aufsatz auf S. 164.

⁴⁾ Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 158 u. 159.

Chemismus.

Über den Chemismus der bei diesem Dichlordiäthylsulfidnachweis stattfindenden Reaktionen ist vorläufig nur hypothetisch etwas auszusagen. Es ist anzunehmen, daß zunächst eine Addition des Metallchlorids (bzw. -chlorürs) an das Schwefelatom des Dichlordiäthylsulfids erfolgt, und daß dann mit fortschreitender Hydrolyse die Trübung wieder verschwindet unter allmählicher teilweiser Reduktion zum Metall.

Die Annahme der Anlagerung eines Metallsalzes an den Schwefel des Dichlordiäthylsulfid-Moleküls dürfte gestützt werden durch die folgenden Tatsachen:

1. Oxol = Thiodiglykol: $S-(CH_2\cdot CH_2OH)_2$, führt zwar keine Trübung, aber eine Entfärbung der Lösung herbei, zeigt also auch eine Reaktion an. Die Gegenwart der beiden Hydroxylgruppen würde eventuell die Löslichkeit der entstehenden Additionsverbindung erklären⁵⁾.
2. Thioäther = Diäthylsulfid: $S-(CH_2\cdot CH_3)_2$, zeigt ebenfalls eine, allerdings etwas schwächere, Trübung.
3. Das Sulfoxid und das Sulfon des Dichlordiäthylsulfids: $OS-(CH_2\cdot CH_2Cl)_2$ und $O_2S-(CH_2\cdot CH_2Cl)_2$, reagieren mit der Metallsalzlösung nicht.

Auf eine restlose Klärung des Mechanismus der Reaktionen, die sich ziemlich schwierig gestalten dürfte, konnte für den beabsichtigten Zweck vorläufig verzichtet werden.

Spezifität.

Zur Feststellung, inwieweit diese Nachweisreaktion für Dichlordiäthylsulfid spezifisch ist, wurden die nachfolgend angeführten Kampfstoffe mit dem Reagens geprüft, wobei Aerosole — ähnlich wie bei der Gasmaske — durch Vorschalten eines Nebelfilters abgefangen wurden. Als Nebelfilter wurde ein Glasvorstoß⁶⁾ mit Watte verwandt.

Stoffe	Bezeichnung	Reaktion
Blausäure		—
Kohlenstoffoxychlorid	Phosgen	—
Chlorkohlensäuretrichlormethylester	Perstoff	—
Arsenrichlorid		—
Phenylarsindichlorid	Pfiffikus	—
Chlorvinylarsindichlorid	Lewisit	—
Diphenylarsinchlorid	Clark I	—
Diphenylarsincyanid	Clark II	—
Diphenylaminarsinchlorid	Adamsit	—
Chlorpikrin	Klop	—
Chloracetophenon		—
Brommethyläthylketon	Bn-Stoff	—

Da die Nachprüfungen dieser Kampfstoffe, die sowohl einzeln, als z. T. auch in Gasgemischen angewandt wurden, negativ verliefen, und da diese Stoffe durch ihre Anwesenheit auch den Nachweis von Dichlordiäthylsulfid nicht störten, darf der Gelbkreuznachweis mit Goldchlorid bzw. Palladiumchlorür als weitgehend spezifisch angesprochen werden.

Ferner ist zu erwähnen, daß die bei der Hydrolyse der meisten Kampfstoffe in wässrigen Lösungen entstehende Salzsäure die Reaktion nicht stört.

Empfindlichkeit und Anwendung des Nachweises.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Nachweises muß unterschieden werden zwischen der Nachweigrenze und der Nachweiszeit.

⁵⁾ Diese Löslichkeit der Oxol-Additionsverbindung dürfte auch wohl das allmähliche Verschwinden der bei dem Nachweis von Dichlordiäthylsulfid entstandenen Trübung nach Maßgabe der fortschreitenden Hydrolyse verständlich machen.

⁶⁾ Ähnlich Glasvorstoß Köttiker, Abb. 9 in Chem. Fabrik 6, 299 [1933].

Die Nachweigrenze ist abhängig von der Menge der vorgelegten Reaktionsflüssigkeit. Im Laboratoriumsversuch wie bei der Luftanalyse tritt — die gleiche Menge Reaktionsflüssigkeit vorausgesetzt — eine gut erkennbare Trübung bei Anwesenheit gleicher absoluter Mengen Dichlordiäthylsulfid auf. So ergeben also:

1,5 mg Dichlordiäthylsulfid in 20 cm³ Reagensflüssigkeit
0,15 mg Dichlordiäthylsulfid in 2 cm³ Reagensflüssigkeit

eine deutliche Trübung, gleichgültig, ob hierbei das Dichlordiäthylsulfid in Substanz (Laboratoriumsversuch im Erlenmeyer) zugesetzt wurde, oder ob ein dichlordiäthylsulfiddampfhaltiges Luftgemisch der Prüfung unterworfen wurde (Luftanalyse).

Die Nachweiszeit, d. h. die Zeit, in welcher — je nach der vorhandenen Konzentration — der Nachweiserbracht werden kann, ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Brauchbarkeit eines Nachweises.

Da bei der Luftanalyse die Kampfstoffkonzentration als gegeben angesehen werden muß, sind zwei Faktoren vorhanden, die — bei einer gegebenen chemischen Reaktion — die Nachweiszeit bedingen⁷⁾, und zwar

1. die angewandte Strömungsgeschwindigkeit bei der Entnahme und
2. die Menge der vorgelegten Reagenslösung.

Je größer die Entnahmegeschwindigkeit gewählt werden kann und je kleiner das Volumen der vorgelegten Reagenslösung ist, um so kürzer wird die Nachweiszeit sein.

Aus dieser Überlegung heraus ergab sich zur praktischen Anwendung des Nachweises die Forderung nach einem möglichst leistungsfähigen Ansauggerät (Entnahmegerät) und einer möglichst kleinen Gaswaschflasche, wobei natürlich beide Apparate einander angepaßt sein müssen.

Dieses Problem wurde gelöst durch das von R. Köttiker geschaffene Injektorsauggerät⁸⁾, das auf seine Anregung hin

⁷⁾ Überlegungen von R. Köttiker, die zur Entwicklung seiner Ansauggeräte und Mikrogaswaschflaschen führten.

⁸⁾ R. Köttiker, Chem. Fabrik 5, 1 [1932]; ebenda 6, 299 [1933].

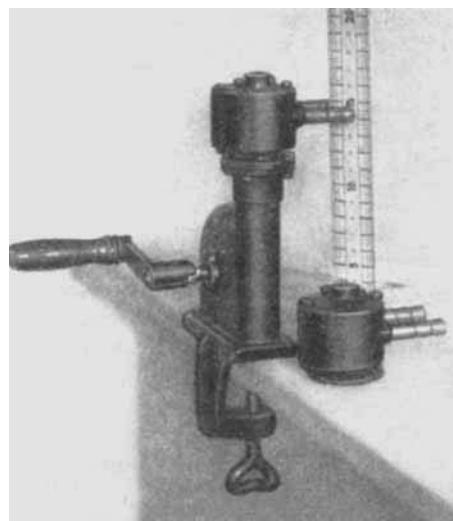


Abb. 1. Handsauggerät, links auf Zentrifugentreibe montiert.

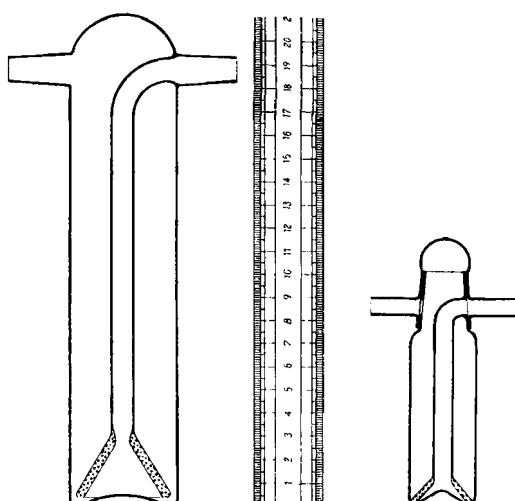


Abb. 2. Kegelflasche und Mikrokegelflasche nach R. Köttiker. (Schott & Gen., Jena.)

von *R. Schultz*⁹) entwickelte Handgerät (Abb. 1), sowie die von *R. Kölleker* entworfenen Gas- und Mikrogaswaschflaschen mit Kegelfritte¹⁰) (Abb. 2).

Mit diesen Hilfsmitteln läßt sich z. B. sowohl in der Kegelflasche (Sauggeschwindigkeit: 40 l/min) als auch in der Mikrokegelflasche (Sauggeschwindigkeit: 4 l/min) eine Dichlordiäthylsulfid-Konzentration

von 10 mg/m³ in 4 min

einwandfrei und deutlich erkennbar nachweisen¹¹).

⁹) Hersteller: R. Schultz, Berlin.

¹⁰) *R. Kölleker*, I. c., S. 300, Abb. 7, Form 171.

¹¹) Vgl. auch die Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises
G. A. Schröter, I. c.

Der *Grignard*-Nachweis¹²), der auf der Bildung von Dijododiäthylsulfid beruht, benötigt für eine Dichlordiäthylsulfid-Konzentration

von 100 mg/m³ 4 min.

Abschließend ist festzustellen, daß die Forderung des Preisausschreibens des Roten Kreuzes durch den neuen Nachweis erfüllt ist. Es gelingt, selbst geringe Konzentrationen von Dichlordiäthylsulfid in kürzester Zeit — längst bevor eine physiologische Schädigung eintreten kann — nachzuweisen und schätzungsweise quantitativ anzugeben.

[A. 7.]

¹²) *V. Grignard, G. Rivat, G. Scatchard*, Ann. Chim. [9] 15, 5 [1921].

Der spezifische Lostnachweis mit dem Adsorptionsverfahren (Gasspürgerät).

Von Dr. GUSTAV-ADOLF SCHRÖTER.

Aus dem Laboratorium des Drägerwerks, Heinr. & Bernh. Dräger, Lübeck.

(Eingeg. 12. Oktober 1935.)

Die erste Anwendung des β, β' -Dichlordiäthylsulfids (Lost) in Flandern am 12. bis 13. Juli 1917 erwies allgemein die Notwendigkeit, sich auf breiter Basis speziell mit dem Nachweis des flüssigen Kampfstoffes zu beschäftigen. Diese Notwendigkeit ergab sich insbesondere aus der im wesentlichen physikalisch bestimmten großen Seßhaftigkeit des Kampfstoffes.

Der Schmelzpunkt des reinen β, β' -Dichlordiäthylsulfids beträgt 14,4°. Technische Produkte schmelzen infolge ihres Gehaltes an verunreinigenden Substanzen entsprechend niedriger. β, β' -Dichlordiäthylsulfid zeigt einen relativ hohen Siedepunkt und seine verhältnismäßig geringe Wasserlöslichkeit bedingt praktisch eine nur langsame Zersetzung durch Wasser.

Die diesbezüglichen Arbeiten nahmen ihren Ausgang nicht nur in Anordnungen militärischer Orientierung, sondern auch in Ausschreibungen zwischenstaatlicher Organisationen. Es sei hier an das 1929 von dem internationalen Komitee des Roten Kreuzes veranstaltete Preisausschreiben erinnert.

Die Methoden des chemischen β, β' -Dichlordiäthylsulfid-Nachweises lassen sich praktisch in 4 Gruppen ordnen.

1. Benutzung der Reaktivität des Chlors.
2. Benutzung der Reaktivität des Schwefels.
3. Benutzung der Gesamtrestaktivität des Moleküls.
4. Weitergehende Auflösung des Gesamtgefüges und Identifikation von Reaktions- und Spaltprodukten.

Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die bisher veröffentlichten Nachweismethoden.

Unspezifisch sind folgende Verfahren:

Das englische Verfahren des Nachweises nach *Beilstein* mit glühendem Kupferdrahtnetz.

Die Zersetzung des β, β' -Dichlordiäthylsulfiddampfes durch 55° heiße Schwefelsäure und Nachweis des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Kongopapier (1).

Die oxydative Zerstörung von gelöstem β, β' -Dichlordiäthylsulfid mit anschließendem Schwefelnachweis durch Bariumsulfat.

Die Entfärbung von Bromwasser (2).

Auf der reduzierenden Wirkung des Schwefelatoms beruhen Nachweise für β, β' -Dichlordiäthylsulfid, welche sich entweder einer Farbänderung durch entstehende Reduktionsprodukte oder aber einer Niederschlagsbildung durch sich bildende Oxydationsprodukte bedienen. (Methode 2, vgl. oben.)

Nach 3 läßt sich β, β' -Dichlordiäthylsulfid nachweisen vermittels der kristallinen Ausscheidung, welche sich bei der Reaktion mit Perhydrol in Essigsäure bildet.

Kaliumpermanganat wird durch β, β' -Dichlordiäthylsulfid in saurer Lösung entfärbt (1). Als absolute Minimalmenge nachweisbarer Substanz wird etwa 0,15 mg angegeben (9).

Das Gasspürgerät *Dräger-Schröter* (Abb. 1) verwendet mit seiner bisherigen chemischen Ausstattung ein Neutral-Kaliumpermanganat (4).

Von amerikanischer Seite wurde ein Nachweis zur Anwendung gebracht, welcher die Reduktion einer schwefelsauren Selendioxydlösung bei erhöhter Temperatur zu röthlichem kolloidalem Selen benutzt. Es lassen sich mit diesem Verfahren Beträge bis zu etwa 0,005 mg nachweisen (5).

Die soeben beschriebenen Nachweisverfahren sprechen mehr oder weniger spezifisch auf Reduktionsmittel an. Beispielsweise besteht bei der Selen-Methode eine starke Störbarkeit durch Kampfstoffe mit dreiwertigem Arsen.

Die analytische Auswertung von typischen Reaktionen am Chlorteil des β, β' -Dichlordiäthylsulfids hat zu einer Reihe von Reagenzien geführt, welche sich des Geruches und der Beobachtung von Trübungs- bzw. Niederschlagsbildungen bedienen (Methode 1, vgl. oben).

Beim Erhitzen von β, β' -Dichlordiäthylsulfid mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge entwickeln sich übelriechende Dämpfe, welche das Reagens von *Denigès* (saure Quecksilbersulfatlösung) weiß fällen. Die wässrige Lösung der Dämpfe läßt mit Jodjodkaliumlösung einen mercaptanartigen Geruch entstehen (2).

Beim Durchleiten der Dämpfe von β, β' -Dichlordiäthylsulfid durch eine alkoholische und stark alkalische Lösung von β -Naphthol entsteht eine sehr langsam sedimentierende Trübung, welche bei nur geringen β, β' -Dichlordiäthylsulfid-Konzentrationen erst nach 10—15 min auftritt. Auf diesem Wege sind 0,06 mg β, β' -Dichlordiäthylsulfid nachweisbar (1).

Durchstreicht ein β, β' -dichlordiäthylsulfidhaltiger Luftstrom eine wässrige Lösung von Natriumsulfid, so entsteht nach 1 eine Trübung von Diäthylendisulfid (Dithian).

In Jahre 1920 erfolgte die Einsendung der offiziellen Veröffentlichung einer im Frühjahr 1918 ausgeführten Untersuchung über einen Nachweis des β, β' -Dichlordiäthylsulfids (6). Hiernach läßt sich die Umsetzung von Alkalijodid mit β, β' -Dichlordiäthylsulfid für die Anzeige des Giftgases praktisch verwenden, wenn man durch Zusatz eines Katalysators für schnellen Umsatz Sorge trägt und die kristalline, schwer sichtbare Abscheidung durch Zusatz kolloider Stoffe disperser gestaltet. Für die Beschleunigung des Umsatzes, welche sich auch durch Erwärmung herbeiführen läßt, im Felde beispielsweise durch Zusatz konzentrierter Schwefelsäure wird das Kupferjodür für geeignet befunden. Auch Chlorverbindungen des Platins sollen sich eignen. Arabisches Gummi stabilisiert die disperse Phase, verzögert allerdings etwas das



Abb. 1.
Gasspürgerät
Dräger-Schröter
(DS-Gerät) im
Gebrauch.