

von R. Schultz<sup>9)</sup> entwickelte Handgerät (Abb. 1), sowie die von R. Kölliker entworfenen Gas- und Mikrogaswaschflaschen mit Kegelfritte<sup>10)</sup> (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/m<sup>3</sup> in 4 min

einwandfrei und deutlich erkennbar nachweisen<sup>11)</sup>.

<sup>9)</sup> Hersteller: R. Schultz, Berlin.

<sup>10)</sup> R. Kölliker, I. c., S. 300, Abb. 7, Form 171.

<sup>11)</sup> Vgl. auch die Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises G. A. Schröter, I. c.

Der Grignard-Nachweis<sup>12)</sup>, der auf der Bildung von Dijoddiäthylsulfid beruht, benötigt für eine Dichlordiäthylsulfid-Konzentration

von 100 mg/m<sup>3</sup> 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.]

<sup>12)</sup> 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  $\beta$ ,  $\beta'$ -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 Selbsthaftigkeit des Kampfstoffes.

Der Schmelzpunkt des reinen  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfids beträgt 14,4°. Technische Produkte schmelzen infolge ihres Gehaltes an verunreinigenden Substanzen entsprechend niedriger.  $\beta$ ,  $\beta'$ -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  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid-Nachweises lassen sich praktisch in 4 Gruppen ordnen.

1. Benutzung der Reaktivität des Chlors.
2. Benutzung der Reaktivität des Schwefels.
3. Benutzung der Gesamtreaktivität 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  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfiddampfes durch 55° heiße Schwefelsäure und Nachweis des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Kongopapier (1).
- Die oxydative Zerstörung von gelöstem  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid mit anschließendem Schwefelnachweis durch Bariumsulfat.
- Die Entfärbung von Bromwasser (2).

Auf der reduzierenden Wirkung des Schwefelatoms beruhen Nachweise für  $\beta$ ,  $\beta'$ -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  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid nachweisen mittels der kristallinen Ausscheidung, welche sich bei der Reaktion mit Perhydrol in Essigsäure bildet.

Kaliumpermanganat wird durch  $\beta$ ,  $\beta'$ -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 rötlichem 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  $\beta$ ,  $\beta'$ -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  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge entwickeln sich übelriechende Dämpfe, welche das Reagens von Denigès (saure Quecksilbersulfatlösung) weiß fallen. Die wässrige Lösung der Dämpfe läßt mit Jodjodkaliumlösung einen mercaptanartigen Geruch entstehen (2).

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

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

Im Jahre 1920 erfolgte die Einsendung der offiziellen Veröffentlichung einer im Frühjahr 1918 ausgeführten Untersuchung über einen Nachweis des  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfids (6). Hiernach läßt sich die Umsetzung von Alkalijodid mit  $\beta$ ,  $\beta'$ -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.

Auftreten der Nachweisreaktion. Zur Reagensherstellung werden Natriumjodid, Kupfersulfat und Gummi arabicum in Wasser benutzt. Das Reagens stellt eine gelbliche Flüssigkeit dar, welche sich bei Anwesenheit von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid trübt.

Nach 6 soll sich im Sommer ein Nachweis bei einer Konzentration von 50 mg/m<sup>3</sup> in 3—5 min durchführen lassen.

Als Reagenzien, geeignet für den Nachweis des  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfids, werden des weiteren angegeben:

Das Reagens von *Boucharlat* (Jodkaliumlösung), welches mit einer wäßrigen  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfidlösung unter Bildung eines braunroten Niederschlages reagiert. (Nach einiger Zeit entsteht ein schwarzes, festhaftendes Sediment.) (2).

Das Reagens von *Dragendorff* (Kaliumwisnutyodidlösung), welches mit  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid einen orange gefärbten Niederschlag erzeugt. (Empfindlich.) (2).

Natriumplatinjodidpapier, welches durch  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid über purpurrot schließlich blau gefärbt wird (1).

Die in der obigen Zusammenstellung aufgeführten Lost-Nachweismethoden können der schwierigen Doppelforderung — hohe Empfindlichkeit, entsprechend der sehr großen Giftigkeit des  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfids, und weitgehende Spezifität — nicht praktisch ausreichend gerecht werden.

Die planmäßige Behandlung dieser Aufgabe lenkte nun die Aufmerksamkeit auf ein selteneres Metallsalz, das **Aurichlorid**, als unter bestimmten Bedingungen geeignet für die Anzeige des  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfids<sup>1)</sup>.

Durch die Vereinigung dreier voneinander unabhängiger Vorgänge gelang es, ein Nachweisverfahren aufzubauen, welches in verhältnismäßig einfacher Weise den praktisch spezifischen Nachweis sehr geringer Mengen  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid ermöglicht.

1. Verdampftes  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid, welches über einem Gelände fluktuieren oder aber besonderen verdächtigen Materialproben entstammen kann, wird aus seiner starken Verdünnung mit Luft auf einem farblosen, capillaraktiven Adsorbens, z. B. Silicagel, angereichert.
2. Im Umsatz mit dem nach „1.“ adsorbierten  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid wird ein Schwermetallsalz zur Anwendung gebracht, welches sich mit  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid unter Bildung eines gefärbten Reaktionsproduktes umsetzt.

Bezüglich der Bildung von Anlagerungsverbindungen zwischen einem Schwermetallsalz und  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid vgl. z. B. die Reaktion mit Kupferchlorür. (7).

3. Das bei der Reaktion nach „2.“ nicht umgesetzte, überschüssige Metallsalz wird zu Kolloidmetall reduziert. Hierbei darf die Metallsalzverbindung des Lost nicht mitreduziert werden. Auf diesem Wege kann durch künstlich herbeigeführte Kontrastwirkung auch bei Farbgleichheit von Ausgangssalz und neu gebildeter Metallsalzverbindung eine analytische Beobachtung der Adsorptionszone ermöglicht werden.

Als Metallsalz entsprechend „2.“ (siehe vorstehende Gruppen) wird nun Aurichlorid in Form einer wässerigen Lösung angewandt, während sich die Reduktion nach „3.“ mit einem niedrigprozentigen Wasserstoffsperoxyd durchführen läßt. Dieses Reduktionsmittel reduziert Goldchlorid in wässriger Lösung zu kolloidalem, violett-braunem, elementarem Gold, während es die ebenfalls gelbe Chlorgold- $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid-Verbindung verhältnismäßig langsam angreift.

Die praktische Ausführung schließt sich direkt an das bisher geübte „Gasspürverfahren Dräger-Schröter“ mit

dem relativ unspezifischen Kaliumpermanganat an. (4, 8, 11, 12.) Wenige Tropfen (etwa 6) der Goldchlorid-Lösung werden mit dem adsorbierten  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid kurze Zeit zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Prüfröhrchen mit der Reduktionslösung gefüllt und diese sehr langsam abgesogen. Bei Anwesenheit von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid zeigt sich an der Adsorptionsstelle über der braun-violett gefärbten Hauptmenge des Gels ein nach der Menge des adsorbierten Kampfstoffes mehr oder weniger stark ausgebildeter gelblicher Ring (Bild 2). Die verbrauchte,

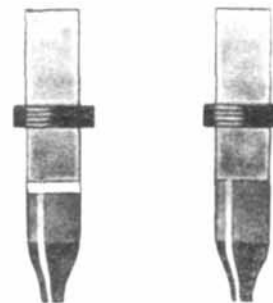


Abb. 2.

Prüfröhrchen zum Gasspürgerät Dräger-Schröter (DS-Gerät) mit und ohne Lost.

im Notfalle wiedergewinnbare Goldmenge beträgt pro Versuch etwa 0,015 g Goldchlorid = etwa 0,01 g Gold<sup>2)</sup>.

Die Empfindlichkeitsgrenze der neuen Lost-Reaktion bei 40 Hüben im DS-Gerät liegt bei etwa 12 mg/m<sup>3</sup>, erreicht also nicht ganz die des außerordentlich empfindlichen Kaliumpermanganat-Nachweises. Aus diesem Grunde kann die letztere als „Vorreaktion“ neben dem Goldchloridverfahren in Anwendung bleiben.

Das Goldchloridverfahren erweist sich als ausreichend spezifisch. Zur Durchführung der vollständigen Prüfung werden 3—4 min benötigt.

#### Schrifttum.

- (1) *Spica, P.*, Über Dichlordiäthylsulfid. *Boll. chim. farmac.* **58**, 361—363 [1919]. — (2) *Martin, F.*, Über die analytischen Kennzeichen des Dichloräthylsulfids. *J. Pharmac. Chim.* (7) **22**, 161—165 [1920]. — (3) *Spica, P.*, Über das 2,2'-Dichlordiäthylsulfid. *Gazz. chim. ital.* **49**, 299—302 [1919]. — (4) *Stampe, G., G.-A. Schröter* in Gemeinschaft mit *F. Bangert*. Gasspürgerät Dräger-Schröter und seine Anwendung im Luftschutz. *Gasschutz u. Luftschutz* **4**, 16—19 [1934]. — (5) *Yablick, M., G. St. J. Perrott u. N. H. Furman*, Die quantitative Bestimmung von Spuren von Dichloräthylsulfid in Luft. *J. Amer. chem. Soc.* **42**, 266—274 [1920]. — (6) *Grignard, V., C. Rivat u. G. Scatchard*, Über das  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dijodäthylsulfid und seine Anwendung zum Nachweis und zur Bestimmung des Yperits, *Ann. Chim.* (9) **15**, 5—18 [1921]. — (7) *Hollely, W. F.*, Volumetrische Bestimmung von  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dichloräthylsulfid, *J. chem. Soc. London*, **117**, 898 [1920]. — (8) *Stampe, G.*, Eine neue Ausführung des Gasspürgerätes Dräger-Schröter, DS-Gerät Modell 6, Dräger-Heft **1934**, S. 2610—2612. — (9) *Sartori, M.*, *Chimica Delle Sostanze Agressive*, Ulrico Hoepli, Mailand 1933. — (10) *Obermiller, M.*, Untersuchung aus dem Jahre 1931. Vorstehender Aufsatz, S. 162. — (11) *Drägerwerk*, Lübeck, Gasspürgerät Dräger-Schröter, Liste G, 2. Ausgabe. — (12) *Drägerwerk*, Lübeck, Gasspürgerät Dräger-Schröter, Beschreibung und Gebrauchsanweisung G. [A. 8.]

<sup>1)</sup> Die Auswahl erfolgte 1932 unabhängig von einer italienischen Notiz des Jahres 1933 (9) und unabhängig von den Untersuchungen von *M. Obermiller* (10).

<sup>2)</sup> Das Nachweisverfahren ist am 24. Mai 1933 in Deutschland vom Drägerwerk in zwei Anmeldungen zum Patent eingereicht worden. Als Erfinder ist der Verfasser dieses Artikels benannt. Außerdem Auslandsanmeldungen.