

Neues Verfahren zum Nachweis von Yperit

^aV. KRATOCHVÍL und ^bJ. MARTINEK

^aForschungsinstitut für organische Synthesen,
Pardubice-Rybitví

^bForschungs- und Prüfungsstelle 0302,
Praha 6

Eingegangen am 11. September 1968

In revidierter Form am 8. Januar 1969

Es wurden neue, sehr empfindliche Röhrendetektoren entwickelt, die für den Nachweis von Yperitdämpfen in der Atmosphäre geeignet sind. Zu deren Herstellung wurden Additionskomplexe des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Quecksilber(II)-, Nickel(II)- und Magnesiumsalzen auf gereinigtem aktiviertem Silikagel als Trägersubstanz benutzt. Hohe Empfindlichkeiten des Nachweises (0,5–1 µg Yperit in 1 l Atmosphäre) bei guter Beständigkeit der Füllung wurde bei einer Indikationsfüllung erzielt, die 0,40 g Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]perchlorat auf 100 g Silikagel enthält, und weiter bei einer Füllung, die 0,005 Mol wasserfreies Magnesiumperchlorat und 0,005 Mol 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin auf 100 g Silikagel enthält. Unter den Detektionsreagenzien hat sich am besten eine gesättigte Lösung von Natriumperchlorat in einer 10%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung bewährt.

New, very sensitive detector tubes were developed to visualize yperite vapour in atmosphere. Tubes were tilled with 4-(4'-nitrobenzyl)pyridine complexes with mercury(II), nickel(II) and magnesium salts over purified, activated silica gel as carrier. A very high detection sensitivity has been achieved (0.5–1 µg yperite in 1 liter air). The contents of tubes being quite stable. Of detection reagents a saturated solution of sodium perchlorate in 10% aqueous sodium hydroxide was found to be the most convenient.

Yperit (2,2'-Dichlordiäthylsulfid, richtiger Schwefel-Yperit, Lost, Gelbkreuzkampfstoff, Senfgas, Mustard Gas) stellt einen unter den sehr gefährlichen chemischen Kampfstoffen dar, deren Wirkungen auf den Organismus hinlänglich aus dem ersten Weltkrieg bekannt geworden sind [1, 2]. Die geringe Löslichkeit des Yperits in Wasser [3] und der langsame Verlauf der Hydrolyse [4] sind einige der Ursachen für dessen große Beständigkeit im vergastem Raum. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Yperits werden in verschiedenen Monographien [3, 5, 6] und Arbeiten [7] eingehend dargelegt.

Zum Nachweis des Yperits in einem vergastem Gelände und für Zwecke der Zivilverteidigung wurde eine Reihe von Methoden ausgearbeitet, die auf die Entstehung von Additionsverbindungen mit Metallsalzen gegründet sind; die Entstehung solcher Verbindungen ermöglichen die zwei freien Elektronenpaare am Sulfidschwefel des Yperitmoleküls. Unter die bekanntesten Reaktionen gehört die Reaktion des Yperits

mit Gold(III)-chlorid [8] und Palladium(II)-chlorid [8], die in verschiedenen Modifikationen [9—17] durchgeführt und ebenso auch für Röhrendetektoren [16, 17] appliziert wird. Auf dem gleichen Prinzip, d. i. auf der Bildung von Additionsverbindungen, fußen die Reaktionen des Yperits mit den Reagenzien nach *Mayer—Valseer* [18—21], *Dražendorff* [20, 22] und *Bouchard* [20], weiter die Reaktion mit Kupfer(II)-sulfat und -nitrat [23], appliziert für Detektionspapiere, und gleichermaßen mit Jodtrichlorid [24, 25], angewandt für Röhrendetektoren in Kombination mit Chloramin T [24] oder mit aromatischen Aminosäuren [25].

Zum Nachweis des Yperits wurde weiter die Anwendung des Grignardschen Reagens vorgeschlagen [20, 26, 27], ferner komplexe Silbersalze des Isatins [28], des 2,6-Dichlorphenol-indophenols [29], die Nutzbarmachung der Reaktion eines geeigneten Indikators (Kongorot, Sudanrot B) mit den hydrolytischen Produkten des Yperits [30], und weiter verschiedene Oxydations- und Reduktionsreagenzien, wie z. B. Kaliumpermanganat [31—33], Natriumjodplatinat(IV) [34—38] und selenige Säure [27, 38—41].

Die spektrophotometrische Bestimmung des Yperits basiert auf der selektiven Absorption im Bereich 202—203 nm [42—44]. Auf dem gleichen Prinzip beruht die Anwendung des automatischen Ultraviolett-Analysators [45].

Koblin [46] beschreibt die Mikrobestimmung des Yperits neben Sesquiperit [1,2-Bis(2-chloräthylthio)äthan], die auf der Reaktion mit 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin beruht.

Weitere kolorimetrische Bestimmungen stützen sich auf die Reaktion des Yperits mit 8-Hydroxychinolin im alkalischen Medium [47], oder mit γ,γ' -Dipyridyl [48], und auf die Reaktion mit Thioharnstoff und mit einer ammoniakalischen Lösung von Nickel(II)-sulfat [49].

Experimenteller Teil

Reagenzien

Silikagel, Korngröße 0,25—0,50 mm (Suřkárny, n. p., Velvary), gereinigt und durch Glühen im Elektroofen bei ca. 500°C während einer Dauer von 4 Stdn. aktiviert.

4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin (L. Light et Co, Ltd, England); Fp. = 71—72°C.

Quecksilber(II)-chlorid p. a. (E. Merck, Darmstadt).

Quecksilber(II)-bromid p. a. (E. Merck, Darmstadt).

Nickel(II)-chlorid p. a. ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (May et Baker, Ltd, England).

Magnesiumperchlorat wasserfrei p. a. (Fluka AG., Chemische Fabrik Buchs SG).

Spektral reines Methanol; 96%iges Äthanol.

Aceton p. a. (Lachema, n. p., Brno).

Detektionsmittel: gesättigte Lösung von Natriumperchlorat in 10%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung.

Herstellung der Additionskomplexe des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Quecksilber(II)-, Nickel(II)- und Magnesiumsalzen

Quecksilber(II)-bis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]bromid

14,42 g Quecksilber(II)-bromid (0,04 Mol) wurden in 30 ml Aceton gelöst und die erhaltene Lösung wurde tropfenweise unter ständigem Rühren zu einer Lösung von 10,72 g (0,05 Mol) 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin in 20 ml Aceton zugegeben. Nach einigen Stunden Stehenlassen bei 20°C wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, gründlich

mit Wasser durchgewaschen, sodann zweimal mit einer kleinen Menge Aceton, und schließlich aus Äthanol umkristallisiert. Es wurden 14,74 g des Produktes erhalten.

Für $[(C_{12}H_{16}N_2O_2)_2Hg]Br_2$ (788,89) berechnet: 36,54% C, 2,56% H, 7,10% N, 20,26% Br, 25,43% Hg; gefunden: 37,00% C, 2,93% H, 7,35% N, 20,04% Br, 25,28% Hg.

In gleicher Weise wurde Quecksilber(II)-bis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]chlorid erhalten. Durch Kristallisation aus Äthanol erfolgte ebenso die Reinigung und es wurden 12,39 g des Produktes erhalten.

Für $[(C_{12}H_{16}N_2O_2)_2Hg]Cl_2$ (699,97) berechnet: 41,18% C, 2,88% H, 8,01% N, 10,13% Cl, 28,66% Hg; gefunden: 41,29% C, 3,01% H, 8,16% N, 10,06% Cl, 28,49% Hg.

Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]chlorid

9,03 g Nickel(II)-chlorid (0,04 Mol) wurden in 45 ml heißem Wasser gelöst und die auf 15–20°C abgekühlte Lösung wurde unter ständigem Rühren zu einer Lösung von 10,72 g (0,04 Mol) 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin in 20 ml Aceton allmählich zugegeben. Nach 24 Stdn. Stehenlassen in der Kälte wurde das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und sodann zweimal mit einer kleinen Menge Aceton und hierauf gründlich mit Wasser durchgewaschen. Es wurden 13,2 g eines hellgrüngefärbten Produktes erhalten, das durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt wurde; es wurden 6,98 g des Produktes erhalten.

Für $[(C_{12}H_{16}N_2O_2)_4Ni]Cl_2$ (986,51) berechnet: 58,44% C, 4,09% H, 11,36% N, 7,19% Cl, 5,95% Ni; gefunden: 58,49% C, 4,14% H, 11,54% N, 7,32% Cl, 6,01% Ni.

Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]perchlorat

Diese Verbindung wurde durch Konversion wie folgt erhalten: 1,98 g (0,002 Mol) Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]chlorid wurde in heißem Äthanol gelöst, worauf dazu eine Lösung von 1,0 g (0,008 Mol) Natriumperchlorat in 1 ml Wasser zugeetzt und gut durchgemischt wurde. Nach 24 Stdn. Stehenlassen in der Kälte schied sich der Hauptanteil des Produktes (1,41 g) ab, ein weiterer Anteil (0,53 g) schied sich erst nach dem Einengen des Filtrats auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens ab.

Für $[(C_{12}H_{16}N_2O_2)_4Ni](ClO_4)_2$ (1114,41) berechnet: 51,73% C, 3,62% H, 10,06% N, 6,36% Cl, 5,27% Ni; gefunden: 52,05% C, 3,99% H, 10,29% N, 6,18% Cl, 5,21% Ni.

Die Additionsverbindungen des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Magnesiumperchlorat in fester Form herzustellen ist nicht gelungen, es wurde ein Produkt von breiartiger Konsistenz erhalten.

Herstellung der Detektionsfüllungen

Allgemeiner Arbeitsvorgang

Für die Überprüfung der Empfindlichkeit der Indikationsfüllungen und für die Beurteilung deren Beständigkeit wurden jedesmal 10 g neutrales, aktiviertes Silikagel mit einer Lösung imprägniert, die z. B. durch Auflösen von 0,10 g Quecksilber(II)-bis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]bromid in 14 ml Aceton, von 0,05 g Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]chlorid in einem Gemisch von 6 ml Äthanol und 8 ml Aceton, bzw. von 0,04 g Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]perchlorat in 14 ml Äthanol hergestellt wurde. Bei Vornahme der Imprägnierung wurde das Silikagel in die Lösung des Reagens eingebracht. Nach ausgiebigem Durchmischen wurde das verwendete Lösungsmittel zunächst zum Teil frei an der Luft abdampfen gelassen, weiterhin in einem

Trockenschrank bei 60–70°C bis zur schüttbaren Konsistenz, und schließlich in einem Vakuumexsikkator bis zur völligen Beseitigung des benutzten Lösungsmittels getrocknet. Das in dieser Weise aufbereitete Silikagel wurde dann in ein geeignetes Gefäß aus braunem Glas umgeschüttet und im Dunkeln trocken gelagert.

Herstellung einer Indikationsfüllung, enthaltend die Additionsverbindung des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Magnesiumperchlorat

Da es nicht geglückt ist, diese Additionsverbindung in fester Form herzustellen, wurden deren Lösungen zubereitet. Das optimale Verhältnis der beiden Reagenzien und das geeignete Lösungsmittel wurden experimentell ermittelt. Die höchsten Empfindlichkeiten des Yperitnachweises und die besten Beständigkeiten der Füllung wurden bei einer Indikationsfüllung erreicht, enthaltend 0,0005 Mol wasserfreies Magnesiumperchlorat und 0,0005 Mol 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin auf 10 g neutralem, aktiviertem Silikagel: 0,223 g Magnesiumperchlorat werden in 3–4 ml Methanol gelöst, danach werden 0,214 g 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin zugesetzt, sodann wird gut durchgemischt und etwa 1 Std. im Dunkeln bei 20°C unter öfterem Durchrühren stengelassen. Anschließend daran wird mit 10 ml Methanol verdünnt, durchgemischt und 10 g Silikagel zugesetzt. Abschließend wird gemäß der Anweisung verfahren, wie diese im Absatz „Allgemeiner Arbeitsvorgang“ festgehalten ist.

Anfertigung der Detektionsröhrchen

Für den Nachweis des Yperits wird das imprägnierte Silikagel in Glasröhrchen mit einer Länge von etwa 100 mm und einem lichten Durchmesser von ca. 5 mm eingefüllt. Das Röhrchen wird zunächst mit einem Einstich versehen, dann wird ein kleines gläsernes Verteilungsprisma und eine Einlage aus Glaswatte in einer Höhe von 1–2 mm, und schließlich eine Schicht von 10–15 mm des imprägnierten Silikagels eingeschoben. Auf die Füllung wird eine Einlage aus Glaswatte und ein Verteilungsprisma gegeben und das Ganze durch einen Einstich festgemacht. Auf das Prisma wird eine kleine zugeschmolzene Glasampulle mit dem Detektionsreagens eingelegt (eine gesättigte Lösung von Natriumperchlorat in 10%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung), und hierauf wird das Röhrchen an beiden Enden zugeschmolzen. Für den Nachweis des Yperits im verseuchten Raum ist diese Ampullenanordnung vorteilhaft. Für Laboratoriumsprüfungen benutzt man die Grundanordnung des Röhrchens ohne Ampulle.

Nachweis des Yperits

Nach dem Durchsaugen von 1 l der verseuchten Atmosphäre durch die Indikationsfüllung ist es notwendig, die Ampulle mit dem Detektionsreagens zu zerschlagen oder 3 bis 4 Tropfen des Detektionsreagens zuzugeben, damit eine ausgeprägte blauviolette Färbung entsteht. Bei niedrigeren Yperitkonzentrationen (0,5–1,0 µg in 1 l Luft) entsteht binnen 1 Minute ein deutlich blauer Ring.

Bei einer alleinigen Verwendung einer 10%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung wurde in der Indikationsfüllung die Entstehung von störenden Färbungen verschiedener Nuance beobachtet, die bei Benutzung des Detektionsreagens nicht wahrgenommen wurden, und darüber hinaus wurde beim Detektionsreagens eine wesentliche Ausgeprägtheit der resultierenden Färbung erzielt.

Es wurden gesättigte Lösungen von Natriumperchlorat in einer 10%igen Na_2CO_3 -Lösung und in einer 10%igen Na_3PO_4 -Lösung hergestellt, weiter verschiedene Kombi-

nationen des Kaliumperchlorats, Natriumperjodats, Kaliumchlorats, Kaliumbromats, Kaliumjodats, Natriumsulfats und Kaliumsulfats, ferner wurde eine 10%ige Lösung von Ammoniumhydroxid, von reinem Piperidin, und eine 1%ige Lösung von Piperidin in einer 10%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung verwendet. Eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit des Nachweises und eine Beschleunigung der Entwicklung der resultierenden Färbung wurde lediglich bei der Verwendung einer gesättigten Lösung von Natriumperchlorat in 10%iger Natriumhydroxidlösung erzielt.

Prüfung der Empfindlichkeit der Detektionsfüllungen und Nachprüfung deren Beständigkeit

Die Auswertung der Empfindlichkeit und der Indikationseigenschaften der hergestellten Füllungen wurde in einer analogen Apparatur durchgeführt, wie sie von Fortuin [50] für das dynamische Verfahren der Zubereitung von Konzentrationen von Yperitdämpfen in Luft, fußend auf dem Prinzip der Diffusion, beschrieben wurde. Die Yperitkonzentration wurde analytisch unter Verwendung des Reagens T-135 [51] überprüft.

Nach dem Durchsaugen von 1 l der verseuchten Luft durch die zu prüfende Füllung wurden 2 bis 4 Tropfen des Detektionsreagens zugegeben und nach 1 Minute wurde visuell bei diffusum Tageslicht die Intensität der entstandenen Färbung der Indikationsfüllung ausgewertet. Ein Blindversuch wurde in analoger Weise mit dem Unterschied durchgeführt, daß das gleiche Volumen nichtverseuchter Luft durchgesaugt wurde.

Die Überprüfung der Beständigkeit wurde in gleicher Weise in regelmäßigen vierteljährlichen Intervallen während einer Dauer von drei Jahren unternommen.

Pulver-Röntgenogramme

Um die Beurteilung zu ermöglichen, daß Yperit in den beschriebenen Additions-komplexen durch Bildung von Klathraten gebunden ist, wurden Pulver-Röntgenogramme angefertigt. Die verwendeten Additionsverbindungen fallen in die Reihe der Nickel(II)-Komplexe, deren Eignung für die Bildung von Klathraten größerer organischer Moleküle von Schaeffer und Mitarb. [52] nachgewiesen wurde. Die Röntgendiffraktionsdaten (Tabelle 1) wurden aus Röntgenogrammen der komplexen Additionsverbindungen des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Nickel(II)-salzen vor und nach deren Reaktion mit Yperit erhalten. Eine Yperitlösung in Hexan wurde zur fein zerriebenen Additionsverbindung zugegeben. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein Pulverprodukt des Substrats erhalten. Die Röntgenaufnahmen wurden nach dem Pulververfahren, d. i. nach dem Debye-Scherrer-Verfahren durchgeführt. Die Proben wurden in Acetylcellulosekapillaren mit einem lichten Durchmesser von 0,5 mm eingesaugt. Die Röntgenogramme wurden durch eine CoK_α Röntgenstrahlung unter Verwendung eines Eisenfilters in einem Gerät „Mikro 60“ (C. H. F. Müller, Hamburg) angefertigt. Das Röntgenaufnahmeverfahren wurde bei einer effektiven Spannung von 32 kV und einer Stromstärke von 20 mA in einer Aufnahmezelle mit einem Durchmesser von 57,4 mm durchgeführt. Die Lage der Interferenzlinien wurde auf einem Komparator der Fa. Chirana abgelesen und deren Intensität durch Abschätzung bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Nach der Bewertung der für den Nachweis des Yperits benutzten Farbreaktionen [8—49] wurde als die geeignetste die Reaktion des Yperits mit 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin gewählt. Vorhergehende Versuche haben gezeigt, daß diese Reaktion bei der

Tabelle 1

Röntgendiffraktionsdaten der Additionskomplexe des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Nickel(II)-salzen vor und nach deren Reaktion mit Yperit

A_1 d I_{rel}	A_2 d I_{rel}	A_3 d I_{rel}	A_4 d I_{rel}
	8,45 m	8,04 s	7,68 s
7,34 st	7,52 st	6,95 st	6,86 st
6,23 m	6,21 m	6,02 ss	
5,50 ss	5,60 ss	5,60 ss	5,54 s
	5,32 ss	5,31 ss	5,26 s
	4,95 sst	4,93 sst	4,95 sst
4,70 sst	4,65 sst		4,52 s
4,13 m	4,04 m	4,37 ss	4,30 s
3,90 m	3,80 m	4,15 st	4,10 st
3,69 m	3,65 m	3,75 ss	3,83 s
3,28 m	3,31 m		3,67 m
3,07 s	3,05 s	3,45 st	3,51 st
2,80 m	2,79 m	3,26 m	3,27 m
2,57 ss	2,62 ss	3,08 s	3,04 s
	2,54 ss	3,01 ss	
2,41 ss	2,42 ss	2,88 ss	
2,31 ss	2,33 ss	2,69 s	2,73 s
2,18 m	2,19 m	2,61 s	2,63 s
2,12 m	2,12 m	2,46 s	2,46 s
2,04 s	2,04 ss	2,40 s	2,37 s
1,95 s	1,94 s	2,36 s	
1,83 ss		2,27 s	2,27 s
		2,15 s	
		2,11 s	

A_1 — Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]chlorid.

A_2 — $[(C_{12}H_{10}N_2O_2)_4Ni]Cl_2$ nach der Reaktion mit Yperit.

A_3 — Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-nitrobenzyl)pyridin]perchlorat.

A_4 — $[(C_{12}H_{10}N_2O_2)_4Ni](ClO_4)_2$ nach der Reaktion mit Yperit.

Die Intensität der Interferenzlinien (I_{rel}) wurde durch Abschätzen bestimmt (st — stark, sst — sehr stark, m — mittel, s — schwach, ss — sehr schwach).

Applikation für Detektionsröhrchen wenig empfindlich und beträchtlich abhängig von der Temperatur ist, und weiter wurde eine Erniedrigung der Empfindlichkeit der Reaktion beim Lagern der Füllung wahrgenommen. Diese Schwierigkeiten wurden durch die Anwendung komplexer Additionsverbindungen des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Quecksilber(II)-, Nickel(II)- und Magnesiumsalzen beseitigt. Experimentell wurde das vorteilhafteste Verfahren deren Applikation für Detektionsröhrchen ermittelt und es wurden neue, sehr empfindliche Röhrchendetektoren entwickelt, die für den Nachweis sehr geringer Mengen von Yperit in der Atmosphäre geeignet sind.

Aus den Röntgenogrammen der komplexen Additionsverbindungen des 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridins mit Nickel(II)-salzen vor und nach der Reaktion mit Yperit wird ersichtlich, daß sich durch die Bindung des Yperits der Charakter der Debye—Scherrer-Diagramme der Additionskomplexe nicht geändert hat, lediglich die Schärfe der Interferenzlinien hat sich ein wenig verringert. Daraus kann der Schluß

gezogen werden, daß Yperit in diesen Additionskomplexen in Form der Bildung von Klathraten (Käfigeinschlußverbindungen) vorhanden ist, d. i. Yperit tritt in die Hohlräume ein, die sich im Gitter des ursprünglichen Komplexes befinden. Das in dieser Weise gebundene Yperit reagiert nach Zugabe des Detektionsreagens unter Bildung einer ausgeprägten blauviolettten Färbung. Bei niedrigen Konzentrationen des Yperits (0,5–1 µg) in 1 l Luft entsteht binnen einer Minute ein deutlicher blauer Ring.

Unter den Detektionsreagenzien hat sich am besten eine gesättigte Natriumperchloratlösung in 10%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung bewährt, die einen günstigen Einfluß auf die Erhöhung der Empfindlichkeit der Farbreaktion und auf die Ausgeprägtheit der resultierenden Färbung ausübt. Es ist bisher nicht geglückt, über die Funktion des Natriumperchlorats im Detektionsreagens Aufschluß geben zu können.

Die Empfindlichkeit und Beständigkeit der beschriebenen Detektionsfüllungen wurde in regelmäßigen vierteljährlichen Intervallen während einer Dauer von drei Jahren kontrolliert. Frisch zubereitete Füllungen waren relativ in gleichem Maße empfindlich und indizierten 0,5 µg Yperit in 1 l verseuchter Luft. Nach einer Lagerdauer von einem halben Jahr wurde ein schwaches Blauwerden der imprägnierten Silikagelschicht bei der Durchführung des Blindversuches bei Füllungen wahrgenommen, zu deren Zubereitung Additionsverbindungen mit Quecksilber(II)-salzen benutzt wurden. Im Lauf des weiteren Lagerns (nach 1 Jahr und später) sank die Empfindlichkeit dieser Füllungen, so daß sie 1 µg Yperit in 1 l verseuchter Luft nicht mehr indizierten. Das Sinken der Empfindlichkeit im Laufe des Lagerns (nach 1 Jahr und noch später) wurde bei sämtlichen Füllungen beobachtet, wo Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde. Hohe Empfindlichkeiten des Nachweises (0,5–1 µg Yperit in 1 l verseuchter Luft) nach 2 und auch nach 3 Jahren des Lagerns wurde bei der Indikationsfüllung erreicht, die 0,04 g Nickel(II)-tetrakis[4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin]perchlorat auf 10 g aktiviertem Silikagel enthält, und weiter bei der Füllung, enthaltend 0,0005 Mol Magnesiumperchlorat und 0,0005 Mol 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin auf 10 g Silikagel.

Unser Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Ing. M. Večeřa, DrSc., für die zahlreichen Ratschläge und das Interesse, mit dem er diese Arbeit verfolgte, ebenso Herrn Doz. Ing. J. Matoušek, DrSc., für die Überlassung ergänzender Literaturangaben, und Frau PhMr. V. Kadániková für die gewissenhafte Durchführung der röntgenographischen Arbeiten.

Literatur

1. Prentiss A. M., Fischer G. J. B., *Chemicals in War*, S. 178. McGraw-Hill, New York—London 1937.
2. Hanslian R., *Der chemische Krieg*, 3. Aufl., I. Teil, S. 28. E. S. Mittler u. Sohn, Berlin 1937.
3. Sartori M., *Die Chemie der Kampfstoffe* (deutsche Übersetzung), S. 157. F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1935.
4. Mohler H., Hartnagel J., *Helv. Chim. Acta* **24**, 564 (1941).
5. Jacobs M. B., *War Gases*, S. 31, 113. New York 1942.
6. Tomáček I., Matoušek J., *Analýza bojových otravných látok*. (Analyse giftiger Kampfstoffe.) S. 76, 222. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry. (Slowakische Verlagsanstalt für technische Literatur.) Bratislava 1963.

7. Jackson K. E., *Chem. Rev.* **15**, 425 (1934).
8. Obermiller M., *Angew. Chem.* **49**, 162 (1936).
9. Schröter G. A., *Angew. Chem.* **49**, 164 (1936).
10. Lichtenberg H. L., *Pharm. Weekbl.* **73**, 1594 (1936); *Chem. Zentr.* **108 I**, 1623 (1937).
11. Lichtenberg H. L., *Pharm. Weekbl.* **74**, 185 (1937); *Chem. Zentr.* **108 I**, 1623 (1937).
12. Dijkstra D. W., *Chem. Weekbl.* **34**, 351 (1937); *Chem. Zentr.* **108 II**, 910 (1937).
13. Boddaert H. P., *Chem. Weekbl.* **35**, 709 (1938); *Chem. Zentr.* **110 I**, 874 (1937).
14. Tasman A., *Chem. Weekbl.* **36**, 786 (1939); *Chem. Zentr.* **111 I**, 1306 (1940).
15. Ribas I., Caño A., Contra A. S., *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* (Madrid) **37**, 478 (1941); *Chem. Zentr.* **114 I**, 1959 (1943).
16. Dräger, *A. P.* 2 054 885 (1933).
17. Dräger, *D. R. P.* 692 375 (1940).
18. Mayer F. J., *Z. Anal. Chem.* **2**, 225 (1863).
19. Valser A., *Z. Anal. Chem.* **2**, 79 (1863).
20. Hökl J., Karhanek V., *Chem. Obzor* **12**, 134 (1937).
21. Buruiană L., *Z. Anal. Chem.* **109**, 107 (1937).
22. Martin F., *J. Pharm. Chim.* **22**, 161 (1920).
23. Polya J. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 360 (1943).
24. Dräger, *D. R. P.* 704 314 (1941).
25. Dräger, *D. R. P.* 704 866 (1941).
26. Grignard V., Rivat G., Scatchard G., *Ann. Chim.* (Paris) **15**, 5 (1921).
27. Kiss D., *Z. Ges. Schiess- u. Sprengstoffwesen* (Budapest) **25**, 260 (1930); *Chem. Zentr.* **102 I**, 2151 (1931).
28. Jelinek B., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1813 (1937); *Chem. Zentr.* **110 I**, 1118 (1939).
29. Meyer-Döring H. H., *Z. Anal. Chem.* **130**, 232 (1950).
30. Capel L. W., van Hoogstraten C. W., *Chem. Weekbl.* **34**, 665 (1937); *Chem. Zentr.* **109 I**, 239 (1938).
31. Spica P., *Gazz. Chim. Ital.* **49**, 299 (1919).
32. Stampe G., Schröter G. A., *Gasschutz u. Luftschutz* **4**, 16 (1934); *Chem. Zentr.* **105 II**, 2159 (1934).
33. Eichler H., *Oesterr. Chem.-Ztg.* **40**, 81 (1937).
34. Bradley T. F., *Chem. Eng. News* **20**, 893 (1942).
35. Riemann W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 411 (1943).
36. Kouten J. W., Shohan J. B., Munn W. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 255 (1944).
37. Sease J. W., Lee T., Holzman G., Swift E. H., Niemann C., *Anal. Chem.* **20**, 431 (1948).
38. Allsopp C. B., *Analyst* (London) **75**, 281 (1950).
39. Yablick M., Perrott G. S. J., Furman N. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **42**, 266 (1920); *Chem. Zentr.* **91 IV**, 29 (1920).
40. Hetzel K. W., *Gasschutz u. Luftschutz* **1**, 112 (1931); *Chem. Zentr.* **103 I**, 1037 (1932).
41. Redlinger L., *Chem.-Ztg.* **56**, 704 (1932).
42. Mohler H., *Helv. Chim. Acta* **20**, 287 (1937).
43. Mohler H., Sorge J., *Helv. Chim. Acta* **23**, 104 (1940).
44. Mohler H., *Helv. Chim. Acta* **24**, 571 (1941).
45. Klotz I. M., Dole M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 741 (1946).
46. Koblin A., *Anal. Chem.* **30**, 430 (1958).
47. Tomeček I., Sláma Z., Matoušek J., *Sborník Vojenské akademie A. Zápotockého B-8*, **10**, 135 (1960).
48. Konůpka F., Kovář V., Kučerová J., Privatmitteilung.

49. Masson J. H., *J. Chem. Soc.* **1952**, 146.
50. Fortuin J. M. H., *Anal. Chim. Acta* **15**, 521 (1956).
51. Matoušek J., Tomeček I., *Analyse synthetischer Gifte*, S. 156. Deutscher Militärverlag, 1965.
52. Schaeffer W. D., Dorsey W. S., Skinner D. A., Christian C. G., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5870 (1957).

Übersetzt von K. Ullrich