In dieser Sonderbeilage werden wir in Zukunft Arbeiten zum Abdruck bringen, die auf einem speziellen Gebiet des Bevölkerungsschutzes wissenschaftliche Probleme eingehend und ausführlich behandeln

Stickstofflost

Von Dr. Dr. Heinz Dählmann, Bonn

(Schluß)

d) Quantitative Bestimmung

Die quantitative Bestimmung des Trichlortriäthylamins ist auf dem Wege über die Jodmonochloridverbindung wie auch über das Pikrat versucht worden. Die Jodmonochloridverbindung zersetzt sich mehr oder weniger in vielen Lösungsmitteln. Siescheidet daher für eine exakte quantitative Bestimmung aus. Das Pikrat ist in überschüssiger Pikrinsäure etwas löslich, so daß auch hier mit einem ständigen Fehler zu rechnen ist. Bei der gravimetrischen Bestimmung des Pikrates wie auch bei der Rücktitration des Filtrates mit Natronlauge werden nur 94 bis 97% des Trichlortriäthylamins wiedergefunden. Handelt es sich um eine rohe Bestimmung des Trichlortriäthylamins, kann wie folgt verfahren werden:

Der Tetrachlorkohlenstoffextrakt des Trichlortriäthylamins (mindestens 30 mg) wird zehn Minuten lang mit kalt gesättigter wäßriger Pikrinsäure geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wird vorsichtig in einem Glasfiltrertiegel abgesaugt, mit wenig trockenem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und dann das wäßrige Filtrat ohne Entfernung des Tetrachlorkohlenstoffs mit n/20 Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert.

Nephelometrische Bestimmungen des Trichlortriäthylamins (nach Überführung in das Hydrochlorid) sind von Petzold u. a. mit Phosphorwolframsäure versucht worden: Vergleich der erzeugten Trübungen mit aus bekannten Mengen Trichlortriäthylaminhydrochlorid und Phosphorwolframsäure hergestellten Trübungen. Hierdurch kann Trichlortriäthylamin annäherungsweise bestimmt werden. Eine Eichskala mit auf Silicagel angereichertem und dann mit der Farbreaktion nach Dragendorff nachgewiesenem Trichlortriäthylamin kann ebenfalls als „semiquantitative Methode“ zur Feststellung der Größenordnung des zu bestimmenden Trichlortriäthylamins benutzt werden. Dies Verfahren wird zweckmäßig mit einer besonderen Beladungsapparatur (vgl. VIc) ausgeführt, damit das Trichlortriäthylamin möglichst verlustlos auf dem Silicagel angereichert wird. — Es sei noch erwähnt, daß die Bestimmung des Trichlortriäthylamins auch mittels Verseifungsverfahren oder nach Kjeldahl erfolgen kann.

VII. Entgiftung

Die praktische Entgiftung des Trichlortriäthylamins im Laboratorium kann am einfachsten mit roter rauchender Salpetersäure vorgenommen werden. Die zu entgiftenden Glasgefäße werden anschließend mit viel Wasser gespült. Auch das übliche Einbringen der Glasgeräte in Chromschwefelsäure führt zur Entgiftung des anhaftenden Trichlortriäthylamins oder seiner sauren Salze, während Chlorkalkaufschlämmungen nur nach Zusatz von Salzsäure und das dadurch freiwerdende Chlor wirksam sind. Dieses Verfahren ist im Laboratorium wegen der anhaftenden und aus den Glasgeräten schwer zu entfernenden Chlorkalkreste weniger gut zu verwenden. Eher empfiehlt sich das Einlegen der zu entgiftenden Glasgeräte in acetonische

Permanganatlösungen, in denen auch eine allmähliche Entgiftung erfolgt. Kommt es nicht auf eine Entgiftung, sondern nur auf eine Entfernung des Trichlortriäthylamins von Glasgeräten an, können diese vorteilhaft mit verdünnter — 4—5% iger — Salzsäure aus- bzw. abgespült werden, da das gebildete salzsaure Salz des Trichlortriäthylamins leicht wasserlöslich ist.

Die Entfernung des Trichlortriäthylamins im Gelände erfolgt z. B. mittels Natriumbisulfat. In besonderen Fällen kann nach Anwendung der Bisulfatlösungen noch Chlorkalk zugesetzt werden, so daß Chlor in statu nascendi auf das in Wasser gelöste saure Trichlortriäthylaminsalz einwirken kann. In diesem Falle muß für einen Bisulfatüberschuß gesorgt werden, da in alkalischem Medium bei Chlorkalküberschuß aus dem sauren Salz wieder wasserunlösliches Trichlortriäthylamin entsteht. Während bei der alleinigen Anwendung von Natriumbisulfat (Bennetzen der vergifteten Fläche mit viel Wasser, Aufbringen des körnigen oder kleinschuppigen Bisulfates, Vermengen durch Besenarbeit) 500 g/m² dieser Substanz zur Entfernung des chemischen Kampfstoffes ausreichen, sind im Falle der Verwendung von Natriumbisulfat und Chlorkalk (Losantin) 750 g Bisulfat und 200 bis 250 g Chlorkalk mit über 30% Aktivchlor notwendig. Diese Methode wird nur angewandt, wenn es sich um solche porösen Flächen handelt, bei denen eine weitere Vergiftungsgefahr durch eingesickertes noch giftiges Salz des Trichlortriäthylamins nicht bestehenbleiben darf. In diesem Falle wird der Chlorkalk aufgebracht und wiederum durch Besen mit der Bisulfatlösung verrührt. Hierbei wird plötzlich Chlor frei, das das gelöste saure Trichlortriäthylaminsalz weitgehend entgiftet. Bei Vergiftungen des Bodens mit mittleren Mengen (30—40 g/m²) Trichlortriäthylamin wird so eine 95—99% ige Entgiftung erzielt. Handelt es sich um die Entgiftung glatter Flächen, wird, wie gesagt, die Entfernung durch die Lösung des Trichlortriäthylamins mittels Natriumbisulfat (500 g/m²) und Abspülen der Lösung mit viel Wasser, z. B. von den betroffenen Straßen, nach 30 Minuten vorgenommen. In jedem Falle ist für eine gute Durchmischung mit den Entgiftungstoffen und für möglichst vollständige Lösung des Natriumbisulfates zu sorgen. — Ein Abdecken von mit Trichlortriäthylamin vergifteten Flächen mit Chlorkalk ist nur eine Behelfsmaßnahme, die keine Entgiftung bewirkt, sondern nur zum Verhindern der Verdunstung des chemischen Kampfstoffes (mit 1000 g/m²) durchgeführt werden kann. Das gleiche kann auch mit anderem Abdeckmaterial, z. B. mit Sand, erreicht werden. Im übrigen können Straßen und feste Plätze in gleicher Weise wie von anderen Geländekampfstoffen auch von Trichlortriäthylamin größtenteils durch kräftiges und sorgfältiges Abspritzen mit viel Wasser entfernt werden, ohne daß allerdings eine vollständige Entgiftung erzielt wird; d. h. zur Entfernung des Trichlortriäthylamins können notfalls die gleichen behelfsmäßigen Verfahren herangezogen werden, wie sie zur Entgiftung des Dichloräthylsulfids bei Mangel an Entgiftungstoffen notwendig wären.

Die Geräteentgiftung kann mit 4–5%iger Salzsäure oder mit 5%iger Natriumbisulfatlösung erfolgen, soweit die Geräte von diesen Chemikalien nicht angegriffen werden und soweit das Trichlortriäthylamin nicht schon zu tief eingedrungen ist, was ja z. B. bei Metall nicht möglich ist. Da Trichlortriäthylamin langsamer als Dichlordiäthylsulfid in Materialien und Werkstoffe eindringt, ist eine frühzeitige Entfernung des Trichlortriäthylamins von den damit vergifteten Gegenständen in vielen Fällen möglich. Hierzu wird bemerkt, daß Trichlortriäthylamin in ungestrichenen Holzböden innerhalb von drei Stunden nur bis zu 2–3 mm tief eindringt und in mit Ölfarbe gestrichene Holzböden sogar nur 1 mm in der gleichen Zeit, obgleich sich Trichlortriäthylamin in Öl- und Lackanstrichen langsam auflöst. Der Anstrich bietet somit einen, wenn auch begrenzten, Schutz gegen Trichlortriäthylamin. Manche Holzböden lassen sich demnach weitgehend entgiften, so daß sie (Schiffsdeck u. ä.) ohne Zweifel nach gründlicher Behandlung mit sauren Lösungen und anschließendem ebenso gründlichem Abspülen mit Schuhwerk wieder betreten werden können. Geschlossene Räume müssen erklärlicherweise vor dem Betreten längere Zeit (24–28 Stunden) durchlüftet werden. Der dauernde Aufenthalt in geschlossenen Räumen mit ungestrichenen Böden ist nach der Entgiftung jedoch nicht immer ungefährlich. — Soll Trichlortriäthylamin von empfindlichen Meßgeräten, Werkgegenständen u. a. entfernt werden, sind Lösungsmittel, wie sie in gleicher Weise zur Dichlordiäthylsulfid-entfernung benutzt werden, zu gebrauchen. Auch Aktivkohle kann in Sonderfällen benutzt werden, wobei zweckmäßig in der Wärme bei 40–50° gearbeitet wird. Oxydationsmittel jeder Art einschließlich Ozon sind zur allgemeinen Geräteentgiftung, wenn man von der Reinigung von Glasapparaten mit Chromschwefelsäure usw. absieht, praktisch unbrauchbar.

Zur Sachen- und Kleiderentgiftung können grundsätzlich die beim Dichlordiäthylsulfid gebräuchlichen Verfahren herangezogen werden, d. h. Auskochen, Warmwasserbehandlung und Waschverfahren mit Seifen, Netz- oder „Ersatz“ waschmitteln und Soda. Man könnte sich zunächst vorstellen, daß Trichlortriäthylamin von Sachen und Kleidern am einfachsten durch Auflösen mittels verdünnter Säuren oder saurer Lösungen zu entfernen sei. Das ist auch der Fall. Tatsächlich kann Trichlortriäthylamin in den üblichen Waschmaschinen durch ein 20 Minuten dauerndes Vorbad mit einer Lösung von 25 g Natriumbisulfat je Liter Wasser von Anzügen usw. entfernt werden, wenn diesem Vorbad einige Spülbäder und weiter zwei Waschbäder mit z. B. je 6 g Soda, 2,5 g Sekurit und 2,5 g Laventin oder entsprechende Mengen ähnlich wirkender neuerer Mittel (Netzmittel, Fettlöserseifen) je Liter Wasser folgen und hier wie üblich gespült wird: zwei Spülbäder nach dem ersten und fünf Spülbäder nach dem zweiten Waschbad. Da die sauren Bäder jedoch das Kupfer, aus dem die Innentrommel der Waschmaschinen meistens bestehen, angreifen und da das beim Entgiften von mit Dichlordiäthylsulfid vergifteten Sachen und Kleidern mögliche Naßwaschentgiftungsverfahren in alkalischen oder auch in neutralen Waschflotten ausreicht, ist das Waschen in saurer Waschflotte nicht unbedingt notwendig. Andererseits läßt sich Trichlortriäthylamin auch mit 0,2%iger Salzsäure im Behelfsverfahren durch zweimal ein Waschbad (30 Minuten) und zwei Spülbäder (fünf Minuten) von festen Anzügen entfernen.

Durch Lüftung werden auch kleine Trichlortriäthylaminmengen sehr schwer entfernt, und selbst mit Warmluft ist Trichlortriäthylamin vielfach nicht in wirtschaftlichen Zeiten zu entgiften, schlechter jedenfalls als Dichlordiäthylsulfid. Es werden erheblich längere Entgiftungszeiten benötigt. Auch ein Naßdampfverfahren, das an sich schon die Haltbarkeit der

Kleider herabsetzt, ist zur Entgiftung von Trichlortriäthylamin nicht übermäßig geeignet, auf jeden Fall ist die Dauer der Naßdampfeinwirkung hier ebenfalls größer, als wenn das leichter hydrolysierbare und flüchtigere Dichlordiäthylsulfid vorhanden ist. In einer mit Chlorkalkfilter arbeitenden Benzinaschanlage lassen sich mit Trichlortriäthylamin behaftete Kleider nicht entgiften, da Chlorkalk bekanntlich unter den vorliegenden Verhältnissen nicht mit Trichlortriäthylamin reagiert.

Die Entgiftung von Geräten, die mit flüssigem Trichlortriäthylamin vergiftet worden sind, kann, wie oben erwähnt, mit verdünnten Säuren, z. B. mit 4–5%iger Salzsäure, oder mit Natriumbisulfatlösungen ähnlicher Konzentration erfolgen, wenn die Geräte aus Porzellan, Glas oder Metall eine solche Behandlung ohne Schaden vertragen. Es ist auch schon darauf hingewiesen worden, daß verdünnte Salzsäure, oder Natriumbisulfatlösungen selbst Kleider (Wolle) von Trichlortriäthylamin befreien können. Dies Verfahren hat auch bei der Entgiftung von sogenannten schweren Gasbekleidungen aus gummierten Stoffen Bedeutung, die nach mehrstündigem Bad mit solchen Lösungen und anschließendem langem Wässern wieder brauchbar werden; desgleichen konnten früher auf diese Weise Gasbekleidungen aus opponierten Stoffen entgiftet werden, während sich eine gleiche Entgiftung von Ledersachen nicht so glatt durchführen läßt. In jedem Falle sind die Gegenstände mit viel Wasser nachzuwaschen, um die noch giftigen Trichlortriäthylaminsalze vollends zu entfernen und bei Metallen sind Maßnahmen wie Abreiben und Einfetten vorzunehmen, um Korrosionen zu verhindern. In anderen Fällen sind zur Entgiftung von Geräten — nicht aber von Kleidern — auch organische Lösungsmittel brauchbar. Hier, wie auch bei der Benutzung von verdünnten Säuren, wird Trichlortriäthylamin nicht vollständig unschädlich gemacht, sondern nur entfernt, d. h. die Lösungsmittel sind, wie die sauren Lösungen, noch giftig und müssen vernichtet werden. Dies ist bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure, Chromschwefelsäure und Kaliumpermanganat (in Aceton) nicht notwendig (vgl. oben), da durch diese — selbstverständlich nicht allgemein anwendbaren — Mittel eine vollständige Entgiftung erreicht wird.

Wie bei anderen Geländekampfstoffen ist auch beim Trichlortriäthylamin die Entgiftung oder besser die Entfernung mittels Aktivkohle versucht worden. Sowohl bei der Entfernung des Trichlortriäthylamins von empfindlichen Werkzeugen, Maschinenteilen und Wertgegenständen als auch von Akten und sonstigen wichtigen Papieren kann Aktivkohle dann angewandt werden, wenn andere Methoden nicht auf einfachere Weise zum Ziele führen. Trotz des geringen Dampfdruckes des Trichlortriäthylamins reicht z. B. die Adsorptionskraft mancher pulverförmigen Aktivkohle vielfach zur hinreichenden Entgiftung aus und selbst bei Hautentgiftungsverfahren wurden schon gute Entgiftungseffekte erzielt.

Während der Atem- und Körperschutz in gleicher Weise wie bei den anderen Geländekampfstoffen wahrgenommen wird, stellt die Entgiftung der mit Trichlortriäthylamin vergifteten Haut ein besonderes Problem dar. Bei Vorliegen kleinerer Mengen (Spritzer) können diese zwar sofort nach der Vergiftung durch gründliches und mehrfaches Waschen mit warmem Wasser und Seife bzw. mit Ersatzwaschmitteln glatt entfernt werden, da Trichlortriäthylamin nur langsam in die menschliche und tierische Haut eindringt und im Vergleich zum Dichlordiäthylsulfid erst etwas größere Mengen Hautrötungen, Schwellungen und Blasenbildungen hervorruft; sind aber zur Verletzung hinreichende Mengen einmal unbeachtet in die Haut eingedrungen, entfalten sie ihre Wirkung in ähnlicher

Weise wie Dichlordiäthylsulfid. Die Anwendung von Chlorkalk und Calciumhypochloridpräparaten verbietet sich, da diese Trichlortriäthylamin nicht ohne weiteres in harmlose Produkte umsetzen. Entzündungssymptome mit Erhöhung der Hauttemperatur, Rötung und Ödembildung klingen nach Chlorkalk-, Losantin- oder Chloraminbehandlung bei Vergiftung der Haut mit einem Tropfen Trichlortriäthylamin günstigenfalls erst nach fünf bis sechs Tagen ab. Eine Erhöhung der Hauttemperatur, abgegrenzte Rötung und schwache Ödembildung ließen sich auch bei sachgemäßer Behandlung mit Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff nach vorherigem Abtupfen des Trichlortriäthylamins mit trockenem Tupfer und anschließendem Abseifen nicht ganz vermeiden, wenn Trichlortriäthylamin fünf bis sechs Minuten auf die Kaninchenbauchhaut einwirkte (Gohr).

Für die Entgiftung von Lebens- und Futtermitteln gelten die beim Dichlordiäthylsulfid angezeigten Maßnahmen. Die Selbstentgiftung ebenso wie die Entgiftung durch Kochen von mit Trichlortriäthylamin vergifteten Lebensmitteln dauern entsprechend der langsameren hydrolytischen Zersetzung des Trichlortriäthylamins länger als die entsprechenden Umsetzungen des Dichlordiäthylsulfids.

VIII. Ausblick

Trichlortriäthylamin ist in einem chemischen Krieg noch nicht angewandt worden. Seine Eigenschaften als Geländekampfstoff wie auch seine starke Giftwirkung auf die Atemorgane schließen seinen Einsatz in zukünftigen Kriegen aber nicht aus. Die Nachteile des niedrigen Dampfdruckes könnten durch geeignete Einsatzformen, wie z. B. durch Versprühen, Verwendung in Aerosolform, aufgehoben werden; und als geruchlich schwer wahrzunehmender Geländekampfstoff wird Trichlortriäthylamin trotz seines niedrigeren Dampfdruckes und trotz seiner im Vergleich zum Dichlordiäthylsulfid geringeren Permeabilität doch auch als unmittelbar wirkendes Hautgift nicht zu unterschätzen sein. Trichlortriäthylamin läßt sich in gleicher Weise und in gleichen Geräten wie Dichlordiäthylsulfid einsetzen. Daneben ist vielleicht an den Schutz gegen die giftigen sauren Salze der Base, z. B. des Trichlortriäthylaminhydrochlorids, zu denken. Es ist immerhin auch denkbar, daß Trichlortriäthylamin auch in Lösungen bzw. mit Lösungsmittelzusätzen zur Erniedrigung des Gefrierpunktes für die Verwendung im chemischen Krieg vorgesehen würde. Auch Mischungen (Lösungen) mit anderen chemischen Kampfstoffen, nicht nur zur Gefrierpunktserniedrigung, sondern auch zur Erzielung einer Doppelwirkung sind selbstverständlich durchaus möglich, da Trichlortriäthylamin andere feste und flüssige Kampfstoffe löst. Schmierige Zusätze würden zwar die Seßhaftigkeit des Trichlortriäthylamins erhöhen. Bei dem ohnehin schon recht niedrigen Dampfdruck des Trichlortriäthylamins würden Beimengungen von kautschukartigen, teerigen Substanzen usw. aber auch erhebliche Nachteile bringen, so daß ein Zähstickstofflost wohl keine große Bedeutung erlangen würde. Der Einsatz irgendwelcher dem Trichlortriäthylamin verwandter Basen braucht kaum vermutet zu werden.

Die Verwendung des Trichlortriäthylamins als Lungengift hat seine feine Verteilung in der Atmosphäre zur Voraussetzung. Die außerordentliche Wirkung der Trichlortriäthylamin-

dämpfe auf die Lunge kann sich wegen des niedrigen Dampfdruckes des Trichlortriäthylamins unter den Bedingungen der feinsten Verstäubung und Verteilung des Aerosols erheblich auswirken, wie es in den Arbeiten von Dautrebande für verschiedene chemische Kampfstoffe u. a. Substanzen beschrieben worden und von Wester im Falle des Dichlordiäthylsulfids auch im Tierversuch untersucht worden ist. Zur Erzeugung des Trichlortriäthylaminaerosols durch Verstäubung und anschließende Filterung, Vernebelung und Verdampfung werden keine grundsätzlich größeren apparativen Schwierigkeiten zu überwinden sein als bei der Dichlordiäthylsulfid-aerosol-Darstellung, die experimentell außer von Dautrebande auch von Köster und Schleicher ausgeführt worden ist.

Die verschiedenen Einsatzarten des Trichlortriäthylamins, d. h. auch besonders die Anwendung von Gemischen der Base, sind u. a. auch von der Haltbarkeit des chemischen Kampfstoffes abhängig. Da Trichlortriäthylamin schon durch Spuren von Feuchtigkeit sowie auch durch sonstige Beimengungen des technischen Produktes zersetzt wird und, in Glasflaschen aufbewahrt, sogar manchmal ohne erkennbaren Grund seine Gfteeigenschaften unter braun-rötlichem Ausflocken verliert, muß die Haltbarkeit von Trichlortriäthylaminmischungen stets beachtet werden. Die Auswirkungen des Trichlortriäthylamineinsatzes (Geländevergiftungen, Ausdehnung der Dämpfe mit dem Winde usw.) sind denen des Dichlordiäthylsulfids grundsätzlich analog, wenn die verschiedenen physikalischen Eigenschaften auch einige Unterschiede ergeben, wie es aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht.

Die vorhergehenden Ausführungen der Eigenschaften des Trichlortriäthylamins sollen hier selbstverständlich nur im Hinblick auf den Luftschutz bewertet werden. Wenn auch vordringlich und immer wieder der Wunsch besteht, sich nicht aus Gründen ihrer Einsatzgefahren mit chemischen Kampfstoffen beschäftigen zu müssen, und wenn gerade der Stickstofflost nicht zu den heute, bzw. im Falle eines Falles, zu den in erster Linie zu befürchtenden chemischen Kampfstoffen zählen muß, so mag den Chemiker, den Arzt und den Biologen und manchen Leser doch auch das Gesamtbild bzw. die eine oder andere Eigenschaft des Trichlortriäthylamins interessieren. Schließlich gehört der Stickstofflost, der doch eine Reihe von Besonderheiten aufweist, in das Kapitel der Schutzmaßnahmen gegen chemische Kampfstoffe.

Literatur:

- Ward, Am. Soc. **57**, 914 (1935).
McCombie und Purdie, Soc. 1935, 217.
Alphen, Rec. Trav. Chim. PB. **56**, 1007 (1936).
Mohler und Hämmerle, Helv. chim. Acta **23**, 1211 (1940).
Mason und Gasch, Am. Soc. **60**, 2016 (1938).
Vlassopoulos, Pract. Akad. Athenon **14**, 47 (1939).
Rath, Untersuchungen an Alkylaminen, Aachen 1942.
Gohr u. Mitarbeiter, Tierexperimentelle Untersuchungen, Veröffentlichungen ab 1942/43.
Dautrebande u. a., C. r. biol. **129**, 479 (1938) und experimentelle Grundlagen des Schutzes gegen Gaskampfstoffe, Paris 1939.
Wester, Pharmac. Weckbl. **76**, 759 (1932).
Fischer, Alkylamine, 3. Auflage, Berlin 1943.