

des Kondensators abgelesen und aus der Eichkurve die zugehörige Kapazität bestimmt. Es war nunmehr:

$$C_1' = C_2'$$

Da

$$C_1' = \varepsilon \cdot C_1 \text{ und } C_1 = C_2 \text{ ist,}$$

folgt:

$$\varepsilon = \frac{C_2'}{C_2}$$

Die Mittelwerte der experimentell gemessenen Kapazitäten waren:

$$C_2 = 113, C_2' = 516.$$

Daraus berechnet sich:

$$\varepsilon = \underline{4,56}.$$

Herrn Prof. Dr. R. Haller, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli sowie Herrn Prof. Dr. H. Zickendraht erlaube ich mir für ihre wohlwollende Unterstützung und das fördernde Entgegenkommen herzlichst zu danken.

Basel, Physik.-chemische Anstalt der Universität.

40. Lösungsspektren chemischer Kampfstoffe.

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von H. Mohler und J. Pólya.

(15. II. 36.)

Unter „chemischen Kampfstoffen“ versteht man eine Klasse chemischer Verbindungen, die ihrer Reizwirkungen wegen geeignet sind, schon in kleinen Mengen eine Truppe ausser Gefecht zu setzen. Sie gehören nach F. Schwarz²⁾ in die Gruppe der Reizgifte, die ihre Wirkung ausschliesslich oder hauptsächlich an den zuerst getroffenen Körperteilen erschöpfen. Die Unterteilung dieser Stoffe kann nach physikalischen, chemischen, physiologischen oder taktischen Gesichtspunkten erfolgen. Die physikalische Einteilung ist unscharf; über die chemische Gruppierung liegen erst Versuche vor, während der physiologischen Einteilung heute noch verschiedene Richtungen dienen. Die rein taktische Abgrenzung befriedigt den Chemiker wenig. Eine Einteilung nach taktischen und physiologischen Merkmalen liegt in der auf den Weltkrieg zurückgehenden Unterscheidung vor, die in Form verschiedenfarbiger Kreuze am Geschossboden der deutschen Gasmunition angebracht worden war. Mit „Grünkreuz“ wurden die Angriffsmunitionen, mit „Blaukreuz“ Granaten bezeichnet, die in der Regel gleichzeitig mit den Grünkreuzkampfstoffen verschossen wurden. Der chemische Stoff der Blaukreuzgranaten, der die damals üblichen Masken durchdrang, wirkte infolge seines unerträglichen Reizes als Maskenbrecher und setzte den Gegner ungeschützt der Wirkung des Grünkreuzkampfstoffes aus. Die „Gelbkreuze“ waren ausgesprochene Geländekampfstoffe. Nach dem Weltkriege ist eine weitere, als „Weisskreuze“ bezeichnete Gruppe den chemischen Kampfstoffen zugeordnet worden.

¹⁾ Die vorliegende Arbeit findet auch in der demnächst im Verlag von G. Fischer, Jena, erscheinenden Monographie von H. Mohler über Lösungsspektren Berücksichtigung.

²⁾ Protar 2, 38 (1936).

Durch den Appell des Internationalen Roten Kreuzes an die verschiedenen Landesregierungen, den passiven Luftschutz für die Zivilbevölkerung zu organisieren, ist die Klasse der chemischen Kampfstoffe für den Chemiker in den Vordergrund getreten. Besonders interessiert der Nachweis dieser Stoffe. Ein zuverlässiger chemischer Analysengang wurde bisher nicht bekannt. Nach der Theorie von *Jankowsky* und *Nekrassow*¹⁾ sind die chemischen Kampfstoffe durch „Toxophore“ charakterisiert, die in physikalischem Sinne den Chromophoren der Farbstoffe entsprechen; die Absorptionsspektrophotometrie schien daher aussichtsreich. Von den in Frage kommenden Verbindungen zogen wir neben einigen Modellkörpern vorerst die folgenden in den Bereich unserer Untersuchungen:

Weisskreuzkampfstoffe (Tränengase).

Figur 1: Bromaceton²⁾ (eigenes Präparat und Präparat „*Stoltzenberg*“ technisch rein, destilliert).

Figur 1: Brommethyl-äthyl-keton („*Stoltzenberg*“ technisch rein, destilliert).

Figur 2: Benzol³⁾ als Modellkörper (chemisch rein).

Figur 2: Acetophenon⁴⁾ als Modellkörper („*Kahlbaum*“ reinst).

Figur 2: ω -Chloracetophenon („*Kahlbaum*“ rein und „*Stoltzenberg*“ rein, destilliert).

Figur 2: ω -Bromacetophenon („*Kahlbaum*“ rein).

Figur 3: Benzylcyanid als Modellkörper („*Siegfried*“ rein).

Figur 3: Benzylbromid („*Siegfried*“ rein).

Figur 3: Xylylbromid („*Stoltzenberg*“ Gemisch, technisch rein, destilliert).

Figur 3: Brombenzylcyanid („*Stoltzenberg*“ technisch rein).

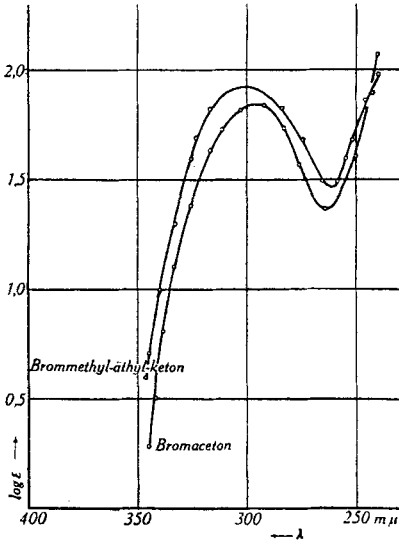


Fig. 1.

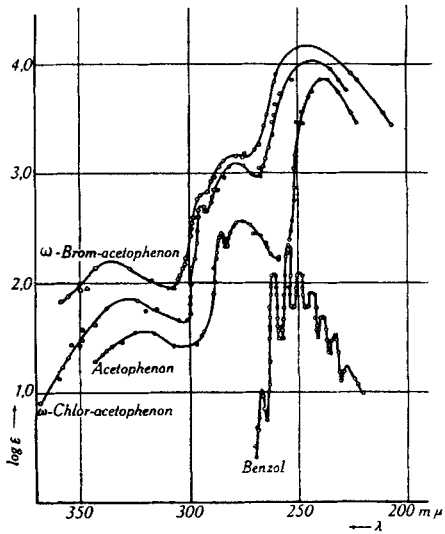


Fig. 2.

¹⁾ Cit. nach *M. Sartori*, Die chemischen Kampfstoffe, S. 23 und 29, Braunschweig 1935. ²⁾ Vgl. auch *W. Herold*, Z. physikal. Ch. [B] **18**, 265 (1932).

³⁾ Vgl. z. B. *V. Henri* C. r. **175**, 421 (1922).

⁴⁾ Vgl. auch *G. Scheibe*, B. **59**, 2617 (1926).

Grünkreuzkampfstoffe (Lungengifte).

- Figur 4: Chlorameisensäure-methylester („Stoltzenberg“ rein, destilliert).
 Figur 4: Chlorameisensäure-trichlormethylester („Perstoff“, „Stoltzenberg“ rein, vakuumdestilliert).
 Figur 4: Chlorpikrin („Stoltzenberg“ rein, destilliert).

Blaukreuzkampfstoffe (Nasen- und Rachenreizstoffe).

- Figur 5: Diphenyl-arsin-chlorid („Clark I“, „Stoltzenberg“ schmelzpunktrein, destilliert).
 Figur 5: Diphenyl-arsin-cyanid („Clark II“, „Stoltzenberg“ schmelzpunktrein, destilliert).
 Figur 5: Phenarsazin-chlorid („Adamsit“, „Stoltzenberg“ technisch rein, destilliert).

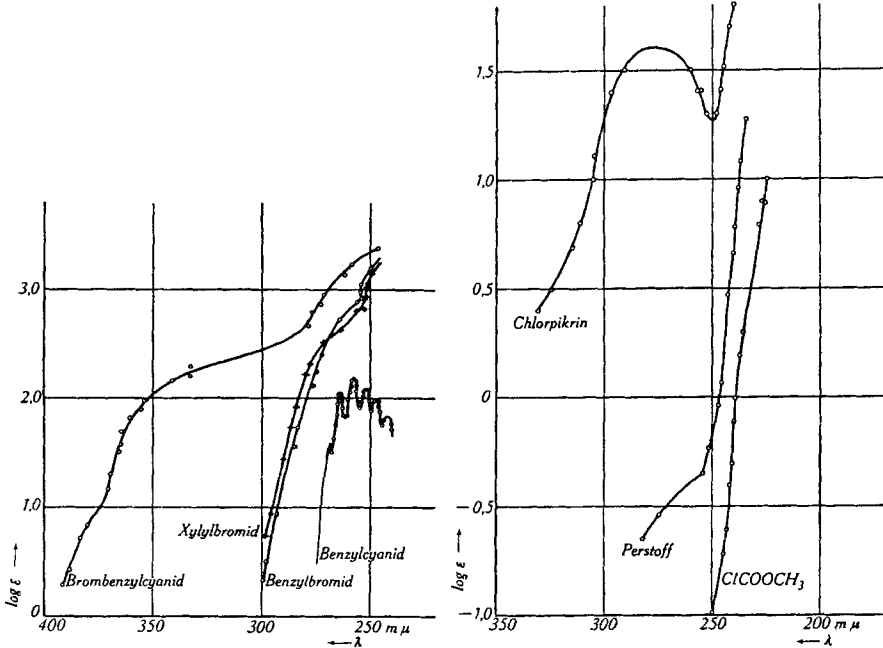


Fig. 3.

Fig. 4.

Gelbkreuzkampfstoffe (Hautgifte).

- Figur 6: β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid („Lost“, „Stoltzenberg“ rein, destilliert).
 Figur 6: Äthyl-arsin-dichlorid („Stoltzenberg“ technisch rein, destilliert). Stark sauerstoffempfindlich.
 Figur 6: β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin („Lewisit III“, „Stoltzenberg“ technisch rein, destilliert).
 Figur 7: β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid.
 Figur 7: β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin.
 Figur 7: Gemisch von β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid, β, β' -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid und β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin („Lewisit I, II und III“, „Stoltzenberg“ technisch rein, destilliert).

In den Figuren 1—7 sind die nach der Methode von V. Henri¹⁾ aufgenommenen Absorptionsspektren graphisch dargestellt²⁾. Als

¹⁾ Physikal. Z. 14, 515 (1913).

²⁾ Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn stud. ing. Georg Pintér.

Abszissen sind die Wellenlängen λ in $m\mu$ (10^{-7} cm), als Ordinaten die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ aufgetragen.

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \times \log^{10} \frac{I_0}{I},$$

wobei I_0 die Intensität des einfallenden, I die des austretenden Lichtes, c die Konzentration in Mol/Liter und d die Schichtdicke in cm bedeuten. In der Figur 7 sind anstelle der molaren die prozentualen Extinktionskoeffizienten aufgetragen. Als universales Lösungsmittel eignete sich Hexan.

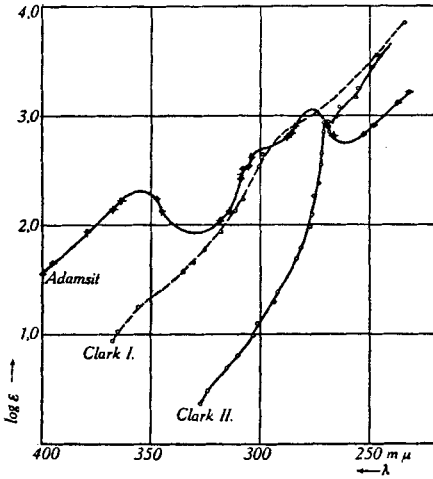


Fig. 5.

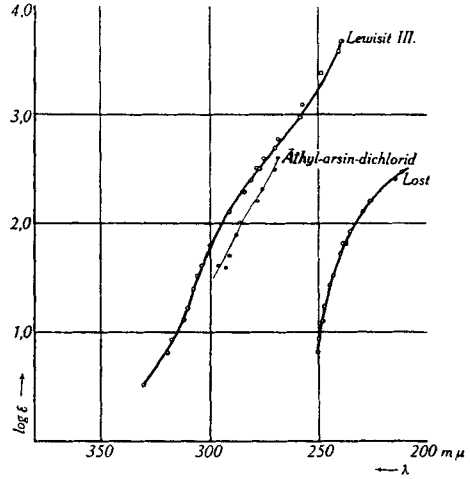


Fig. 6.

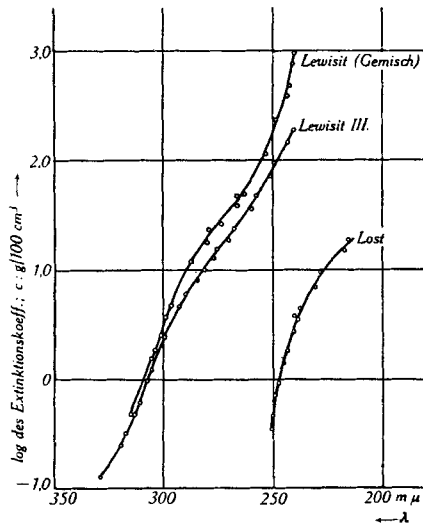


Fig. 7.

Auf eine physikalische und chemische Diskussion der Kurven werden wir mit andern in Arbeit befindlichen Untersuchungen, die auch die weitere Reinigung einiger Substanzen zum Ziele haben, im Zusammenhang mit der Dissertation von *J. Pólya* eintreten.

Für das wohlwollende Interesse, das Herr Prof. Dr. *A. Guyer* der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte, danken wir auch an dieser Stelle bestens.

Experimenteller Teil.

Zur Aufnahme diente ein *Hilger* Quarzspektrograph E_2 , als Lichtquelle die Wasserstofflampe von *Bay* und *Steiner*¹⁾. Als Bezugsspektrum wählten wir den Eisenfunken. Die Spektren wurden mit Ilford Zenith extra sensitiven Platten aufgenommen. Die *Schwarzschild*'sche Konstante wurde zu 0,9 angenommen. Hexan wurde nach *A. Castille* und *V. Henri*²⁾ mit Schwefelsäuremonohydrat, Schwefelsäure, Natronlauge und Kaliumpermanganat gereinigt.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

41. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques VIII.

Production de l'oxyde d'azote par l'arc électrique à différentes fréquences

par *B. Siegrist*, *Ch.-H. Wakker* et *E. Briner*.

(15. II. 36.)

INTRODUCTION.

La fixation d'azote sous forme d'oxyde par les décharges électriques résulte d'un ensemble d'actions simultanées, elles-mêmes fort complexes: les actions thermiques, les actions électroniques qui sont dues à l'intervention directe des électrons et des ions, et les actions photochimiques.

Il est connu depuis longtemps que l'oxyde d'azote peut être produit en portant à des températures suffisamment élevées des mélanges azote-oxygène; les concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote ainsi engendré obéissent aux formules de la mécanique chimique³⁾. Il convient cependant d'ajouter que ces concentrations d'équilibre ne croissent pas régulièrement avec l'élévation de température, comme divers auteurs l'ont indiqué tout d'abord, mais qu'elles doivent passer par un maximum⁴⁾ par suite de la dissocia-

¹⁾ *Z. Physik.* **59**, 48 (1929).

²⁾ *Bull. Soc. chim. biol.* **6**, 299 (1924).

³⁾ Sur ces concentrations d'équilibre, voir notamment *Nernst*, *Z. anorg. Chem.*, **45**, 926 (1905); *ibid.* **49**, 227 (1906); *Briner*, *Boner* et *Rothén*, *J. Chim. Phys.*, **23**, 788 (1928); *Helv.* **9**, 634 (1926).

⁴⁾ *E. Briner*, *J. Chim. Phys.* **12**, 109 (1914); **13**, 465 (1915).