

Diese Siedetemperatur wurde auch im Mikroversuch beobachtet. Einige Tropfen des Destillates wurden mit negativem Befund auf Phosgen und auf Nitrosylchlorid untersucht.

Photochemische Umwandlungen.

Bei den untersuchten Substanzen, die als sehr reaktionsfähig bekannt sind, war mit photochemischen Reaktionen zu rechnen. Solche wurden bei Clark I und Clark II beobachtet. Während der Ultraviolett-Belichtung traten in Hexanlösungen dieser Stoffe Trübungen auf, die nach 12—24 Stunden Stehen im Dunkeln und in geschlossener Flasche wieder verschwanden. Bei wiederholter Belichtung tritt die Erscheinung wieder auf, aber etwas verzögert, was besonders bei Clark I deutlich ist. Diese Verzögerung ermöglichte die spektrographische Aufnahme, wozu für unsere Zwecke klare Lösungen erforderlich sind. Aus einer belichteten, wieder klar gewordenen Lösung konnte durch Abdampfen von Hexan ein Rückstand erhalten werden, der nach seinem Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Clark I als solches identifiziert werden konnte. Eine allfällige photochemische Umwandlung kann also nicht sehr ausgiebig sein. Bei Clark II tritt diese Erscheinung nicht auf, wie auch bei den übrigen Verbindungen photochemische Störungen nicht beobachtet werden konnten.

Aufnahmetechnik.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in der vorläufigen Mitteilung¹⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

154. Chemische Kampfstoffe III. Spektroskopischer Nachweis²⁾

von H. Mohler und J. Pólya.

(7. X. 36.)

Nachdem festgestellt worden war³⁾, dass den einzelnen chemischen Kampfstoffen charakteristische Absorptionsspektren zukommen, versuchten wir ein analytisches Verfahren auf dieser Grundlage auszuarbeiten. Für Substanzen, deren Identität erst festgestellt werden muss, kommen molare Extinktionskoeffizienten nicht in Frage, man muss in diesen Fällen, also auch hier, mit dem prozentualen Extinktionskoeffizienten rechnen, den wir mit ϵ_p ($c_p = \text{g}/100 \text{ cm}^3$) bezeichnen. Die auf ϵ_p umgerechneten Kurven der in der vor-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, Helv. 19, 283 (1936).

²⁾ Die vorliegende Arbeit findet auch in der Monographie von H. Mohler über Lösungsspektren, Verlag G. Fischer, Jena, Berücksichtigung.

³⁾ Helv. 19, 1222 (1936).

angehenden Arbeit mitgeteilten Messungen sind in Fig. 1 zusammengestellt¹⁾. Diese praktisch bedingte Darstellung hat jedoch den Nachteil, dass die Kurven gewisser, sehr ähnlicher Verbindungen mehr oder weniger zusammenfallen. Aus diesem Grunde und der Übersicht halber sind die Kurven von Brommethyl-äthyl-keton, Bromacetophenon, Benzylbromid, Lewisit II und III weggelassen.

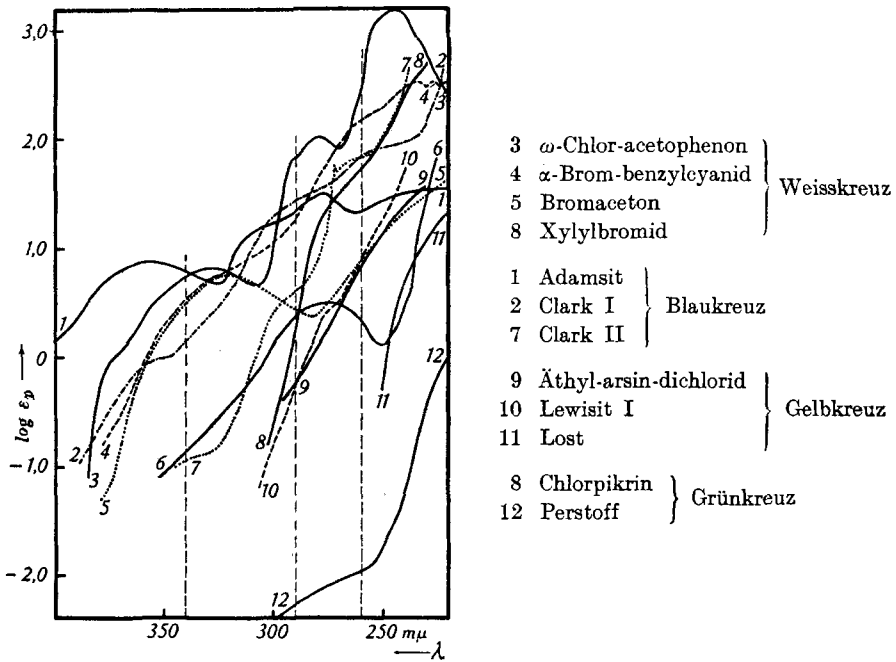


Fig. 1.

Bei der Diskussion der Anwendungsmöglichkeit eines solchen Kurvenbildes ist zu berücksichtigen, dass in praktischen Fällen nicht alle Substanzen in einer und derselben Probe sich vorfinden werden. Allerdings ist damit zu rechnen, dass durch Konzentrationsunterschiede Verschiebungen der abgebildeten Kurven in Richtung der Ordinatenachse auftreten, wodurch charakteristische Stellen verdeckt werden, andere aber deutlicher in Erscheinung treten können.

Zur einfacheren analytischen Behandlung ist der untersuchte Spektralbereich in vier Abschnitte unterteilt worden, die folgende Gebiete umfassen und folgende Sonderheiten aufweisen:

I: $> 340 \text{ m}\mu$ II: $340\text{—}290 \text{ m}\mu$ III: $290\text{—}260 \text{ m}\mu$ IV: $< 260 \text{ m}\mu$

Abschnitt I. Banden und Inflexionen der Blaukreuzkampfstoffe.

Abschnitt II. Banden und Inflexionen der Weisskreuzkampfstoffe.

¹⁾ Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn stud. chem. J. Sorge.

- Abschnitt III. Schmale Bande: Clark II.
 Mittelbreite Bande: Weisskreuz oder Adamsit.
 Breite Bande: Chlorpikrin.
 Mehr oder weniger deutliche Inflexion: Lewisite, Dick.
 Vertikaler Aufstieg: Weisskreuz und Gelbkreuz.
- Abschnitt IV. Banden: Weisskreuz.
 Knickpunkte: Grünkreuz.
 Anstieg gegen eine Inflexion: Lost.
 Steiler Anstieg: Gelbkreuz, Weisskreuz (Grünkreuz).

Es ist auch hier wie bei chemischen Methoden mit Tarnstoffen zu rechnen. Immerhin dürfte es kaum möglich sein, einen Tarnstoff für einen chemischen Kampfstoff zu finden, der dessen Kurve über das ganze untersuchte Gebiet unerkennlich machen würde. Für alle Fälle ist es wertvoll, die charakteristischen Punkte der einzelnen Kurven der Lage nach zu kennen¹⁾. Solche Tabellen (1—4) sind unten zusammengestellt.

Tabelle 1. *Maxima.*

356 m μ Adamsit	267 m μ Benzylcyanid
330,5 m μ Brom-acetophenon	265 m μ Benzylchlorid
329 m μ Chlor-acetophenon	264 m μ Benzylcyanid
300,5 m μ Brommethyl-äthyl-ke τ on	260 m μ Benzylchlorid
299 m μ Bromaceton	257 m μ Benzylcyanid
290,5 m μ Chlor-acetophenon	256,5 m μ Benzylchlorid
280 m μ Chlor-acetophenon	251,5 m μ Benzylcyanid
277,5 m μ Adamsit	247 m μ Brom-acetophenon
276 m μ Chlorpikrin	246 m μ Chlor-acetophenon
273 m μ Clark II	240 m μ Benzylcyanid
271,5 m μ Benzylchlorid	235 m μ Brom-benzylcyanid
	227,5 m μ Brom-benzylcyanid
	222 m μ Brom-benzylcyanid

Tabelle 2. *Minima.*

325 m μ Adamsit	263 m μ Adamsit
308 m μ Chlor-acetophenon	250 m μ Chlorpikrin
306 m μ Brom-acetophenon	230 m μ Benzylcyanid
269 m μ Chlor-acetophenon	
265 m μ Bromaceton und Bromäthyl-methyl-ke τ on	

Tabelle 3. *Knickpunkte.*

um 370 m μ Acetophenonderivate	257 m μ Perstoff
um 360 m μ Bromaceton und Bromäthyl-methyl-ke τ on (?)	248 m μ Chlorameisensäure-methyl-ester

¹⁾ ϵ_p -Werte kommen wegen der Vertikalverschiebung für die Lagebestimmung nicht in Betracht.

Tabelle 4.

Inflexionen oder sehr flache Banden.

410 m μ Adamsit	268 m μ Äthyl-arsin-dichlorid
350 m μ Clark I	260 m μ Clark II und Lewisit III
340 m μ Clark II	258 m μ Brom-benzylcyanid
325 m μ Brom-benzylcyanid	253 m μ Arsenrichlorid und Lewisit II
300 m μ Adamsit	245 m μ Clark I
291 m μ Brom-acetophenon	235 m μ Benzylbromid und Xylylbromid
290 m μ Clark I und Clark II	unter 220 m μ Lost (?)
274 m μ Lewisit I Benzylbromid und Xylyl- bromid	

Praktisch findet sich der Kampfstoff in der Luft, auf der Erde, auf Gegenständen usw. Aus der Luft kann er durch ein Adsorbens kondensiert und mit Hexan eluiert werden. Aus Erdproben lässt er sich mit Hexan extrahieren; Gegenstände werden je nach ihrer Natur mit Hexan extrahiert oder abgespült. Der Hexanauszug eignet sich nach einer allfälligen Vorreinigung zur Spektroskopie, wobei in vielen Fällen das halbquantitative und sehr rasch auszuführende *Hartley-Baly-Verfahren* ausreicht. Quantitative Versuche wurden mit Erfolg durchgeführt¹⁾.

Da der gefährlichste Kampfstoff, Lost, im untersuchten Spektralbereich keine sehr charakteristische Absorption aufweist, werden wir diese Verbindung noch im Vakuumspektrographen untersuchen.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

155. Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle

von W. Feitknecht.

V. Über basische Kobaltnitrate

(XV. Mitteilung über basische Salze)

von W. Feitknecht und G. Fischer.

(20. X. 36)

1. Einleitung.

Basische Nitrate des Kobalts sind verschiedentlich beobachtet und beschrieben worden. *Winkelblech*²⁾ erhielt beim Versetzen von Kobaltnitratlösung mit verdünntem Ammoniak einen blauen Niederschlag, der beim Zutritt von Luft grün wurde, und für den er analy-

¹⁾ Diss. Pólya, Zürich (1936).

²⁾ A. 13, 155 (1835).