

6. Die früher beschriebenen Nickel-Zink- und Kobalt-Zink-Doppelhydroxyde besitzen den gleichen Strukturtyp wie die  $\alpha$ -Formen der reinen Hydroxyde. Beim Nickel-Zink-Doppelhydroxyd besteht die Zwischenschicht aus ungeordnetem Zinkhydroxyd. Das frischgefällte blaue Kobalt-Zink-Doppelhydroxyd, enthält in den Zwischenschichten ungeordnetes Kobalhydroxyd, beim Altern findet ein Austausch des Kobalts der Zwischenschichten gegen Zink der Hauptschichten statt, was einen Farbwechsel in Rosa bedingt; die gealterten Kobalt-Zink-Doppelhydroxyde enthalten in den Zwischenschichten nur Zinkhydroxyd.

7. Es wird ein Vorschlag gemacht, wie die Konstitution dieser Festkörperverbindungen mit Doppelschichtenstruktur durch einfache Formeln wiedergegeben werden kann.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

---

### 89. Chemische Kampfstoffe VII<sup>1)</sup>.

#### Dipolmomente von Nasen- und Rachenreizstoffen (Blaukreuzkampfstoffen)

von H. Mohler.

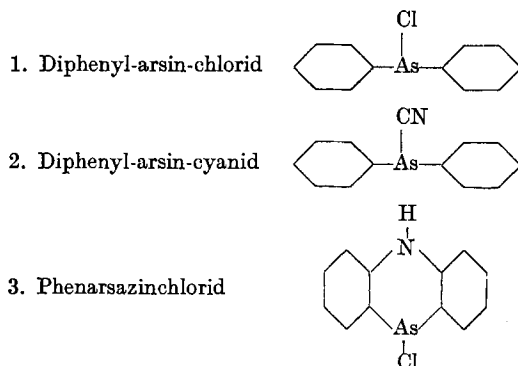
(23. V. 38.)

Die Blaukreuzkampfstoffe sind physiologisch durch eine Reizwirkung auf die Nasen- und Rachenorgane ausgezeichnet. Bei gewissen Personen tritt nach diesem Reiz Brechreiz ein, der nach einigen Stunden zu heftigem Erbrechen führen kann. Während des Weltkrieges waren diese Stoffe als Maskenbrecher bekannt. Sie durchdrangen die anfänglich üblichen Kohlefilter, lösten die Reizwirkung aus und zwangen den Maskenträger, die Maske herunterzureissen, weil der Nasen- und Rachenreiz schon ohne Maske unerträglich ist. Der Soldat wird dadurch ungeschützt der Wirkung der gleichzeitig mitgefeuerten Grünkreuzkampfstoffe (Buntfeuer) ausgesetzt. Auch die Laboratoriumsarbeit mit diesen Kampfstoffen ist ausserordentlich unangenehm, vor allem deshalb, weil Reizgrenze und Unerträglichkeitsgrenze sehr nahe beieinanderliegen und mit dem Auftreten des Reizes meist bereits die Unerträglichkeitsgrenze erreicht ist. Dies ist für Personen, die mit Brechreiz reagieren, recht widerlich.

---

<sup>1)</sup> VI. Mitteilung, Helv. 21, 67 (1938).

In diese Gruppe gehören drei Verbindungen, alles Arsenderivate, nämlich:



Die von uns gemessenen Dipolmomente sind nachfolgend zusammengestellt.  $P_E$  wurde in allen Fällen aus den Atomrefraktionen berechnet.

### 1. Diphenyl-arsin-chlorid.

Diphenyl-arsin-chlorid, Clark I (*Stoltzenberg*). Das Produkt bestand zum Teil aus grossen, gelben Krystallen, zum Teil aus einem gelben Öl. Die Krystalle wurden vom Öl getrennt und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die kleinen, schwach gelblichen Krystalle schmolzen bei  $39^\circ$ . Ein Teil des Öls wurde im Vakuum destilliert, Sdp.<sub>16 mm</sub>  $150\text{—}155^\circ$ . Das Destillat war hellgelb und erstarrte unterhalb  $18^\circ$  zu Krystallen; es stellt also sehr wahrscheinlich die labile Form dieser Verbindung dar. Messungen dieser Modifikation in Hexan ergaben dieselben Werte für  $\epsilon$  wie bei der stabilen Form. Der nach Abdampfen des Hexans verbliebene Rückstand war krystallisiert und schmolz bei  $39^\circ$ . Es hatte sich also bereits die Umwandlung in die stabile Form vollzogen. Lösungsmittel: Hexan (Tab. 1).

Tabelle 1.

	1	2	3	4
Molenbruch Diphenyl-arsin-chlorid . . . . .	0,0087	0,0151	0,0169	0,0218
Dielektrizitätskonstante . . . . .	2,020	2,053	2,082	2,097
Dichte . . . . .	0,7024	0,7094	0,7112	0,7166
Mittel $a\epsilon_1 = 8,08$ $a\epsilon_1$ . . . . .	9,22	7,48	8,40	7,20
Mittel $b\bar{d}_1 = 1,096$ $b\bar{d}_1$ . . . . .	1,107	1,099	1,089	1,091

$$P_\infty = 238,3$$

$$P_{A+E} = 85,3; \quad \epsilon_{20^\circ} = 3,36; \quad d_{20^\circ} = 1,365$$

$$P_E = 75,0, \quad P_A = 10,3, \quad P_O = 153,0; \quad \mu = 2,70 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

### 2. Diphenyl-arsin-cyanid.

Diphenyl-arsin-cyanid, Clark II (*Stoltzenberg*) bestand aus weissen bis gelblichen Krystallbrocken und wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise kleine, weisse Krystalle erhalten. Smp. 33—33,5°. Lösungsmittel: Hexan (Tab. 2).

Tabelle 2.

	1	2	3	4
Molenbruch Diphenyl-arsin-cyanid . .	0,0036	0,0077	0,0128	0,0172
Dielektrizitätskonstante . . . . .	2,004	2,070	2,159	2,232
Dichte . . . . .	0,6966	0,7007	0,7059	0,7103
Mittel $a\varepsilon_1 = 17,11$ $a\varepsilon_1$ . . . . .	17,50	16,94	17,06	16,97
Mittel $bd_1 = 1,027$ $bd_1$ . . . . .	1,044	1,029	1,020	1,017

$$P_\infty = 454,8$$

$$P_{A+E} = 84,6; \quad \varepsilon_{20^\circ} = 3,78, \quad d_{20^\circ} = 1,450$$

$$P_E = 73,4, \quad P_A = 11,2, \quad P_O = 370,2; \quad \mu = 4,19 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

### 3. Phenarsazinchlorid.

Phenarsazinchlorid, Adamsit (*Stoltzenberg*). Das technische Produkt bestand aus einem grünlichen Pulver. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Xylol wurden kleine, braune Krystallnadeln erhalten, die zweimal im Vakuum sublimiert wurden. Das letzte Sublimat bestand aus langen, gelben Nadeln vom Smp. 194—196°. Lösungsmittel: Benzol (Tab. 3).

Tabelle 3.

	1	2	3
Molenbruch Phenarsazinchlorid . . .	0,0041	0,0095	0,0135
Dielektrizitätskonstante . . . . .	2,328	2,387	2,425
Dichte . . . . .	0,8854	0,8971	0,9050
Mittel $a\varepsilon_1 = 10,50$ $a\varepsilon_1$ . . . . .	10,41	10,73	10,37
Mittel $bd_1 = 2,170$ $bd_1$ . . . . .	2,199	2,179	2,133

$$P_\infty = 181,6, \quad P_E = 74,31, \quad P_{A+O} = 107,3; \quad \mu = 2,26 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

In diesem Wert ist das Ultrarotglied eingeschlossen.

Für experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn *J. Sorgé*.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.