

91. Chemische Kampfstoffe IX.
Dipolmomente von Hautgiften (Gelbkreuzkampfstoffen)

von H. Mohler.

(23. V. 38.)

Aus dieser Gruppe wurden wie bei den spektroskopischen Untersuchungen fünf Verbindungen gemessen, nämlich:

1. Äthylarsin-dichlorid $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{As} \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$
2. β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{As} \begin{matrix} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{matrix}$
3. β, β' -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid $\begin{matrix} \text{Cl}-\text{CH}=\text{CH} \\ \text{Cl}-\text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{As}-\text{Cl}$
4. β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin $\begin{matrix} \text{Cl}-\text{CH}=\text{CH} \\ \text{Cl}-\text{CH}=\text{CH} \\ \text{Cl}-\text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{As}$
5. β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid $\begin{matrix} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{S}$

Äthyl-arsin-dichlorid wird verschieden zugeordnet. Da die Verbindung ebenfalls auf die Atmungsorgane wirkt, wird sie auch zu den Lungengiften gezählt. Daneben zeigt sie jedoch deutlich blasenziehende Eigenschaften, sodass die Zuordnung zur Gelbkreuzgruppe nicht abwegig ist. Als Arsenverbindung gehört sie aus chemischen Gründen eher in diese Gruppe als zu den Grünkreuzen.

Auch bei dieser Gruppe wurde P_E aus den Atomrefraktionen berechnet, ausgenommen bei β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin und β, β' -Dichlor-diäthyl-sulfid.

Tabelle 1.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Äthylarsin-dichlorid . . . | 0,0076 | 0,0109 | 0,0142 | 0,0172 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,372 | 2,410 | 2,447 | 2,482 |
| Dichte | 0,8914 | 0,8983 | 0,9045 | 0,9104 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 11,41$ $a\varepsilon_1$ | 11,26 | 11,51 | 11,38 | 11,48 |
| Mittel $bd_1 = 1,994$ bd_1 | 1,981 | 2,025 | 1,982 | 1,988 |

$$P_\infty = 165,1, \quad P_E = 32,8, \quad P_{A+O} = 132,3; \quad \mu = 2,51 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

In diesem Wert ist das Ultrarotglied eingeschlossen.

1. Äthylarsin-dichlorid.

Äthylarsin-dichlorid (*Stoltzenberg*). Das schwach gelbliche Produkt wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum rein und farblos erhalten. Sdp._{15 mm} 46°, Sdp._{10 mm} 41°. Lösungsmittel: Benzol (Tab. 1, S. 789).

2. β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid.

β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid, Lewisit I (*Stoltzenberg*) war eine schwarze Flüssigkeit. Nach dreimaliger Destillation im Vakuum wurde ein wasserhelles Produkt erhalten. Sdp._{22 mm} 86—87°. Lösungsmittel: Benzol (Tab. 2).

Tabelle 2.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch β -Chlorvinyl-arsin-dichlorid | 0,0059 | 0,0087 | 0,0119 | 0,0164 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,335 | 2,356 | 2,382 | 2,418 |
| Dichte | 0,8906 | 0,8985 | 0,9081 | 0,9212 |
| Mittel $a\epsilon_1 = 8,09$ $a\epsilon_1$ | 8,50 | 8,22 | 8,12 | 7,50 |
| Mittel $b\delta_1 = 2,60$ $b\delta_1$ | 2,44 | 2,56 | 2,66 | 2,73 |

$$P_\infty = 109,4, \quad P_E = 43,2, \quad P_{A+O} = 66,2; \quad \mu = 1,77 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

In diesem Wert ist das Ultrarotglied eingeschlossen.

3. β, β' -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid.

β, β' -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid, Lewisit II (*Stoltzenberg*). Das Produkt war braun gefärbt und wurde zweimal im Vakuum fraktioniert. Der bei 12 mm zwischen 114 und 116° übergehende Anteil wurde verwendet. Das Destillat war farblos. Lösungsmittel: Benzol (Tab. 3).

Tabelle 3.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Lewisit II | 0,0042 | 0,0063 | 0,0125 | 0,0196 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,308 | 2,320 | 2,354 | 2,398 |
| Dichte | 0,8870 | 0,8925 | 0,9086 | 0,9265 |
| Mittel $a\epsilon_1 = 5,58$ $a\epsilon_1$ | 5,53 | 5,53 | 5,51 | 5,75 |
| Mittel $b\delta_1 = 2,57$ $b\delta_1$ | 2,57 | 2,56 | 2,58 | 2,56 |

$$P_\infty = 96,3, \quad P_E = 51,9, \quad P_{A+O} = 44,4; \quad \mu = 1,45 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

In diesem Wert ist das Ultrarotglied eingeschlossen.

4. β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin.

β, β', β'' -Trichlor-trivinyl-arsin, Lewisit III (*Stoltzenberg*) war gelb gefärbt. Die zweimalige Vakuumdestillation ergab ein farbloses Destillat. Sdp._{10 mm} 130—131°. Lösungsmittel: Benzol (Tab. 4).

Tabelle 4.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Lewisit III | 0,0070 | 0,0119 | 0,0167 | 0,0239 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,302 | 2,317 | 2,330 | 2,349 |
| Dichte | 0,8926 | 0,9046 | 0,9157 | 0,9332 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 2,62$ $a\varepsilon_1$ | 2,43 | 2,67 | 2,69 | 2,68 |
| Mittel $bd_1 = 2,46$ bd_1 | 2,72 | 2,37 | 2,36 | 2,38 |

Da sich das Dipolmoment dieser Verbindung als sehr klein erwies¹⁾, schien es uns angezeigt, P_E nicht aus den Atomrefraktionen, sondern auf Grund des experimentell ermittelten Brechungsindex zu berechnen. Zur Messung diente ein *Pulfrich*-Refraktometer. Der bestimmte Wert betrug: $n_D^{20^\circ} = 1,5023$.

Die Berechnung von P_E erfolgte nach der *Lorenz-Lorentz*'schen Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_E.$$

Der daraus durch Einsetzen von n , M und d errechnete Wert ergab:

$$P_E = 48,7.$$

$$P_\infty = 51,9, \quad P_{A+O} = 3,2; \quad \mu = 0,39 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

In diesem Wert ist das Ultrarotglied eingeschlossen.

Tabelle 5.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Molenbruch Yperit | 0,0325 | 0,0629 | 0,0845 | 0,1029 |
| Dielektrizitätskonstante | 2,047 | 2,160 | 2,243 | 2,310 |
| Dichte | 0,7116 | 0,7285 | 0,7408 | 0,7518 |
| Mittel $a\varepsilon_1 = 3,43$ $a\varepsilon_1$ | 3,30 | 3,40 | 3,44 | 3,59 |
| Mittel $bd_1 = 0,5734$ bd_1 | 0,5790 | 0,5677 | 0,5732 | 0,5734 |

$$P_\infty = 112,6$$

$$P_{A+E} = 47,0; \quad \varepsilon_{10^\circ} = 2,9, \quad d_{10^\circ} = 1,3525$$

$$P_E = 38,6, \text{ nach der } \textit{Lorenz-Lorentz}\text{'schen Formel berechnet aus dem Wert für } n_D = 1,53125^2).$$

$$P_A = 8,4, \quad P_O = 65,6; \quad \mu = 1,76 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}^3)$$

¹⁾ Da allgemein angenommen wird, dass das Arsen auf der Spitze einer Pyramide sitzt, kann das Dipolmoment nicht Null sein. Für eine pyramidale Struktur spricht auch die Regel von *W. H. Zachariasen*, *Am. Soc.* **53**, 2123 (1931), durch *C.* **1931**, I, 3435; s. a. *A. Eucken*, *Grundriss der physikalischen Chemie*, Leipzig (1934).

²⁾ *M. Sartori*, *Die Chemie der Kampfstoffe*, Braunschweig (1935).

³⁾ Dieser Wert wurde in einer früheren Arbeit ohne experimentelle Einzelheiten bereits mitgeteilt, *H. Mohler*, *Helv.* **20**, 1447 (1937).

5. β , β' -Dichlor-diäthyl-sulfid.

β , β' -Dichlor-diäthyl-sulfid, Yperit, Lost, Senfgas (*Siegfried*) war eine wasserhelle Flüssigkeit. Sie wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sdp._{18 mm} 116°. Das Destillat erstarrte unterhalb 14° zu einer weissen, krystallinen Masse. Lösungsmittel: Hexan (Tab. 5, S. 791).

Schon früher wurde hervorgehoben, dass das Dipolmoment einen wichtigen Faktor bei der Beurteilung der räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel bildet. Die Untersuchungen über die aus unseren Dipolmomentmessungen bezüglich der Molekularstruktur zu ziehenden theoretischen Schlussfolgerungen stehen vor dem Abschluss und wir hoffen, demnächst ausführlich darüber zu berichten.

Für die Zuwendung von Mitteln aus der *Ciba- und Jac. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir dem Kuratorium verbindlich.

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

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

92. Über den Zusammenhang zwischen Depolarisationsgrad und Teilcheneigenschaften bei der Lichtstreuung in Kolloiden¹⁾

von *W. Lotmar*.

(23. V. 38.)

Einleitung.

Bei der Lichtstreuung in kolloiden Lösungen interessiert vor allem der Zusammenhang zwischen der Intensität, Farbe und Polarisation des Streulichts und der Grösse und Gestalt der streuenden Teilchen²⁾. Die Theorie dieses Zusammenhanges wurde hauptsächlich durch *Rayleigh*, *Mie* und *Gans* gefördert. In letzter Zeit wurde das Problem in allgemeiner Form durch *Raman*, *Krishnan*³⁾ und Mitarbeiter wieder aufgenommen.

Die vorliegende Untersuchung nahm ihren Ausgang von einer Arbeit von *Wöhlisch* und *Belonoschkin*⁴⁾ über die Depolarisation des Streulichts in verschiedenen Eiweisslösungen. Da die von ihnen gegebenen Messungen und deren Deutung nicht ganz überzeugend erschienen, wurden einige Eiweisslösungen neuerdings untersucht und auch die theoretischen Voraussetzungen der Autoren überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass die *Gans*'sche Theorie hier wie auch

¹⁾ Mit Unterstützung der *Rockefeller Foundation* ausgeführt.

²⁾ Zusammenfassende Darstellungen: *R. Gans*, Hdb. d. Experimentalphysik XIX; *H. A. Stuart*, Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik 8/II (1936); *M. Born*, Optik, Berlin 1933.

³⁾ Verschiedene Mitteilungen in Proc. Ind. Ac. Sc. [A] 1—5 (1935—1937).

⁴⁾ Bioch. Z. 284, 353 (1936).