

### 11. Chemische Kampfstoffe XIV.

#### Bestimmung von Kampfstoffen auf spektrophotometrischem Wege

von H. Mohler und J. Sorge.

(21. XII. 39.)

Nachdem mit der vorangehenden Mitteilung XIII die Messungen im kurzwelligen Ultraviolett ihren Abschluss gefunden haben, werden in Figg. 1—17 die ganzen Absorptionskurven der von uns in Hexan gemessenen Kampfstoffe mitgeteilt.

In Tab. 1—17 finden sich die spektroskopisch charakteristischen Merkmale, die der quantitativen Bestimmung dienen, dargestellt.

#### Augenreizstoffe.

Tabelle 1.

Bromaceton.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
299	1,90	Max.
265	1,57	Min.
215	2,57	Max.
205	2,52	Min.

Tabelle 2.

Brommethyl-äthyl-keton.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
301	1,92	Max.
265	1,50	Min.
213	2,49	Max.
202	2,45	Min.

Tabelle 3.

$\omega$ -Chlor-acetophenon.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 371	1,0	Infl.
329	1,83	Max.
308	1,63	Min.
291	2,86	Max.
289	2,82	Min.
280	3,00	Max.
269	2,92	Min.
246	3,92	Max.
221	3,20	Min.
198	4,22	Max.

Tabelle 4.

$\omega$ -Brom-acetophenon.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 372	1,4	Infl.
331	2,19	Max.
306	1,63	Min.
~ 290	2,9	Infl.
~ 280	3,1	Infl.
250	4,13	Max.
223	3,49	Min.
197	4,48	Max.

**Tabelle 5.**  
Benzylbromid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 274	2,6	Infl.
227	3,80	Max.
214	3,63	Min.
194	4,42	Max.

**Tabelle 6.**  
Xylylbromid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 274	2,9	Infl.
233	3,73	Max.
221	3,70	Min.
199	4,41	Max.

**Tabelle 7.**  
Brom-benzyl-cyanid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 373	1,1	Infl.
330	2,36	Max.
322	2,31	Min.
315	2,36	Max.
305	2,31	Min.
242	3,72	Max.
225	3,64	Min.

Die Absorptionskurven gestatten in analytischer Hinsicht entweder eine unbekannte Substanz zu identifizieren oder eine bekannte Substanz quantitativ zu bestimmen. Im ersteren Fall ist das Absorptionsspektrum zu bestimmen und die Kurve mit denjenigen der authentischen Substanzen, die in Figg. 1—17 dargestellt sind, zu vergleichen. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Substanz möglichst rein ist, weil sonst Feinheiten in der Kurve verlorengehen können. Zum zweiten Fall seien noch einige Ausführungen und Beispiele gegeben.

Nasen- und Rachenreizstoffe.

**Tabelle 8.**  
Diphenyl-arsin-chlorid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
351	1,43	Max.
347	1,41	Min.
~ 284	2,9	Infl.
268	3,28 <sup>1)</sup>	Max.
270	4,00 <sup>2)</sup>	Max.
253	3,18 <sup>1)</sup>	Min.
253	3,80 <sup>2)</sup>	Min.

<sup>1)</sup> Mit vorbelichteter Lösung.

<sup>2)</sup> Mit unbelichteter Lösung.

**Tabelle 9.**  
Diphenyl-arsin-cyanid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 290	2,0	Infl.
270	2,96	Max.
268	2,87	Min.
~ 260	3,1	Infl.
254	3,39	Max.
251	3,34	Min.
~ 247	3,7	Infl.
242	4,00	Max.
240	3,95	Min.
227	4,40	Max.
220	4,35	Min.
~ 200	5,2	Infl.

**Tabelle 10.**  
Phenarsazinchlorid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
357	3,74	Max.
325	3,31	Min.
306	4,06	Max.
293	3,81	Min.
276	4,36	Max.
259	3,98	Min.
248	4,50	Max.
244	4,43	Min.
233	4,74	Max.
227	4,67	Min.
220	4,88	Max.
212	4,71	Min.
198	5,21	Max.
193	5,15	Min.

Lungengifte.

**Tabelle 11.**  
Chlorpikrin.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
276	1,72	Max.
250	1,36	Min.
205	3,50	Max.
194	3,44	Min.

**Tabelle 12.**  
Chlorameisensäure-trichlor-methylester.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 257	-0,6	Infl.
~ 230	1,1	Infl.

Hautgifte.

**Tabelle 13.**  
Äthyl-arsin-dichlorid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
241	3,25	Max.
220	3,01	Min.

**Tabelle 14.**  
 $\beta$ -Chlorvinyl-arsin-dichlorid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 280	2,5	Infl.
~ 252	3,4	Infl.
~ 230	3,8	Infl.
214	4,00	Max.

**Tabelle 15.**  
 $\beta, \beta'$ -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid.

$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$	Kurventeil
~ 310	1,5	Infl.
~ 266	3,1	Infl.
~ 238	3,7	Infl.
~ 220	4,0	Infl.
209	4,15	Max.

**Tabelle 16.**  
β, β', β''-Trichlor-trivinyl-arsin.

λ mμ	log ε	Kurventeil
~ 255	3,3	Infl.
~ 238	3,8	Infl.
~ 226	4,1	Infl.
207	4,41	Max.

**Tabelle 17.**  
β, β'-Dichlor-diäthyl-sulfid.

λ mμ	log ε	Kurventeil
~ 278	-0,2	Infl.
~ 230	2,2	Infl.
~ 212	3,1	Infl.
202	3,65	Max.
194	3,30	Min.

**Quantitative Bestimmung.**

1. Allgemeines.

Ist die Absorptionskurve einer Substanz bekannt, so erhält man die Konzentration *c* aus der Gleichung<sup>1)</sup>

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$$

als

$$c = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$$

Durch Einführen der *Schwarzschild'schen* Beziehung nimmt die Gleichung die Form an

$$c = \frac{n}{\varepsilon \cdot d} \log \frac{t}{t_0} \dots \dots \dots (1)$$

worin *n* eine Plattenkonstante (für die von uns verwendeten Ilford Zenith extra sensitive Platten = 0,9), *ε* der molare Extinktionskoeffizient, *d* die Schichtdicke in cm, *t* und *t*<sub>0</sub> die Belichtungszeiten für die Lösung bzw. Lösungsmittel bedeuten.

Aus Gleichung (1) lässt sich die unbekannte Konzentration einer bekannten Substanz berechnen, indem *d* und *t/t*<sub>0</sub> für einige Wellenlängen bestimmt und die zugehörigen *ε*-Werte aus der bekannten Absorptionskurve der betreffenden Substanz abgelesen werden; *c* = *c*<sub>m</sub> wird molar erhalten.

Interessiert nicht die molare, sondern die prozentuale Konzentration *c*<sub>p</sub>, so ist an Stelle des molaren Extinktionskoeffizienten *ε* (= *ε*<sub>m</sub>) mit dem prozentualen *ε*<sub>p</sub> zu rechnen.

und

$$\varepsilon = \varepsilon_m = k \cdot \varepsilon_p,$$

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_m}{k},$$

$$k = \frac{M}{10}, \quad M = \text{Molekulargewicht, und}$$

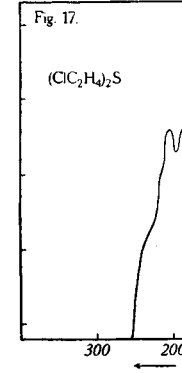
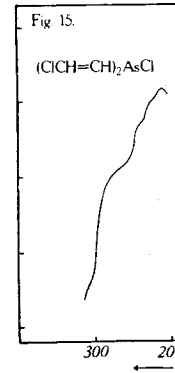
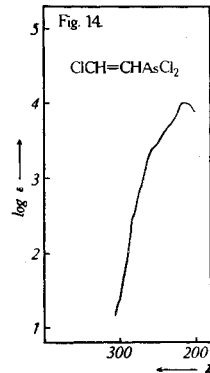
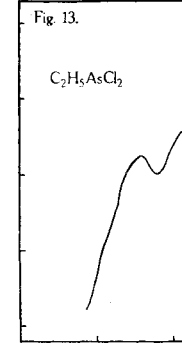
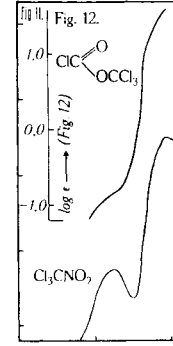
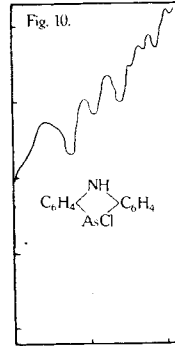
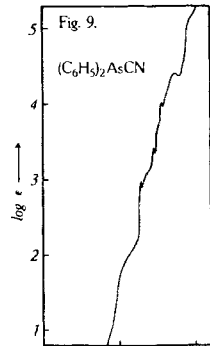
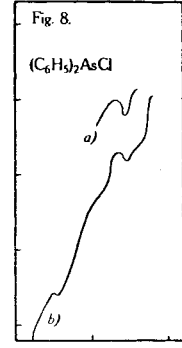
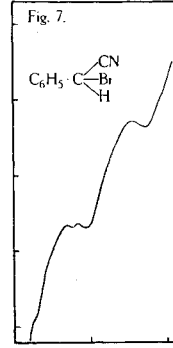
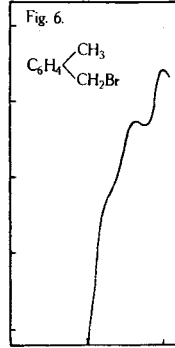
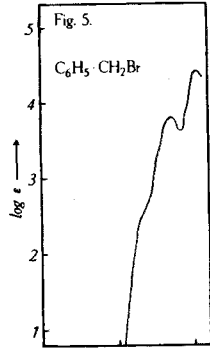
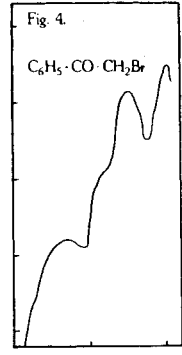
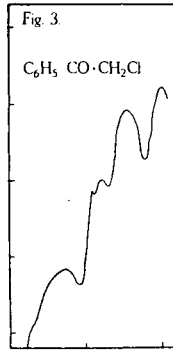
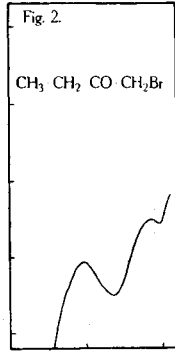
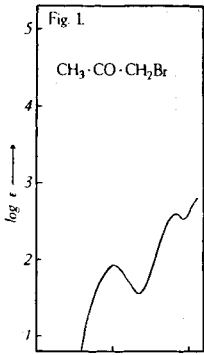
somit

$$c_p = \frac{n}{\varepsilon_p \cdot d} \log \frac{t}{t_0}$$

oder

$$c_p = \frac{n \cdot M}{\varepsilon_m \cdot 10} \log \frac{t}{t_0} \dots \dots \dots (2)$$

<sup>1)</sup> Einzelheiten über die mathematische Behandlung dieser Formel finden sich bei *H. Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937).



Figg. 1—17.

- Fig. 1. Bromaceton.  
 „ 2. Brommethyl-äthyl-keton.  
 „ 3.  $\omega$ -Chlor-acetophenon.  
 „ 4.  $\omega$ -Brom-acetophenon.  
 „ 5. Benzylbromid.  
 „ 6. Xylylbromid.  
 „ 7. Brom-benzyl-cyanid.  
 „ 8. Diphenyl-arsin-chlorid. a) unbelichtete Lösung; b) vorbelichtete Lösung.  
 „ 9. Diphenyl-arsin-cyanid.  
 „ 10. Phenarsazinchlorid.  
 „ 11. Chlorpikrin.  
 „ 12. Chlorameisensäure-trichlor-methylester (Ordinatenmasstab:  $-1,0$  bis  $+1,0$ ).  
 „ 13. Äthyl-arsin-dichlorid.  
 „ 14.  $\beta$ -Chlorvinyl-arsin-dichlorid.  
 „ 15.  $\beta, \beta'$ -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid.  
 „ 16.  $\beta, \beta', \beta''$ -Trichlor-trivinyl-arsin.  
 „ 17.  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid.

Lösungsmittel in allen Fällen: Hexan.

Die Absorptionsspektrophotometrie gilt heute allgemein noch als komplizierte Methode, auch scheut sich der Chemiker vor allzuviel Rechenarbeit. Wenn die Apparatur aber einmal justiert ist, dann verursacht eine Aufnahme wenig Mühe, und die Ausrechnung wird ganz erheblich reduziert, wenn immer dieselben Belichtungszeiten und dieselbe Abstufung der Schichtdicken verwendet werden. Wir belichten in der Regel die Lösung 60'' und 40'', das Lösungsmittel 10'', sodass für den Quotienten  $t/t_0$  stets die Werte 6 und 4 auftreten. Die Schichtdicken sind logarithmisch für die Werte zwischen 0,1 und 10 cm beim Balyrohr, zwischen 0,01 und 1 mm bei der Mikroküvette abgestuft. Die aus diesen Belichtungszeiten und Schichtdicken sich ergebenden  $\log \epsilon$ - bzw.  $\log \epsilon_p$ -Werte sind graphisch auf einen Streifen Millimeterpapier für die Konzentration 1 molar bzw. 1% aufgetragen<sup>1)</sup>. Für kleinere oder grössere Konzentrationen als die erwähnten muss der Streifen lediglich um den Logarithmus der Konzentrationsänderung nach oben oder nach unten verschoben werden, um die Extinktionshöhen für die aufgetragenen Schichtdicken sofort ablesen zu können. Der Zeitgewinn ist ganz enorm, und Fehlerquellen sind sozusagen ausgeschaltet.

Zur analytischen Auswertung einer Aufnahme kommen in erster Linie Kurvenpunkte in Frage, deren Koordinaten (Wellenlänge und Extinktionshöhe) genau definiert sind, also Maxima und Minima, allenfalls noch deutliche Inflexionen. Wenn genügend Substanz vorliegt, werden zweckmässig mehrere charakteristische Punkte der Kurve zur Konzentrationsbestimmung herangezogen und die Konzentration für jeden einzelnen Punkt nach Formel (2) berechnet. Aus den gefundenen Werten nimmt man das Mittel.

<sup>1)</sup> Die Einführung dieses Streifens geht auf meinen früheren Mitarbeiter, Herrn H. Forster, zurück. H. M.

## 2. Kleinste nachweisbare Mengen.

Die zur Bestimmung erforderliche Substanzmenge ist um so kleiner, je höher das Maximum der Kurve liegt. Werden zur quantitativen Bestimmung die Maxima im kurzwelligen Ultraviolett herangezogen und wird in Mikroküvetten gearbeitet, so lassen sich noch ausserordentlich kleine Mengen nachweisen. Tab. 18 gibt hierüber eine Aufstellung. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Schicht von 10 mm Durchmesser und 1 mm Dicke. Die erforderliche Lösungsmenge (Lösungsmittel Hexan) für eine Füllung beträgt dann ca. 0,08 cm<sup>3</sup>.

Tabelle 18<sup>1)</sup>.

Kampfstoff	Lage des höchsten Messpunktes		Kleinste molare Konzentration	Kleinste nachweisbare Menge in mg
	$\lambda$ m $\mu$	log $\epsilon$		
Bromaceton . . . . .	209	2,48	0,0215	0,270
Brommethyl-äthyl-keton . . . . .	212	2,47	0,0215	0,300
$\omega$ -Chlor-acetophenon . . . . .	198	4,18	0,000468	0,006
$\omega$ -Brom-acetophenon . . . . .	199	4,47	0,000240	0,004
Benzylbromid . . . . .	195	4,39	0,000295	0,004
Xylylbromid . . . . .	199	4,40	0,000282	0,004
Brom-benzyl-cyanid . . . . .	~244	3,67	0,001514	0,024
Diphenyl-arsin-chlorid . . . . .	271	3,93	0,000832	0,017
Diphenyl-arsin-cyanid . . . . .	226	4,37	0,000302	0,006
	{ 200 <sup>2)</sup>	5,21	0,000045	0,0009
Phenarsazinchlorid . . . . .	198	5,22	0,000040	0,0009
Chlorpikrin . . . . .	205	3,46	0,002455	0,032
Chlorameisensäure-trichlor-methylester . . . . .	~222 <sup>2)</sup>	1,20	0,3981	6,32
Äthyl-arsin-dichlorid . . . . .	249	3,24	0,00407	0,056
$\beta$ -Chlorvinyl-arsin-dichlorid . . . . .	214	4,00	0,000759	0,013
$\beta, \beta'$ -Dichlor-divinyl-arsin-chlorid . . . . .	209	4,13	0,000525	0,010
$\beta, \beta', \beta''$ -Trichlor-trivinyl-arsin . . . . .	207	4,37	0,000302	0,006
$\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid . . . . .	202	3,66	0,001995	0,025

## 3. Beispiele.

Im folgenden sind einige Beispiele mitgeteilt, die sich auf je einen Vertreter der vier Kampfstoffklassen beziehen. Sie geben gleichzeitig Aufschluss über die Genauigkeit der Methode.

<sup>1)</sup> Da die Maxima der Kurven aus den obersten Messpunkten graphisch ermittelt werden, wurden letztere und nicht die Maxima zur Berechnung verwendet.

<sup>2)</sup> Inflexion.

a) Brommethyl-äthyl-keton.

Einwage: 0,0601 g in 100 cm<sup>3</sup> Hexan.

Zur Bestimmung der Konzentration wurden die Maxima bei 301 und 213 m $\mu$  berücksichtigt (Tab. 19).

Tabelle 19.

	log $\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon_p$	$d$	$\frac{t}{t_0}$
Messpunkt 305 m $\mu$	1,92	83,18	5,495	2,1 cm	6
Messpunkt 213 m $\mu$	2,48	302,0	19,95	0,6 cm	6

$c_{p1}$  aus Messpunkt 305 m $\mu$ :

$$c_{p1} = \frac{0,9}{5,495 \cdot 2,1} \log 6 = 0,0606\% \text{ (Fehler } +0,8\%)$$

$c_{p2}$  aus Messpunkt 213 m $\mu$ :

$$c_{p2} = \frac{0,9}{19,95 \cdot 0,6} \log 6 = 0,0586\% \text{ (Fehler } -2,5\%)$$

Mittel  $c_p$  aus  $c_{p1}$  und  $c_{p2}$ :

$$c_p = 0,0596 \text{ g in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } -0,8\%)$$

b) Chlorpikrin.

Einwage: 0,151 g in 50 cm<sup>3</sup> Hexan.

Zur Bestimmung der Konzentration dienten Maximum bei 276 m $\mu$  und Minimum bei 250 m $\mu$  (Tab. 20).

Tabelle 20.

	log $\epsilon$	$\epsilon$	$\epsilon_p$	$d$	$\frac{t}{t_0}$
Messpunkt 276 m $\mu$	1,75	56,23	3,42	0,7 cm	6
Messpunkt 250 m $\mu$	1,38	23,99	1,46	1,2 cm	4

$c_{p1}$  aus Messpunkt 276 m $\mu$ :

$$c_{p1} = \frac{0,9}{3,42 \cdot 0,7} \log 6 = 0,293\% = 0,147 \text{ g in } 50 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } -2,6\%)$$

$c_{p2}$  aus Messpunkt 250 m $\mu$ :

$$c_{p2} = \frac{0,9}{1,46 \cdot 1,2} \log 4 = 0,309\% = 0,155 \text{ g in } 50 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } +2,6\%)$$

Mittel  $c_p$  aus  $c_{p1}$  und  $c_{p2}$ :

$$c_p = 0,151 \text{ g in } 50 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } \pm 0,0\%)$$



e) Diphenyl-arsin-cyanid.

Einwage: 1,015 mg in 100 cm<sup>3</sup> Hexan.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte auf Grund der drei Maxima bei 254, 242 und 227 m $\mu$  (Tab. 21).

Tabelle 21.

	log $\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon_p$	$d$	$\frac{t}{t_0}$
Messpunkt 254 m $\mu$	3,40	2512	98,6	5,6 cm	4
Messpunkt 242 m $\mu$	4,00	10000	392,6	1,3 cm	4
Messpunkt 227 m $\mu$	4,40	25120	986,3	0,7 cm	6

$c_{p1}$  aus Messpunkt 254 m $\mu$ :

$$c_{p1} = 0,000981\% = 0,981 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } -3,2\%)$$

$c_{p2}$  aus Messpunkt 243 m $\mu$ :

$$c_{p2} = 0,001061\% = 1,061 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } +4,6\%)$$

$c_{p3}$  aus Messpunkt 227 m $\mu$ :

$$c_{p3} = 0,001014\% = 1,014 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } -0,1\%)$$

Mittel  $c_p$  aus  $c_{p1}$ ,  $c_{p2}$  und  $c_{p3}$ :

$$c_p = 1,019 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } +0,4\%)$$

d)  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid.

Einwage: 7,44 mg in 100 cm<sup>3</sup> Hexan.

Zur Konzentrationsbestimmung können Maximum bei 202 m $\mu$  und Minimum bei 194 m $\mu$  dienen (Tab. 22).

Tabelle 22.

	log $\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon_p$	$d$	$\frac{t}{t_0}$
Messpunkt 203 m $\mu$	3,77	5888	233,9	0,4 cm	6
Messpunkt 194 m $\mu$	3,28	1905	120,0	0,6 cm	4

$c_{p1}$  aus Messpunkt 203 m $\mu$ :

$$c_{p1} = \frac{0,9}{233,9 \cdot 0,4} \log 6 = 0,00748\% = 7,48 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } +0,5\%)$$

$c_{p2}$  aus Messpunkt 194 m $\mu$ :

$$c_{p2} = \frac{0,9}{120,0 \cdot 0,6} \log 4 = 0,00753\% = 7,53 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } +1,2\%)$$

Mittel  $c_p$  aus  $c_{p1}$  und  $c_{p2}$ :

$$c_p = 7,50 \text{ mg in } 100 \text{ cm}^3 \text{ (Fehler } +0,8\%)$$

4. Kampfstoffgemische.

Liegt ein Gemisch von Kampfstoffen vor, dessen qualitative Zusammensetzung bekannt ist, so sind die Komponenten auf spektrophotometrischem Wege bestimmbar. Dabei können zwei Fälle ein-

treten. 1. Die Absorptionskurve der Mischung zeigt Banden oder deutliche Inflexionen, die für die Komponenten spezifisch sind. In diesem Fall wird für die einzelnen Absorptionsgebiete verfahren, als ob nur eine Komponente vorliegen würde. 2. Die Absorptionsbanden mehrerer Komponenten liegen so nahe beieinander, dass die Messung der Mischung in diesem Gebiet nur ein einziges Band zeigt, oder ein Bestandteil des Gemisches besitzt eine sehr hohe Extinktion oder ist in grosser Konzentration vorhanden. In diesem Fall dominiert das Spektrum dieser Substanz. Hier werden für einige beliebig gewählte Wellenlängen die Extinktionen der Komponenten aus ihren  $\log \varepsilon$ -Kurven entnommen und daraus in Verbindung mit dem Extinktionswert der Mischung das Verhältnis der Konzentrationen der Komponenten berechnet. Bei bekannter Gesamtkonzentration kann die vorhandene Menge jedes Anteils ermittelt werden.

Wann bei gegebenen Komponenten einer Mischung der erste oder der zweite Fall eintritt, lässt sich aus den molaren Absorptionskurven der einzelnen Kampfstoffe im voraus entscheiden. Im folgenden werden zwei Beispiele mitgeteilt.

### 1. Fall.

Gegeben ist eine Mischung von Benzylbromid und Chlorpikrin im Verhältnis 1 : 2. Beispielsweise enthalte eine Hexanlösung 0,10 % Chlorpikrin und 0,05 % Benzylbromid. Wir berechnen für diese Konzentrationen der beiden Substanzen aus ihren  $\log \varepsilon$ -Kurven die zugehörigen  $\log \varepsilon_p \cdot c_p$ -Kurven auf Grund der Beziehung  $\varepsilon = \varepsilon_m = k \cdot \varepsilon_p$ . Dann ist

$$\log \varepsilon_p \cdot c_p = \log \varepsilon + \log \left( \frac{c_p}{k} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wobei  $k = M/10$  ( $M =$  Molekulargewicht der Substanz) ist.  $\log (c_p/k)$  beträgt für Chlorpikrin 0,78-3 und für Benzylbromid 0,47-3. Auf Grund der erhaltenen Werte sind die Kurven für die gegebenen Konzentrationen der beiden Kampfstoffe konstruierbar (Fig. 18). Aus dem Kurvenbild lässt sich ohne weiteres die Form der Kurve ersehen, welche eine Mischung von Chlorpikrin und Benzylbromid im Verhältnis 2 : 1 ergeben würde. In der Figur ist diese Kurve gestrichelt dargestellt. Sie folgt bis zum Wert  $\lambda = 276 \text{ m}\mu$  der Chlorpikrin-Kurve; unterhalb dieser Wellenlänge ist ihre Form durch die Absorption von Benzylbromid bedingt. Die Inflexion bei  $\sim 280 \text{ m}\mu$  entspricht also dem Maximum von Chlorpikrin bei  $276 \text{ m}\mu$ , und die Konzentration der Komponente Chlorpikrin kann aus Schichtdicke und Belichtungszeit, bei der die Inflexion in der Mischung auftritt, nach der Methode berechnet werden, die bei den reinen Substanzen angewendet wurde. Andererseits ist das Maximum der

Kurve der Mischung bei  $\sim 225 \text{ m}\mu$  bedingt durch das Maximum des Benzylbromids bei  $227 \text{ m}\mu$  und lässt sich somit in analoger Weise für die Berechnung der Konzentration des Benzylbromids verwenden.

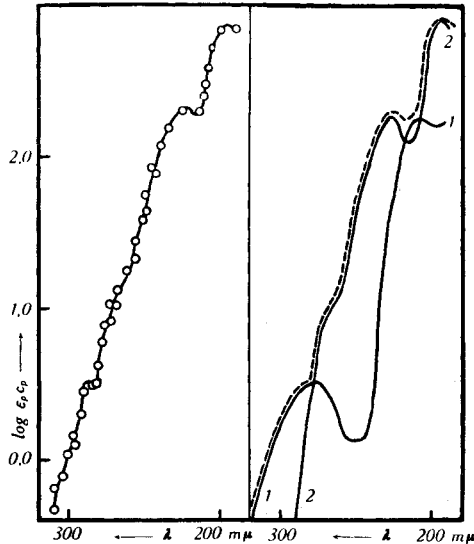


Fig. 18.

Mischung Chlorpikrin (1) 0,10% und Benzyl-bromid (2) 0,05% in Hexan.  
 ----- Kurve der Mischung, berechnet.  
 -o-o-o- Kurve der Mischung, experimentell ermittelt.

## 2. Fall.

Als Beispiel für den Fall, dass die Absorption einer Komponente der Mischung die charakteristischen Absorptionseffekte der anderen Substanz überdeckt, sei die Mischung Brom-benzyl-cyanid + Äthylarsin-dichlorid im Verhältnis 1 : 1 angeführt. Eine Hexanlösung enthalte je 0,005 % der beiden Substanzen. Wir berechnen wieder die  $\log \epsilon_p \cdot c_p$ -Werte und erhalten für Brom-benzyl-cyanid  $\log \epsilon_p \cdot c_p = \log \epsilon + (0,42-4)$  und für Äthylarsin-dichlorid  $\log \epsilon_p \cdot c_p = \log \epsilon + (0,46-4)$ . Fig. 19 zeigt die gegenseitige Stellung der  $\log \epsilon_p \cdot c_p$ -Kurven der beiden Komponenten. In diesem Fall wird die Aufnahme der Mischung eine Kurve ergeben, die in ihrer Form der Kurve des Benzyl-cyanids entspricht. Sie wird lediglich im Koordinatensystem etwas tiefer liegen als die  $\log \epsilon_p$ -Kurve des Benzyl-cyanids, da letzteres nur einen Teil der in der Lösung enthaltenen Substanz ausmacht.

Hier ist die Berechnung der Konzentration der beiden Komponenten möglich nach der Gleichung:

$$\log \frac{I_0}{I} = d (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2) \dots \dots \dots (4)$$

Die beiden unbekanntenen  $c_1$  und  $c_2$  sind berechenbar, wenn die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der beiden Substanzen für zwei verschiedene Wellenlängen bekannt sind. Wir erhalten dann die zwei Ausdrücke:

$$\lambda = \lambda': \log \frac{I_0'}{I'} = d' (\varepsilon_1' c_1 + \varepsilon_2' c_2)$$

und

$$\lambda = \lambda'': \log \frac{I_0''}{I''} = d'' (\varepsilon_1'' c_1 + \varepsilon_2'' c_2)$$

woraus sich für die gesuchten Konzentrationen unter Berücksichtigung der *Schwarzschild'schen* Beziehung ergeben:

$$c_1 = \frac{1}{\frac{\varepsilon_1' \cdot \varepsilon_2''}{\varepsilon_2'} - \varepsilon_1''} \left[ \frac{\varepsilon_2'' \frac{0,9}{d'} \log \frac{t'}{t_0'}}{\varepsilon_2'} - \frac{0,9}{d''} \log \frac{t''}{t_0''} \right]$$

$$c_2 = \frac{1}{\frac{\varepsilon_2' \cdot \varepsilon_1''}{\varepsilon_1'} - \varepsilon_2''} \left[ \frac{\varepsilon_1'' \frac{0,9}{d'} \log \frac{t'}{t_0'}}{\varepsilon_1'} - \frac{0,9}{d''} \log \frac{t''}{t_0''} \right]$$

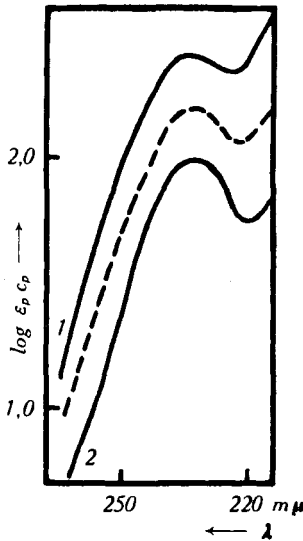


Fig. 19.

Mischung Brom-benzyl-cyanid (1) und Äthyl-arsin-dichlorid (2)  
im Verhältnis 1:1, gegenseitige Stellung (in Hexan).

----- Kurve der Mischung (berechnet).

Auch hiefür sei ein Beispiel angeführt. Es wurde eine Hexanlösung hergestellt, die 0,00122 % Brom-benzyl-cyanid (=  $c_1$ ) und 0,00250 % Äthyl-arsin-dichlorid (=  $c_2$ ) enthielt. Wir berechnen die

beiden Konzentrationen bei den Wellenlängen  $\lambda' = 243$  und  $\lambda'' = 224 \mu$ . Für die beiden Substanzen ergeben sich aus ihren  $\log \varepsilon$ -Kurven folgende  $\varepsilon_p$ -Werte:

$$\lambda' = 243: \varepsilon'_1 = 239, \varepsilon'_2 = 99; \quad d' = 1,3, \frac{t'}{t'_0} = 4$$

$$\lambda'' = 224: \varepsilon''_1 = 238, \varepsilon''_2 = 60; \quad d'' = 2,2, \frac{t''}{t''_0} = 6$$

Die Werte für  $d$  und  $t/t_0$  wurden durch die Aufnahme der Mischung bei den entsprechenden Wellenlängen erhalten. Setzt man diese Werte in die oben angeführten Ausdrücke für  $c_1$  und  $c_2$  ein, so erhält man:

$$c_1 = 0,00120\% \text{ Brom-benzyl-cyanid (Fehler } -1,6\%)$$

$$c_2 = 0,00260\% \text{ Äthyl-arsin-dichlorid (Fehler } +4,0\%)$$

Liegt eine Kampfstoffmischung von mehr als zwei Komponenten vor, so kann man prinzipiell gleich verfahren wie bei einem binären Gemisch, denn es gilt bei  $n$ -Komponenten allgemein

$$\log \frac{I_0}{I} = d \sum \varepsilon_n c_n = d (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n)$$

Gemäss dieser Beziehung müssen die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten für  $n$  verschiedene Wellenlängen sowie  $d$  und  $t/t_0$  der Mischung bekannt sein, um zu den Gleichungen für die einzelnen Konzentrationen zu gelangen. Dieses Verfahren führt aber zu sehr komplizierten Ausdrücken, so dass man besser versucht, das Problem sukzessive auf Gleichungen mit zwei oder einer Unbekannten zurückzuführen. Die einzuschlagenden Verfahren wechseln mit der Art der Komponenten einer Mischung.

Als ein möglicher Weg zur Behandlung einer ternären Kampfstoffmischung sei zum Schluss noch das Beispiel der Mischung Chlorpikrin +  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid + Diphenyl-arsin-cyanid gewählt. Es wurde eine Hexanlösung hergestellt, mit:

Chlorpikrin . . . . .	0,0413%
$\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid. . . . .	0,1000%
Diphenyl-arsin-cyanid . . . . .	0,0040%

Die Lösung ist also insgesamt 0,1453%ig. Die Gesamtmenge der gelösten Kampfstoffe wurde als bekannt vorausgesetzt, da ihre Feststellung (Abdampfen des Hexans und Wägen des Rückstandes) keine Schwierigkeiten bietet. Ebenso soll die qualitative Zusammensetzung der Mischung als bekannt angenommen werden.

Von dieser Lösung wird das Absorptionsspektrum gemessen, darauf wird die Lösung 1:10 verdünnt und das Spektrum nochmals gemessen, um den ganzen möglichen Wellenbereich einzubeziehen. Die  $\log \varepsilon_p$ -Kurve der Mischung ist in Fig. 20 wiedergegeben. Die ausgezogene Linie bedeutet den mit der ursprünglichen Kon-

zentration und den Schichtdicken 0,1—10 cm erhaltenen Teil der Kurve, die gestrichelte Linie den mit der Verdünnung 1:10 und den Schichtdicken 0,1—1 cm erhaltenen Teil. In Fig. 20 ist die gegenseitige Lage der Kurven der drei Komponenten bei den angegebenen Konzentrationen zum Vergleich eingezeichnet.

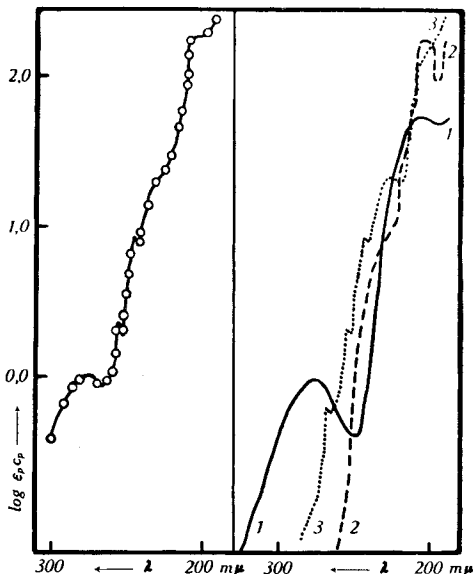


Fig. 20.

Mischung von Chlorpikrin (1) 0,0413%,  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (2) 0,100% und Diphenyl-arsin-chlorid (3) 0,0040%, gegenseitige Stellung (in Hexan).

—○—○— Kurve der Mischung, experimentell ermittelt.

Wenn wir die Kurve der Mischung (Fig. 20) betrachten, so finden wir ein ausgeprägtes Band bei  $\sim 275 \text{ m}\mu$ . Dieses Band kann nur durch Chlorpikrin bedingt sein, da keiner der beiden anderen Komponenten in diesem Gebiet ein derartig ausgesprochenes Maximum zukommt. Es ist also möglich, mittels dieses Bandes, wie bereits oben gezeigt wurde, die Konzentration des Chlorpikrins unabhängig von den beiden anderen Substanzen zu berechnen.

Da dieses Band in der Aufnahme der unverdünnten Lösung bei  $d = 3,8$  und  $t/t_0 = 4$  auftrat und sein  $\epsilon$ -Wert (aus der Kurve des Chlorpikrins entnommen) 56,2 beträgt, so ergibt sich die Konzentration für Chlorpikrin zu

$$c_1 = \frac{0,9 \cdot \log 4}{56,2 \cdot 3,8} = 0,00252 \text{ molar} = 0,0415\% \text{ (Fehler } +0,5\%)$$

Nach diesem Maximum steigt die Kurve der Mischung über kleinere Inflexionen stark an und zeigt im Gebiet um  $200 \text{ m}\mu$  eine

starke, bei der Verdünnung 1:10 mit den Schichtdicken 0,2 und 0,3 cm erhaltene Inflexion. In diesem Spektralgebiet absorbieren alle drei Komponenten selektiv, und zwar zeigt  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylsulfid eine starke, Chlorpikrin eine schwache Bande und Diphenylarsin-cyanid eine Inflexion. Somit könnte dieser Absorptionsakt jeder der drei Substanzen zukommen. Nun zeigt aber, auf Grund der bereits ermittelten Konzentration des Chlorpikrins, eine einfache Rechnung, dass bei den Schichtdicken 0,2 und 0,3 cm Chlorpikrin in dieser Verdünnung nicht mehr absorbieren kann. Die geringste Schichtdicke, bei der Chlorpikrin in der vorliegenden Konzentration  $c: 0,000252$  molar bei  $\sim 200 \text{ m}\mu$  noch absorbiert, berechnet sich aus der umgeformten Gleichung (1)

$$d = \frac{n}{\epsilon_{200} \cdot c} \log \frac{t}{t_0}$$

und man erhält nach Einsetzen der Werte für diese Schichtdicke

$$d = \frac{0,9}{3019 \cdot 0,000252} \log 4 = 0,7 \text{ cm}$$

Wir können daher im obersten Teil der Kurve der Mischung den Einfluss des Chlorpikrins als ausgeschaltet betrachten und im Gebiet um  $200 \text{ m}\mu$  das System als eine binäre Mischung von  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylsulfid und Diphenylarsin-cyanid behandeln. Indem wir das oben erörterte Verfahren anwenden, bilden wir für zwei verschiedene Werte von  $\lambda$  die zwei Gleichungen, aus denen die Konzentration einer weiteren Komponente, z. B. des Diphenylarsin-cyanids zu berechnen ist. Die für die Wellenlängen  $207$  und  $195 \text{ m}\mu$  erhaltenen Werte sind:

	Yperit	Clark II	Mischung
$\lambda' = 207 \text{ m}\mu \dots$	$\epsilon_1' = 3465$	$\epsilon_2' = 100000$	$d' = 0,30 \text{ cm } t'/t_0' = 6$
$\lambda'' = 195 \text{ m}\mu \dots$	$\epsilon_1'' = 1950$	$\epsilon_2'' = 209000$	$d'' = 0,20 \text{ cm } t''/t_0'' = 4$

Daraus ergibt sich für Diphenylarsin-cyanid:

$$c_2 = \frac{1}{\frac{100'000 \cdot 1950}{3465} - 209'000} \left[ \frac{1950 \cdot \frac{0,9}{0,30} \log 6}{3465} - \frac{0,9}{0,20} \log 4 \right]$$

$$c_2 = 0,0000165 \text{ molar} = 0,00042\%$$

Da die Lösung in diesem Fall 1:10 verdünnt war, erhält man für die ursprüngliche Lösung den Wert

$$c_2 = 0,0042\% \text{ (Fehler } +2,5\%)$$

Die Konzentration der dritten Komponente  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylsulfid ergibt sich nun leicht aus der Differenz zwischen der Summe

der beiden gefundenen Konzentrationen und der bekannten Gesamtkonzentration

$$c_3 = 0,1453 - (0,0415 + 0,0042) = 0,0996\% \text{ (Fehler } -0,4\%)$$

Liegt eine Mischung aus vier oder mehr Kampfstoffen vor, so wird die rein spektroskopische Bestimmung schwieriger. Jedoch dürften Kampfstoffgemische, die aus so vielen verschiedenen Substanzen bestehen, in der Praxis kaum vorkommen<sup>1)</sup>.

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

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

## 12. Chemische Kampfstoffe XV.

Parachor von  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid,  $\beta$ -Chlordiäthyl-sulfid, Diäthyl-sulfid und Thio-diglykol.

Einfache Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung

von H. Mohler und J. Sorge.

(21. XII. 39.)

In Mitteilung XI<sup>2)</sup> wurde für  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid auf Grund von Dipolmomentmessungen eine Konfiguration diskutiert, in der beide  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen eine Stellung einnehmen, die eine gegenseitige H—Cl-Interaktion ermöglicht und welche nach gegenseitiger Aufhebung der  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Momente strebt. Ein unter Verwendung von Atomdurchmessern und entsprechenden Valenzwinkeln erhaltenes Bild dieser Konfiguration wurde in der erwähnten Mitteilung wiedergegeben. Die zwischen  $\beta$ -Cl- und einem  $\beta'$ -H-Atom bzw.  $\beta'$ -Cl- und einem  $\beta$ -H-Atom diskutierte Interaktion ist als sog. Wasserstoffbindung<sup>3)</sup> anzusprechen, deren Bindungsmechanismus sich von einer normalen (covalenten) Bindung dadurch unterscheidet, dass die beiden zur Bindung erforderlichen Elektronen in diesem Fall vom Chlor allein geliefert werden, während sonst jedes Atom je ein Elektron zum gemeinsamen Elektronenpaar abgibt. Es gibt zahlreiche Hinweise dafür, dass ein H-Atom unter gewissen Umständen eine engere Beziehung zwischen zwei Molekeln oder Teilen der gleichen Molekel herstellen kann. Zur Deutung nimmt man eine „koordinations-

<sup>1)</sup> Weitere Beispiele finden sich in der Diss. *J. Pólya*, E.T.H. 1937.

<sup>2)</sup> *C. T. Zahn* und *H. Mohler*, *Helv.* **21**, 1284 (1938).

<sup>3)</sup> Neuere zusammenfassende Darstellungen *L. Pauling*, *The nature of chemical bond*, London (1939) und *W. Kunz*, *Wasserstoffbindungen in organischen Verbindungen*, *Z. angew. Ch.* **52**, 436 (1939).