

**Tabelle 4.**

Dihydro-resorcin-Puffer.

Zusammensetzung: Dihydro-resorcin =  $5,11 \times 10^{-3}$ , Natronlauge =  $2,39 \times 10^{-3}$ .

$t^\circ$	$E$	$P_H$	$P_K$	$P_K$ aus Parabel	H (cal)
20 <sup>o</sup>	0,0242	0,416	5,265	5,262	660
25 <sup>o</sup>	0,0235	0,398	5,247	5,255	470
30 <sup>o</sup>	0,0235	0,392	5,240	5,249	285
35 <sup>o</sup>	0,0241	0,393	5,249	5,248	100
40 <sup>o</sup>	0,0236	0,381	5,242	5,247	- 102
45 <sup>o</sup>	0,0234	0,372	5,242	5,250	- 275
50 <sup>o</sup>	0,0243	0,379	5,258	5,254	- 455
55 <sup>o</sup>	0,0246	0,377	5,269	5,262	- 635
60 <sup>o</sup>	0,0245	0,371	5,273	5,272	- 820

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 136. Quantitative mikrochemische Bestimmung von Silber für toxikologische Analysen

von S. Wehrli.

(2. IX. 40.)

Für den Nachweis von Silber eignet sich das Chlorid wegen der Eindeutigkeit der Reaktion ganz besonders, so dass man in toxikologischen Untersuchungen immer wieder auf diese Verbindung greifen wird. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist an sich recht gross; 1  $\gamma$  Silberion in einem oder zwei Tropfen Flüssigkeit erzeugt noch eine gut sichtbare Trübung. Das gilt aber nur für reine Lösungen. Sobald fremde Stoffe zugegen sind, versagt die Reaktion für kleine Mengen. Schon das blosse Eindampfen einer Lösung von Silbernitrat (5  $\gamma$ ) in käuflichem destilliertem Wasser (10 cm<sup>3</sup>) führt zu Fehlresultaten, indem das destillierte Wasser bereits so viel Trockenrückstand hinterlässt (wahrscheinlich Silikate), dass das Silberion darin eingeschlossen wird und sich durch blosses Benetzen mit salpetersäurehaltigem Wasser nicht mehr in Lösung bringen lässt. Wasser, das man sich kurz vorher durch Destillation in einer Apparatur aus Geräteglas gereinigt hat, zeigt diese Erscheinung nur noch in geringem Masse. Aus diesem Grunde muss das Silberion vor der Fällung als Chlorid so isoliert sein, dass es in einer geringen Flüssigkeitsmenge aufgenommen werden kann, ohne dass man nachher genötigt ist, einen Überschuss von Wasser abzdampfen. Wenn

es auf einer drahtförmigen Kathode elektrolytisch abgeschieden wird, kann man die Elektrode mit einem Tropfen heisser Salpetersäure behandeln und das gesamte Silbermetall darin auflösen. In diesem Tropfen ist dann der Silberionennachweis leicht und sicher zu führen.

Um das in dem organischen Untersuchungsmaterial enthaltene Silber in Lösung zu bringen, muss die Masse zuerst aufgeschlossen werden, am besten mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure. Vorteilhaft ist bei dieser Art der Zerstörung der Umstand, dass das Chlorion ebenfalls entfernt wird. Dieses oxydative Verfahren allein genügt aber nicht. Es bleiben auch nach häufigem Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure noch kleine Reste von widerstandsfähigen organischen Stoffen, welche genügen, um die elektrolytische Abscheidung von Silberspuren zu verhindern. Deshalb ist es notwendig, das Metall zunächst mit Schwefelwasserstoff auszufällen und so eine völlige Trennung zu bewirken. Vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird etwas Kupfersalz zugesetzt, denn die Silbermenge allein würde nicht ausreichen, um einen Niederschlag zu bilden. Durch das ausfallende Kupfersulfid wird das Silber vollständig eingeschlossen und gelangt ebenfalls in den Niederschlag. Gleichzeitig schliesst er aber auch noch von den organischen Begleitstoffen ein, welche beim Behandeln der isolierten und gewaschenen Fällung mit Salpetersäure ebenfalls wieder in die Lösung gehen und die Elektrolyse abermals stören. Die Abscheidung der Sulfide muss darum noch mindestens einmal wiederholt werden. Erst dann erhält man mit Salpetersäure eine Lösung, welche sich für die Elektrolyse eignet. Zur Überführung in die Sulfate wird mit Schwefelsäure abgeraucht.

Für die Elektrolyse selbst kann irgendeine Mikroapparatur dienen; die hier beschriebenen Versuche wurden von der Anode getrennt im Kathodenraum mit Kohlendioxydrührung ausgeführt<sup>1)</sup>. Als Kathode diente ein 0,5 mm starker Draht aus silberfreiem Feingold. Auf der gelben Farbe ist dann ein Silberbelag gut sichtbar.

#### Arbeitsvorschrift.

Die zu untersuchende Substanz (Organe oder ähnliches Material) wird mit konz. Schwefelsäure versetzt und bis zur Dunkelfärbung erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man etwas rauchende Salpetersäure zu, erwärmt vorsichtig, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat, lässt wieder erkalten und gibt von neuem Salpetersäure zu. Das Verfahren wird fortgesetzt und die Temperatur jedes Mal höher getrieben, bis schliesslich nur noch eine hellgelb gefärbte Masse übrig bleibt, welche bis zum Entweichen von dicken Schwefelsäuredämpfen erhitzt werden kann, ohne dass sie wesentlich dunkler

---

<sup>1)</sup> Vgl. *Wehrli*, Helv. **18**, 546 (1935).

wird. Jetzt wird die Schwefelsäure zur Hauptsache abgeraucht und der Rückstand, der immer noch überschüssige Schwefelsäure enthalten muss, nach dem Erkalten mit etwas Wasser verdünnt, zur Zerstörung von eventuell vorhandener Nitrosylschwefelsäure aufgekocht und nach dem Erkalten filtriert. Beim Filtrieren muss die Porzellanschale mit einer Gummifahne sorgfältig ausgerieben werden, weil ein Teil des Silbersalzes an der Schale haften bleibt. Das Filtrat, dessen Volumen etwa  $20 \text{ cm}^3$  betragen soll, wird mit  $10 \text{ mg}$  Kupfersulfat versetzt und in einem Becherglas von  $50 \text{ cm}^3$  Inhalt der Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterworfen. Der Sulfidniederschlag ballt sich bei genügender Acidität bald zusammen. Er wird durch mehrmaliges Dekantieren mit angesäuertem Wasser gewaschen und schliesslich durch Einkochen mit rauchender Salpetersäure wieder gelöst. Nachdem die braunen Dämpfe restlos entwichen sind und das Volumen der Flüssigkeit nur noch  $2\text{—}3 \text{ cm}^3$  beträgt, wird mit Wasser wieder auf etwa  $20 \text{ cm}^3$  verdünnt und die Fällung mit Schwefelwasserstoff, sowie das Auswaschen und Aufkochen mit Salpetersäure wiederholt. Jetzt soll eine rein blaustichige Lösung übrig bleiben; andernfalls muss die Sulfidfällung noch einmal durchgeführt werden. Hierauf dampft man die Flüssigkeit vollständig zur Trockene, fügt etwa  $2 \text{ cm}^3$  konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt bis zum beginnenden Rauchen. Dann lässt man erkalten, fügt etwa  $3 \text{ cm}^3$  Wasser hinzu, schwenkt um, lässt wieder erkalten und giesst die Flüssigkeit aus dem Becherglas in den Elektrolyseapparat. Falls der Apparat zur einpoligen Mikroelektrolyse benützt wird (l. c.), dient 30-proz. Schwefelsäure als Zwischenflüssigkeit und als Anodenflüssigkeit. Die Anode besteht aus einem Platinblech; als Kathode dient ein der Platinanode nachgebildeter Golddraht. Nach mehrstündiger Elektrolyse mit  $1,2 \text{ Volt}$  hat sich das Silber vollständig abgeschieden und ist als braungrauer bis weisser Überzug auf dem Golde sichtbar, falls die Silbermenge grösser als etwa  $5 \gamma$  war. Jetzt wird die Goldelektrode mit destilliertem Wasser gewaschen und in horizontaler Lage in ein einseitig geschlossenes, vorgewärmtes Glasröhrchen (Glühröhrchen) von etwa  $5 \text{ mm}$  Durchmesser geschoben, welches zwei Tropfen starke Salpetersäure (1 : 1) enthält. Das Silber löst sich rasch auf und der Golddraht wird herausgezogen, wobei darauf zu achten ist, dass keine Säuretröpfchen am Golde hängen bleiben. Dann giesst man einen halben Tropfen verdünnte Salzsäure in das Röhrchen und beobachtet die entstehende Trübung von Silberchlorid.

Muss das Silber nachtraglich wieder auf die Elektrode abgeschieden werden, beispielsweise wenn eine Wägung beabsichtigt ist oder wenn es als Beleg aufbewahrt werden soll, dann kann die Abscheidung direkt in dem Glasröhrchen erfolgen. Zu diesem Zwecke fügt man zwei Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung hinzu, stellt

die Goldelektrode als Kathode und einen Platindraht als Anode hinein und elektrolysiert mit wenigen Milliampère während mehreren Stunden. Diese Strommenge genügt, um das Silber abzuscheiden und ist andererseits zu gering, um das zugesetzte Ammoniak zu zerstören. Ein Ammoniaküberschuss ist wichtig, weil sonst an der Anode freies Chlor gebildet wird, welches das Silber wieder lösen kann oder die Goldkathode angreift und damit eine Gewichtsveränderung bewirkt. Ausserdem könnte beim Verschwinden des Ammoniaks Silberchlorid ausfallen und durch Adsorption an der Gefässwand der Elektrolyse entgehen.

Zürich, Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität.

### 137. Chemische Kampfstoffe XVIII<sup>1)</sup>.

#### Ultraviolettabsorption und Dipolmomente einiger Modellkörper zu $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid

von H. Mohler und J. Sorge.

(2. IX. 40.)

Im Laufe unserer Untersuchungen über chemische Kampfstoffe wurde wiederholt auf die Sonderstellung hingewiesen, die  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (Lost, Yperit, Gelbkreuz) infolge seiner Beständigkeit und seines physiologischen Verhaltens unter diesen Körpern einnimmt; Yperit zeigt auch kein eigentliches  $R_1-R_1$ -System<sup>2)</sup>. In Mitteilung XI<sup>3)</sup> wurde für diese Substanz auf Grund von Dipolmomentmessungen eine mögliche H—Cl-Interaktion (Scherenbindung) der beiden  $CH_2Cl$ -Gruppen in Betracht gezogen, womit die verhältnismässig grosse Stabilität und Reaktionsträgheit dieser Molekel erklärt werden könnte. Auch die in Mitteilung XV<sup>4)</sup> wiedergegebenen Parachorwerte scheinen in diese Richtung zu weisen.

In der vorliegenden Arbeit soll in Erweiterung der Mitteilung V<sup>5)</sup> und unter Bezugnahme auf die oben erwähnte Konfiguration versucht werden, das spektroskopische Verhalten von  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid auf Grund der Spektren einer Reihe von Modellkörpern zu diskutieren. Letztere sind in Tabelle 1 zusammengestellt; ein Querstrich entspricht einem ungebundenen Elektronenpaar.

<sup>1)</sup> Mitteilung XVII, Mitt. 31, 125 (1940).

<sup>2)</sup> H. Mohler, Helv. 20, 289 (1937); 21, 67 (1938); Mitt. 31, 125 (1940).

<sup>3)</sup> C. T. Zahn und H. Mohler, Helv. 21, 1284 (1938); H. Mohler, Mitt. 31, 125 (1940).

<sup>4)</sup> H. Mohler und J. Sorge, Helv. 23, 119 (1940).

<sup>5)</sup> H. Mohler, Helv. 20, 1188 (1937).