

80. Entgegnung auf die Bemerkung von *A. Epprecht*¹⁾ zu der Arbeit über „Chemische Kampfstoffe XIV“

von *H. Mohler*.

(11. III. 43.)

Auf die in die Zeit seiner Tätigkeit im Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich fallende Bemerkung von Herrn *Epprecht* möchte ich kurz antworten.

Seiner Aufmerksamkeit ist im wesentlichen nachfolgendes entgangen:

Den berechneten Kurven kommt kein quantitativer Charakter zu. Sie dienen zur Entscheidung, ob die Methode für ein gegebenes Gemisch anwendbar ist und welche Wellenlängen für die Auswertung in Frage kommen können. Für die Auswertung selbst dient nur der experimentelle Befund. Die berechneten Kurven ermöglichen mir auch, zu entscheiden, ob der vom Mitarbeiter ermittelte experimentelle Befund prinzipiell richtig ist. Auch dafür sind die genauen Ordinaten nicht erforderlich. Die Diskussion, die Herr *Epprecht* über die berechneten Kurven anstellt, ist daher gegenstandslos.

Bei der Auswertung geht man bekanntlich von der photographischen Messplatte aus, auf der die Schichten mit Absorptionsstellen ermittelt werden. Die Schichtdicken, auf denen gerade noch Absorption feststellbar ist, werden mit den entsprechenden Expositionszeiten in die Gleichung eingesetzt. Die photographische Platte ist das Dokument für die Messung. Bei der Publikation genügt es, statt eine Kopie der Platte zu reproduzieren, Schichten und Expositionszeiten anzugeben. Diese Darstellung wurde bei den im 3. Abschnitt mitgeteilten Messungen der fraglichen Arbeit gewählt, die auch nicht weiter in Diskussion stehen. Diese Wiedergabe ist für den Nichtspektroskopiker nicht sehr übersichtlich, weshalb man nach der Auswertung der Platte oft eine Kurve erstellt, die eine bildhafte und damit leichter verständliche Darstellung des Experiments gibt. Diese Form wurde bei den von Herrn *Epprecht* kritisierten Beispielen des 4. Abschnittes gewählt. Die Kurven sind natürlich weniger genau, besonders beim logarithmischen Masstab und wenn sie durch die Reproduktion stark verkleinert worden sind. Dazu kommt, dass diese Kurven nicht immer durch die Messpunkte hindurch, sondern bisweilen an diesen vorbeigeführt werden müssen, weil der Kurvenzug stetig sein sollte. Dies kann zu Idealisierungen, aber auch zu stärkern Streuungen führen, als sie dem experimentellen Befund entsprechen. Daher ist eine objektive Auswertung wünschbar²⁾. Dem Spektroskopiker ist ferner bekannt, dass Inflexionen auf der Platte häufig sicherer erkannt werden können, als dies in der Zeichnung zum Ausdruck gebracht werden kann.

Nun zeigt aber gerade die Polemik von Herrn *Epprecht*, dass diese im Interesse des leichtern Verständnisses gegebene bildhafte Darstellung zu Missdeutungen führen kann, weshalb man in Zukunft, auf die Gefahr hin, weniger gut verständlich zu sein, vielleicht besser darauf verzichtet.

Herrn *Epprecht* standen weder die photographischen Platten noch die Kurven im ursprünglichen Masstab zur Verfügung. Er stützt sich vorwiegend auf Kurven, die der Auswertung nicht zu Grunde lagen und die zudem durch die Reproduktion verkleinert worden sind. Eine nähere Diskussion der Werte von Herrn *Epprecht* dürfte sich somit erübrigen.

Die Untersuchungen über chemische Kampfstoffe sind in einer Serie von bisher 26 Arbeiten erschienen. Wenn man sie in ihrer Gesamtheit — und nicht das Teilstück einer einzelnen Arbeit — betrachtet, kann für den Spektroskopiker keine falsche Meinung über die Genauigkeit der Methode aufkommen. In Arbeit XXII³⁾ wurde auch diese Frage dis-

¹⁾ Helv. **26**, 56 (1943). ²⁾ *H. Mohler*, Helv. **25**, 978 (1942).

³⁾ *H. Mohler*, Protar **7**, 78 (1941). Über relative und absolute Messungen vgl. z. B. *G. Kortüm*, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin 1942.

kutiert und unter besonderer Bezugnahme auf die Werte der in Frage stehenden Arbeit XIV gezeigt, dass ihnen keine allgemeine, sondern nur relative Bedeutung zukommt, dass aber selbst Fehler von 50 und mehr Prozent tragbar seien, wenn nur kleine Substanzmengen (Grössenordnung 1 mg) zur Verfügung ständen oder bei grossen Substanzmengen kein anderes Verfahren bekannt sei. Bezüglich binärer und ternärer Systeme wurde in der gleichen Arbeit ausgeführt, dass die Methode nur taue, wenn die Banden der Komponenten sich nicht überschneiden würden, und der Messfehler hier grösser sein könne als bei einheitlichen Substanzen. Selbst, wenn die von Herrn *Epprecht* auf ungenügender Grundlage errechneten extremen Streuungen überhaupt eingesetzt werden müssten, würden also damit offene Türen eingestossen, ebenso in bezug auf die von Herrn *Epprecht* empfohlene Vorsicht wegen der Überschneidung von Absorptionen verschiedener Komponenten.

Die allgemein bekannte Formel für Substanzgemische, die sich aus dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz ohne weiteres ergibt und die *F. Weigerl*¹⁾ schon 1927 mitgeteilt hat, wurde in meinen „Lösungsspektren“²⁾ unter Hinweis auf die im Jahre 1935 publizierte Arbeit von *Sprecher, Heverle* und *Almasy* aufgeführt. Auf die „Lösungsspektren“ wurde in der in Frage stehenden Arbeit XIV ebenfalls Bezug genommen. Die Formel wurde aber in letzterer durch Einführen der *Schwarzschild'schen* Beziehung modifiziert. Also auch diese Bemerkung von Herrn *Epprecht* ist gegenstandslos.

Herrn *Epprecht* ist ferner entgangen, dass die meisten Kampfstoffe im Sichtbaren nicht absorbieren, so dass sein Vorschlag, in diesem Gebiet zu messen, im wesentlichen nicht realisiert werden kann. Man ist auf das U.V. angewiesen, und dass dabei grosse Sorgfalt am Platze ist, wurde im besondern in Arbeit XXIV³⁾ gezeigt.

Ausserdem sind Herrn *Epprecht* anscheinend die Arbeiten von *Luszczak*⁴⁾, obschon sie zum Teil in meinen bereits 1937 veröffentlichten „Lösungsspektren“ erwähnt sind, entgangen. Dieser Autor hat die U.V.-Spektroskopie nicht nur auf Zwei- und Dreistoffsysteme, wie ich es bei den Kampfstoffen getan habe, angewendet, sondern ist neuerdings bis zu Achtstoffsystemen vorgedrungen.

Luszczak fand für binäre Systeme⁵⁾ relative Fehler von beispielsweise $-4,1$, $+9,7$, $+0,4$, $-0,2\%$, also von ähnlicher Grösse, wie sie bei den Kampfstoffen und neuerdings bei Benzylalkohol⁶⁾ festgestellt wurden. Die prinzipiellen Schlussfolgerungen von Herrn *Epprecht* in bezug auf die U.V.-Spektroskopie erscheinen daher abwegig. Diese Methode wird im Gegenteil, wie auch *Luszczak* betont, immer mehr der klassischen Analyse als ebenbürtig gegenüberzustellen sein.

Allerdings ist zu bemerken, dass es uns bei den bereits erwähnten Sprengstoffuntersuchungen, wie sich aus der bezüglichen Publikation ergibt, bisher nicht möglich war, die von Herrn *Luszczak* bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und von Herrn *Sorge* bei den Kampfstoffen erhaltene Genauigkeit zu erzielen. Daher ist es von Interesse, die Frage der Spektroskopie von Mehrstoffsystemen mit besonderer Berücksichtigung der Fehlerstreuungen weiter zu verfolgen, was in meinem Programm liegt⁷⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

1) Optische Methoden der Chemie, Leipzig (1927). Die Formel geht m. W. sogar auf *Vierordt* zurück.

2) Jena (1937).

3) *H. Mohler*, Helv. **24**, 571 (1941).

4) *A. Luszczak* und *Fr. X. Mayer*, Spectrochim. acta **2**, 210 (1942), mit Literaturübersicht.

5) Abhandl. aus d. Geb. d. ges. Hyg., Heft 21, S. 22—26, Berlin und Wien (1936).

6) *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Z. anal. Ch. **122**, 202 (1941).

7) Die Redaktion erklärt hiermit die Diskussion dieses Gegenstandes für geschlossen.