Zeitschrift: Protar

Herausgeber: Schweizerische Luftschutz-Offiziersgesellschaft; Schweizerische Gesellschaft der Offiziere des Territorialdienstes

Band: 7 (1940-1941)

Heft: 5

Artikel: Lichtabsorptionsmessungen von chemischen Kampfstoffen

Autor: Mohler, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-362791

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 23.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

chenland von Anfang an auf das richtige Verhalten der Bevölkerung grosses Gewicht gelegt wurde. Man ist sich offensichtlich auch dort klar darüber, dass im Interesse der Landesverteidigung Verluste mit allen Mitteln vermieden oder auf ein Mindestmass beschränkt werden müssen. Die amtlichen Mitteilungen zeigen häufig das Bestreben, durch Tatsachen auf die Bevölkerung einzuwirken und ihr die Wichtigkeit des Luftschutzes sozusagen handgreiflich darzulegen. So wurde beispielsweise in einer amtlichen griechischen Mitteilung vom 1. November 1940 Auskunft gegeben über eine Anzahl von Fliegerangriffen. Die Mitteilung schliesst mit folgenden Sätzen:

Im ganzen zählt man 90 Tote und 209 Verwundete. Nur zwei Personen wurden direkt durch Bombenwirkung verletzt, während die übrigen durch Splitter, Geschosse oder Maschinengewehrkugeln verwundet wurden, da sie den behördlichen Luftschutzvorschriften nicht nachgekommen waren.

Dass in England die Verluste sehr beträchtlich sind, ist bekannt. Es darf aber nicht übersehen werden, wie gross die Zahl der Bevölkerung ist. London allein hat ungefähr dreimal so viele Einwohner wie ganz Finnland. Die Dichte der Bevölkerung in grossen Städten ist geeignet, die Verluste zu erhöhen.

Die Vorbereitungen für die Aufnahme von Verletzten sind in England gründlich getroffen worden. Auch bei den stärksten Angriffen, namentlich in London, war die Zahl der in Spitälern bereitgestellten Betten erheblich grösser als diejenige der Verletzten, welche tatsächlich aufgenommen werden mussten.

Gesamtzahlen von Verlusten wurden zu verschiedenen Malen veröffentlicht. So gab Churchill am 5. November 1940 vor dem Unterhaus bekannt, dass bei den Luftangriffen seit Anfang September 14'000 Zivilpersonen getötet und 20'000 schwer verletzt worden seien, wovon fast 4/5 in London. Die militärischen Verluste beliefen sich nach seiner Mitteilung demgegenüber bloss auf 300 Tote und 300 Verwundete.

Diese Angaben zeigen besonders eindrücklich, wie sehr sich die Gefährdung im Vergleich zu früheren Kriegen verschieben kann. Man hat denn auch in England, halb scherzhaft, das Wort geprägt: «Willst du in Sicherheit sein, so geh zur Armee.» Jedenfalls ist es so, dass die Bevölkerung ebenso schwere Angriffe über sich ergehen lassen muss wie der Soldat an der Front. Dieses Wort hat ohnehin seine Bedeutung in gleichem Masse verändert wie der Begriff «Hinterland». Wohl kann man noch im alten Sinne von einer Bodenfront sprechen, aber alles, was weit dahinter liegt, kann sich in der «Luftfront» befinden, d. h. es ist den feindlichen Angriffen ausgesetzt. Demgemäss hat sich die Möglichkeit von Verlusten vollständig verschoben.

*

Ueberblickt man die dargelegten Tatsachen, so kann man sich fragen, ob es nötig sei, überhaupt noch Schlussfolgerungen zu ziehen. Die Wirklichkeit ist derart wuchtig und hart, dass man glauben könnte, jedermann wisse, was nun zu tun sei. Aber die Erfahrung zeigt — gerade England beweist es —, dass oft erst die Ereignisse selbst die Lauen und die allzu Selbstsicheren aufzurütteln vermögen. Dann muss zuerst ein Lehrgeld bezahlt werden für Verluste, die sich hätten vermeiden lassen. Ein grosses Volk, wie das englische, kann sich solche Verluste schliesslich noch leisten. Ein kleines Volk, wie das unsere, muss sie, soweit es im menschlichen Ermessen steht, unbedingt vermeiden.

Das ist eine gebieterische Pflicht, die im Interesse der Landesverteidigung erfüllt werden muss. Es hat nichts zu tun mit Aengstlichkeit, im Gegenteil. Das finnische Beispiel zeigt deutlich, wie ein Volk, dessen Tapferkeit über jeden Zweifel erhaben ist, es verstanden hat, seine Verteidigung durch gewissenhaften Luftschutz wirksam zu gestalten.

Möge diese Einsicht bei uns überall einkehren. Besonders zu wünschen ist, dass überall endlich das Stadium der Vorbereitungen überschritten wird. Im kritischen Moment nützt es nichts, bloss schöne und grosse Pläne bereitzuhalten. In jenem Zeitpunkte zählt nur das, was tatsächlich vorhanden ist.

Mit dem Hören und Sehen ist es nicht getan. Jetzt heisst es:

Wer Hände hat zum Handeln, der handle!

Lichtabsorptionsmessungen von chemischen Kampfstoffen[1]

Von **P.-D. Dr. H. Mohler**, Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich

Erweiterte Strukturformeln von chemischen Kampfstoffen.

Durch die Zerlegung der in der Natur auftretenden Stoffe ist der Chemiker bekanntlich zu den Grundstoffen, den Elementen, wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Arsen, Chlor, Brom, Eisen usw., gelangt, aus denen die gesamte Stoffwelt infolgedessen sich aufbaut. Die Elemente, die gasförmig, flüssig oder fest sein können, bestehen ihrerseits aus Atomen. Zerlegen wir beispielsweise Brom, eine braune Flüssigkeit, in immer kleinere Teile, so erhalten wir stets wieder Brom, schliesslich erreicht man eine Menge,

[1]) Zugleich XXII. Mitteilung über chemische Kampfstoffe. Der Verfasser dankt dem Redaktor, Herrn Dr. *M. Lüthi*, für die Anregung zu diesem Artikel.

die chemisch nicht mehr unterteilt werden kann, ein einzelnes Atom Brom.

Die Physik hat gezeigt, dass die Atome aus einem positiven Atomkern und negativen Elektronen aufgebaut sind. Der Wasserstoff (H) besitzt 1 Elektron, der Kohlenstoff (C) 6, der Stickstoff (N) 7, das Chlor (Cl) 15 und das schwerste Element, das Uran (U), 92 Elektronen. Die Elektronen sind auf Schalen angeordnet und auf der äussersten dieser Schalen finden sich die für das chemische Geschehen verantwortlichen «Valenzelektronen».

Betrachten wir die in chemischen Kampfstoffen vorwiegend auftretenden Elemente in bezug der Anordnung ihrer Elektronen auf der äussersten Schale, so ergibt sich, wenn für ein einzelnes Elektron ein Punkt, für ein Elektronenpaar ein Doppelpunkt (Lewis) gesetzt wird, folgendes Bild:

$$H\cdot \quad \cdot\dot{C}\cdot \quad \cdot\ddot{N}\cdot \quad \cdot\ddot{As}\cdot \quad \cdot\ddot{O}: \quad \cdot\ddot{S}: \quad \cdot\ddot{Cl}: \quad \cdot\ddot{Br}:$$

Der Aufbau von chemischen Verbindungen aus den einzelnen Elementen wird heute auf die Wechselwirkung der äussersten Elektronen der betreffenden Elemente zurückgeführt. Geht man von der Annahme aus, dass die Elemente das Bestreben haben, auf der äussersten Schale acht Elektronen zu erhalten, wie dies, mit Ausnahme des Heliums, bei den als reaktionsträge bekannten Edelgasen der Fall ist (Oktett-Theorie), so erkennen wir hiefür zwei Möglichkeiten. Zwei Atome, z. B. Natrium und Chlor, erlangen die erstrebte Anordnung von acht Elektronen auf der äussersten Schale (Edelgas-Konfiguration) durch Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons, entsprechend folgender Formulierung:

$$:\ddot{Na}:. + \cdot\ddot{Cl}: = \underset{+}{:\ddot{Na}:} \; \underset{-}{:\ddot{Cl}:}$$

Da bei der Bildung von Natriumchlorid das Natrium ein Elektron abgegeben, das Chlor jedoch eines aufgenommen hat, ist ersteres nun positiv, letzteres negativ geladen, und es wird verständlich, dass zwei solche Gebilde zusammengehalten werden wie entgegengesetzt geladene Kugeln durch die Wirkung elektrostatischer Kräfte. Diese Bindungsart (heteropolare Bindung, besser Beziehung, da keine eigentliche Bindung vorliegt) tritt bei den chemischen Kampfstoffen kaum in Erscheinung (siehe jedoch Hydrochlorid des Trichlortriäthylamins, Zit. 14).

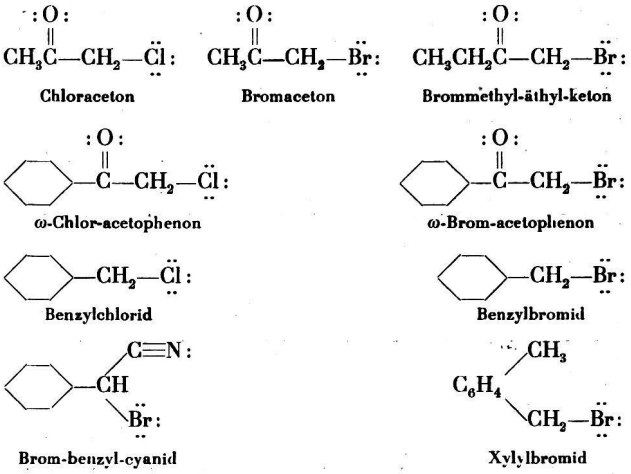
Eine Bindung kann auch dadurch zu einem Oktett führen, dass sich die vier Elektronen des Kohlenstoffs mit den Elektronen von vier Wasserstoffatomen verbinden:

$$\cdot\dot{C}\cdot + 4\cdot H = \begin{array}{c} H \\ H:\ddot{C}:H \\ H \end{array}$$

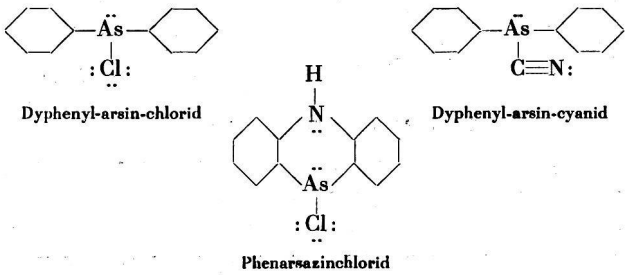
Auf diese Weise erhalten wir die Einfachbindung (Atombindung, homöopolare Bindung), welche in der organischen Chemie und infolgedessen in den chemischen Kampfstoffen auftritt. Der Zusammenhalt wird bei dieser Bindung auf sogenannte quantenmechanische Austauschkräfte zurückgeführt, während die miteinander verknüpften Atome neutral geblieben sind.

Erweiterte Strukturformeln.

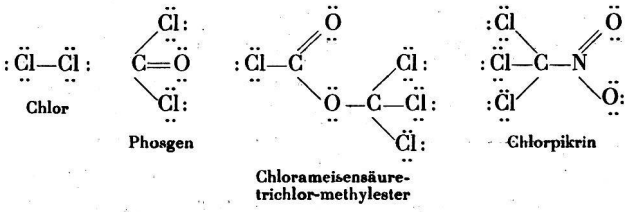
Weisskreuzkampfstoffe (Tränengase).



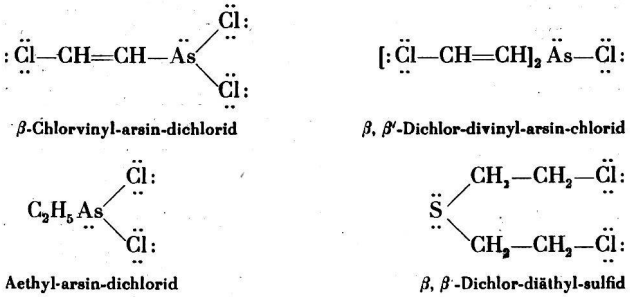
Blaukreuzkampfstoffe (Nasen- und Rachenreizstoffe).



Grünkreuzkampfstoffe (Lungengifte).



Gelbkreuzkampfstoffe (Hautgifte).



Heteropolare Bindung und homöopolare Bindung stellen Extremfälle dar, zwischen welchen Uebergänge beobachtet werden.

Bei der Doppelbindung nimmt man nach der neuen Theorie an, dass insgesamt zwei Elektronenpaare benötigt werden. Die Physik unterscheidet dabei zwischen σ-Elektronen und π-Elektronen;

die ersteren bewirken die Einfachbindung und sind lokalisiert, während die π-Elektronen als nichtlokalisiert betrachtet werden. Die Anwesenheit solcher π-Elektronen in einem Molekül ist für die Lichtabsorption in dem uns interessierenden, unten näher abgegrenzten Spektralbereich erforderlich.

Die neue Entwicklung der Theorie über die chemische Bindung findet die Brücke zu den heute noch allgemein üblichen Strukturformeln der klassischen Chemie durch die Forderung, dass ein Bindungsstrich nur gesetzt werden darf, wenn er einem Elektronenpaar entspricht. Durch die elektronische Deutung des Bindungsstriches hat er gleichsam «Substanz» erhalten. Die Atomzeichen (H, C, N usw.) bedeuten dann nur noch die Rümpfe dieser Atome, ohne ihre äussersten Elektronenpaare, die durch Pünktchen, wie dies oben geschehen ist, oder durch Striche noch besonders zu symbolisieren sind.

In der Uebersicht sind die Strukturformeln einiger wichtiger Kampfstoffe in dieser Weise dargestellt. Entsprechend den vorstehenden Ausführungen ist unter einem einfachen Bindungsstrich ein einzelnes Elektronenpaar, unter einem Doppelstrich dagegen ein doppeltes Elektronenpaar zu verstehen; der Benzolring ist in der üblichen Weise durch ein Sechseck dargestellt (Zit. 12 und 16).

Das Absorptionsspektrum.

Das uns als weiss erscheinende Licht ist bekanntlich aus verschiedenfarbigen Lichtarten zusammengesetzt und kann durch ein Prisma in Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett und ihre Uebergänge zerlegt werden. Diese Zerlegbarkeit beruht auf dem verschiedenen Brechungsvermögen der Strahlen, das von Rot gegen Violett zunimmt. Fängt man die gebrochenen Strahlen auf einem Schirm auf, so entsteht ein aus verschiedensten, ineinander übergehenden Farben zusammengesetzter Streifen, der das Spektrum der Lichtquelle darstellt. Auf der einen Seite dieses Spektrums reiht sich das ultrarote bzw. infrarote, auf der andern Seite das ultraviolette Spektrum an. Ultraviolette, sichtbare und ultrarote Strahlen wollen wir nach ihren Wellenlängen bezeichnen, und zwar mit $m\mu = 10^{-7}$ cm bzw. mit Angström-Einheiten $= 10^{-8}$ cm, d. h. der hundertmillionste Teil eines Zentimeters. Der Spektralbereich, welcher bei der Diskussion von Farbe und chemischer Konstitution vor allem interessiert, liegt bei ganz roher Abgrenzung zwischen 2000 und 8000 Å-Einheiten und umfasst das leicht zugängliche Ultraviolett und das sichtbare Gebiet.

Bringt man eine Substanz zwischen eine Lichtquelle und den Spalt eines Spektralapparates, der als wesentlichsten Bestandteil ein Prisma aufweist, so wird beobachtet, dass in dem kontinuierlichen Spektrum der Lichtquelle eine oder mehrere Farben fehlen, indem das Farbband durch einen oder mehrere dunkle Streifen unterbrochen ist. Ein solches Spektrum, in welchem ein Teil des Lichtes von der Substanz aufgesaugt oder absorbiert worden ist, heisst das «Absorptionsspektrum». Die natürliche Farbe eines Körpers ergibt sich dann als Mischfarbe aus denjenigen Farbarten, welche von ihm nicht absorbiert worden sind.

Menge und Wellenlänge des absorbierten Lichtes sind von der chemischen Zusammensetzung der Substanz abhängig und diese Tatsache bildet die Grundlage der Lichtabsorptionsmessung (Absorptionsspektrophotometrie, Zit. 15).

Theorie der Lichtabsorption.

Bei der Frage nach der Ursache der Absorption von Licht durch eine Substanz müssen wir chemische von physikalischen Auffassungen unterscheiden. An erster Stelle der Theorien über die Farbe bzw. Absorption und chemische Konstitution einer Substanz steht die jedem Chemiker bekannte Farbentheorie von *Witt*, die sich dahin zusammenfassen lässt, dass in einer Verbindung Atomgruppen mit Doppelbindungen (Chromophore) auftreten müssen, damit es zur Lichtabsorption kommt und dass eine Verbindung erst dann zu einem Farbstoff in färberischem Sinne wird, wenn noch sogenannte Auxochrome anwesend sind. Diese Theorie entwickelte sich nach zwei Richtungen. Die eine sah den Zustand eines einzelnen Atoms, die andere den Bindungszustand des ganzen Moleküls als wesentlich für die Farbe, d. h. für die Absorption im langwelligen Ultraviolett und sichtbaren Gebiet an.

Die Physik lieferte einen andern Ausgangspunkt mit der Vorstellung des schwingenden (oszillierenden) Elektrons. Diese Auffassung wurde durch die moderne Physik (Quanten- und Wellenmechanik) dahin entwickelt, dass die Lichtabsorption mit dem Begriff der quantenmechanischen Resonanz in Zusammenhang gebracht wird.

Die neuere physikalische Auffassung vereinigt sich mit der modernen chemischen Theorie, der sogenannten Mesomerielehre. Darnach ist für die Lichtabsorption nicht die Reihenfolge der Atome, sondern das Elektronensystem des Moleküls massgebend. Man nimmt an, dass zur Absorption von Licht in dem oben umschriebenen Spektralbereich die Anwesenheit von π-Elektronen, die von einer Doppel- bzw. Mehrfachbindung herrühren, erforderlich ist. π-Elektronen einzelner Bindungen können mit π-Elektronen anderer Bindungen des gleichen Moleküls oder mit einsamen Elektronenpaaren von Atomen in diesem Molekül in Wechselwirkung treten (Zit. 1 und 16). — Ohne auf eine auch nur annähernd erschöpfende Darstellung der Theorien über chemische Konstitution und Farbe eintreten zu wollen, dürften die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, dass jedenfalls gerade bei den chemischen Kampfstoffen auf Grund ihres Mehrfachbindungssystems (Anwesenheit von π-Elektronen), bzw. des Auftretens von ungebundenen Elekronenpaaren, die durch Doppelpunkte symbolisiert worden sind, Lichtabsorption zu erwarten ist (siehe Strukturformeln).

Messung der Lichtabsorption.

Die Gesetzmässigkeiten der Lichtabsorption wurden von *Lambert* gefunden und lassen sich nach *Bunsen* und *Beer*, wenn nur Lösungen berücksichtigt werden, in die Formel

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \tag{1}$$

zusammenfassen. I_0 bedeutet die Intensität des einfallenden, I die Intensität des austretenden Lichtes, c die Konzentration in Mol/Liter und d die Schichtdicke in Zentimeter; ε wird als molarer Extinktionskoeffizient bezeichnet.

Gleichung (1) kann durch Umformung in

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{bzw.} \tag{2}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

übergeführt werden.

Um ε zu bestimmen, müssen Konzentration und Schichtdicke bekannt sein, während das Verhältnis von I_0 zu I experimentell ermittelt wird. Seine Bestimmung bildet die Aufgabe der Absorptionsspektrophotometrie. In der Regel besitzt die Kenntnis von ε für nur eine einzige Wellenlänge wenig Wert. Man muss vielmehr darnach trachten, ε als Funktion der Wellenlänge λ über ein grösseres Spektralgebiet zu bestimmen. Die Darstellung der Funktion $\varepsilon\ (\lambda)$ ist die Extinktionskurve, die heute vorwiegend auf photographischem oder lichtelektrischem Wege erhalten wird (Zit. 15). Auf technische Einzelheiten muss hier verzichtet werden.

Dass die chemischen Kampfstoffe tatsächlich ein spezifisches Absorptionsspektrum aufweisen, zeigen Abb. 1—17, die lediglich eine Uebersicht von Kurven darstellen. Ein genaueres Bild lässt sich aus den in der Literaturübersicht aufgeführten Arbeiten entnehmen (Zit. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13).

In den Kurvenbildern ist auf den Ordinaten log ε, auf den Abszissen die Wellenlänge in $m\mu$ aufgetragen. Mit ε bezeichnen wir den molaren Extinktionskoeffizienten. Die Kurven beziehen sich somit auf eine einmolare Lösung des Kampfstoffes.

Anwendung der Absorptionsspektroskopie auf die Untersuchung chemischer Kampfstoffe.

Die Absorptionsspektroskopie der chemischen Kampfstoffe kann wie die Absorptionsspektroskopie in ihrer allgemeinen Anwendung auf chemische Fragen zwei Aufgaben dienen. Man kann erstens aus dem Absorptionsspektrum (mit Einschränkungen, deren Erörterung zu weit führen würde) auf die Anwesenheit bestimmter, farbgebender Gruppen, den Chromophoren, und daraus allenfalls auf die Konstitution einer chemischen Substanz schliessen. Dies erlaubt infolgedessen auch, in einer Probe, deren Zusammensetzung unbekannt ist, auf Grund der absorptionsspektrophotometrischen Ausmessung eine Substanz mit bekanntem Absorptionsspektrum wieder zu erkennen. Andererseits kann die Absorptionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung einer chemischen Substanz herangezogen werden, sofern das Absorptionsspektrum der reinen Substanz vorliegt. Für diesen Fall ist Gleichung (3) nach der Konzentration c aufzulösen, gemäss:

$$c = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \tag{4}$$

Die Kurve der zu bestimmenden Substanz fällt nur dann mit der Extinktionskurve der reinen Substanz, die sich auf eine molare Lösung bezieht, zusammen, wenn sie ebenfalls einmolar ist, andernfalls liegt sie im Koordinatensystem höher oder tiefer, je nachdem sie konzentrierter oder weniger konzentriert als einmolar ist.

Kleinste nachweisbare Mengen.

Mit der Absorptionsspektrophotometrie lassen sich noch ausserordentlich kleine Mengen nachweisen, besonders, wenn mit Mikroküvetten gearbeitet wird. Die notwendige Substanzmenge ist umgekehrt proportional der Höhe der Kurve im Koordinatensystem. In Tabelle 1 sind rechnerisch ermittelte Werte, die sich auf eine Schicht von 10 mm Durchmesser und 1 mm Dicke beziehen, zusammengestellt. Die erforderliche Lösung für die Füllung der Mikroküvette beträgt dann ungefähr 0,08 cm³. Selbstverständlich werden für einen Versuch erheblich mehr als 0,08 cm³ bean-

Tabelle 1.

(Aus Helv. chim. acta *23*, 104, 1940.)

Kampfstoff	Lage des höchsten Messpunktes		Kleinste molare Konzentration	Kleinste nachweisbare Menge in mg
	λ m μ	log ε		
Bromaceton	209	2,48	0,0215	0,270
Brommethyl-äthyl-keton	212	2,47	0,0215	0,300
ω-Chlor-acetophenon	198	4,18	0,000468	0,006
ω-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 [2])	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 [2])	1,20	0,3981	6,32
Äthyl-arsin-dichlorid	249	3,24	0,00407	0,056
β-Chlorvinyl-arsin-dichlorid	214	4,00	0,000759	0,013
β, β'-Dichlor-divinyl-arsin-chlorid	209	4,13	0,000525	0,010
β, β', β''-Trichlor-trivinyl-arsin	207	4,37	0,000302	0,006
β, β'-Dichlor-diäthyl-sulfid	202	3,66	0,001995	0,025

[1]) Da die Maxima der Kurven aus den obersten Messpunkten graphisch ermittelt werden, wurden letztere und nicht die Maxima zur Berechnung verwendet.

[2]) Inflexion.

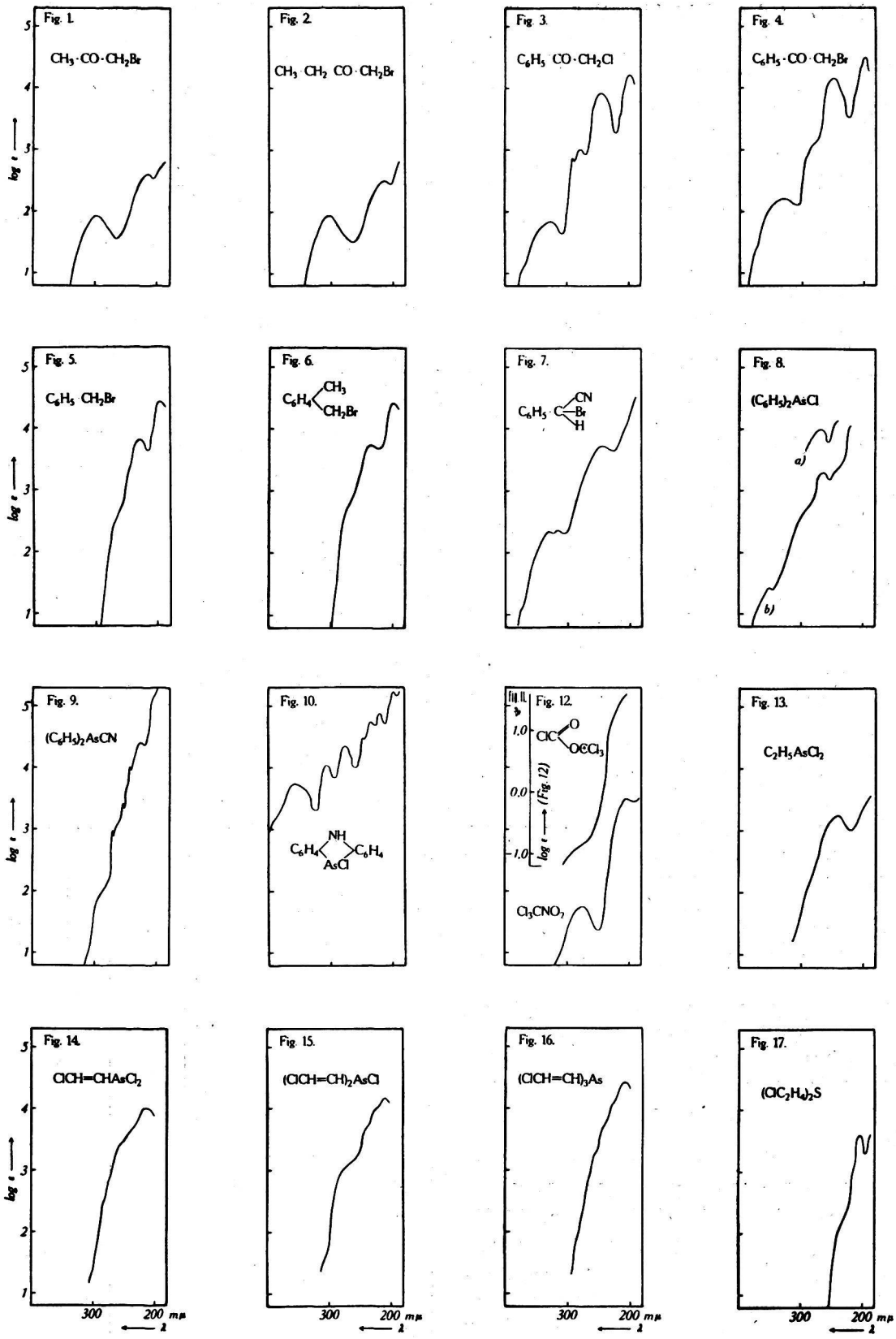


Abb. 1—17.
(Aus Helv. chim. acta *23*, 104, 1940.)

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

Lösungsmittel in allen Fällen: Hexan.

sprucht, was bei Berücksichtigung der absorptionsspektroskopischen Messtechnik ohne weiteres begreiflich ist. Die Tabelle möchte so verstanden werden, dass sich die Menge der mit einer Mikroküvette nachweisbaren Kampfstoffe je nach der Natur des Absorptionsspektrums in der Grössenordnung von Milligrammen, in ganz günstigen Fällen in der Grössenordnung von Bruchteilen von Milligrammen bewegt. Mit einer Makroküvette ist mehr Substanz erforderlich (siehe unten).

Diskussion der Methode.

Genauigkeit.

Bei der heute häufig angewandten photographischen Methode, die auch zur Ermittlung der in den Abb. 1—17 wiedergegebenen Kurven gedient hat, muss man mit einem Messfehler von ± 2 bis ± 5 % rechnen. Bei einzelnen Bestimmungen ist es möglich, unter Umständen kleinere Fehler zu erzielen, wie aus einer früheren Arbeit hervorgeht (Zit. 11). Dies gilt aber nur für die betreffende Versuchsreihe und lässt sich nicht verallgemeinern (Zit. 11 und 15). Durch besondere Einrichtungen kann der Messfehler auf ± 1 % herabgedrückt werden (Zit. 2a und 2b). Allgemein gilt, dass er im Maximum oder Minimum einer Bande grösser ist als in den ansteigenden Aesten und dass er bei hohen Banden weniger in Erscheinung tritt als bei ganz tiefen (Begrenzung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf sehr verdünnte Lösungen, Einfluss von Verunreinigungen; siehe auch Zit. 2b). Genauer als die photographische Methode arbeitet das besonders auch von *v. Halban* und seiner Schule entwickelte lichtelektrische Verfahren (Zit. 2a).

Was bedeutet nun dieser Messfehler? Nehmen wir der Einfachheit halber und um ungünstigste Verhältnisse einzubeziehen, einen absichtlich ausserordentlich hochgegriffenen Fehler von ± 10 % an, so wird man bei einer rein mathematisch-physikalischen Einstellung zum Problem ob der grossen Ungenauigkeit der Methode vielleicht erschrecken. Das Verhältnis wird sofort anders, wenn wir einige praktische Beispiele durchrechnen. Ein Fehler von ± 10 % heisst jedenfalls, dass wir eine gegebene Substanzmenge nur innerhalb dieser Fehlergrenze ermitteln können. Statt 100 g werden ebenso gut nur 90 oder aber 110 g gefunden, bei 1 g 0,9 oder 1,1 g, bei 100 mg 90 oder 110 mg, bei 10 mg 9 oder 11 mg, bei 1 mg 0,9 oder 1,1 mg. Wir sehen somit, dass dieser im heutigen Zeitalter der Präzision anscheinend kaum tragbare Messfehler immer weniger in das Gewicht fällt, je mehr wir uns Ausgangsmengen nähern, die mit den üblichen chemischen Methoden kaum mehr erfasst werden können.

Dem Makrochemiker dürfte die Bestimmung von 10 mg Substanz auf 10 % genau bereits einige Sorgen bereiten. Er wird die Aufgabe in der Regel zurückweisen müssen, wenn 1 mg Substanz quantitativ zu bestimmen ist. Dass bei der Absorptionsspektroskopie hingegen mit so kleinen Substanzmengen gearbeitet werden kann, wurde in einer früheren Arbeit (Zit. 11) gezeigt. Als Beispiel diente Diphenyl-arsin-cyanid (Clark II). Eingewogen wurden (auf der Mikrowaage) 1,015 mg Clark II und in 100 cm³ Hexan gelöst. Unter Berücksichtigung der drei Maxima bei 254, 242 und 227 mμ (siehe Abb. 9) wurden 0,981, 1,061 und 1,014 mg wiedergefunden. Der Fehler beträgt daher in allen drei Fällen weniger als 10 %. Ueberdecken wir dieses Ergebnis mit dem ausserordentlich hochgegriffenen Messfehler von 10 %, so hätten wir statt rund 1 mg 0,9 oder 1,1 mg erhalten können, ein Resultat, das für den Chemiker zufriedenstellend sein dürfte. Bei einem fiktiven Fehler von 50 % würden wir statt dem zu erwartenden Milligramm eventuell nur ein halbes oder dann eineinhalbes Milligramm wiederfinden. Selbst bei einem Fehlereinschlag von 100 % fände man immer noch die Grössenordnung der vorliegenden Substanzmenge wieder, und dies dürfte in manchen Fällen immer noch ausreichen.

In einem andern Fall wurden 0,151 g Chlorpikrin eingewogen und in 50 cm³ Hexan gelöst. Auf Grund des Maximums bei 276 mμ und des Minimums [2]) bei 250 mμ (siehe Abb. 11) wurden 0,147 und 0,155 g bestimmt, also wiederum weniger als 10 % Fehler. Setzen wir den absichtlich hochgegriffenen Messfehler von 10 % ein, so könnten statt der rund 150 mg nur 135 oder aber 165 mg gefunden werden. Der Messfehler fällt somit um so mehr in das Gewicht, je grösser die zu bestimmende Substanzmenge ist. Schliesslich gelangen wir in ein Gebiet, wo der Chemiker mit Vorteil zu gravimetrischen oder titrimetrischen Methoden greift, sofern ihm solche zur Verfügung stehen.

Aus diesen beiden Beispielen ergibt sich, dass die Absorptionsspektrophotometrie als analytisches Hilfsmittel offenbar dann mit Vorteil zur Anwendung gelangt, wenn nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen oder keine andere Bestimmungsmethode vorliegt und infolgedessen selbst bei grösseren Ausgangsmengen ein Messfehler von einigen Prozenten hingenommen werden kann. Der Spektroskopiker wird sein Verfahren auch dann noch vorziehen, wenn ihm zwar eine andere, der Spektroskopie an Genauigkeit jedoch nicht überlegene Methode zur Verfügung stände.

Ausgangsmenge.

Die Annahme, dass 1 mg oder ein Bruchteil davon zu einer spektroskopischen Messung in allen Fällen ausreicht, würde zu Fehlschlüssen führen, denn die erforderliche Ausgangsmenge hängt von der Höhe der Extinktionskurve im Koordinatensystem und vom Molekulargewicht der Substanz ab. Rechnen wir mit Molekulargewichten von 100,

[2]) Bei der Auswertung von Minima für quantitative Bestimmungen ist im allgemeinen grosse Vorsicht geboten.

200 und 300 (Phosgen 98,9, Chloracetophenon 154,5, Yperit 159, Chlorpikrin 164,5, Bromacetophenon 199, Phenarsazinchlorid 277,5), einer Schichtdicke von 0,7 cm, 6 cm³ Lösungsmittel (die Messung kann somit in einer Makroküvette, dem Balyrohr, ausgeführt werden und gestattet noch die Messung einer Schicht von 1,1 cm) und einer Expositionszeit von 60, bzw. 10 Sekunden (Methode *Henri*, Zit. 3, 4 und 15), so ergibt sich folgende Abstufung:

log ε:	5	4	3	2	1	0	
mg/6 cm³	0,006	0,06	0,6	6	60	600	für M = 100
mg/6 cm³	0,012	0,12	1,2	12	120	1200	für M = 200
mg/6 cm³	0,018	0,18	1,8	18	180	1800	für M = 300

Die vorliegende Zusammenstellung, welche mit anderen Schichten und geringerem Durchmesser als im Balyrohr (z. B. Mikroküvette; siehe auch Tabelle 1) und aus der umgekehrten Proportionalität von Schichtdicke und Konzentration [siehe Formeln (2) und (3)] andere Werte ergeben würde, lässt die Möglichkeit erkennen, im voraus rechnerisch zu entscheiden, ob eine gegebene Substanzmenge zur Spektroskopie ausreicht oder ob die Messung aussichtslos ist.

Gemische.

Die Absorptionsspektroskopie ist nicht nur für einheitliche Substanzen anwendbar; es lassen sich auch Mischungen quantitativ bestimmen (Zit. 11). In diesem Fall kann, wie bei einheitlichen Stoffen, aus den als bekannt vorausgesetzten Spektren der einzelnen Bestandteile des Gemisches im voraus entschieden werden, ob die Bestimmung durchführbar ist oder nicht. Auch lässt sich das in der Gravimetrie angewandte indirekte Verfahren, die eine Komponente aus der Differenz der eingewogenen Substanzmenge und der ermittelten Menge der anderen Komponente zu berechnen, auf die Spektroskopie übertragen. Bei binären oder ternären Gemischen ist Voraussetzung, dass die Absorptionsbanden der Komponenten sich nicht überlagern. Das geeignete Verfahren muss von Fall zu Fall studiert werden. Der Messfehler kann hier grösser sein als bei einheitlichen Substanzen.

Einfluss von Verunreinigungen.

Bei spektroskopischen Messungen hat sich als zweckmässig erwiesen, die Substanz vor der Messung möglichst weitgehend zu reinigen (Extraktion mit Hexan, Destillation, Umkristallisation, Sublimation). Die Vorreinigung ist unerlässlich, wenn ein Spektrum mit Struktur erwartet wird (siehe Abb. 10: Phenarsazinchlorid), denn bei nicht ganz reinen Substanzen kann sie verlorengehen. Bei breiten Banden ohne Struktur fällt die Vorreinigung weniger in das Gewicht.

Als allgemeine Regel gilt, dass Verunreinigungen um so mehr stören, je tiefer die Bande liegt. Absorptionsmaxima oder Inflexionen mit einem Wert von log ε kleiner als 1 sind mit grosser Vorsicht auszuwerten. Als Beispiel ist Perstoff (Abb. 12) zu erwähnen, bei welchem bis jetzt keine Bande, sondern nur eine tiefliegende Inflexion erhalten werden konnte (Zit. 10). Perstoff zerfällt bekanntlich in zwei Moleküle Phosgen, das mit einem ausserordentlich empfindlichen und spezifischen Reagens (Dimethylaminobenzaldehyd — Diphenylamin) nachgewiesen werden kann. Das Bedürfnis nach einem anderen Verfahren besteht daher schon gar nicht.

Die Vorreinigung der Substanz ist auch dann ratsam, wenn die Identifizierung und nicht die Bestimmung verlangt wird.

Identitätsnachweis.

Zu Identifizierungszwecken erscheint die Spektroskopie besonders wertvoll. Im Gegensatz zu einer chemischen Reaktion, die sich in der Regel auf eine einzige funktionelle Gruppe bezieht und welche unter Umständen durch eine Begleitsubstanz getarnt werden kann, umschliesst das Absorptionsspektrum vielfach einen grösseren Spektralbereich, der mehrere funktionelle Gruppen erfasst. Die Tarnung ist dadurch erschwert.

Auch bei Substanzen mit unbekannter Konstitution kann die Spektroskopie wertvolle Dienste leisten. Heute verfügt man bereits über ein so ausgedehntes Vergleichsmaterial, dass man oft mit grosser Sicherheit auf die Anwesenheit bestimmter Gruppen im Molekül schliessen kann. Besonders der aromatische Charakter gibt sich sehr deutlich zu erkennen. Eine spektroskopische Messung kann oft den weiten, bisweilen bedeutende Substanzmengen und viel Zeit erfordernden Weg der chemischen Konstitutionsaufklärung ganz erheblich abkürzen.

Man vergleicht in diesem Fall die Absorptionskurve mit derjenigen einer bekannten Verbindung. Bei Uebereinstimmung kann auf einen weitgehend ähnlichen chemischen Bau der beiden Verbindungen geschlossen werden. Unterschiede in der Stellung von Alkylgruppen und anderer Nichtchromophoren sind jedoch nicht zu erkennen (Zit. 2 und 15).

Ein besonderer Vorteil der Spektroskopie besteht darin, dass die Substanz durch die Messung praktisch nicht verändert wird und aus der Lösung zurückgewonnen werden kann. Zudem bleibt die photographische Platte ein wertvolles Dokument für die ausgeführte Messung und kann immer wieder zur Diskussion herangezogen werden.

Aus den Ausführungen ergibt sich, dass man bei diesem Verfahren in Lösung arbeitet. Der Umstand, dass sich alle bisher untersuchten Kampfstoffe in Hexan in einer für die Spektroskopie genügenden Menge lösen, hat zur Entwicklung des Verfahrens wesentlich beigetragen. Hexan ist infolge seiner grossen Lichtdurchlässigkeit für spektroskopische Zwecke ein geradezu ideales Lösungsmittel. Dadurch wurde es neben

der Entwicklung der Messtechnik möglich, weit in das Ultraviolett vorzudringen, wo neue Banden aufgefunden werden konnten.

Bestimmung von Gelbkreuz.

Noch vor einigen Jahren schien die Absorptionsspektroskopie auf das Kampfstoffgebiet nicht anwendbar zu sein, weil Yperit und andere in Frage kommende Kampfstoffe ein nicht genügend charakteristisches Absorptionsspektrum aufzuweisen schienen (Zit. 2). Durch das Ausdehnen der Lösungsspektroskopie in das Gebiet bis ungefähr 185 mμ (Zit. 6, 7, 8, 9, 10, 14) wurden jedoch eine Reihe neuer Banden gefunden. Besonders wichtig war der Nachweis einer vom Gelbkreuz herrührenden Bande in diesem Gebiet (Abb. 17).

Die Eignung dieser Bande zur Bestimmung von Yperit liess sich experimentell belegen (Zit. 11). Eingewogen wurden 7,44 mg Yperit und in 100 cm³ Hexan gelöst. Die spektroskopische Bestimmung ergab 7,48 und 7,53 mg. Ueberdecken wir das Ergebnis mit dem immer wieder eingesetzten, absichtlich hochgegriffenen Messfehler von 10 %, so hätte man statt rund 7,5 mg nur 6,75 oder aber 8,25 mg finden können. Da die Bande zwischen log ε 3 und 4 liegt, das Molekulargewicht 159 beträgt, ist mit der Makroküvette noch rund ½ mg, mit einer Mikroküvette von möglichst kleinem Durchmesser noch weniger bestimmbar. Mikroeinwaage, Lösung, Messung, Entwickeln und Fixieren der Platte, Auswertung (s. Zit. 11) und Aufzeichnung der Kurve beanspruchen in diesem Fall ungefähr zwei Stunden.

Banden im Gebiet von 200 mμ und kurzwelliger sind nicht mit allen UV-Spektrographen zu erhalten. Andererseits absorbieren in diesem Gebiet bereits viele Verbindungen (Zit. 13). Vorreinigung der Probe und sorgfältige Auswertung der Messung ist daher besonders angezeigt.

Das besprochene Verfahren, dessen Handhabung nach den vorstehenden Ausführungen chemische und physikalische Ueberlegungen erfordert, ist nicht patentiert, steht somit jedermann zur Verfügung, und wenn es nützliche Anwendung finden kann, hat es seinen Zweck erreicht.

Literaturzitate.

1. Deutsche Bunsengesellschaft, Vortragsgruppe: Lichtabsorption und Konstitution, 45. Hauptversammlung. 25. und 26. Oktober 1940 in Leipzig, Ref. Z. ang. Ch. *54*, 62 (1941).
2. *H. Fromherz*, Die Absorption des Lichtes in ihrer Bedeutung für chemische Fragen. Z. El.-Chemie, *43*, 791 (1937).

2a *G. Kortüm*, Lichtelektrische Spektrophotometrie, Z. ang. Ch. *50*, 193 (1937).

2b *G. Kortüm* und *M. Seiler*, Die elektrische Auswahl kolorimetrischer, spektralphotometrischer und spektrographischer Methoden zur Absorptionsmessung. Z. ang. Ch. *52*, 687 (1939).

3. *H. Mohler* und *J. Pólya*, Lösungsspektren chemischer Kampfstoffe. Helv. chim. acta *19*, 283 (1936).
4. *H. Mohler* und *J. Pólya*, Chemische Kampfstoffe II. Lichtabsorption in Beziehung zur chemischen Konstitution. Helv. chim. acta, *19*, 1222 (1936).
5. *H. Mohler* und *J. Pólya*, Chemische Kampfstoffe III. Spektroskopischer Nachweis. Helv. chim. acta *19*, 1239 (1936).
6. *H. Mohler*, Absorptionsspektroskopie von Lösungen im kurzwelligen Ultraviolett. Helv. chim. acta *20*, 282 (1937).
7. *H. Mohler*, Chemische Kampfstoffe IV. Lichtabsorption von β, β'-Dichlordiäthylsulfid im kurzwelligen Ultraviolett. Helv. chim. acta *20*, 287 (1937).
8. *H. Mohler*, Chemische Kampfstoffe V. Diskussion der Absorptionsbande von β, β'-Dichlor-diäthylsulfid. Helv. chim. acta *20*, 1188 (1937).
9. *H. Mohler* und *J. Sorge*, Chemische Kampfstoffe XII. Lichtabsorption von Nasen- und Rachenreizstoffen, Lungengiften und Hautgiften im kurzwelligen Ultraviolett. Helv. chim. acta *22*, 235 (1939).
10. *H. Mohler* und *J. Sorge*, Chemische Kampfstoffe XIII. Lichtabsorption von Augenreizstoffen im kurzwelligen Ultraviolett. Helv. chim. acta *23*, 100 (1940).
11. *H. Mohler* und *J. Sorge*, Chemische Kampfstoffe XIV. Bestimmung von Kampfstoffen auf spektrophotometrischem Wege. Helv. chim. acta *23*, 104 (1940).
12. *H. Mohler*, Chemische Kampfstoffe XVII. Elektronenformeln von chemischen Kampfstoffen. Mitt. aus d. Geb. d. Lebensm.-Unters. u. Hyg. *31*, 125 (1940).
13. *H. Mohler* und *J. Sorge*, Chemische Kampfstoffe XVIII. Ultraviolettabsorption und Dipolmomente einiger Modellkörper zu β, β'-Dichlor-diäthyl-sulfid. Helv. chim. acta *23*, 1200 (1940).
14. *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Chemische Kampfstoffe XIX. Chemische und spektroskopische Eigenschaften von β, β', β''-Trichlor-triäthyl-amin (Hautgift) und dessen Hydrochlorid. Helv. chim. acta *23*, 1212 (1940).
15. *H. Mohler*, Lösungsspektren. Jena (1937).
16. *H. Mohler*, Beziehungen der Chemie zum neuen Weltbild der Physik. Jena (1939).

Kleine Mitteilungen

Brandbomben.

Die Engländer verwenden vier verschiedene Brandbombentypen:

1. Stabbombe mit Elektronhülle. Diese Bombe hat einen massiven Eisenfuss, mit dem sie die Dachhaut und eventuell die Decke des Dachgeschosses durchschlägt. Durch den Aufprall zündet die Bombe und verbrennt unter Erzeugung einer Hitze von bis zu 2000°. Die Bombe ist etwa 40—50 cm lang, sechseckig und hat einen Durchmesser von 8—10 cm.

2. Neuerdings verwenden die Engländer die gleiche Brandbombe, die jedoch ausser dem Zündsatz auch einen Sprengsatz enthält, dessen Wirkung etwa der einer kleinen Handgranate gleichkommt. Diese Bombe