

## 72. Chemische Kampfstoffe XXIV.

## Quantitative Bestimmung von Gelbkreuz auf spektrophotometrischem Wege

von H. Mohler.

(13. IV. 41.)

Nach früheren Mitteilungen<sup>1)2)</sup> besitzt  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthylsulfid (Gelbkreuz, Yperit) bei 202—203  $m\mu$  eine deutliche Bande von der Extinktionshöhe ( $\log \epsilon$ ) 3,5<sub>5</sub> in Alkohol und 3,6<sub>5</sub> in Hexan. Diese Bande eignet sich zur quantitativen Bestimmung von Gelbkreuz<sup>2)</sup>. Es blieb nun noch zu prüfen, inwieweit das *Beer'sche* Gesetz Gültigkeit hat und welche Faktoren die in Hexan durchgeführten Messungen beeinträchtigen könnten.

Hexan, das für die Absorptionsspektroskopie ausgezeichnete Lösungsmittel, gilt allgemein als sehr lichtdurchlässig; im Gebiet der Bande des Gelbkreuzes zeigt es hingegen eine zwar an sich schwache Eigenabsorption, die jedoch bei einer Schichtdicke von  $> 0,8$  cm die Absorption des Yperits bereits überdeckt. Da eine 0,00029-molare Gelbkreuzlösung die Bande in einer Schicht von 0,7—0,8 cm aufweist, ergibt sich im voraus, dass die Lösung nicht verdünnter als ungefähr 0,0003-molar sein darf, ansonst mit Schichten  $> 0,8$  cm gearbeitet werden muss. Bei der Überprüfung des *Beer'schen* Gesetzes gilt somit diese Schicht als äusserste Grenze.

*Beer'sches* Gesetz.

Werden zwei Yperitlösungen der Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  und den Schichten  $d_1$  und  $d_2$  verglichen, so muss bei Gültigkeit des *Beer'schen* Gesetzes (gleiches  $\epsilon$ )

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2$$

sein.

Zur Prüfung des Gesetzes dienten Lösungen von 0,0015-, 0,00144-, 0,0144- und 0,00029-molar, deren Absorptionsmaximum in folgenden Schichten auftrat:

Molarität . . . . .	0,0015	0,00144	0,0144	0,00029
Schicht cm ca. . . . .	0,15	0,15	0,015	0,75
$c_1 \cdot d_1 \cdot 10^3$ . . . . .	0,225	0,216	0,216	0,218

Nach diesen Resultaten hat das *Beer'sche* Gesetz in dem verhältnismässig kleinen, der Prüfung zugänglichen Bereich Gültigkeit,

<sup>1)</sup> H. Mohler, Helv. **20**, 287 (1937).

<sup>2)</sup> H. Mohler und J. Sorge, Helv. **23**, 104 (1940). Korrigenda: Tab. 22 (S. 112)  $\log \epsilon = 3,57$  statt 3,77 und  $\epsilon = 3715$  statt 5888.  $\epsilon_p$  ist richtig. Da  $\epsilon_p$  der Ausrechnung zugrunde liegt, wird diese durch die Korrektur nicht berührt.

indem das Maximum bei einer 10- bzw. 50-mal kleineren Konzentration entsprechend in 10- bzw. 50-mal grösseren Schichten auftritt.

Die Messgenauigkeit beträgt nach diesen Beispielen 4 %. *A. Lambrichts*<sup>1)</sup> fand bei der Bestimmung des Fehlers der auch hier angewandten *Henri*-Methode, unter Benützung einer Wasserstofflampe, den Wert von 3—4 %. In einzelnen Messreihen können kleinere Fehler auftreten, die jedoch nicht verallgemeinert werden dürfen, denn sie sind nur relativ<sup>2)</sup>. Im Gegenteil können in dem kurzwelligen Spektralbereich, schon wegen der kleinen, einzustellenden Schichtdicken, leicht Fehler von mehr als 4 % entstehen.

Der Fehler liesse sich allgemein verkleinern, wenn an Stelle des Maximums ein Punkt des an- oder absteigenden Kurvenastes für die Messung verwendet würde. Bei der *Scheibe*-Methode beträgt er in den Kurvenästen  $\pm 2$ , im Maximum  $\pm 5$  %<sup>3)</sup>.

#### Photolytische Vorgänge.

Da Strahlen von der Wellenlänge 202—203 m $\mu$  photolytisch bereits stark wirksam sind, wurden verschiedene, bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten allenfalls in Frage kommende Expositionszeiten gewählt, und zwar 30, 5, 20 Sekunden, 60, 10, 40 Sekunden und 120, 20, 80 Sekunden. Die beiden ersten Versuche liessen keine messbaren Unterschiede in der Extinktionshöhe erkennen. Mit der kleinsten Belichtungszeit wurde ein um 0,02 Einheiten höherer  $\log \varepsilon$ -Wert erhalten, der 4—5 % der Extinktionshöhe entspricht. Dieser Fehler entfällt, weil bei der photographischen Methode Test- und Versuchsaufnahme mit gleichen Belichtungszeiten gewonnen werden. Immerhin ist zu empfehlen, vor der Anwendung des Verfahrens eine Testaufnahme mit den im betreffenden Laboratorium üblichen Belichtungszeiten vorzunehmen.

#### Alter des Yperits.

Die Absorption wird mit dem Alter des Yperits geringer. Ein durch Destillation im Vakuum gereinigtes und hierauf in einer braunen Flasche verschlossen aufbewahrtes Präparat (*Siegfried*) zeigte zwei Wochen nach der Destillation einen  $\log \varepsilon$ -Wert von 3,50, nach fünf Wochen war er sogar auf 3,38 gesunken. Sofort nach der Destillation betrug er maximal 3,55. Der früher bei anderen Präparaten gefundene Wert von 3,6<sub>5</sub> wurde hier nicht erreicht.

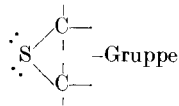
Das fünf Wochen alte Präparat wurde unter schwach vermindertem Druck destilliert. In den ersten Anteilen des Destillates waren deutlich Chlorionen nachweisbar. Gelbkreuz spaltet somit schon beim Stehenlassen Chlorionen ab, und da mit diesem Vorgang ein Sinken der Extinktionshöhe einhergeht, ist am Absorptions-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. biol. **21**, 122 (1939).

<sup>2)</sup> H. Mohler und J. Sorge, loc. cit.; H. Mohler, Protar **7**, 78 (1941).

<sup>3)</sup> H. Mohler, Lösungsspektren, Jena (1937).

vorgang bei 202—203 m $\mu$  offenbar auch die CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe beteiligt. Andererseits ist ebenfalls die Anwesenheit der



erforderlich<sup>1)</sup>.

Für die physiologische Wirkung des Yperits bedarf es (neben der Schwefelgruppierung) in erster Linie der beiden Cl-Atome in  $\beta$ - und  $\beta'$ -Stellung, denn Thio-diglykol ist praktisch unwirksam<sup>2)</sup>. Daraus ergibt sich, dass eine Methode, welche sowohl die Schwefel- als die CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe einbezieht, für Yperit weitgehend spezifisch sein muss. Das hier diskutierte absorptionsspektroskopische Verfahren dürfte somit jedenfalls spezifischer sein als eine Reaktion, welche lediglich die Schwefelgruppe (z. B. Reduktion von seleniger Säure oder Kaliumpermanganat, Anlagerungsverbindungen mit Metallsalzen) berücksichtigt oder auf Substitution in der CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe (z. B. *Grignard*'sche Reaktion) beruht. Diesem grossen Vorteil steht der Nachteil gegenüber, dass nicht jedes Laboratorium für die Absorptionsspektrophotometrie eingerichtet ist und die Bande des Gelbkreuzes zudem nicht mit allen UV-Spektrographen erhalten wird.

Ähnlich wie Yperit absorbierende Verbindungen.

In dem Gebiet von 200 m $\mu$  absorbieren bereits viele Verbindungen. In früheren Arbeiten<sup>3)</sup> sind die Absorptionsspektren einer Reihe solcher Substanzen mitgeteilt worden. Thio-diglykol, das bei der Hydrolyse von Gelbkreuz entsteht, absorbiert, soweit hohe Banden in Diskussion stehen, kurzwelliger als 200 m $\mu$ , ebenso Diäthylen-disulfid, Diäthyl-disulfid, Diäthyl-sulfid und  $\beta$ -Oxyäthyl-äthyl-sulfid. Diese Verbindungen stören daher nicht.  $\beta$ -Chloräthyl-äthyl-sulfid und  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid absorbieren etwa 30 Å langwelliger als Yperit und stören auch nicht. Chlorpikrin zeigt eine Bande bei 205 m $\mu$ , Lewisit I, II und III bei 214, 209 und 207 m $\mu$  und können daher ebenfalls nicht stören. Hingegen stören Tränengase und Blaukreuzkampfstoffe, sofern sie einen Benzolkern enthalten, weil dessen kurzwelliges Bandensystem sehr hoch liegt und die Gelbkreuzbande überdecken kann. Daher ist Vorreinigung der Probe angezeigt.

Mit einem *Baly*-Rohr ist noch etwa ein halbes Milligramm, mit einer Mikroküvette von kleinerem Durchmesser als beim *Baly*-Rohr noch weniger bestimmbar.

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

Hrn. H. Gasser danke ich für experimentelle Mitarbeit.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

<sup>1)</sup> S. a. H. Mohler, *Helv.* **20**, 1188 (1937).

<sup>2)</sup> S. a. H. Mohler und W. Hämmerle, **23**, 1211 (1940).

<sup>3)</sup> *Helv.* **20**, 1188 (1937); **22**, 235 (1939); **23**, 100 (1940); **23**, 104 (1940); **23**, 1200 (1940); **23**, 1211 (1940).