

# Reaktionskinetische Messungen mit , ' - Dichlordiäthylsulfid (Gelbkreuz)

Autor(en): **Mohler, H. / Hartnagel, J. / Sorge, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und  
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **31 (1940)**

Heft 3-4

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983990>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

- a) bewilligungswidriger oder ungesetzlicher Vitaminreklame des Bewilligungsinhabers oder seines Vertreters;
- b) Wegfall des Bewilligungsinhabers oder seines Vertreters;
- c) Nichtbeachtung behördlicher Massnahmen und Verfügungen.

Ueber die zur Vornahme einer Vitaminuntersuchung einzuhaltenden Formalitäten, Beschaffung des Untersuchungsmaterials, Höhe der zu erlegenden Gebühren usw. hat das Sanitätsdepartement Basel seinerzeit eine Mitteilung veröffentlicht, die von Interessenten dort bezogen werden kann und auf welche hier nur verwiesen sei.

Wir glauben, damit eine Organisation geschaffen zu haben, die Ordnung in ein wichtiges Gebiet der Lebensmittelkontrolle gebracht und sich, obwohl sie sich an kein Vorbild anlehnen konnte, auch in der Praxis als zweckentsprechend erwiesen hat. Sie ist von den Kantonen sinngemäss auch auf den Verkehr mit als vitaminhaltig angepriesenen Heilmitteln und pharmazeutischen Spezialitäten übertragen worden. Was noch fehlt, aber nicht Aufgabe der Lebensmittelpolizeibehörden sein kann, ist eine gleiche Regelung des Verkehrs mit als vitaminhaltig angepriesenen Futtermitteln, die sich ebenfalls als wünschbar erwiesen hat.

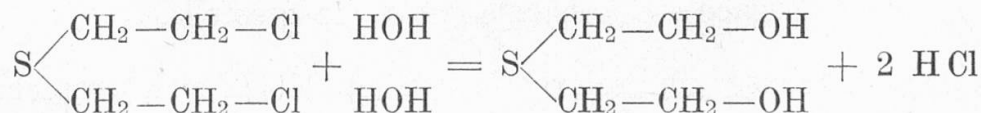
## Reaktionskinetische Messungen mit $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid (Gelbkreuz)<sup>1)</sup>.

Von Priv.-Doz. Dr. H. MOHLER, Dr. J. HARTNAGEL und J. SORGE.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Reaktionskinetische Messungen mit Gelbkreuz beanspruchen im Hinblick auf die Frage der Entgiftung von sesshaften Kampfstoffen ein unmittelbares praktisches Interesse. Wir haben die Zersetzungsgeschwindigkeit von  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylsulfid in Wasser, Hypochloritlösung und physiologischer Kochsalzlösung untersucht. Letztere interessierte wegen des physiologischen Verhaltens des Yperits.

In wässriger Lösung wird Yperit in Thiodiglykol übergeführt:



Dieser Reaktionsverlauf ergibt sich auch aus spektroskopischen Untersuchungen. 3,00 g Yperit wurden mit 60 cm<sup>3</sup> Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die öligen Yperittropfen verschwinden und es entsteht eine klare Lösung. Nach dem Erkalten wurden 0,6 cm<sup>3</sup> der Lösung mit Wasser auf 30 cm<sup>3</sup> verdünnt (entsprechend 30 mg Yperit) und hierauf spektrophotometriert. In Fig. 1 ist die Kurve des Hydrolysenproduktes von Yperit

<sup>1)</sup> Zugleich XVI. Mitteilung über chemische Kampfstoffe. XV. Mitteilung, Helv. chim. acta XXIII, 119 (1940).

neben derjenigen von Thiodiglykol in Alkohol aufgetragen. In Berücksichtigung des Umstandes, dass die Messungen in verschiedenen Medien ausgeführt wurden, ist die Uebereinstimmung befriedigend.

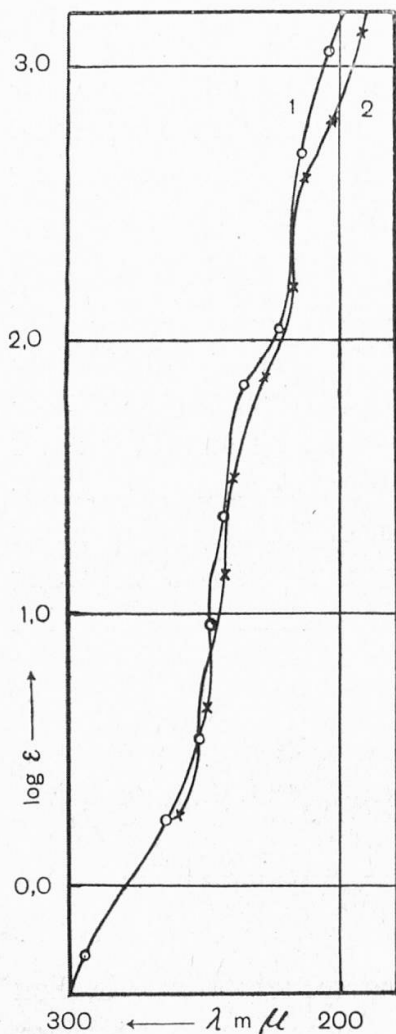


Fig. 1.

- 1 = Thiodiglykol in Alkohol.  
2 = Hydrolysenprodukt von Yperit in Wasser.

### 1. Hydrolyse von Yperit.

Nach vorstehender Reaktionsgleichung kann die Hydrolyse von Yperit durch Messung der gebildeten Salzsäure verfolgt werden, die sich ihrerseits aus dem  $p_H$  ergibt.

Die  $p_H$ -Messung erfolgte mit der Kette: gesättigte Kalomel-Wasserstoffelektrode mit einem Kompensationsinstrument. Als Reaktionsgefäß diente ein Jenaer-3-Halskolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt. Rührer, Zuleitungsrohr für Wasserstoff und Verbindungsrohr zur Kalomelektrode bestanden ebenfalls aus Jenaerglas. Zur Verbindung der Reaktionsflüssigkeit mit der gesättigten Kalomelektrode diente ein mit elektrolytischer Agarlösung gefülltes Rohr, das an beiden Enden mit der gleichen Lösung durchtränkte Filtrierpapierstreifen trug. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und passierte zuerst drei Waschflaschen mit schwefelsaurer Sublimatlösung, gesättigter Pyrogalllösung und verdünnter Natronlauge, hierauf einen Trockenturm mit Calciumchlorid und schliesslich zur Temperaturangleichung eine im Wasser des Thermostaten hängende Glasspirale. Der Thermostat fasste ca. 110 Liter und wurde elektrisch geheizt. Die Temperatur wurde durch Vertexthermometer und Relais auf 0,1° konstant gehalten.

Zur Kontrolle der Apparatur wurde das Reaktionsgefäß mit 100 cm<sup>3</sup> Leitfähigkeitswasser gefüllt und aus einer Bürette 0,01 n-Salzsäure zugegeben und nach jeder Zugabe die Abnahme des  $p_H$  festgestellt.

Da Yperit in Wasser nur schwer löslich ist, bilden sich Tröpfchen, die durch das Auftreten von Grenzflächen eine messende Verfolgung der Hydrolysegeschwindigkeit erschwert und unsicher gestaltet hätten. Wir lösten Yperit in absolutem Alkohol und führten die Lösung in das das Leitfähigkeitswasser enthaltende Reaktionsgefäß ein. Da ältere Lösungen einen rascheren Reaktionsverlauf ergaben als frisch hergestellte, wurden die Werte der letzteren als massgebend betrachtet.

Die bei 20, 30 und 37° erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 bis 3 zusammengestellt.

Tab. 1.

$a = 10,15$  mg Yperit in  $1 \text{ cm}^3$  Alkohol und  $100 \text{ cm}^3$  Wasser. Temp.  $20^\circ$ .

Zeit in Minuten	$p_H$	x mg	(a-x) mg	k
1	4,70	—	—	—
2	4,02	0,76	9,39	0,03887
3	3,76	1,38	8,77	0,04866
4	3,59	1,49	8,66	0,03965
5	3,55	2,24	7,91	0,04981
6	3,51	2,45	7,70	0,04599
7	3,47	2,69	7,46	0,04065
9	3,38	3,31	6,84	0,04380
10	3,34	3,64	6,51	0,04437
12	3,29	4,08	6,07	0,04279
15	3,21	4,90	5,25	0,04390
20	3,14	5,77	4,38	0,04198
25	3,09	6,45	3,70	0,04032
30	3,06	6,93	3,22	0,04893
40	3,00	7,95	2,20	0,03820

$$k = 0,04342$$

Tab. 2.

$a = 9,88$  mg Yperit in  $1 \text{ cm}^3$  Alkohol und  $100 \text{ cm}^3$  Wasser. Temp.  $30^\circ$ .

Zeit in Minuten	$p_H$	x mg	(a-x) mg	k
1	3,56	—	—	—
2	3,31	3,89	5,99	0,24993
3	3,15	5,62	4,26	0,27237
4	3,08	6,62	3,26	0,27688
5	3,01	7,78	2,10	0,30937
6	2,97	8,52	1,36	0,33013
7	2,95	8,93	0,95	0,33417
10	2,91	9,77	0,11	0,44027
20	2,90	—	—	—

$$k = 0,30458$$

Tab. 3.

$a = 12,78$  mg Yperit in  $1 \text{ cm}^3$  Alkohol und  $100 \text{ cm}^3$  Wasser. Temp.  $37^\circ$ .

Zeit in Minuten	$p_H$	x mg	(a-x) mg	k
1	3,12	—	—	—
1,5	2,97	8,52	4,26	0,7324
2	2,88	10,49	2,22	0,8597
2,5	2,85	11,22	1,56	0,8413
3	2,83	11,78	1,00	0,8493
3,5	2,82	12,02	0,76	0,8064
4	2,81	12,32	0,46	0,8311
5	2,80	12,57	0,21	0,8217
7	2,80	—	—	—
10	2,80	—	—	—
15	2,80	—	—	—

$$k = 0,8349$$

Da das Wasser in grossem Ueberschuss vorhanden ist, kann dessen Menge als konstant eingesetzt werden. Die Reaktion ist daher (unecht) monomolekular und es gilt die Formel:

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{und} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

In diesen Gleichungen bedeuten  $a$  = ursprüngliche Yperitmenge,  $x$  = hydrolysierte Yperitmenge und  $t$  = Reaktionszeit in Minuten.

Auf Grund der Tab. 1 bis 3 wurden für die Temperaturen 20, 30 und 37° die ebenfalls in Tab. 1 bis 3 wiedergegebenen  $k$ -Werte errechnet.

Die von uns ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit,  $k = 0,04342$ , stimmt besonders mit dem Wert von *Rona* gut überein.

*P. Rona* 2)  $k_{19^\circ} = 0,04298$ , aus Leitfähigkeitsmessung,  
*C. D. Nenitzescu u. Mitarb.* 3)  $k_{20^\circ} = 0,05784$ , kolorimetrisch,  
*G. Ljunggren* 4)  $k_{25^\circ} = 0,1$ , Methode aus Ref. nicht ersichtlich.

Dass  $k$  bei nicht frischen alkoholischen Lösungen grösser ist als bei frischen, zeigen folgende Werte:

frische Lösung	$k_{20^\circ} = 0,04342$
2 Tage alte Lösung	» = 0,05215
6 » » »	» = 0,07230
12 » » »	» = 0,09525
frische Lösung	$k_{30^\circ} = 0,30458$
7 Tage alte Lösung	» = 0,39430

Im Hinblick darauf, dass Yperit allgemein als wasserbeständig bezeichnet wird, sind die gemessenen Hydrolysegeschwindigkeiten als hoch anzusprechen. Sie steigen mit der Temperatur rasch an und lassen, was für die praktische Entgiftung von Gelbkreuz wertvoll ist, erkennen, dass schon mit Wasser allein eine erhebliche Umwandlung von Yperit in das ungefährliche Thiodiglykol erreicht wird. Allerdings müsste bei der praktischen Entgiftung der Laboratoriumsversuch insofern nachgeahmt werden, als für eine gute Verteilung des Yperits im Wasser zu sorgen ist. Dies würde durch Zusatz von Alkohol zu Wasser oder durch einen Emulgator — praktisch jedoch am ehesten ausführbar — durch Verreiben des Yperits im Wasser mit einem Besen erreicht<sup>5)</sup>.

## 2. Zersetzung von Yperit mit Hypochlorit.

Bekanntlich wird Yperit durch Hypochlorit rascher umgesetzt als mit Wasser.

### a) Modellversuche mit Diäthylsulfid.

Zuerst arbeiteten wir mit Diäthylsulfid als Modellkörper, das durch Hypochlorit am Schwefel oxydiert wird. Der Reaktionsverlauf lässt sich ver-

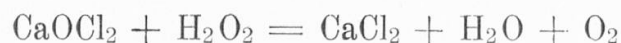
2) Z. f. ges. exp. Med. **13**, 16 (1921).

3) Bul. Soc. chim. Romania **16**, 131 (1934); durch C. 1935 II, 2914.

4) Tekn. Samfundets Handl. **1936**, 83; durch C. 1937 I, 264.

5) Diese Versuche dürften die Zweckmässigkeit der sog. nassen Entgiftung belegen.

folgen durch Bestimmung des verbrauchten Hypochlorits in abgestuften Zeitabständen auf Grund der volumetrischen Methode nach *Lunge*, bei der das Hypochlorit mit Wasserstoffsuroxyd versetzt und der freiwerdende Sauerstoff gemessen wird:



Zur Messung des entwickelten Sauerstoffs wurde für Werte von 0 — 100 cm<sup>3</sup> eine *Bunte*-Bürette für Werte von 100 — 140 cm<sup>3</sup> ein Nitrometer nach *Lunge* benützt. Die beiden Büretten konnten je nach den entwickelten Sauerstoffmengen über ein T-Stück wahlweise an das Reaktionsgefäß angeschlossen werden. Hiefür diente ein 100-cm<sup>3</sup>-Fläschchen. Die Hypochloritlösung wurde hineinpipettiert und von der Wasserstoffsuroxydlösung aus einem dem Reaktionsgefäß aufgesetzten Tropftrichter ein abgemessenes Volumen zugegeben, das vom abgelesenen Sauerstoffvolumen abzuziehen ist. Für jede Bestimmung wurde 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung verwendet, die auf 75 cm<sup>3</sup> Wasser 2 cm<sup>3</sup> Perhydrol (30%ig) enthielt. Diese 20 cm<sup>3</sup> wurden unmittelbar vor dem Einfüllen ins Reaktionsgefäß mit 2 — 3 Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht. Hierauf wurde eine Minute geschüttelt und abgelesen. Im Leerversuch wurde das abgeschiedene Sauerstoffvolumen auf 0,1 cm<sup>3</sup> genau ermittelt.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurden die beiden folgenden Versuchreihen als massgebend erachtet:

1. Es wurde eine filtrierte Caporitlösung hergestellt, von der 10 cm<sup>3</sup> 30,1 mg O<sub>2</sub> (=a) enthielten und ferner eine Lösung von gereinigtem Diäthylsulfid in 45%igem Alkohol, von der jeder cm<sup>3</sup> 11,6 mg Diäthylsulfid enthielt. Somit sind 10 cm<sup>3</sup> Caporitlösung äquivalent 7,3 cm<sup>3</sup> Diäthylsulfidlösung. Zur reaktionskinetischen Messung wurden 10 cm<sup>3</sup> Caporitlösung vorgelegt, die Stoppuhr in Gang gesetzt und aus einer Bürette 7,3 cm<sup>3</sup> Diäthylsulfidlösung zugesetzt. Dann wurde das Fläschchen sofort mit der Gasbürette verbunden und die Uhr im Augenblick des Zugebens der Wasserstoffsuroxydlösung abgestoppt (Tab. 4).

Tab. 4.

0,001 Mol Caporit und 0,001 Mol Diäthylsulfid. Temp. 20°.

Zeit in Minuten	Vol. O <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	x mg	(a-x) mg	k
2	15,1	19,3	10,8	0,0038
3	12,5	21,2	8,9	0,0038
4	10,0	23,0	7,1	0,0046
5	8,6	24,0	6,1	0,0047
6	8,1	24,3	5,8	0,0044

$$k = 0,00426$$

2. Um zu prüfen, ob die in Tab. 4 erhaltenen Werte reproduzierbar sind, wurde die Konstante unter veränderten Versuchsbedingungen ermittelt. Das Diäthylsulfid wurde in kleine Ampullen eingewogen und die äquimolare Caporitmenge aus einer Bürette zugegeben, die Ampulle zerdrückt, die Stoppuhr eingeschaltet und nach einer bestimmten Zeit der unverbrauchte Sauerstoff gemessen (Tab. 5).

Tab. 5.

0,0006 Mol Caporit und 0,0006 Mol Diäthylsulfid. Temp. 20°.

Zeit in Minuten	2	3	4	6
Einwage mg Diäthylsulfid . . .	55,9	55,8	55,0	54,1
Aequimolare cm <sup>3</sup> Caporitlösung .	6,63	6,63	6,52	6,41
Unverbraucher Sauerstoff in cm <sup>3</sup>	12,7	11,7	10,1	8,2
a = mg O <sub>2</sub> . . . . .	19,8	19,8	19,4	19,1
(a-x) = mg O <sub>2</sub> . . . . .	9,1	8,4	7,2	5,9
x = mg O <sub>2</sub> . . . . .	10,7	11,4	12,2	13,2
k . . . . .	0,00472	0,00386	0,00415	0,00435

$$k = 0,00427$$

Wie die Versuche unter 1. und 2. zeigen, handelt es sich bei der Oxydation von Diäthylsulfid (zum Sulfon) durch unterchlorige Säure um eine Reaktion 2<sup>er</sup> Ordnung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x)$$

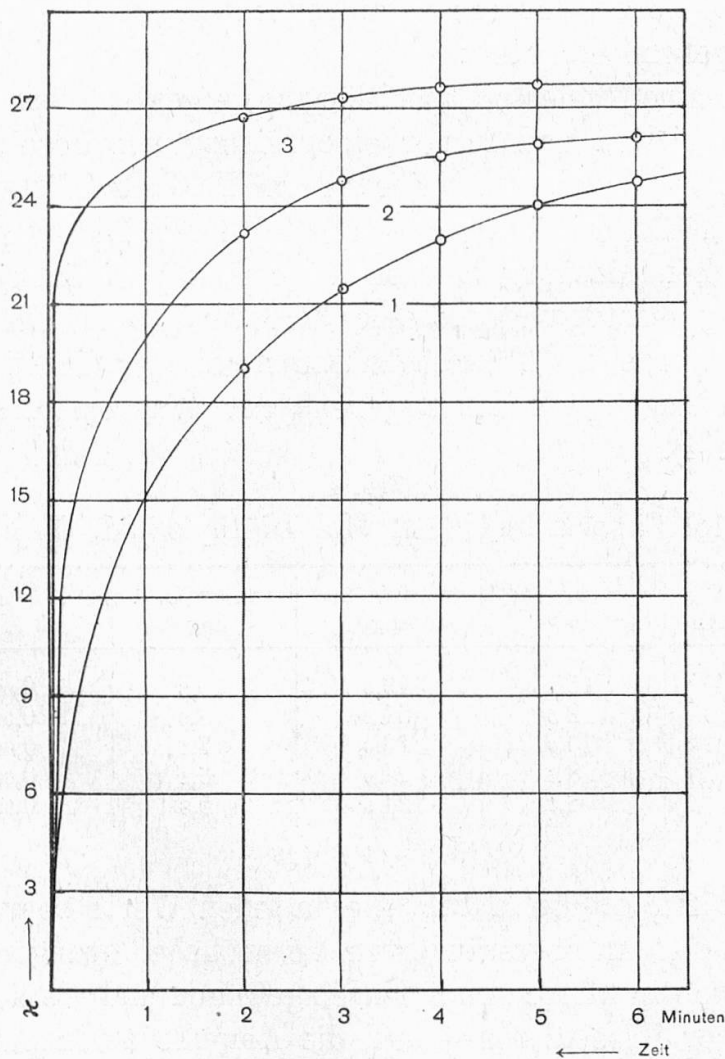


Fig. 2.

Oxydation von Diäthylsulfid durch unterchlorige Säure bei 20° (1), 30° (2) und 50° (3).

ist im vorliegenden Fall, da mit gleichen Anfangskonzentrationen gearbeitet wurde :

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^2 \quad \text{und} \quad k = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

Die Reaktion ist stark temperaturempfindlich (Tab. 6 und 7).

In Fig. 2 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. Man erkennt, dass die Hauptumsetzung momentan verläuft und die Reaktion schon nach wenigen Minuten beendet ist.

Da auch im Yperit das Hypochlorit am S angreift, lassen sich die am Diäthylsulfid studierten Verhältnisse auf Yperit übertragen, insofern als auch hier die Reaktion sehr rasch vor sich geht, sobald Yperit und Hypochlorit gut vermischt werden. Die Reaktion ist bekanntlich stark exotherm.

Tab. 6.

0,001 Mol Caporit und 0,001 Mol Diäthylsulfid. Temp. 30°.

Zeit in Minuten	Vol. O <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	x mg	(a-x) mg	k
2	8,8	23,1	6,3	0,0121
3	6,6	24,7	4,7	0,0148
4	5,6	25,4	4,0	0,0153
5	5,2	25,7	3,7	0,0145
6	4,8	26,0	3,4	0,0142

$$k = 0,0142$$

Tab. 7.

0,001 Mol Caporit und 0,001 Mol Diäthylsulfid. Temp. 50°.

Zeit in Minuten	Vol. O <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	x mg	(a-x) mg	k
2	3,2	26,72	2,28	0,096
3	2,4	27,27	1,73	0,113
4	2,0	27,57	1,43	0,122
5	1,8	27,72	1,28	0,121

$$k = 0,1130$$

#### b) Versuche mit Yperit.

Da diese Versuche im voraus einen praktischen Zweck verfolgten, wurde nach einer einfacheren Methode zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs als im Beispiel des Diäthylsulfids gesucht. Das elektrometrische Verfahren zur Ermittlung des Oxydationspotentials schied aus, weil schon kleine Konzentrationsänderungen grosse Potentialanstiege ergeben. Bei konzentrierten Lösungen wird deshalb die Methode ungenau. Dagegen schien die jodometrische Bestimmung nach *Bunsen* aussichtsreich.

Zu den Versuchen wurde in einer 100-cm<sup>3</sup>-Flasche 1—2 g Caporit eingewogen und 100—200 mg Yperit in einer Ampulle zugegeben. Der Caporit wurde mit wenig Wasser suspendiert, die Ampulle zerdrückt und das Reaktionsgemisch eine bestimmte Zeit im Dunkeln oder am Licht sich selbst über-



lassen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Reaktionsgemisch während der ganzen Reaktionszeit geschüttelt. Nach Ablauf der Umsetzung wurde der Inhalt der Flasche in einen Erlenmeyerkolben gespült, mit Kaliumjodid versetzt, angesäuert und das Jod mit n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. In gleicher Weise wurde ein Blindversuch mit Caporit allein behandelt.

Wir begnügen uns mit der graphischen Wiedergabe der Versuchsergebnisse (Fig. 3). Auf der Ordinate sind die von 1 g Yperit verbrauchten Chlormengen, auf der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen. Fig. 3 zeigt ausserdem Versuche mit Chlorkalk.

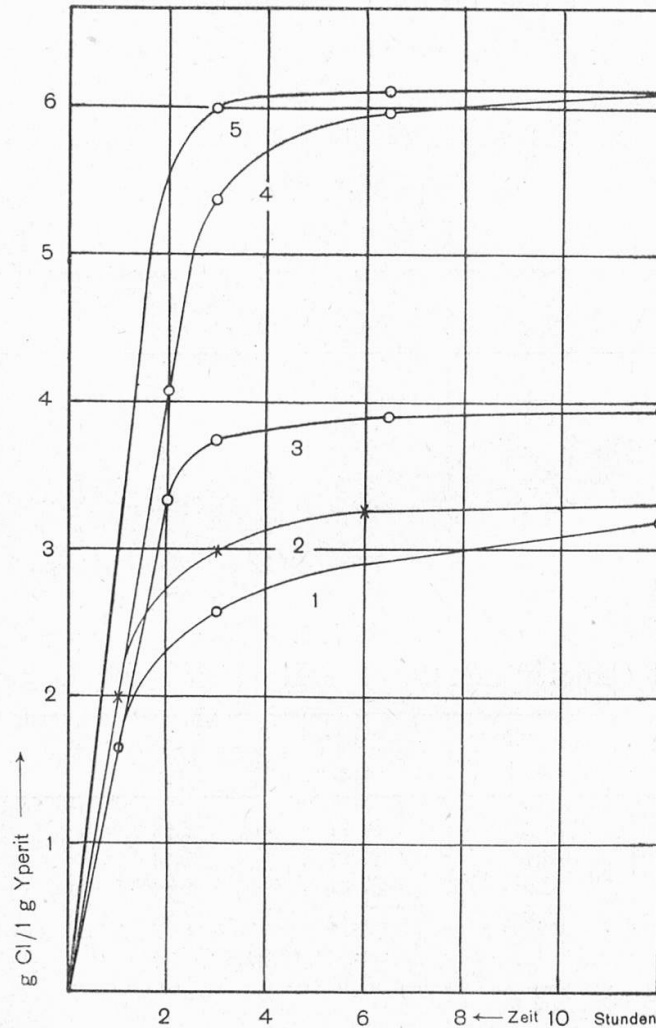


Fig. 3.

Oxydation von Yperit durch unterchlorige Säure.

- 1 = mit Chlorkalk-Sandgemisch 1:1, verrieben und stehen gelassen.
- 2 = wässrige Chlorkalksuspension.
- 3 = wässrige Caporitsuspension, geschüttelt.
- 4 = " " " , im Dunkeln.
- 5 = " " " , am Licht.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass die Hauptumsetzung rasch erfolgt, dass jedoch Yperit unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verschiedene Chlormengen verbraucht<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> Ob sich die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei Versuchen am Licht, im Dunkeln und unter Schütteln der Probe beobachtet wurden, reproduzieren lassen, haben wir nicht weiter studiert. Diese Frage ist hier weniger wichtig.

Legt man der Umsetzung die Bildung des Sulfoxyds bzw. Sulfons zugrunde, so werden im ersten Fall ein Atom, im zweiten Fall zwei Atome Sauerstoff je Molekül Yperit benötigt, d. h. 0,101 bzw. 0,202 g Sauerstoff je 1 g Yperit oder 0,448 bzw. 0,896 g Chlor je 1 g Yperit.

Die selbst im ungünstigsten Fall verbrauchten Chlormengen betragen jedoch ein Mehrfaches der für die Oxydation zum Sulfon benötigten Chlor- (bzw. Sauerstoff-)menge. Es ist daraus zu schliessen, dass sich die Umsetzung von Yperit mit Hypochlorit nicht nur auf die Bildung des Sulfons

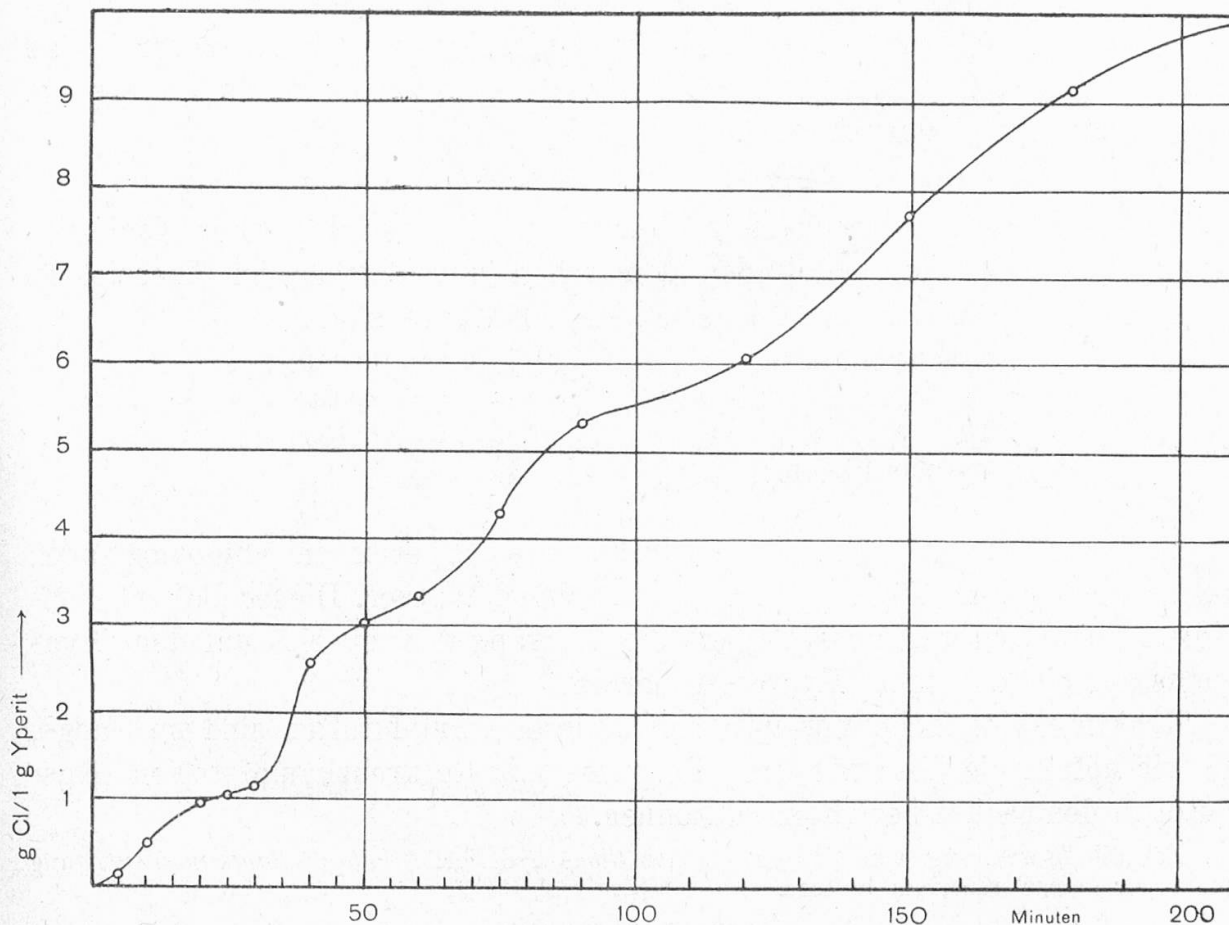


Fig. 4.

Oxydation von Yperit in Caporitlösung.

bzw. Sulfoxyds bezieht, sondern dass daneben noch andere Reaktionen (Chlorierung) erfolgen oder Caporit bzw. Chlorkalk durch Yperit oder dessen Umwandlungsprodukte katalytisch zersetzt werden. Wenn diese Annahme stimmt, dann müssten sich in der Kurve für den Reaktionsverlauf Sprünge ergeben.

In Fig. 4 sind die Resultate einer Versuchsreihe wiedergegeben, mit welchen geprüft werden soll, ob diese Sprünge zu erhalten sind. 40 g Caporit wurden mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser gründlich gemischt, dekantiert, bis eine klare Lösung erhalten wurde. 200 cm<sup>3</sup> der Lösung wurden in einen Erlenmeyerkolben abgefüllt, mit 0,6880 g Yperit versetzt, tüchtig geschüttelt und im Thermostat bei 20° sich selbst überlassen. In bestimmten Zeitabschnitten wurden aus dem oberen Drittel der Lösung 10 cm<sup>3</sup> abpipettiert, mit Kaliumjodid versetzt, angesäuert und mit Thiosulfat titriert. Der Blindver-

such zeigte in 3 Stunden nur eine sehr kleine Abnahme des Chlorwertes, indem zur Titration statt ursprünglich 11,2 cm<sup>3</sup> Thiosulfat noch 10,8 cm<sup>3</sup> gebraucht wurden. Die Kurve lässt die vermuteten Sprünge deutlich erkennen. Das erste Kurvenstück, bis ungefähr 30 Minuten, entspricht dem Kurvenverlauf wie er am Beispiel des Diäthylsulfids beobachtet wurde. Dann erfolgt ein Sprung. Der Sprung setzt dort ein, wo die Oxydation des Yperits bis zum Sulfon beendet sein sollte.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde dieser Sprung ebenfalls erhalten.

Mit festem Caporit erhielten wir Werte für den Chlorverbrauch von 3,6 bzw. 3,4 g je 1 g Yperit. Diese Werte sind niedriger als für Caporitbrei, was sich daraus erklären lässt, dass bei der stark exothermen Umsetzung ein Teil des Yperits verdampft wird.

### 3. Zersetzung von Yperit mit physiologischer Kochsalzlösung.

Zum Schluss seien noch einige Versuche mit physiologischer Kochsalzlösung mitgeteilt, die analog den Versuchen mit Wasser im Thermostat durchgeführt worden waren. Die erhaltenen k-Werte sind:

frische Lösung	$k_{20^{\circ}} = 0,00812$
4 Tage alte Lösung	» = 0,00960
12 » » »	» = 0,01550
frische Lösung	$k_{30^{\circ}} = 0,04681$
» »	$k_{37^{\circ}} = 0,09629$

Festzuhalten ist, dass die Hydrolyse des Yperits in physiologischer Kochsalzlösung langsamer verläuft als in reinem Wasser. Dieser Befund dürfte die Annahme ausschliessen, dass die Wirkung des Yperits auf den Organismus auf einer (reinen) Hydrolyse beruht.

Reaktionskinetische Versuche mit anderen Kampfstoffen sind im Gange, und wir hoffen hierüber wie über Versuche mit Rotkreuzkampfstoffen (Nesselstoffe) demnächst berichten zu können.

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

### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Yperit in Wasser bei 20, 30 und 37° bestimmt und festgestellt, dass Yperit in Wasser sich mit erheblicher Geschwindigkeit umsetzt, wenn für gründliche Mischung gesorgt wird. Die Reaktion ist (unecht) monomolekular.

2. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Yperit mit Hypochlorit an Diäthylsulfid als Modellkörper bei 20, 30 und 50° studiert. Die Reaktion ist bimolekular.

Bei der Reaktion mit Hypochlorit verbraucht Yperit ein Mehrfaches der Chlormenge, die zur Oxydation bis zur Sulfonstufe erforderlich wäre. Entweder treten neben der Oxydation Chlorierungen auf oder das Hypochlorit wird durch Yperit oder dessen Umwandlungsprodukte katalytisch zersetzt. Die Hauptumsetzung erfolgt rasch.

Für die praktische Entgiftung ergibt sich, dass mit einem grossen Ueberschuss an Hypochlorit (Chlorkalk) gearbeitet werden muss. Da die Hauptum-

setzung rasch erfolgt, ist vor allen Dingen für gründliche Mischung des Yperits mit Chlorkalk zu sorgen. Chlorkalk tagelang mit dem Yperit liegen zu lassen, ist wertlos.

Die nasse Entgiftung ist nicht nur wegen der zersetzenden Wirkung von Wasser auf Yperit vorzuziehen, sondern auch deshalb, weil bei der trockenen Entgiftung infolge der starken Wärmeentwicklung ein Teil des Yperits verdampft wird.

3. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Yperit in physiologischer Kochsalzlösung bei 20, 30 und 37° bestimmt. Sie ist kleiner als in reinem Wasser. Die Wirkung des Yperits auf den Organismus kann daher nicht auf einer (reinen) Hydrolyse beruhen.

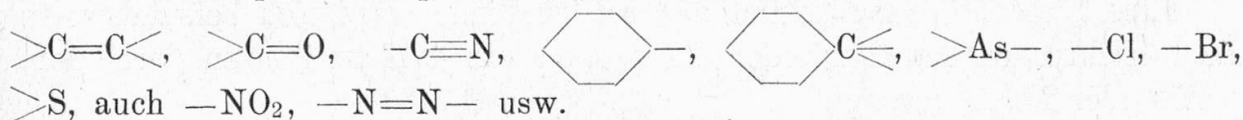
4. Es wird auf im Gange befindliche Untersuchungen, u. a. mit Rotkreuzkampfstoffen (Nesselstoffen) hingewiesen.

## Elektronenformeln von chemischen Kampfstoffen.<sup>1)</sup>

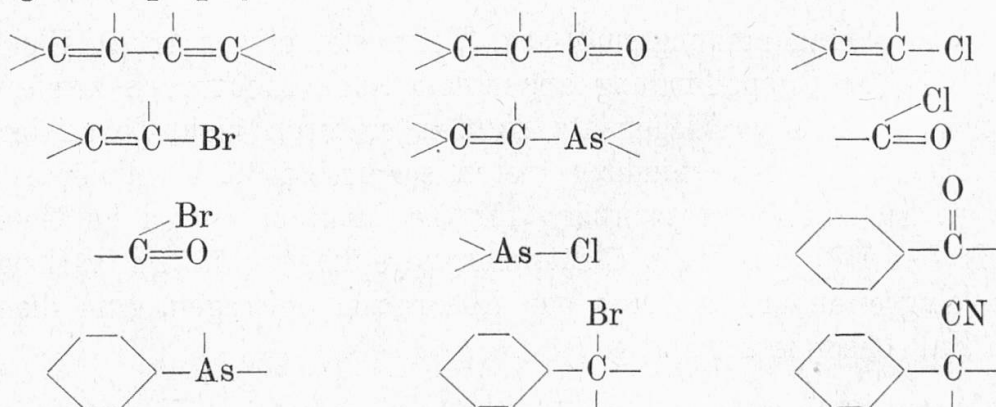
Von Priv.-Doz. Dr. H. MOHLER.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Chemische Kampfstoffe (Reizgifte) sind durch die Anwesenheit chromophorer Systeme ausgezeichnet und absorbieren daher selektiv<sup>2)</sup>. Zur Charakterisierung des Chromophors dient die von *P. Ramart-Lucas*<sup>3)</sup> gegebene Definition. Die selektive Absorption ergibt sich als eine erste gemeinsame Eigenschaft chemischer Kampfstoffe. Chemische Kampfstoffe sind ferner in der Regel dadurch ausgezeichnet, dass sie  $R_1-R_1$ -Systeme aufweisen<sup>4)</sup>. Mit  $R_1$  werden Chromophore in spektroskopischem Sinne bezeichnet, z. B.:



Durch geeignete Kombination dieser Chromophore entstehen beispielsweise folgende  $R_1-R_1$ -Systeme:



<sup>1)</sup> Zugleich XVII. Mitteilung über chemische Kampfstoffe.

<sup>2)</sup> *H. Mohler* u. *J. Pólya*, *Helv. chim. acta* **19**, 283, 1222, 1239 (1936).

<sup>3)</sup> *Traité de Chimie organique* **2**, Paris (1934).

<sup>4)</sup> *H. Mohler*, *Helv. chim. acta* **20**, 289 (1937); s. a. *Chem. Ztg.* **61**, 798 (1937).