Über Kampfgasvergiftungen.

II. Über Zersetzung der Kampfstoffe durch Wasser.

Von

P. Rona, Berlin.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Juni 1920.)

Bei der Einatmung von Reizgasen treffen diese auf der feuchten Oberfläche der Luftwege mit Wasser zusammen und treten aus dem gas- oder dampfförmigen Zustande in wässrige Lösung über. Es ist daher eine Grundfrage für die Beurteilung ihrer Wirkung, wie weit sie bei der Auflösung in Wasser unverändert bleiben oder zersetzt werden.

Für die Prüfung der Zersetzung der Kampfstoffe kamen zwei Methoden zur Anwendung. Erstens die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung der betreffenden Kampfstoffe in Wasser bzw. der Änderung der H^+ -Konzentration der Lösung oder des Gemisches Kampfstoff-Wasser. Zweitens die Prüfung der Leitfähigkeit während der Einwirkung des Wassers auf den Kampfstoff.

Die erste Methode beruht auf der Überlegung, daß bei der Zersetzung der meisten Kampfstoffe Säure entsteht, was in einer Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung seinen Ausdruck findet. Bei Anwendung geeigneter Indicatoren wird die Farbe der Lösung und namentlich jede Änderung dieser Farbe in dem Umschlagsgebiet des Indicators durch Farbenvergleich mit Lösungen von bekannter H^+ -Konzentration die H^+ -Ionenkonzentration unmittelbar angeben.

Die in der vorliegenden Untersuchung benutzten Indicatoren waren die folgenden: 1. Neutralrot (0,1 g in 500 ccm 93 proz. Alkohol + 500 ccm Wasser gelöst), 2. Methylrot (0,1 g in 300 ccm 93 proz. Alkohol + 200 ccm Wasser gelöst), 3. Methylorange (0,1 g in 1000 ccm Wasser gelöst), Tropaeolin 00 (0,1 g in 1000 ccm Wasser gelöst). Die Umschlagsgebiete dieser Indicatoren liegen bei folgenden p_H : für 1. 6,5—8,0, 2. 4,2—6,3, 3. 3,7—4,4, 4. 1,4—2,6¹).

Die zweite Methode fußt darauf, daß die Kampfstoffe im allgemeinen keine Elektrolyte sind; erst bei ihrer Zersetzung entstehen Produkte, die die Leitfähigkeit der (wässrigen) Lösung erhöhen. So kann eine

¹) Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration. 1914. J. Springer.

beobachtete Steigerung der Leitfähigkeit als Zeichen und Maß der Zersetzung benutzt werden.

Im einzelnen ergab die Untersuchung folgendes.

Phosgen.

Von den in Betracht kommenden Methoden ist hier die Indicatorenmethode die geeignetste. Es wurde (nach Sörensen) durch Mischung von Natriumcitrat (0,1 molare Lösung sekundären Natriumcitrats) und Salzsäure (0,1 n) eine abgestufte Wasserstoffionenreihe von 4 Gliedern dargestellt. Die Zusammensetzung der Mischung und die zugehörigen Wasserstoffionenkonzentrationen (ausgedrückt in p_H) waren die folgenden¹⁾:

I.	4,5	ccm Citrat	+	5,5	ccm HCl	$p_H = 3,364$
II.	4,0	„	„	+ 6,0	„	$p_H = 2,972$
III.	3,33	„	„	+ 6,67	„	$p_H = 2,274$
IV.	3,0	„	„	+ 7,0	„	$p_H = 1,925$

Je 10 ccm dieser Lösungen wurden mit je einem Tropfen Tropaeolin 00 versetzt, das in dem vorliegenden Bereich der Wasserstoffionenkonzentrationen sein Umschlaggebiet von rot zu gelb hat.

Dann wurden Reagensgläser mit 10 ccm dest. Wasser von 0° beschickt und mit so viel flüssigem Phosgen (in Aceton gelöst) versetzt, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung bei völliger Zersetzung des Phosgens sich in den obigen p_H -Grenzen bewegen mußte.

So wurden in einem Versuch 2 Tropfen flüssiges Phosgen in 10 ccm Aceton getropft (beide Flüssigkeiten standen in Eiswasser), dann wurden vier mit 10 ccm dest. Wasser beschickte, mit je 1 Tropfen Tropaeolin 00 versetzte Reagensgläser (Farbe rein gelb), die im Eiswasser standen, mit bzw. 3, 5, 8, 10 Tropfen der acetonischen Phosgenlösung versetzt.

Es zeigte sich, daß nach dem Zufügen des Phosgens die Wasserstoffionenkonzentration der betreffenden Lösungen sich sofort (der ganze Vorgang des Zufügens und Vermischens des Phosgens dauerte etwa 2—3 Sekunden) bedeutend erhöhte. Der p_H -Wert im Reagensglas

Nr. 1	war ca.	3,3
Nr. 2	war zwischen	3,3 und 2,9
Nr. 3	war (fast)	2,9
Nr. 4	war	2,3

Ferner ergab sich, daß in der mittels des Indicators gemessenen Wasserstoffionenkonzentration in der Beobachtungszeit von mehreren Stunden (bis zum nächsten Tage) keine Zunahme stattfand. Die gleich am Anfang beobachtete Wasserstoffionenkonzentration war demnach die maximale. Die Zersetzung des Phosgens im Wasser mußte demnach

¹⁾ Vgl. S. P. L. Sörensen, Enzymstudien II. Biochem. Zeitschrift **21**, 131 (1909).

eine äußerst kurz dauernde (momentane) sein, da eine fortschreitende Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration auch in den allerersten Beobachtungszeiten nicht nachgewiesen werden konnte.

Orientierende Messungen der Leitfähigkeit des mit Phosgen versetzten Leitfähigkeitswassers sprechen ebenfalls für eine momentane Zersetzung des Phosgens. Wurde von der oben erwähnten acetonischen Phosgenlösung 0,5 ccm zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt und die Leitfähigkeit gemessen, so sank der Widerstand sofort (d. h. innerhalb der erforderlichen Zeit vom Zufügen der Phosgenlösung bis zur ersten genauen Ablesung des Widerstandes, was $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Minute ausmacht), von ca. 40 000 Ohm auf 150 Ohm, und blieb dann unverändert auf dieser Höhe.

Verhältnisse im „künstlichen Blutserum“.

Um die Verhältnisse im Blutserum nachzuahmen, wurde ein „künstliches“ Blutserum durch Mischung von NaHCO_3 und CO_2 bereitet.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von Bicarbonat in der Stärke von 0,13 Mol. im Liter hergestellt und 0,01 Mol. HCl zugefügt. Die zugefügte Säure setzt sich mit dem Bicarbonat um:

$0,13 \text{ Mol. NaHCO}_3 + 0,01 \text{ Mol. HCl} \rightarrow 0,12 \text{ Mol. NaHCO}_3 + 0,01 \text{ Mol. H}_2\text{CO}_3$. Die Lösung enthält demnach 0,12 Mol. NaHCO_3 und 0,01 Mol. H_2CO_3 pro Liter, ein Verhältnis, das dem im Serum vorhandenen im wesentlichen entspricht.¹⁾ Die Wasserstoffionenkonzentration dieser Lösung ist nahe gleich der des Blutserums, nämlich $0,25 \cdot 10^{-7}$. Das vorliegende Gemisch kann als ein brauchbares vereinfachtes Modell des Blutserums betrachtet werden (Henderson, Michaelis).

Während im früheren Versuch mit reinem Wasser etwa $\frac{1}{20}$ Tropfen Phosgen (auf 10 ccm Wasser) genügte, um die Wasserstoffionenkonzentration auf etwa $p_{\text{H}} = 2,9$ zu bringen, mußten zu 10 ccm unseres künstlichen Blutserums ca. 5 Tropfen flüssiges Phosgen gefügt werden, um die Wasserstoffionenkonzentration entsprechend zu erhöhen.

Erst nachdem die gesamte Kohlensäure aus dem Bicarbonat durch Phosgen (bzw. durch die daraus entstandene HCl) in Freiheit gesetzt worden und gar kein Bicarbonat mehr in Lösung ist, veranlaßt die Salzsäure eine sprunghafte Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration. Bei der Beurteilung der Verhältnisse muß demnach die „Pufferwirkung“ des Blutes und der Organsäfte in Betracht gezogen werden.

Über die Zersetzung des Phosgens im Serum.

Nach den geschilderten Untersuchungen erfolgt die Zersetzung des Phosgens in Wasser momentan. Es war von Interesse, zu prüfen, ob die Zersetzung des Phosgens im Serum ebenso schnell verläuft. Möglicherweise könnten die Serumkolloide (hauptsächlich die Eiweißkörper des Serums) verlangsamend auf die Zersetzung wirken.

¹⁾ Vgl. Henderson, Lawrence, J., *Ergebn. d. Physiol.* (Asher-Spiro) **8**, 254 (1909) und L. Michaelis l. c.

Bei der Untersuchung wurde die Leitfähigkeitsmethode angewendet. Als Serum diente ein durch mehrwöchige Dialyse von den Elektrolyten befreites Katzenserum. Alle Versuche wurden bei 0° C ausgeführt und während der ganzen Versuchsdauer das Serum im Leitfähigkeitsgefäß energisch gerührt.

1. Versuch. Zu 10 ccm Aceton wurden 2 Tropfen Phosgen zugefügt; 20 ccm dialysiertes Serum wurden mit 0,5 ccm dieser Phosgenlösung versetzt.

Widerstand vorher	2100 Ω	nach 30 Sekunden	1900 Ω
nach 10 Sekunden	1900 „	60 „	1900 „
20 „	1900 „	2 Minuten	1900 „

Der Widerstand bleibt unverändert.

2. Versuch. 10 Tropfen Phosgen in 10 ccm Aceton, davon 1 ccm zu 20 ccm dial. Serum.

Widerstand vorher	1650 Ω	nach 1½ Minuten	300 Ω
nach 10 Sekunden	300 „	2 „	300 „
30 „	300 „	2 „	300 „
60 „	300 „		

Der Widerstand bleibt unverändert.

3. Versuch. Phosgenlösung wie in Versuch 2; davon 0,25 ccm zu 20 ccm dial. Serum.

Widerstand vorher	1650 Ω	nach 40 Sekunden	1000 Ω
nach 5 Sekunden	1000 „	60 „	950 „
10 „	1000 „	1½ Minuten	950 „
20 „	1000 „	2 „	950 „

Der Widerstand bleibt unverändert.

Fügt man zum Serum direkt einige Tropfen flüssiges Phosgen zu, so vergehen einige (etwa 25) Sekunden, bis eine völlige Verteilung der spezifisch schwereren Phosgentropfen im Serum erfolgt. Dann bleibt der Widerstand konstant.

4. Versuch. 2 Tropfen Phosgen werden zu 20 ccm dial. Serum zugefügt.

Widerstand vorher	1600 Ω	nach 50 Sekunden	380 Ω
nach 10 Sekunden	1100 „	60 „	380 „
15 „	800 „	1¼ Minuten	380 „
20 „	550 „	1½ „	380 „
30 „	400 „	2 „	380 „
40 „	380 „		

Der Widerstand bleibt unverändert.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß die Zersetzung des Phosgens auch im Serum momentan erfolgt.

Chlorpikrin.

Chlorpikrin wird durch Wasser nicht zerlegt.

Es wurden folgende Lösungen bzw. Gemische hergestellt:

- I. 10 ccm dest. Wasser + 0,1 ccm Chlorpikrin.
- II. 10 ccm Aceton + 0,1 ccm Chlorpikrin.

Von dieser Lösung wurden 1. 5 Tropfen

2. 10 „

3. 15 „ zu 10 ccm dest. Wasser zugefügt.

III. 10 ccm Aceton + 0,5 ccm Chlorpikrin.

Von dieser Lösung wurden je 15 Tropfen zu je 10 ccm dest. Wasser zugefügt. Diese Lösungen gaben mit den angeführten Indikatoren folgende Farben:

	sofort	nach 15 Minuten	nach 48 Stunden
Lakmus (Papier; blau)	blau	blau	blau
Neutralrot	gelb	gelb	gelb
Methylrot	gelb	gelb	gelb
Methylorange	gelb	gelb	gelb

Wie man sieht, ist selbst nach 48 Stunden keine Spur von saurer Reaktion nachzuweisen. — Eine Gasbildung unter Einwirkung von Wasser erfolgt nicht.

Löst man 0,5 ccm Chlorpikrin in 10 ccm Aceton und fügt man 1,0 ccm dieser Lösung zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser (dessen Widerstand bei ca. 40 000 Ohm lag), so beobachtet man selbst nach mehreren (bis 48) Stunden nur eine äußerst geringe Abnahme des Widerstandes (Zunahme der Leitfähigkeit), die ungezwungen auf zufällige Verunreinigungen des Präparates zurückgeführt werden kann.

Widerstand nach	1 Minute	25 000 Ω
„ „	5 Minuten	25 000 „
„ „	10 „	25 000 „
„ „	15 „	25 000 „
„ „	30 „	25 000 „
„ „	60 „	25 000 „
„ „	48 Stunden	17 000 „

Die nach Beendigung des Versuchs untersuchte Flüssigkeit gab (mit AgNO_3) keine Chlorreaktion.

Dichloräthylsulfid (Thiodiglykolchlorid).

Abb. 1.

Dichloräthylsulfid (Ds) wird von Wasser ganz allmählich zersetzt. Löst man 2 Tropfen Ds in 10 ccm absolutem Alkohol und fügt davon 2—10 Tropfen zu 10 ccm dest. Wasser, so behält die mit Tropäolin gelb gefärbte Lösung zunächst ihre gelbe Farbe und wird erst nach einigen Stunden rot, als Zeichen einer während dieser Zeit zunehmenden Acidität der Lösung.

Genau läßt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ds in Wasser mittels Messung der Leitfähigkeit bestimmen. Folgende Versuche in dieser Richtung seien hier angeführt.

1. Versuch. 0,05 ccm Ds. wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, davon 0,05 ccm 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt und die Widerstände gemessen. Temp. 21° C.

Widerstand vor dem Zufügen von Ds.: 17 000 Ω .

nach	1'	15 000 Ω	nach	22'	2050 Ω
	2'	13 000 „		24'	1950 „
	3'	10 000 „		26'	1870 „
	4'	7 500 „		28'	1850 „
	5'	6 300 „		30'	1800 „
	6'	5 300 „		32'	1750 „
	7'	4 700 „		34'	1700 „
	8'	4 100 „		36'	1700 „
	9'	3 800 „		40'	1660 „
	10'	3 400 „		42'	1650 „
	11'	3 200 „		44'	1650 „
	12'	2 950 „		46'	1640 „
	13'	2 800 „		48'	1630 „
	14'	2 650 „		50'	1625 „
	15'	2 500 „		52'	1620 „
	16'	2 400 „		54'	1610 „
	17'	2 300 „		56'	1600 „
	18'	2 250 „		58'	1600 „
	19'	2 150 „		80'	1600 „
	20'	2 100 „		Widerstand nach 4 Tagen 1450 Ω .	

Die vorhandene Ds-Menge wurde demnach in 20 ccm dest. Wasser bei 21° C in etwa einer Stunde praktisch vollkommen zerlegt. Graphisch ist der Versuch in der beigefügten Kurve (Abb. 1) wiedergegeben, wo die Abscissen die Zeiten in Minuten, die Ordinaten die gemessenen Widerstände bedeuten. Man sieht, wie die Widerstände mit der Zeit in gesetzmäßiger Weise abnehmen.

Nach Beendigung des Versuches wurden 1½ Tropfen der Lösung in das Auge einer Katze getropft. Es wurde keine Reizwirkung beobachtet.

2. Versuch. 2 Tropfen Ds. wurden in 2 ccm 90 proz. Alkohol ohne Rückstand gelöst. 19 ccm frisch ausgekochtes Leitfähigkeitswasser wurden in ein Elektrodengefäß von der Widerstandskapazität 0,57 gebracht. Der Widerstand des Wassers betrug etwa 50 000 Ω . 1 ccm der alkoholischen Ds-Lösung wurde zu dem Leitfähigkeitswasser in das Elektrodengefäß gebracht, wobei dieses leicht getrübt wurde. Der Widerstand sank sofort und betrug nach ca. 2 Minuten 1776 Ω . Die Temperatur betrug 20° C. Den weiteren Verlauf des Widerstandes zeigt die Tabelle.

Die Lösung (20 ccm) enthält ca 0,021 g Ds = 66,10⁻⁴ mol/pro Liter, d. h. 66,10⁻⁷ mol/l ccm Gift.

Zeit	Widerstand Ω	Leitfähigkeit 10 ⁴ κ	Mol HCl pro cm ³ 10 ⁶ η
3h 31'	1776,0	3,2	0,84
33'	832,5	6,8	1,79
35'	566,1	10,0	2,90
37'	455,1	12,5	3,30
39'	385,0	14,8	3,90
41'	340,0	16,8	4,42

2. Versuch (Fortsetzung).

Zeit	Widerstand Ω	Leitfähigkeit $10^4 \kappa$	Mol pro cm^3 $10^6 \eta$
43'	310,0	18,4	4,89
45'	290,0	19,6	5,15
47'	273,0	20,9	5,50
49'	257,0	22,2	5,89
51'	246,0	23,2	6,10
53'	236,0	24,2	6,37
55'	228,0	25,0	6,58
57'	223,0	25,6	6,73
59'	219,0	26,0	6,84
4 ^h 1'	215,0	26,5	6,97
15'	200,0	28,5	7,50
30'	187,0	30,5	8,00
45'	182,0	31,3	8,23
nach weiteren 18 Std.	148,0	38,8	10,00

3. Versuch. 5 Tropfen Ds (= 0,1068 g) werden in 5 ccm 90proz. Alkohol gelöst, davon 1 ccm zu 19 ccm Leitfähigkeitswasser im Elektrodengefäß (Kapazität 0,57) gebracht. Widerstand des Wassers $> 50\,000\ \Omega$. Temperatur 19°C ; etwa 2 Minuten nach Einbringen des Giftes in das Leitfähigkeitswasser ist der Widerstand auf $3500\ \Omega$ gesunken. (Vgl. Abb. 2.)

Den Verlauf der Zersetzung zeigt folgende Tabelle:

Abb. 2.

Zeit	Widerstand Ω	Leitfähigkeit $\kappa \cdot 10^4$	Mol HCl pro ccm Lösung $\eta \cdot 10^6$
1 ^h 29'	3500	1,64	0,43
32'	1550	3,67	0,96
34'	1020	5,59	1,47
36'	815	6,99	1,84
39'	615	9,27	2,44
41'	545	10,46	2,75
43'	500	11,40	3,00
45'	455	12,53	3,30
47'	420	13,57	3,57
49'	395	14,43	3,80
53'	367	15,53	4,09
55'	347	16,43	4,32
57'	330	17,28	4,55
59'	320	17,93	4,72
2 ^h 7'	282	20,21	5,32
13'	257	22,18	5,89
17'	247	23,08	6,07
30'	225	25,35	6,68
nach 48 Std.	204	27,94	7,35

4. Versuch. Zur genauen Analyse der Zersetzungskurve wurde der folgende Versuch angestellt (vgl. Abb. 3). 0,1513 g Dichloräthylsulfid wurden in 7 ccm 90proz. Alkohol gelöst, 1 ccm davon mit 100 ccm Leitfähigkeitswasser verdünnt. Es entsteht zunächst eine leichte Trübung, die in einigen Sekunden vergeht.

100 ccm enthalten demnach $0,0216 \text{ g Ds} = 13,6 \cdot 10^{-3} \text{ Grammoleküle}$. — Der Widerstand des Leitfähigkeitswassers ist größer als $50\,000 \, \Omega$. Gefäßkonstante $0,47$. Temperatur 19°C .

Aus den Widerständen wird nach der Formel $\frac{C}{W} = \kappa$ die Leitfähigkeit berechnet. Unter der bei diesen Konzentrationen gültigen Voraussetzung, daß alles HCl dissoziiert ist, wird aus κ nach der Formel $\frac{\kappa}{\eta} = \Lambda_\infty$ ($\eta = \text{Mol HCl pro l ccm}$; Λ_∞ maximale Äquivalentleitfähigkeit der HCl = 380) η berechnet. Aus η unter der Voraussetzung, daß jedes Molekül Ds 2 Atome Cl (gleichzeitig) abgibt, die Menge des zersetzten Giftes pro 1 ccm Lösung x festgestellt. a ist die ursprünglich vorhandene Menge Gift, $a-x$ die jeweils noch vorhandene Menge unzersetzten Giftes.

Es gilt die Formel $\ln \frac{a}{a-x} = kt$

d. h. der Zerfall des Giftes geht nach dem Modus der monomolekularen Reaktion vor sich. k wurde nach der Methode der kleinsten Quadratsummen berechnet zu $0,04298$.

Zeit	Ω gef.	$a-x$ Millimol pro 100 ccm	$\log \frac{a}{a-x}$	$\ln \frac{a}{a-x}$	$\ln \frac{a}{a-x}$ berechnet aus kt	Ω berechnet
12'	1100	$8 \cdot 10^{-2}$	0,23045	0,53063	0,51576	1058,5
14'	990	$7,38 \cdot 10^{-2}$	0,26548	0,61130	0,60272	1000,0
16'	900	$6,75 \cdot 10^{-2}$	0,30424	0,70053	0,68768	914,4
18'	825	$6,32 \cdot 10^{-2}$	0,33351	0,76794	0,77364	844,3
20'	785	$5,80 \cdot 10^{-2}$	0,37011	0,85220	0,85960	790,3
22'	745	$5,30 \cdot 10^{-2}$	0,40926	0,94234	0,94556	743,6
24'	715	$4,95 \cdot 10^{-2}$	0,43893	1,01069	1,03152	706,65
28'	675	$4,44 \cdot 10^{-2}$	0,58714	1,35190	1,20344	650,00
24 ^h	515

Abb. 3.

Das Gesetz stimmt im mittleren Teil der Kurve sehr gut mit der experimentell ermittelten überein. Im Anfang der Kurve finden sich größere Abweichungen, weil hier die Widerstandsmessung nicht so genau sein kann, einerseits der schnellen Änderung, andererseits der geringen Konzentration wegen, wodurch unscharfe Minima entstehen; kleine Ungenauigkeit in der Zeitmessung muß hier schon große Fehler zeitigen. Es wurden deshalb für die Berechnung der Konstante der Formel nur die Werte für 12 bis 28 Minuten (bis etwa 70% Umsatz) benutzt.

Es waren in der Lösung (100 ccm) $13,6 \cdot 10^{-2}$ Millimol. Gift. Wären alle Ds-Moleküle gespalten, so wären $2 \cdot 13,6 \cdot 10^{-2}$ Millimol. Cl vorhanden, entsprechend einem Widerstande von $454 \, \Omega$. Tatsächlich findet sich nach 24 Stunden $475 \, \Omega$. Es ist also alles Gift gespalten.

Daß das Ds durch Wasser vollkommen gespalten wird, zeigen auch folgende Versuche:

5. Versuch. $0,0216 \text{ g Ds}$ in 1 ccm Alkohol, dann in 70 ccm Leitfähigkeitswasser gelöst. Temp. 19°C . Widerstandskapazität des Gefäßes $0,47$. — 70 ccm

enthalten 0,0216 g, d. h. $13,6 \cdot 10^{-2}$ Millimol. Ds. Wäre alles gespalten, so wären $\frac{2 \cdot 13,6 \cdot 10^{-5}}{70}$ MolCl/ccm = η in der Lösung, entsprechend einem Widerstand von 319 Ω . Tatsächlich finden sich nach 24 Stunden 361 Ω , nach 48 Stunden 330 Ω . Es ist also (fast) alles gespalten.

6. Versuch. 0,022 g Ds in 1 ccm Alkohol gelöst, verdünnt mit 200, 100, 50, 40, 30, 20 ccm Wasser. Temp. 21° C; $c = 0,45$.

Dichlor- äthylsulfid g	Leitfähigkeits- wasser ccm	Ω nach 24 h	Ω nach 48 h	Ω theoretisch zu erwarten	% zerlegt
0,022	200	875	850	885	100
0,022	100	440	427	440	100
0,022	50	233	227	220	100
0,022	40	186	180	184	100
0,022	30	160	140	143	100
0,022	20	114	103	90	100 (fast)
0,022	10	58,5	57,0	46,8	100 (fast)

Tetrachlordiäthylsulfid.

1 Tropfen (0,0238 g) TchlDs wurde in 1 ccm 90proz. Alkohol gelöst, zu 19 ccm Leitfähigkeitswasser im Elektrodengefäß (Kapazität 0,57) zugefügt. Der Widerstand des Wassers von ca. 50 000 Ω sinkt nach Einbringen des Giftes schnell und ist nach 2 Minuten = 1140 Ω (vgl. Abb. 4). Den Verlauf der Spaltung zeigt nebenstehende Tabelle:

Abb. 4.

Zeit	Wider- stand Ω	Leitfähig- keit $\kappa \cdot 10^4$	Mol HCl pro/ccm $10^6 \eta$
2h 25'	1140	5,0	1,31
27'	710	8,0	2,1
29'	555	10,3	2,7
32'	465	12,3	3,2
33'	435	13,1	3,4
35'	400	14,3	3,7
37'	375	15,2	4,0
39'	355	16,1	4,2
41'	340	16,8	4,4
43'	328	17,4	4,6
45'	318	17,9	4,7
55'	293	19,4	5,1
3h 5'	280	20,4	5,4
15'	270	21,1	5,6
25'	265	21,5	5,7
nach 20h	190	30,0	7,9
nach weiteren 20h	190	30,0	7,9

Die Lösung ist $52,7 \cdot 10^{-4}$ molar in bezug auf Gift; 1 ccm enthalten $52,7 \cdot 10^{-7}$ Mol. Gift.

7. Versuch. 0,018 g Tetrachlordiäthylsulfid werden in 1 ccm 90proz. Alkohol gelöst, auf 200 ccm mit Leitfähigkeitswasser verdünnt. Gefäßkonstante 0,47. Temp.

19° C. Die Lösung enthält $7,89 \cdot 10^{-7}$ Mol. Gift. Wäre alles zersetzt, so enthielte sie $\frac{4 \cdot 7,89 \cdot 10^{-7}}{200}$ Mol Cl/ccm = η , entsprechend einem Widerstande von 783 Ω .

Der Widerstand fällt aber (in 96 Stunden) bis 940 Ω . Es sind also 83% zersetzt.

8. Versuch. 0,0187 g Tetrachlordiäthylsulfid werden in 1 ccm 90 proz. Alkohol gelöst, auf 100 ccm mit Leitfähigkeitswasser verdünnt. Temp. 19° C. Gefäßkonstante 0,47. — Die Lösung enthält $8,2 \cdot 10^{-7}$ Mol/ccm Gift, entsprechend $32 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ Cl Mol/ccm (η), entsprechend 380 Ω . Tatsächlich findet sich nach 48 Stunden ein Widerstand von 500 Ω . Es sind also 76% zersetzt.

9. Versuch. 0,0094 g Tetrachlordiäthylsulfid werden in 1 ccm 90 proz. Alkohol, dann in 50 ccm Leitfähigkeitswasser gelöst. Es befänden sich in der Lösung $32 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ Mol/ccm Cl (entsprechend 380 Ω), wenn alles Gift zersetzt wäre. Tatsächlich finden sich nach 48 Stunden 548 Ω , nach 72 Stunden 485 Ω . Es sind also zirka 75% zersetzt.

Thiodiglykolacetat.

Ca. 2 cg werden in 1 ccm Alkohol gelöst, zu 19 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt. Temp. 19° C. Der Widerstand ändert sich nicht meßbar. Er beträgt zuerst ca. 50 000 Ω , nach ca. 24^h 17 000 Ω .

Thiodiglykol.

Ca. 2 cg werden in 1 ccm Alkohol gelöst, zu 19 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt. Temp. 19° C. Der Widerstand ändert sich nicht und beträgt noch nach ca. 48^h ca. 50 000 Ω .

Dioxäthylsulfon.

1 Tropfen in 1 ccm 90 proz. Alkohol zu 19 ccm Leitfähigkeitswasser. — Temp. 19° C. Der Widerstand ändert sich nicht und beträgt noch nach 72^h ca. 50 000 Ω .

Diphenylarsinchlorid.

Diphenylarsinchlorid (DA) wird von Wasser äußerst schnell (momentan) zerlegt.

Versuch: 0,1 g DA werden in 10 ccm abs. Alkohol gelöst, aus dieser Lösung 1,0 ccm 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt (sofortige Ausscheidung von Diphenylarsinoxyd).

Widerstand vor dem Zufügen von DA	40 000 Ω
nach 30''	500 „
1'	400 „
2'	400 „
3'	400 „
4'	400 „
5'	400 „
6'	400 „
7'	400 „
8'	400 „
9'	400 „
10'	400 „

Der Widerstand bleibt auch nach Stunden unverändert.

Perchlorierter Ameisensäuremethylester (PA).

PA wird von Wasser äußerst schnell (momentan) zerlegt.

Versuch: 0,3 ccm PA werden in 10 ccm Aceton gelöst, 0,5 ccm der Lösung 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt.

Widerstand vor dem Zufügen von PA 40 000 Ω

nach 1'	25 „
2'	25 „
3'	23 „
4'	23 „
5'	23 „
6'	23 „
7'	23 „
8'	23 „
9'	23 „
10'	23 „

Der Widerstand bleibt unverändert.

Werden 5 Tropfen PA in 10 ccm Aceton gelöst und von dieser Lösung 2 Tropfen 10 ccm dest. Wasser zugefügt, das vorher mit Tropaeolin 00 versetzt war, so entsteht sofort eine intensive Rotfärbung.

Jodessigester.

Jodessigester spaltet unter Einwirkung des Wassers (bei Zimmertemperatur) selbst nach längerer Zeit keine Säure ab.

Versuch: 0,1 ccm Jodessigester werden 2 Stunden lang mit 20 ccm Leitfähigkeitswasser geschüttelt, die wasserklare Flüssigkeit von den öligen Partikelchen abfiltriert. Das Filtrat ist vollkommen neutral (blaues Lackmuspapier bleibt unverändert, Methylorange gelb, Neutralrot violett), hat gar keine Reizwirkung. Gibt intensive Stärkereaktion wie auch Fällung mit Silbernitrat.

Im Leitfähigkeitsapparat ist eine wenn auch nicht starke, doch deutliche Zunahme der Leitfähigkeit zu beobachten.

Versuch: Wurde 0,1 ccm Jodessigester zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugesetzt, so sank der Widerstand von 40 000 Ω nach 2 Stunden auf 8000, nach weiteren 24 Stunden auf 3600 Ω .

Zur Erklärung dieser Beobachtungen könnte man annehmen, daß die unter der Einwirkung des Wassers möglicherweise zunächst entstehende Jodwasserstoffsäure weiter unter Entstehung von Essigester und Glykolsäureester nach der Gleichung wirkt:

Folgende Annahme ist jedoch wohl richtiger. Eine geringe Menge (infolge Lichteinwirkung usw.) abgespaltenes Jod wird in Jodessigester gelöst und wird dann ganz allmählich an das Wasser abgegeben. Dies würde die allmähliche Zunahme der Leitfähigkeit wie auch das Vorhandensein von Jod in der Lösung einfach erklären.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde in dem Wasser zur Erhöhung der Jodaufnahmefähigkeit Jodkalium gelöst und diese Lösung mit dem Jodessigester einige Male durchgeschüttelt. Es trat sofort Jodreaktion auf. Der Vorgang wurde dann quantitativ verfolgt, und zwar wurden 25 ccm feldmäßiges jodessigsaures Äthyl mit 75 ccm 5proz. Jodkaliumlösung verschieden lange geschüttelt und nachher das in die Jodkaliumlösung übergegangene Jod mit $\frac{1}{100}$ n-Thiosulfat titriert.

Dauer des Schüttelns	10'	2 Std.	4 Std.	6 Std.	24 Std.	48 Std.
pro 25 ccm KJ-Lösung ver-						
brauchte ccm $\frac{1}{100}$ n-Thio-						
sulfat	0,48	0,47	0,47	0,49	0,55	0,66
mg J ₂ in 75 ccm 5proz. KJ-						
Lösung	1,84	1,80	1,80	1,88	2,08	2,50

Bei Anwendung von 75 ccm 10proz. KJ-Lösung wurden 2,50 mg J₂ in 10' erhalten.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurde nach sehr langem Schütteln in der Jodkaliumlösung etwas mehr Jod gefunden als am Anfang, so daß man auf eine geringe Zersetzung schließen könnte. Es sei aber bemerkt, daß auf die Temperatur, die das Gleichgewicht stark beeinflußt, nicht geachtet worden ist. Gegen eine Zersetzung mit Wasser spricht die Tatsache, daß Jodessigester gegen Alkali außerordentlich beständig ist. Außerdem wurde zufällig vorhandenes reines bromessigsaures Äthyl mit Jodkaliumlösung geschüttelt. Es war keine Abgabe von Brom bemerkbar.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß eine kleine Menge elementares Jod in dem technischen Jodessigester vorgebildet ist, das bei Berührung mit Wasser in dieses übergeht. Möglich ist auch eine allmählich fortschreitende Abspaltung von Jod in dem Jodessigester. Soviel geht jedenfalls aus den Untersuchungen mit Bestimmtheit hervor, daß die Berührung mit Wasser eine Zersetzung des Jodessigesters nicht herbeiführt und auch nicht beschleunigt.

Jodaceton.

Jodaceton wird von Wasser (praktisch) nicht zerlegt. Die geringfügige Zunahme der Leitfähigkeit rührt wohl von Verunreinigungen des etwas zersetzten Präparates her.

Versuch: Wurden 0,1 ccm Jodaceton 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt, so sinkt der Widerstand von 40 000 Ω nach einer Stunde erst auf 30 000 Ω und beträgt selbst nach 24 Stunden 7000 Ω . Die wasserklare Flüssigkeit hat eine neutrale Reaktion, gibt mit Stärke keine Blaufärbung (enthält keine Jodmolekeln), nach Zusatz von AgNO₃ entsteht jedoch eine Fällung; die Flüssigkeit enthält demnach Jodionen.

Benzyljodid.

Benzyljodid wird von Wasser, wenn überhaupt, so doch nur äußerst langsam zerlegt. Möglicherweise beruht die beobachtete langsame Zunahme der Leitfähigkeit auf Verunreinigungen des etwas zersetzten Präparates.

Versuch: 1,0 ccm Benzyljodid wird in 10 ccm abs. Alkohol gelöst, 0,5 ccm dieser Lösung werden 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugesetzt.

Widerstand vor dem Zufügen von Benzyljodid 35 000 Ω

nach 1'	25 000 „
10'	20 000 „
25'	20 000 „
40'	16 000 „
90'	12 000 „
140'	10 000 „
24 Std.	3 100 „

Die wasserklare Flüssigkeit ist neutral, gibt keine Stärkereaktion, aber mit AgNO_3 eine schwache Trübung, sie enthält also geringe Mengen Jodionen.

Benzylbromid.

Benzylbromid wird von Wasser schneller als Benzyljodid zersetzt.

Versuch: 1,0 ccm Benzylbromid werden in 10 ccm abs. Alkohol gelöst, davon 0,5 ccm 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt.

Widerstand vor dem Zufügen von Benzylbromid 35 000 Ω

nach 1'	22 000 „
2'	20 000 „
10'	10 000 „
25'	5 000 „
45'	2 700 „
95'	2 000 „
24 Stdn.	280 „

Die wasserklare Flüssigkeit zeigt eine schwach saure Reaktion (Lakmus rot, Methylorange rot) und gibt mit AgNO_3 eine Fällung, enthält demnach Bromionen. Wie Benzylbromid verhält sich Xylylbromid.

Von den folgenden 4 Stoffen wurde jedesmal 0,5 ccm auf 10 ccm absoluten Alkohol gelöst, von dieser Lösung 0,5 ccm zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugesetzt. Die Resultate waren folgende:

Dibrommethyläther.

Widerstand vor Zufügen der Giftlösung ca. 50 000 Ω ; 20'' danach 42 Ω ; auf dieser Höhe blieb der Widerstand unverändert stehen. Die Flüssigkeit war stark sauer geworden. Zersetzung also sehr schnell (momentan).

Dichlormethyläther.

Widerstand vorher ca. 40 000 Ω ; 30'' nach Zufügen der Dichlormethylätherlösung 60 Ω ; bleibt unverändert.

Flüssigkeit stark sauer. — Also gleichfalls momentane Zersetzung.

Dibrommethylsulfid.Widerstand ca. 30 000 Ω .

Nach	20''	250 Ω	nach	3'	110 Ω
	30''	200 „		4'	90 „
	40''	170 „		5'	87 „
	50''	160 „		11'	65 „
	60''	150 „		25'	47 „
	120''	120 „		45'	43 „

Widerstand bleibt unverändert bei 43 Ω ; Flüssigkeit stark sauer — Zersetzung also schnell, aber von meßbarer Geschwindigkeit.

Dichlormethylsulfid.Widerstand vorher ca. 30 000 Ω .

Nach	20''	1000 Ω	nach	4'	105 Ω
	45''	400 „		5'	95 „
	60''	300 „		6'	90 „
	90''	200 „		7'	85 „
	120''	160 „		9'	80 „
	150''	130 „		11'	76 „
	180''	120 „		15'	74 „
	210''	110 „		17'	72 „

Widerstand bleibt weiterhin unverändert. Flüssigkeit stark sauer. — Zersetzung also schnell, aber von gut meßbarer Geschwindigkeit.

Dibromäthylsulfid.

0,1 g wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, von dieser Lösung 1 ccm zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser fügt. Widerstand vorher ca. 40 000 Ω .

Nach	30''	1000 Ω	nach	4'	300 Ω
	60''	400 „		5'	290 „
	120''	300 „		6'	290 „
	180''	300 „			bleibt unverändert.

Flüssigkeit stark sauer. — Zersetzungsgeschwindigkeit groß, aber noch meßbar.

Äthylen-bis-(ω -Chloräthyl)-sulfid ($\text{ClC}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$).

0,05 g in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, von der Lösung 1 ccm zu 20 ccm Leitfähigkeitswasser fügt. Widerstand vorher ca. 30 000 Ω .

Nach	$\frac{1}{2}'$	17 000 Ω	nach	8'	4 500 Ω
	1'	16 000 „		12'	2 800 „
	2'	15 000 „		18'	2 000 „
	3'	13 000 „		21'	1 800 „
	4'	9 000 „		25'	1 650 „
	5'	8 000 „		40'	1 150 „
	6'	6 000 „		50'	1 000 „
	7'	5 000 „		60'	930 „

Flüssigkeit stark sauer. Die Zersetzung durch Wasser erfolgt also sehr langsam.

Bromäthyläthylsulfid ($\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$).

0,5 ccm der Substanz wurden in 10 ccm abs. Alkohol gelöst, von dieser Lösung 0,5 ccm 20 ccm Leitfähigkeitswasser zugefügt.

Widerstand vorher 30 000 Ω .

Nach	20''	400 Ω	nach	1 $\frac{1}{2}$ '	200 Ω
	30''	350 „		2'	190 „
	50''	300 „		4'	170 „
	60''	250 „		5'	160 „

Der Widerstand bleibt unverändert. Bromäthyläthylsulfid wird demnach durch Wasser schnell zersetzt.

Zusammenfassung.

Folgende Kampfstoffe werden durch Wasser zersetzt:

- Phosgen äußerst rasch (momentan),
- Perchlorierter Ameisensäuremethylester äußerst rasch (momentan).
- Diphenylarsinchlorid äußerst rasch (momentan),
- Dichlormethyläther äußerst rasch (momentan),
- Dibrommethyläther äußerst rasch (momentan),
- Dibrommethylsulfid schnell, aber gut meßbar,
- Dichlormethylsulfid schnell, aber gut meßbar,
- Dibromäthylsulfid schnell, aber gut meßbar,
- Dichloräthylsulfid allmählich,
- Tetrachlordiäthylsulfid allmählich,
- Äthylen-bis-(ω -Chloräthyl-)sulfid langsam,
- Benzylbromid sehr langsam,
- Xylylbromid sehr langsam,
- Benzyljodid sehr langsam.

Folgende Kampfstoffe werden durch Wasser (praktisch) nicht zersetzt:

- Chlorpikrin,
- Jodessigester,
- Jodaceton.

Bei der ersten Gruppe kann eine Säurebildung stets nachgewiesen werden. (Eine Ausnahme bildet vielleicht Benzyljodid, dessen Zersetzung durch Wasser möglicherweise durch die nicht genügende Reinheit des Präparates vorgetäuscht wird.) Die Zunahme der Länge der Kohlenstoffkette, wie auch der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel im Molekül erhöhen die Beständigkeit gegen Wasser.