Zeitschrift: Protar

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

Band: 10 (1944)

Heft: 3

Artikel: Physikalisch-chemische Messungen an Gelbkreuz [Schluss]

Autor: Mohler

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-363012

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

Sous *divers*, le lt. *Eichenberger*, secrétaire de l'Association pour la protection antiaérienne de Berne, relève l'esprit de collaboration qui existe entre celle-ci et l'organisme local. Il souhaite qu'il en soit de même avec la nouvelle société que nous venons de fonder.

En adressant un appel aux régions qui n'ont pas encore fondé une société d'officiers de P. A. et en les invitant à le faire le plus rapidement possible, le cap. *Lüthi* déclare la séance levée.

Les officiers de la protection antiaérienne se rassemblent ensuite encore une fois dans la salle du Conseil national pour

prendre acte solennellement de la fondation

de la société votée par l'assemblée des délégués.

Le major *Müller*, accueilli par de vives acclamations, exprime la joie qu'il éprouve à voir se grouper étroitement les officiers de la protection antiaérienne. Cette journée marque une grande étape dans l'histoire de la protection antiaérienne de notre pays. Il exprime au comité d'initiative sa vive reconnaissance pour la façon dont il a préparé les travaux. Cette belle journée en est le couronnement. Il tient aussi à adresser à M. le conseiller fédéral *Kobelt* ses vifs remerciements d'avoir bien voulu prendre part à notre réunion et nous assurer de son intérêt et de sa bienveillance, ainsi qu'au chef du S. + P. A., M. *von Waldkirch*, pour son magistral exposé.

L'honneur que vous m'avez fait en m'élisant président central, je le reporte sur la ville de St-Gall. Je compte sur l'appui des membres du comité central, des sections et de chacun des membres. Ce ne sont pas les statuts qui sont déterminants, mais le sens et l'esprit qui s'en dégagent. Nous voulons que la troupe de la protection aérienne gagne toujours plus en estime et en considération, que chacun, dans la place qu'il occupe et dans la tâche qui lui est dévolue, développe ses qualités de soldat et cultive la saine camaraderie.

Je m'efforcerai de nouer entre notre nouvelle société et celle des officiers de l'armée, dont je fais aussi partie, des liens étroits. J'agirai de même avec l'Association suisse pour la protection aérienne, dont le rôle s'apparente au nôtre, puisqu'il vise aussi d'apprendre à la population à se préparer et à veiller à sa propre sécurité.

Notre Armée, aux frontières comme dans le Réduit, est prête à toute éventualité; il doit en être de même pour la protection aérienne. Notre devoir est d'y travailler sans relâche!

Aux accents de l'hymne national, prit fin l'assemblée constitutive de la Société suisse des officiers de P. A.

Lt. *Eichenberger*, Berne.

Physikalisch-chemische Messungen an Gelbkreuz

Von P.-D. Dr. Mohler, Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich **(Schluss)**

Reaktionskinetische Studien.

Wir wenden uns nun andersartigen Messungen, die ein unmittelbares praktisches Interesse beanspruchen, zu.

Bekanntlich kann Yperit durch Chlorkalk zerstört werden. Die Hauptumsetzung verläuft rasch und heftig. Die Reaktion ist aber nicht mit der Oxydation bis zum Sulfon erschöpft, es finden noch andere Reaktionen (Chlorierungen) statt, oder Chlorkalk wird durch Yperit oder dessen Umwandlungsprodukte katalytisch zersetzt. Tatsächlich sind in der Kurve der Abb. 4, in der die verbrauchten Gramm Chlor pro Gramm Yperit gegen die Zeit aufgetragen sind, Sprünge zu erkennen. Der erste deutliche Sprung entspricht der Oxydation des Yperits zum Sulfon. Der Chlorverbrauch geht aber weiter bis zur 8- und 10fachen Chlormenge.

Die im Fall des kriegerischen Yperiteinsatzes zur Entgiftung erforderlichen Chlorkalkmengen würden lange nicht ausreichen. Man ist deshalb im wesentlichen auf andere Vernichtungsverfahren angewiesen. Das billigste Mittel wäre Wasser. Nun gilt Yperit als sehr wasserbeständig. Wenn man Yperit in Wasser bringt, so fällt es zu Boden und sammelt sich in Form von Tröpfchen an, die tagelang beständig sind. Anders werden die Verhältnisse, wenn Yperit molekulardispers, z. B. als alkoholische Lösung, in Wasser gebracht wird. Dann erfolgt eine ziemlich rasch verlaufende Hydrolyse, die einer Reaktion erster Ordnung entspricht.

Für $k_{20^0} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ wurde durch p_H-Messungen der Wert von 0,044 gefunden. In der Gleichung bedeuten: a = ursprüngliche Yperitmenge, x = zersetzte Yperitmenge, t = Reaktionszeit in Minuten.

Der Wert von 0,044 steht in guter Uebereinstimmung mit dem von *Rona* schon 1921 mitgeteilten Wert von 0,043 für k_{19^0}.

Dieser Befund wird erst dann ins richtige Licht gestellt, wenn man nach der Formel

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

die Halbwertszeit berechnet. Sie beträgt 15,8 Minuten, während experimentell ~ 15 Minuten gefunden wurden. Dies besagt, dass eine gegebene Yperitmenge in Wasser bei 20° schon in 15 Minuten zur Hälfte hydrolysiert wird, sofern die Verteilung fein genug ist.

Wenn man der Hydrolyse des Yperits die Kryptoionentheorie der englischen Schule zu-

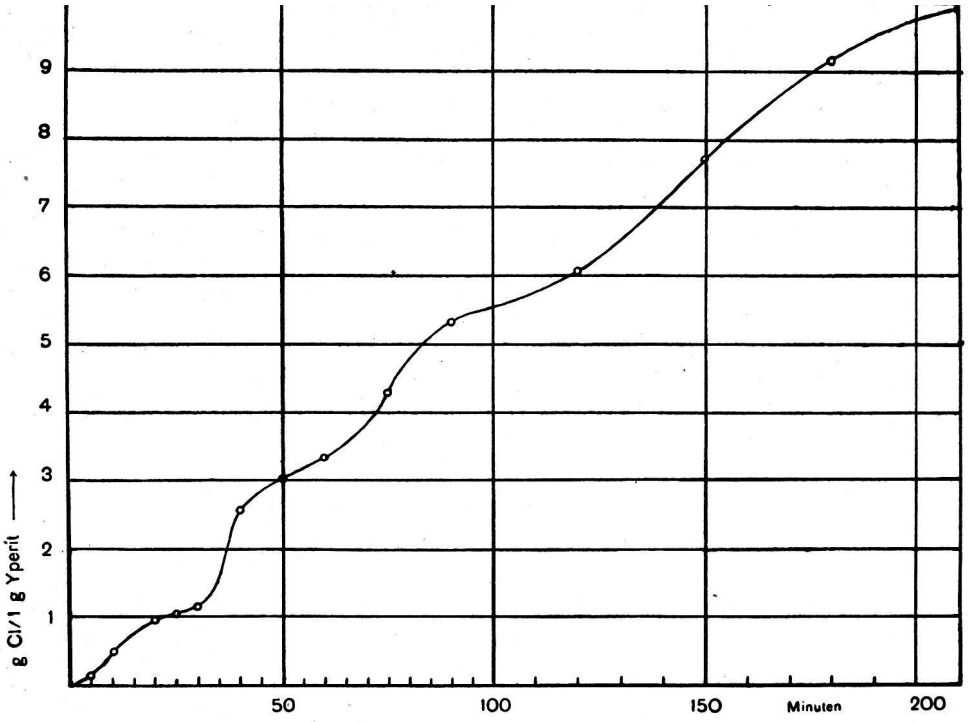

Abb. 4
Oxydation von Yperit in Caporitlösung.

grunde legt, so ist sie offenbar von der langsam verlaufenden Ionisation

$$\rangle C:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow \rangle C^{+} + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

beherrscht, während der anschliessende Vorgang

$$\rangle C^{+} + :\ddot{\underset{..}{O}}:H \longrightarrow \rangle C:\ddot{\underset{..}{O}}:H$$

sehr rasch verläuft.

Nach dieser Theorie nimmt das austretende Chlor beide Bindungselektronen mit und es liegt dann als Anion vor, während das eintretende Hydroxyl als Ion das zur Bindung notwendige Elektronenpaar mitbringt. Der Vorgang wird in bezug auf den eintretenden Substituenten als nucleophil (kernliebend) bezeichnet, da der Substituent an den Atomkern, besser an den Atomrumpf, herangeführt wird.

Für die Hydrolyse sind zwei Wege denkbar. Im ersten Fall müsste sich ein Kation mit positiver Ladung am Kohlenstoff bilden und der Vorgang würde unter Mitwirkung des Lösungsmittels als pseudomolekulare Reaktion nach der ersten Ordnung verlaufen. Im zweiten Fall ist eine direkte Substitution anzunehmen, bei der das Abwandern des Substituenten mit der Annäherung des neuen Substituenten und mit dessen Eintritt in die Lücke gekoppelt ist.

Bei Gelbkreuz sind somit folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

S_{N1}: $S\langle^{CH_2-CH_2-Cl}_{CH_2-CH_2-Cl} \xrightarrow{\text{langsam}} S\langle^{CH_2-CH_2^{+}}_{CH_2-CH_2^{+}} + 2\,Cl^{-}$

$S\langle^{CH_2-CH_2^{+}}_{CH_2-CH_2^{+}} + 2\,OH^{-} \xrightarrow{\text{schnell}} S\langle^{CH_2-CH_2-OH}_{CH_2-CH_2-OH}$

S_{N2}: $S\langle^{CH_2-CH_2-Cl}_{CH_2-CH_2-Cl} + 2\,OH^{-} \longrightarrow S\langle^{CH_2-CH_2-OH}_{CH_2-CH_2-OH} + 2\,Cl^{-}$

S_{N1} ist erster Ordnung, S_{N2} dagegen zweiter Ordnung.

Im Fall S_{N1} sollte die Reaktionsgeschwindigkeit mit der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels steigen und von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig sein.

Bezügliche Versuche finden sich in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Lösungsmittel	Elektrode	$k_{20°}$
Wasser	Chinhydron	0,044 (Mittel)
Wasser und Salzsäure ($p_H = 3{,}9$)	Chinhydron	0,041
Wasser und Natronlauge ($p_H = 10{,}2$)	Antimon	0,051
Äthylalkohol 90 Vol % .	Antimon	unmessbar klein
Äthylalkohol 50 Vol % .	Antimon	0,004
Methylalkohol 50 Vol %	Chinhydron	0,013
Propylalkohol 50 Vol %	Chinhydron	$0{,}001_5$

Nach dieser Tabelle ist die Geschwindigkeit ziemlich unabhängig, ob in saurem oder alkalischem Medium gemessen wird; sie verläuft auch in letzterem nach der ersten Ordnung. Die Hydrolysengeschwindigkeit ist in 90volumprozentigem Alkohol praktisch Null und beträgt in Alkohol von 20 Volumprozent nur rund ein Zehntel der mit

Tabelle 3
Hydrolyse in Wasser. Temp. 20°. Chinhydronelektrode.

Verbindung	Formel	k
β, β'-Dichlor-diäthyläther	$O(CH_2-CH_2-Cl)_2$	$0{,}000_1$
α, β-Dichloräthyl-äthyläther	$O(CH(Cl)-CH_2-Cl)(CH_2-CH_3)$	sehr rasche Zersetzung $k \sim 1$
α-Chloräthyl-äthyläther	$O(CH(Cl)-CH_3)(CH_2-CH_3)$	sehr rasche Zersetzung
α, α'-Dichlor-diäthylsulfid	$S(CH(Cl)-CH_3)(CH(Cl)-CH_3)$	sehr rasche Zersetzung
β-Chloräthyl-phenyl-sulfid	$S(CH_2-CH_2-Cl)(C_6H_5)$	0,003
β-Chloräthyl-äthylsulfid	$S(CH_2-CH_2-Cl)(CH_2-CH_3)$	$\sim 0{,}2$
β, β'-Dichlor-diäthylsulfid	$S(CH_2-CH_2-Cl)_2$	0,044
β, β'-Dichlor-diäthylsulfon	$O_2S(CH_2-CH_2-Cl)_2$	keine messbare Hydrolyse
β, β'-Dichlor-diäthylsulfoxyd	$OS(CH_2-CH_2-Cl)_2$	keine Hydrolyse

Wasser gemessenen Geschwindigkeit; auch in verdünntem Methyl- oder Propylalkohol ist sie erheblich kleiner als in Wasser. Die Hydroxylionenkonzentration ist also ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wohl aber die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, was für den angenommenen Reaktionsverlauf spricht.

Die C-Cl-Bindung (und die C-X-Bindung im allgemeinen) zeigt neben der Ausbildung von Kryptoionen noch andere Sonderheiten. Die Unsymmetrie, die durch elektronenaffine Atome, sogenannte Schlüsselatome, wie Cl und S hervorgerufen wird, bleibt nicht nur auf die Bindung des Schlüsselatoms beschränkt, sie erstreckt sich weiter in das Molekül hinein. Nach *Arndt* und *Eistert* sind zwei Effekte zu unterscheiden: ein alternierend-induktiver (A-Effekt) und ein allgemeiner elektrostatischer Feldeffekt (F-Effekt). Daneben ist mit Mesomerie zu rechnen, die aber nur bei Anwesenheit von π-Elektronen auftritt.

In Tab. 3 sind einige Messungen an Modellkörpern zu Yperit mitgeteilt. Sie umfassen α- und β-substituierte Verbindungen, Verbindungen mit O statt S als Brückenatom, und Oxydationsprodukte des Yperits.

Alle α- und α'-Derivate zeigen, unabhängig davon, ob O oder S die Brücke bildet, grosse Hydrolysengeschwindigkeiten. Dieser Effekt ist gut zu verstehen: Zwei Schlüsselatome am gleichen C-Atom wirken stärker lockernd auf das Oktett als nur ein Schlüsselatom, dazu kommt eine starke Feldwirkung der Schlüsselatome aufeinander.

In β- und β'-Stellung heben sich die von S und Cl ausgehenden A-Effekte in der Hauptsache auf, daher ist vorwiegend der F-Effekt von Bedeutung. Die Hydrolyse wird praktisch unterbunden, wenn die einsamen Elektronenpaare des Schwefels anteilig werden (Sulfoxyd und Sulfon). In Einklang damit steht die kleine Hydrolysengeschwindigkeit von β-Chloräthyl-phenyl-sulfid. Hier können sich die einsamen Elektronenpaare des Schwefels an der Mesomerie der Phenylgruppe beteiligen, wodurch die elektrostatische Wirkung des S-Atoms herabgesetzt wird.

Diese Versuche lassen erkennen, dass der Schwefel für die relativ grosse Hydrolysengeschwindigkeit des Yperits mitverantwortlich ist.

Die Hydrolysengeschwindigkeit von β, β'-Dichlor-diäthyl-äther ist auffallend klein. Die Verbindung unterscheidet sich nur durch das

Brückenelement vom Yperit. Da die Elektronenaffinitäten von S und O nicht so stark verschieden sind, dass die beobachteten Unterschiede dadurch erklärt werden könnten, ist nach anderen Gründen zu suchen. Am naheliegendsten ist die Annahme, dass die einsamen Elektronenpaare des Brückenatoms in wässeriger Lösung durch Oxoniumbildung anteilig werden. Wir hätten dann ähnliche Verhältnisse wie beim Sulfoxyd und Sulfon, d. h. Ausschaltung der Wirkung des Brückenatoms auf die β, β'-Stellung.

Wir erkennen, dass Yperit eine Mittelstellung einnimmt zwischen den sich sehr rasch zersetzenden α- und α'-Derivaten und den sehr beständigen Verbindungen mit einem Brückenatom, dessen einsame Elektronenpaare anteilig geworden sind. Die erste Gruppe zerfällt sehr leicht, also schon auf der Haut; sie wirkt dort ohne die spezifische Yperitwirkung wie verdünnte Salzsäure. Beim Yperit dürfte die Stabilität ausreichen, bis die Substanz durch die Haut gedrungen ist.

Bei den oben erwähnten reaktionskinetischen Messungen gelangten nur einige Milligramm Yperit zur Umsetzung. Deshalb war mit dem Einwand zu rechnen, dass diese Verhältnisse sich nicht ohne weiteres auf den Grossversuch übertragen liessen.

Nun ist die Halbwertszeit bei einer Reaktion erster Ordnung von der Anfangskonzentration unabhängig. Die Halbwertszeit von rund 15 min bei 20° sollte also erhalten werden, ob mit einigen Milligrammen oder mit einigen Kilogrammen oder noch grösseren Mengen gearbeitet wird. Ferner weiss man, dass in Humus eingedrungener Yperit schon in Schichten von wenigen Zentimetern tief zerstört ist. Yperit wird auch leicht hydrolisiert, wenn er mit einem tonigen Brei verrieben wird. In beiden Fällen liegt Yperit in feinster Verteilung vor, und die für die rasche Zersetzung erforderlichen Bedingungen sind erfüllt. Grundsätzlich müsste es also möglich sein, auch grössere Yperitmengen durch Wasser allein zu zerstören.

Neue reaktionskinetische Messungen.

Bei Versuchen, die gemeinsam mit Herrn *Dr. P. Meyer*, Zürich, ausgeführt wurden, ist ein yperithaltiger Luftstrom durch Wasser geleitet worden.

Liegt die Luftmenge in der Grössenordnung von 100 m³ in der Stunde, so resultieren Kontaktzeiten von weniger als einer Sekunde. Die Halbwertszeit von 15 min bei 20° wird daher nicht angenähert erreicht und entsprechend werden nur geringfügige Mengen des durchgeleiteten Yperits hydrolysiert.

Da bei den mit den Herren *Dr. J. Hartnagel* und *J. Sorge* durchgeführten Messungen sich ergeben hat, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur rapid ansteigt (bei 50° wird Yperit 15mal rascher zersetzt als bei 20°), war es angezeigt, die Temperatur des Wassers zu erhöhen. Damit aber Yperit überhaupt hydrolysiert werden kann, muss er zuerst absorbiert sein. Durch die Abnahme der Absorption mit der Temperatur sind zwei divergente Effekte in Rechnung zu stellen. Der maximale Effekt wird bei einer Temperatur zu erwarten sein, die dem Schnittpunkt der beiden Kurven entspricht.

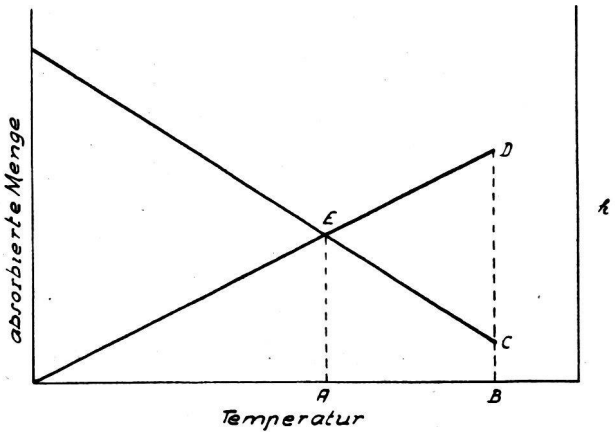

Abb. 5

Bei der Temperatur *B* der Abb. 5 würde also nicht die Menge *D*, die der Hydrolysengeschwindigkeit bei dieser Temperatur entsprechen würde, hydrolysiert, sondern nur die Menge *C*, die tatsächlich absorbiert worden ist. Das Maximum liegt im Schnittpunkt *E* der beiden Linien, d. h. bei der Temperatur *A*.

In Tab. 4 auf Seite 64 sind einige Versuche mit konzentriertem Alkali, verdünntem Alkali, Wasser allein und Wasser mit einem Mittel zur Förderung der Blasenbildung wiedergegeben.

In ein Kölbchen I mit Yperit wurde bei 70° Luft durchgeleitet. Die yperithaltige Luft durchströmte zuerst ein leeres Gefäss II, hierauf das Reaktionsgefäss III, das mit den in der Tabelle aufgeführten Lösungen versetzt war. Die Gefässe II und III standen in einem geheizten Oelbad. Der von der Luft an die Reaktionslösung abgegebene Kampfstoff wurde hydrolysiert. Aus der gebildeten Salzsäure konnte das zersetzte Yperit berechnet werden.

Die Versuche lassen erkennen, dass konzentriertes Alkali, selbst bei Temperaturen von über 100°, bedeutend weniger wirksam ist als Wasser allein bei rund 70°. Die Wirkung wird nicht erhöht, wenn Wasser durch verdünnte Lauge oder Sodalösung ersetzt wird. Die gesuchte Temperatur dürfte angenähert bei 70° liegen.

Bei Versuchen mit 298—416 g Yperit, die mit einem Luftstrom durch Wasser von zirka 70° geleitet wurden, traten in der Abluft nur noch zirka 2 % des verdampften Yperits auf.

Diese Versuche bestätigen somit die aus den reaktionskinetischen Messungen gezogenen Folgerungen, *dass Yperit durch Wasser allein hydrolysiert wird.*

Tabelle 4

Angew. Yperit g	Luftmenge L	Dauer des Versuches in Min.	Reaktionslösung 150 ccm	Temperatur °C.	Yperit, verseift ± 1,5 %
			1. mit konz. Alkali		
1,45	354	100	75 g NaOH	120	30
5,3	106	60	75 g NaOH	112	21
			2. mit verdünntem Alkali		
2,55	176	60	15 g NaOH	70	79
1,50	152	90	15 g NaOH	75	89
1,80	360	70	15 g NaOH	72	81
1,35	320	60	15 g Soda	76	79
			3. mit Wasser		
1,05	160	60	Wasser	75	88
			4. mit Zusatz zur Förderung der Blasenbildung, bei verschiedenen Temperaturen		
0,75	272	75	10 g	35—40	86
1,60	300	70	10 g	40	70
1,20	230	65	10 g	55	94
1,20	200	60	10 g	75	100
2,45	279	87	10 g	75	98
			5. mit 75 ccm Reaktionslösung		
1,28	242	60	10 g Zusatz in 75 ccm	75	91

Literaturübersicht.

H. Mohler und *J. Pólya*, Chemische Kampfstoffe II. Lichtabsorption in Beziehung zur chemischen Konstitution. Helv. Chim. Acta *19*, 1222 (1936).

H. Mohler, Chemische Kampfstoffe IV. Lichtabsorption von *β, β'*-Dichlor-diäthyl-sulfid im kurzwelligen Ultraviolett. Helv. Chim. Acta *20*, 287 (1937).

H. Mohler, Chemische Kampfstoffe V. Diskussion der Absorptionsbande von *β, β'*-Dichlor-diäthyl-sulfid. Helv. Chim. Acta *20*, 1188 (1937).

H. Mohler, Chemische Kampfstoffe IX. Dipolmomente von Hautgiften (Gelbkreuzkampfstoffen). Helv. Chim. Acta *21*, 789 (1938).

H. Mohler und *C. T. Zahn*, Chemische Kampfstoffe X. Theoretische Grundlagen zur Interpretation der Molekularstruktur auf Grund des Dipolmoments. Helv. Chim. Acta *21*, 1276 (1938).

C. T. Zahn und *H. Mohler*, Chemische Kampfstoffe XI. Dipolmoment und Molekularstruktur. Interpretation von Experimentaldaten. Helv. Chim. Acta *21*, 1284 (1938).

H. Mohler und *J. Sorge*, Chemische Kampfstoffe XV. Parachor von *β, β'*-Dichlor-diäthyl-sulfid, *β*-Chlor-diäthyl-sulfid, Diäthyl-sulfid und Thio-diglykol. Einfache Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenspannung. Helv. Chim. Acta *23*, 119 (1940).

H. Mohler, *J. Hartnagel* und *J. Sorge*, Reaktionskinetische Messungen mit *β, β'*-Dichlor-diäthyl-sulfid (Gelbkreuz). Mitt. *31*, 115 (1940).

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).

H. Mohler, Lichtabsorption von chemischen Kampfstoffen. Protar 7, 78 (1941).

H. Mohler und *J. Hartnagel*, Chemische Kampfstoffe XXIII. Hydrolyse von *β, β'*Dichlor-diäthyl-sulfid. Helv. Chim. Acta *24*, 564 (1941).

H. Mohler, Chemische Kampfstoffe XXIV. Quantitative Bestimmung von Gelbkreuz auf spektrophotometrischem Wege. Helv. Chim. Acta *24*, 571 (1941).

H. Mohler und *J. Hartnagel*, Chemische Kampfstoffe XXV. Hydrolyse von Modellkörpern zu Gelbkreuz. Helv. Chim. Acta *25*, 859 (1942).

H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena, 1943.