

20. Chemische Kampfstoffe XXVI¹⁾. Flüchtigkeit und Sesshaftigkeit

von H. Mohler.

(19. XII. 42.)

Zur Charakterisierung eines chemischen Kampfstoffes dienen u. a. die Bezeichnungen „Flüchtigkeit“ und „Sesshaftigkeit“, die anfänglich unabhängig voneinander gebraucht wurden, erstere von *H. Herbst*²⁾ für gasförmige Schädlingsbekämpfungsmittel, die Sesshaftigkeit von *K. Leitner*³⁾ zur Differenzierung von Geländekampfstoffen.

Eine Gegenüberstellung und weitere Verbreitung erfuhren diese Begriffe durch *M. Sartori*⁴⁾, wobei vielleicht zu wenig berücksichtigt wurde, dass sie, trotzdem der Dampfdruck als gemeinsamer Faktor auftritt, nicht auf dieselbe Grundlage zurückgehen und deshalb nicht vergleichbar sind.

Die beiden Ausdrücke lassen eine Verschiedenheit der zu charakterisierenden Erscheinungen vermuten; während bei der Flüchtigkeit auf eine kinetische Grösse zu schliessen ist und die Sesshaftigkeit für eine potentielle Grösse spricht, liegen die Verhältnisse so, dass die Flüchtigkeit durch eine Konzentration, die Sesshaftigkeit hingegen durch eine Geschwindigkeit definiert ist.

In der Arbeit von *Herbst* wird die Formel für die Flüchtigkeit abgeleitet. *Leitner* weist lediglich auf die Formel von *I. Langmuir* hin, ohne seine Gleichung zu entwickeln.

Im folgenden werden die Formeln zunächst abgeleitet, um dann zu versuchen, die beiden Begriffe auf eine gemeinsame Grundlage zu bringen.

Flüchtigkeit.

1 Liter Dampf besitze bei 760 mm Hg und der Temperatur t° das Gewicht g_1 Gramm oder

$$g_1 = \frac{M}{v_t}$$

worin bedeuten: M = Molekulargewicht und v_t = Molarvolumen bei der Temperatur t° .

1) XXV. Mitteilung, *Helv.* **25**, 859 (1942).

2) *Koll.-chem. Beih.* **23**, 313 (1926).

3) *Militärw. und techn. Mitt.* **57**, 662 (1926).

4) *Die Chemie der Kampfstoffe*, Braunschweig (1935).

Bei t^0 und p_t mm Hg wiege der gleiche Dampf g_2 Gramm oder, da

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{760}{p_t}$$

ist

$$g_2 = \frac{g_1 p_t}{760} = \frac{M p_t}{760 v_t} \text{ (g/l)}$$

Wird die Konzentration statt in Gramm pro Liter in Milligramm pro Kubikmeter angegeben, so erhalten wir durch Multiplikation mit $10^3 \times 10^3$ die „Flüchtigkeit“ F_t :

$$F_t = \frac{M p_t \cdot 10^6}{760 v_t} \text{ (mg/m}^3\text{)} \quad (1)$$

das ist die in der Chemie der Kampfstoffe allgemein übliche Formel.

Zur Berechnung der Flüchtigkeit nach Formel (1) genügt bei einer bekannten Verbindung der Wert für den Dampfdruck, der isothermisch, statisch oder dynamisch bestimmbar ist oder aus den Gesetzen der Thermodynamik berechnet werden kann.

Die Flüchtigkeit sog. „flüchtiger“ Kampfstoffe schwankt innerhalb weiter Grenzen. So zeigt das Blaukreuz Diphenyl-arsin-chlorid bei 20^0 die Flüchtigkeit von 0,35, das Grünkreuz Chlorpikrin eine solche von 184000, während sie beim Phosgen mehr als 1 Million beträgt.

Die Grösse der Flüchtigkeit ist somit mathematisch genau erfasst, nur die Bezeichnung ist nicht sehr zweckmässig gewählt.

Sesshaftigkeit.

Nach *I. Langmuir*¹⁾ lässt sich die Geschwindigkeit der Verdampfung einer Substanz in das absolute Vakuum unter Zugrundelegung der Gesetze der kinetischen Gastheorie wie folgt ausdrücken:

$$u = p \sqrt{\frac{1}{2\pi M R T}} \text{ mol/cm}^2\text{/sec} \quad (2)$$

worin bedeuten: p = Dampfdruck bei der Temperatur T^0 , M = Molekulargewicht und T = absolute Temperatur.

Als Sesshaftigkeit S bezeichnet *Leitner* die Verdampfungsgeschwindigkeit u einer Substanz im Vergleich zur Verdampfungsgeschwindigkeit u_1 des Wassers bei 15^0 und definiert sie durch die Formel

$$S = \frac{u}{u_1} = \frac{p_t}{p} \sqrt{\frac{M_1 T}{M T_1}} \quad (3)$$

worin bedeuten: p = Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur T^0 , p_1 = Dampfdruck des Wassers bei 288^0 ($273 + 15$), M = Molekulargewicht der Substanz, M_1 = Molekulargewicht des Wassers, T = absolute Temperatur der Luft und $T_1 = 288^0$.

¹⁾ Physik. Z. **14**, 1273 (1913); Physic. Rev. **8** (II), 149 (1916); Z. angew. Ch. **46**, 719 (1933); *O. Kubaschewski*, Z. El. Ch. **48**, 559 (1942).

Die Ableitung der Formel von *Leitner* ist aus der von *Langmuir* aufgestellten, hier auf Gramm statt Mol bezogenen Gleichung wie folgt durchführbar:

$$S = \frac{u_1}{u} = \frac{\frac{1}{4} \frac{p_1 M_1}{RT_1} \sqrt{\frac{8RT_1}{\pi M_1}}}{\frac{1}{4} \frac{pM}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} = \frac{p_1 \sqrt{\frac{8RT_1 M_1^2}{\pi M_1 16 R^2 T_1^2}}}{p \sqrt{\frac{8RTM^2}{\pi M 16 R^2 T^2}}} = \frac{p_1 \sqrt{\frac{M_1}{2\pi RT_1}}}{p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}} = \frac{\frac{p_1}{p} \sqrt{\frac{M_1 2\pi RT}{M 2\pi RT_1}}}{\frac{p_1}{p} \sqrt{\frac{M_1 T}{MT_1}}}$$

Da die Temperatur gegeben und das Molekulargewicht bei chemisch definierten Verbindungen bekannt ist, genügt der Dampfdruck bei der Temperatur T, also dieselbe Grösse wie bei der Flüchtigkeit, um die Sesshaftigkeit berechnen zu können.

Hat eine Substanz z. B. die Sesshaftigkeit 100, so heisst dies, dass sie unter gleichen Bedingungen (gleiche durchschnittliche Tropfengrösse, gleiche Windverhältnisse usw.) 100mal länger braucht, um zu verdampfen, als eine gleiche Menge Wasser. Eine Substanz mit der Sesshaftigkeit 400 ist 4mal sesshafter als die Substanz mit dem Wert 100.

Leitner selbst hat auf eine Reihe von Unsicherheitsfaktoren hingewiesen, die seiner Formel anhaften. Ihr Wert liegt darin, dass sie ein Mittel in die Hand gibt, um das Verhalten einer Substanz im Gelände im Vergleich zu Wasser ganz angenähert zu beurteilen.

Die Formel berücksichtigt im besondern auch das chemische Verhalten der Substanz nicht, denn es ist möglich, dass eine an sich sehr sesshafte Verbindung durch chemische Einflüsse (vor allem Hydrolyse) in eine physiologisch unwirksame Verbindung übergeführt wird, bevor sie sich ganz verflüchtigt hat, so dass eine grosse Sesshaftigkeit gar nicht zur Auswirkung kommt¹⁾.

Da p_1 , M_1 und T_1 konstant sind, wandeln wir die Formel (3) um in

$$S = \frac{p_1 \sqrt{\frac{M_1}{T_1}}}{p \sqrt{\frac{M}{T}}} = \frac{12,7 \sqrt{\frac{18}{288}}}{p \sqrt{\frac{M}{T}}} = \frac{3,175}{p \sqrt{\frac{M}{T}}} \quad (4)$$

Die Sesshaftigkeit schwankt nicht in den weiten Grenzen wie die Flüchtigkeit. Für 0° wurden folgende Werte errechnet: Phosgen 0,01; Chlorpikrin 0,72; Lewisit 42,1 und Yperit 630. Yperit ist somit bei 0° rund 15mal sesshafter als Lewisit.

Abgeänderte Formulierung.

Wird der praktische Zweck von Flüchtigkeit und Sesshaftigkeit in den Vordergrund gestellt, so sollte kein grundsätzlicher, sondern nur ein gradueller Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen be-

¹⁾ Vgl. auch *J. B. Nielsen*, Z. ges. Schiess- und Sprengwesen **26**, 420 (1931).

stehen, indem Sesshaftigkeit einer sehr geringen Flüchtigkeit gleichkommt und Flüchtigkeit einer sehr kleinen Sesshaftigkeit entspricht.

Aus der ursprünglichen Formel (2) von *Langmuir* und der hier vereinfachten Formel (4) erhalten wir unter Weglassung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers nach Einsetzen der Werte für die Konstanten als Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanz¹⁾

$$u = 0,0583 p \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ g/cm}^2/\text{sec} \quad (5)$$

Bei einer bekannten Substanz ist die Verdampfungsgeschwindigkeit wiederum durch Temperatur und Dampfdruck bestimmt.

In Berücksichtigung des praktischen Zweckes wird der Dampfdruck aus einer der Formeln der Thermodynamik mit hinlänglicher Genauigkeit erhalten. So liefert die Dampfdruckgleichung von *Clausius* und *Clapeyron*

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (6)$$

eine Beziehung der Verdampfungswärme L in Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur.

Nach der Regel von *Trouton* ist die molare Verdampfungswärme beim Siedepunkt dividiert durch die absolute Siedetemperatur rund 21,5:

$$\frac{L}{T_s} = 21,5$$

Nehmen wir an, dass L von der Temperatur unabhängig sei, was zulässig ist, da der Dampfdruck nur approximativ bekannt sein muss, und integrieren für diesen Fall Gleichung (6), so erhalten wir nach verschiedenen Umformungen²⁾

$$\log p_{\text{Atm}} = 4,66 - 4,66 \frac{T_s}{T}$$

oder

$$p_{\text{Atm}} = 10^{4,66} \times 10^{-\frac{4,66 T_s}{T}} \quad (7)$$

Mit Formel (7) sind wir bekanntlich in der Lage, den Dampfdruck unterhalb des Siedepunktes abzuschätzen, wenn von der Substanz lediglich letzterer bekannt ist. Diese Formel ist für chemische Kampfstoffe genügend genau³⁾.

In Gleichung (5) ist die cm^2 -Einheit für das Gelände zu klein, wir wählen m^2 . Gleichung (5) nimmt dann die Form

$$u = 58,3 p \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ g/m}^2/\text{sec} \quad (8)$$

an.

¹⁾ Vgl. auch *E. W. Fawcett*, Koll.-Z. **86**, 34 (1939).

²⁾ Vgl. *W. Kuhn*, Physikalische Chemie, Leipzig (1938).

³⁾ Im allgemeinen arbeitet man bei Kampfstoffen nicht mit Formel (7), sondern mit der empirischen Formel von *Regnault* (*Sartori*, loc. cit.).

In folgender Tabelle sind für die Temperatur von 20° einige Beispiele nach dieser Formel ausgerechnet, und zwar je zwei typische Vertreter sesshafter und flüchtiger Kampfstoffe im Vergleich zu Wasser¹⁾.

Tabelle.
Verdampfungsgeschwindigkeit gegen das absolute Vakuum bei 20°.

	Yperit	Lewisit I	Perstoff	Chlorpikrin	Wasser
M	159	207	198	165	18
p: mm Hg	0,115	0,395	10,30	16,91	17,53
$u = 58,3 p \sqrt{\frac{M}{T}}$ g/m ² /sec (runder Wert)	5	20	500	750	250

Die Verdampfungsgeschwindigkeiten der typisch sesshaften Kampfstoffe sind 20 und kleiner, jedenfalls erheblich unter 100, die der typisch flüchtigen 500 und mehr, jedenfalls erheblich über 100, während die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers dazwischen liegt. Damit ist die gewünschte graduelle Abstufung zwischen sesshaften und flüchtigen Verbindungen erreicht.

Die erhaltenen Werte sind so hoch, dass allfällige Einflüsse durch Hydrolyse praktisch ausser Betracht fallen. Sie sind jedoch nur theoretisch, denn sie beziehen sich auf das Vakuum und nicht auf den luftgefüllten Raum des Geländes. Die Formel genügt aber systematischen Zwecken.

Um die Verdampfungsgeschwindigkeit im luftgefüllten Raum zu erhalten, müsste Gleichung (8) mit einem Faktor *f*, der <1 ist und sich experimentell bestimmen lässt, multipliziert werden. Mit dieser Gleichung ist die Hydrolysegeschwindigkeit (z. B. Halbwertszeit²⁾ in Verbindung zu bringen.

Zu bemerken ist, dass auch unter den flüchtigen Kampfstoffen, vor allem Blaukreuze und einige Weisskreuze, Verbindungen vorkommen, deren Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner als bei typisch sesshaften Kampfstoffen ist. Hierbei handelt es sich um feste Substanzen, die erst nach der durch die Explosionswärme erfolgten Verdampfung zum Einsatz gelangen. Sie sind mit spezifischen Vertretern der sesshaften und der flüchtigen Gruppe nicht direkt vergleichbar.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

¹⁾ Die Dampfdruckwerte entstammen dem Buch von *Sartori* und dem Chemiker-Taschenbuch.

²⁾ *H. Mohler* und *J. Hartnagel*, *Helv.* **24**, 564 (1941).