Elektronenformeln von chemischen Kampfstoffen

Autor(en): **Mohler, H.**

Objekttyp: **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: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983991

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

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.

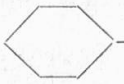
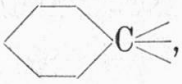
3. Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit von Yperit in physiologischer Kochsalzlösung bei 20, 30 und 37° bestimmt. Sie ist kleiner als in reinem Wasser. Die Wirkung des Yperits auf den Organismus kann daher nicht auf einer (reinen) Hydrolyse beruhen.

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

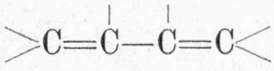
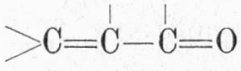
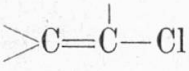
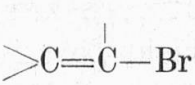
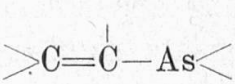
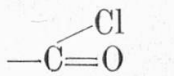
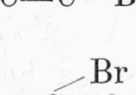
Elektronenformeln von chemischen Kampfstoffen.[1]

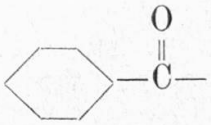
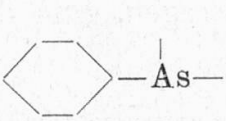
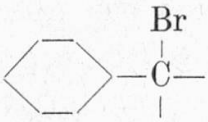
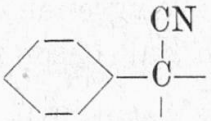
Von Priv.-Doz. Dr. H. MOHLER.
(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Chemische Kampfstoffe (Reizgifte) sind durch die Anwesenheit chromophorer Systeme ausgezeichnet und absorbieren daher selektiv[2]). Zur Charakterisierung des Chromophors dient die von *P. Ramart-Lucas*[3]) 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[4]). Mit R_1 werden Chromophore in spektroskopischem Sinne bezeichnet, z. B.:

$>C{=}C<$, $>C{=}O$, $-C{\equiv}N$,  —,  $C<$, $>As-$, $-Cl$, $-Br$, $>S$, auch $-NO_2$, $-N{=}N-$ usw.

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

---

[1]) Zugleich XVII. Mitteilung über chemische Kampfstoffe.

[2]) *H. Mohler* u. *J. Pólya*, Helv. chim. acta **19**, 283, 1222, 1239 (1936).

[3]) Traité de Chimie organique **2**, Paris (1934).

[4]) *H. Mohler*, Helv. chim. acta **20**, 289 (1937); s. a. Chem. Ztg. **61**, 798 (1937).

Diese Systeme zeigen die gemeinsame Eigenschaft der Nachbarstellung der Chromophore. Die weitere gemeinsame Eigenschaft chemischer Kampfstoffe besteht somit darin, dass sie mindestens zwei Chromophore enthalten und diese in Nachbarstellung angeordnet sind. Aus theoretischen Gründen wurde als anderes charakteristisches Merkmal der chemischen Kampfstoffe die Polarität abgeleitet und experimentell bewiesen[5]).

Diese und weitere gemeinsame Eigenschaften werden deutlicher erkennbar, wenn die Struktur der chemischen Kampfstoffe durch Elektronenformeln veranschaulicht wird. Den Elektronenformeln[6]) liegt die Annahme zugrunde, dass der Zusammenhalt von Atomen in (organischen) Molekülen durch Elektronen der äussern Schale bewerkstelligt wird und dass diese äussern Elektronen, die Valenzelektronen, auch für das chemische Geschehen verantwortlich sind. Ein Bindestrich der Strukturformeln der klassischen Chemie (*Couper*) wird dann gleich einem Elektronenpaar gesetzt. Darüber hinaus können ungebundene Elektronenpaare der Atome durch zwei Punkte, einen nach aussen gerichteten Strich oder durch einen Querstrich symbolisiert werden. Die Elektronentheorie verlangt, dass ein Bindungsstrich nur dann gesetzt wird, wenn er einem Elektronenpaar entspricht.

Betrachten wir nun die in obigen Formeln aufgeführten Elemente in bezug auf die Anordnung der Elektronen in der äusseren Schale, so ergibt sich folgendes Bild, wenn für ein einzelnes Elektron ein Punkt, für ein Elektronenpaar ein Doppelpunkt (*Lewis*) gesetzt wird:

$$H\cdot \qquad \cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}}\cdot \qquad \cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}\cdot \qquad \cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{As}}\cdot \qquad \cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \qquad \cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{S}}: \qquad \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \qquad \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Br}}:$$

Eine Einfachbindung kommt dadurch zustande, dass sich beispielsweise die 4 Elektronen des C mit den Elektronen von 4 H zu Paaren verbinden, gemäss der Formulierung:

$$\cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}}\cdot + 4\cdot H = H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\overset{H}{C}}}:H$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad H$$

Bei einer Einfachbindung sind sog. Elektronen erster Art (σ-Elektronen) beteiligt, bei der Doppelbindung ausserdem noch Elektronen zweiter Art[7]) (π-Elektronen), die im Gegensatz zu den ersteren nicht lokalisiert sind. Auch in aromatischer Verbindung treten solche, nicht lokalisierte π-Elektronen auf. Sie sind verantwortlich für die Lichtabsorption im Gebiet von rund 2000—8000 Å. Freie Elektronenpaare können in die π-Elektronen-«wolke» eingreifen und dadurch zur Absorption beitragen. Und dies ist in unserem Fall besonders wichtig.

---

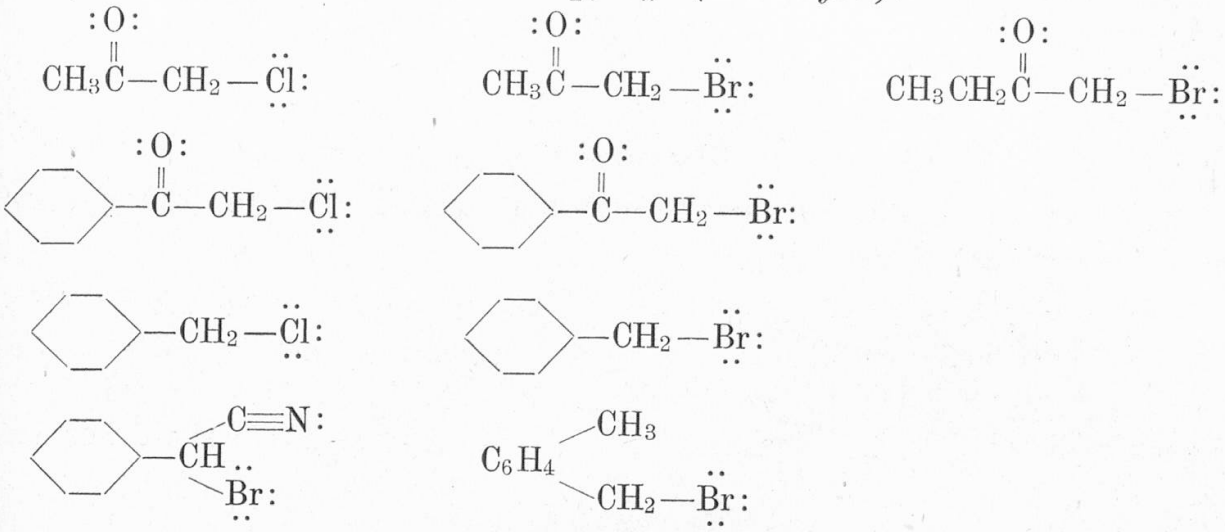
[5]) *H. Mohler*, Helv. chim. acta **21**, 67 (1938) usw. Zusammenfassung: *C. T. Zahn* und *H. Mohler*, Helv. chim. acta **21**, 1284 (1938).

[6]) Z. B. *B. Eistert*, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart (1938) und *H. Mohler*, Beziehungen der Chemie zum neuen Weltbild der Physik, Jena (1939).

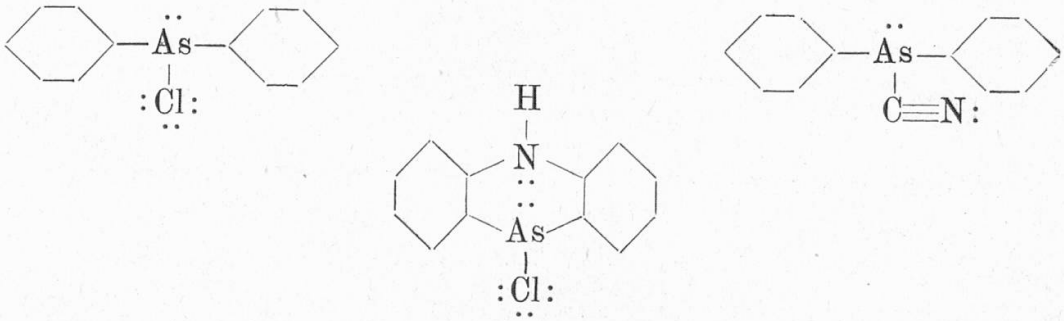
[7]) *E. Hückel*, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin (1938).

Die einzelnen Kampfstoffe ergeben folgende Formeln, wenn freie Elektronenpaare durch zwei Punkte symbolisiert werden[8]).

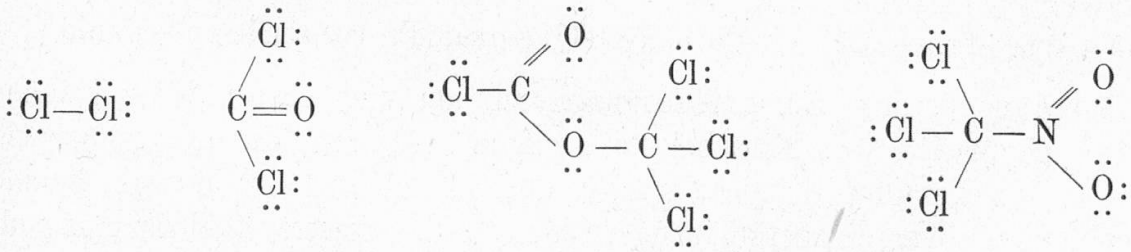
Weisskreuzkampfstoffe (Tränengase).



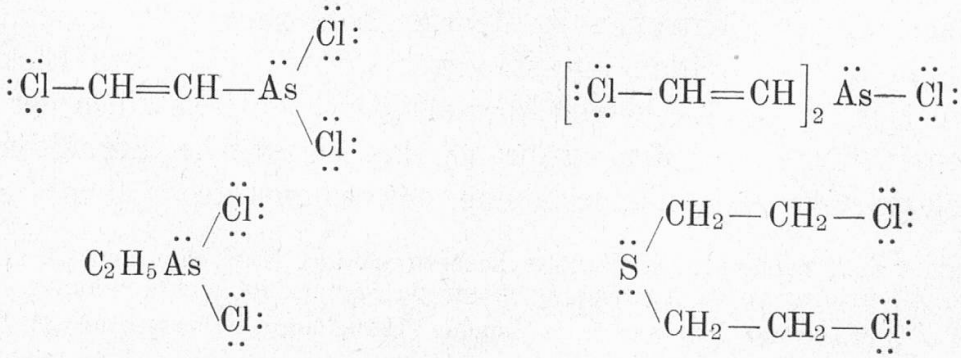
Blaukreuzkampfstoffe (Nasen- und Rachenreizstoffe).



Grünkreuzkampfstoffe (Lungengifte).

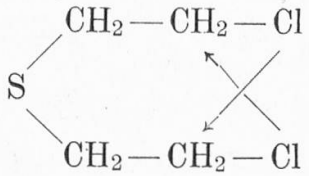


Gelbkreuzkampfstoffe (Hautgifte).



[8]) Die π-Elektronen in Doppelbindungen und im Benzolkern sind aus drucktechnischen Gründen nicht näher bezeichnet.

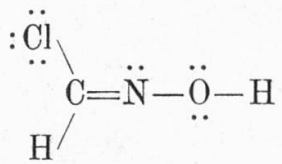
Im Yperit ist die Bedingung, dass sich zwei R_1 in Nachbarstellung befinden, nicht erfüllt. *C. T. Zahn* und *H. Mohler*[9]) haben jedoch für diese Verbindung auf Grund von Dipolmomentmessungen eine Scherenbindung



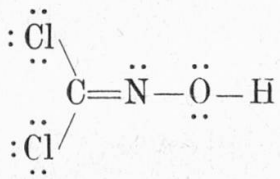
diskutiert, wodurch die Nachbarstellung von zwei R_1 (Cl) gewissermassen ebenfalls erreicht würde.

Es folgen nun einige Beispiele der Gruppe der Nesselstoffe[9a]), für welche hier die Bezeichnung «Rotkreuz» in Vorschlag gebracht werden möchte. Die Stoffe brennen (feuern) auf der Haut. Zur Symbolisierung des Feuers dient allgemein die rote Farbe, weshalb der Ausdruk «Rotkreuz» gewählt worden ist.

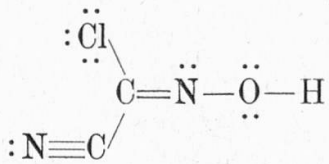
Rotkreuzkampfstoffe (Nesselstoffe) [10]).



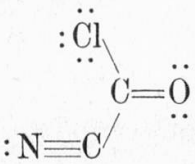
Chlor-formoxim



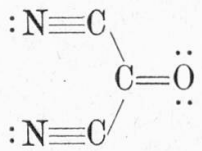
Dichlor-formoxim



Chlor-cyan-formoxim



Carbonyl-chlor-cyanid



Carbonyl-cyanid

Durch spektroskopische Messungen an den vier ersten Körperklassen konnten *H. Mohler* und Mitarbeiter[11]) zeigen, dass sich die Lichtabsorption der einzelnen Kampfstoffe nicht additiv aus der Absorption der vorhandenen Chromophore zusammensetzt, sondern dass eine direkte Beeinflussung der einzelnen Chromophore im Molekül anzunehmen ist. Dies spricht für das Zusammenwirken von freien Elektronenpaaren einzelner Chromophore untereinander oder mit π-Elektronen in Mehrfachbindungen oder aromatischen Kernen. Da in solchen Fällen ein ständiges «Oszillieren» der Elektronen wahrscheinlich ist, geben die obigen Formelbilder höchstens einen der möglichen «Grenzzustände» wieder, während das eigentliche Verhalten eines solchen Moleküls am ehesten durch eine «Zwischenstufe» (*Arndt*) charak-

---

9) loc. cit., s. a. *H. Mohler* u. *J. Sorge* (Parachorbestimmung), Helv. chim. acta **23**, 119 (1940).

9a) Ueber die kriegsmässige Anwendung dieser Substanzen ist nichts bekannt.

10) Siehe z. B. *M. Sartori*, The war gases, London (1940), engl. Uebersetzung; *R. Hanslian*, Der chemische Krieg I, Berlin (1937).

11) Zusammenfassende Darstellung der gemessenen Spektren: *H. Mohler* und *J. Sorge*, Chemische Kampfstoffe XIV, Helv. chim. acta, **23**, 104 (1940).

terisiert wird. Man spricht in solchen Fällen auch von «Mesomerie» (*Ingold*) oder «Resonanz» (*Pauling*).

Die chemischen Kampfstoffe sind deshalb in erster Annäherung durch ein «Resonanz»-System zu beschreiben[12]) und gleichen dadurch den eigentlichen Farbstoffen, die ebenfalls «Resonanz»-Systeme aufweisen.

Da für die Lichtabsorption nicht die Reihenfolge der Atome, sondern das Elektronensystem verantwortlich ist, wird verständlich, dass die 1929 von *Nekrassow*[13]) entwickelte Theorie, die sich auf erstere stützt, nicht voll genügen kann. *Nekrassow* erkannte zwar richtig, dass chemische Kampfstoffe eine Aehnlichkeit mit Farbstoffen besitzen, indem sie Gruppen aufweisen können, die mit den Chromophoren von *Witt* zu vergleichen sind. Darüber hinaus aber den Auxochromen zu vergleichende «Auxotoxen» abzuleiten, musste zu weit und zu Widersprüchen führen, weil *Nekrassow* die Elektronenkonfiguration damals nicht berücksichtigen konnte. Das Vorhandensein eines «Resonanz»-Systems allein genügt für einen Farbstoff (in färberischem Sinne) nicht. Ebenso wenig ist daher jede Substanz mit einem «Resonanz»-System ein chemischer Kampfstoff.

Mit der Erweiterung des Chromophorenbegriffs von der rein chemischen Auffassung nach der physikalischen Seite, wie dies hier geschehen ist, wird eine allgemeinere und weniger Ausnahmen aufweisende Theorie für die chemischen Kampfstoffe erhalten. Allerdings muss dann vom Begriff der Auxochromen bzw. Auxotoxen Umgang genommen werden, weil diese (zum Teil) in den Chromophorenbegriff (in physikalischem Sinne) eingehen.

Bei der Elektronenformulierung der Kampfstoffe lässt sich schliesslich deren reaktives Verhalten aus dem Einfluss von «Schlüsselatomen» auf Bindungen im Molekül und aus dem Vorhandensein von ungebundenen Elektronenpaaren besser erkennen als bei den klassischen Strukturformeln.

Zusammenfassung.

1. Chemische Kampfstoffe absorbieren selektiv.

2. Sie besitzen in der Regel ein R_1-R_1-System, d. h. mindestens zwei Chromophore in Nachbarstellung (R_1 ist ein Chromophor im Sinne von *P. Ramart-Lucas*).

3. Chemische Kampfstoffe besitzen in der Regel ein «Resonanz»-System.

4. Chemische Kampfstoffe sind polar.

5. Für Nesselstoffe wird die Bezeichnung «Rotkreuz» in Vorschlag gebracht.

6. Es wird die hier entwickelte Theorie im Zusammenhang mit derjenigen von *Nekrassow* diskutiert.

---

[12]) «Resonanz» wird schon für die C-Cl-Bindung angenommen, *J. Sherman* und *J. A. A. Ketelaar*, Physica VI, 572 (1939). Die «Resonanz»-Energie dürfte jedoch bei Kampfstoffen kleiner sein als bei Farbstoffen.

[13]) *M. Sartori*, Die Chemie der Kampfstoffe, Braunschweig (1935), deutsche Uebersetzung.