

## ΠΕΡΙΔΗΨΙΣ

Διὰ τὴν παρασκευὴν νέων χημικῶν πολεμικῶν οὐσιῶν, ἐστηρίχθημεν εἰς τὸ ὅτι διὰ τῆς εἰσαγωγῆς ὠρισμένων «κλειδατόμων» ἐν τινι μορίῳ γνωστῆς διατάξεως τῶν ἀτόμων του ἐν τῷ χώρῳ, δυνάμεθα κατὰ βούλησιν νὰ ἐπηρεάσωμεν τὸν ἠλεκτροχημισμόν αὐτοῦ καὶ διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ νὰ προκαλέσωμεν μίαν ὠρισμένην δηλητηριώδη ἐνέργειαν. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἐξητάσαμεν τὴν δηλητηριώδη ἐνέργειαν οὐσιῶν γνωστῆς στερεοχημικῆς διατάξεως ὡς π.χ. χλωριοπικρίνης καὶ φωσγενίου. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐξετάσεων τούτων ὡς καὶ αἱ παρατηρήσεις τῶν ἀνεφερθεισῶν περιπτώσεων ἀπέδειξαν ὅτι ἡ δηλητηριώδης ἐνέργεια διαφόρων ἐνέσεων ἐξαριῖται ἐκ τοῦ ἠλεκτροχημισμοῦ τοῦ μορίου αὐτῶν καὶ οὕτω ἐπεκύρωσαν τὴν θεωρίαν μας. Ἐπὶ τῆς ἰδίας κατευθυντηρίου γραμμῆς γίνονται ἔρευναι πρὸς ἐξεύρεσιν ἀντιδότων ἐναντίον τῶν δηλητηριῶν.

## LITERATUR

1. VLASSOPOULOS VL.: Über die sterische Hinderung bei Reaktionen von Aminosäuren und Polypeptiden. 1931.
2. HÄKMANN J.: Chemisch Weekblad, Juni 1934. S. 366 Amsterdam.
3. FLURY-ZERNIK: Schädliche Gase, 1931.  
OSWALD A.: Chemische Konstitution u. pharmakologische Wirkung 1924.  
VLASSOPOULOS V.: Vorgehende Mitteilung, Akademie zu Athen.
4. SARTORI MARIO: Die Chemie der Kampfstoffe 1935.  
STOLZENBERG H.: Darstellungsvorschriften für Ultragifte 1930.

**ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΕΜΟΥ. — Studien zur Frage des Adsorptionsvermögens der aktiven Kohle in Gas und Luftschutz\*, von Vlassios Vlassopoulos.** Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Σπ. Δοντᾶ.

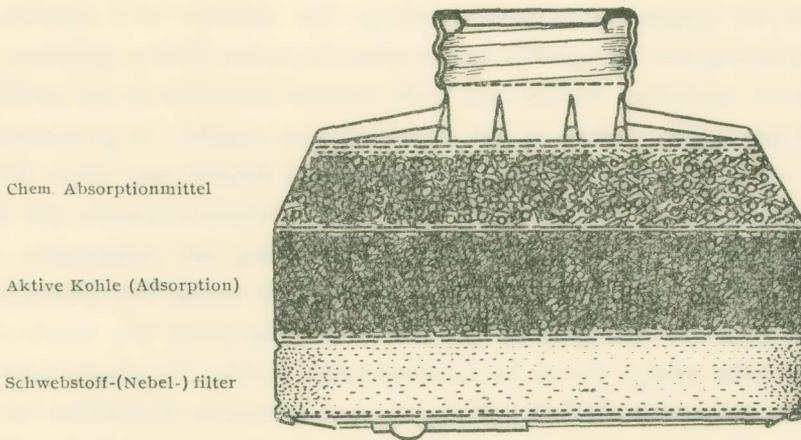
Bekanntlich besteht das Kampfstofffilter zur Entfernung von Gasen und Dämpfen aus 3 Schichten. Das Hochleistungsfilter E.K.A.P. besteht aus 3 Schichten.

1. Als Mundstück dient eine aus absorbierenden Reagenzien und bindenden Materialien hergestellte Masse. Sie nimmt saure Gase, insbesondere Blausäure auf.

2. Als Mittelschicht ist Aktivkohle (Adsorption).

3. Als äussere Schicht, die zum Zurückhalten von Kampfstoffnebeln dient, sind präparierte Daunen verwendet. Als 3<sup>te</sup> Schicht wird von anderen Filtertypen, Filtrierpapier, Filz usw., statt Daunen verwandt<sup>4</sup>.

\* ΒΛΑΣΣΙΟΥ ΒΛΑΣΣΟΠΟΥΛΟΥ.—Ἐρευναι ἐπὶ τῆς προσροφητικῆς ἰκανότητος τοῦ ἐνεργοῦ ἀνθρακός τοῦ χρησιμοποιουμένου ἐν τῇ ἀεραμύνῃ.



*Atemfilter (EKAP).*

Wir untersuchen den Zusammenhang des Wassergehalts der aktiven Kohle und deren Adsorptionsvermögen bei der Reaktion von Phosgen und Chlorpikrin.

Die aktiven Kohlen bekommen durch die Aktivierungsprozesse, nämlich durch chemische Aktivierung mit Chlorzink und durch Gasaktivierung (Wasserdampfverfahren) grosse Adsorptionsvermögen (grosse innere Oberfläche und viele kleine innere Hohlräume).

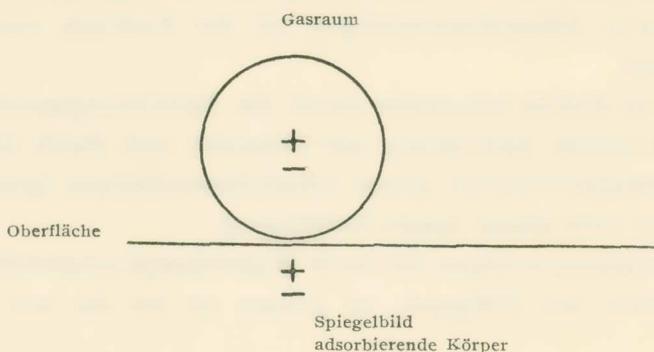
Das Adsorptionsvermögen der durch Wasserdampf hergestellten Kohle bei der Reaktion mit Giftgasen, ist grösser als bei der mit Chlorzink hergestellten.

Um die Reaktion der aktiven Kohle, die nur auf ihrer Konstitution und der dadurch bedingten Oberfläche beruht besser zu verstehen, erwähnen wir einiges über den heutigen Stand der verschiedenen Adsorptionstheorien.

Nach dem heutigen Stand der modernen Forschung des Atom- und Molekülbaues, sind die Adsorption, sowie chemische Reaktion, Kristallisation, Ad- und Kohäsion, Kondensation auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen<sup>1</sup>. Also sind die chemischen Kräfte auf elektrische (magnetische) Wechselwirkung der reagierenden Teilchen zurückzuführen.

Nach Langmuir und Haber beruht die Adsorption auf Absättigung der von adsorbierenden Atomen ausgestreuten Restvalenzen, während nach Debye, Lorenz-Landé (Dipoltheorie) die Adsorption als elektrostatische Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu betrachten ist, die

vom Bau der reagierenden Stoffe abhängt. Ein Molekül wird nämlich von seinem elektrischen Spiegelbild in der adsorbierenden Fläche gehalten, doch ist nicht zu verstehen, warum sich nicht weitere Moleküle an das gerichtete Molekül anlagern, so dass es zur Kondensation kommt. In gewissem Gegensatz zu diesen steht die Euckensche, durch Einführung eines Temperaturunabhängigen Potentialfeldes begründete Potentialtheorie, die durch Polanyis Vorstellung einer einfachen Verdichtung des Adsorptivs, ohne Änderung seiner inneren Eigenschaften, erweitert wurde. Bei Adsorptionen unterscheiden wir verschiedene Grenzfälle: **a.** Adsorption von Ionen an der Salzoberfläche erfolgt durch die Coulombschen Kräfte, die klassischelektrostatisch zu behandeln sind; **b.** Adsorption von zentralen Molekülen an einer unpolaren Oberfläche, z. B. Kohle, die durch die van der Waalschen Kräfte erfolgt, welche nach der Wellenmechanik zu behandeln sind; **c.** Alle anderen Fälle erfolgen durch beide (Coulombsche-van der Waalsche) Kräfte.



Langmuir unterscheidet 6 Typen von Kräften, die für die Stabilität der Materie und damit auch für die Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen<sup>2</sup>:

1. Coulombsche Kräfte zwischen Ionen oder Ionen und Elektronen, die quadratisch mit der Entfernung abnehmen.

2. Kräfte zwischen Dipolen, die mit der 4. Potenz des Abstandes abnehmen und auch von der Orientierung der Dipole abhängen.

3. Valenzkräfte die an die gemeinsamen Elektronen zwischen den Atomen geknüpft sind.

4. Van der Waalschen Anziehungskräfte, die mit der 7. Potenz des Abstandes abnehmen.

5. Abstossende Kräfte, die auf der gegenseitigen Undurchdringbarkeit vollständig besetzter Elektronenschalen beruhen, Ihre Reichweite ist ausserordentlich gering.

6. Elektronendruck. Die Kraft, die den Coulombschen Kräften das Gleichgewicht hält.

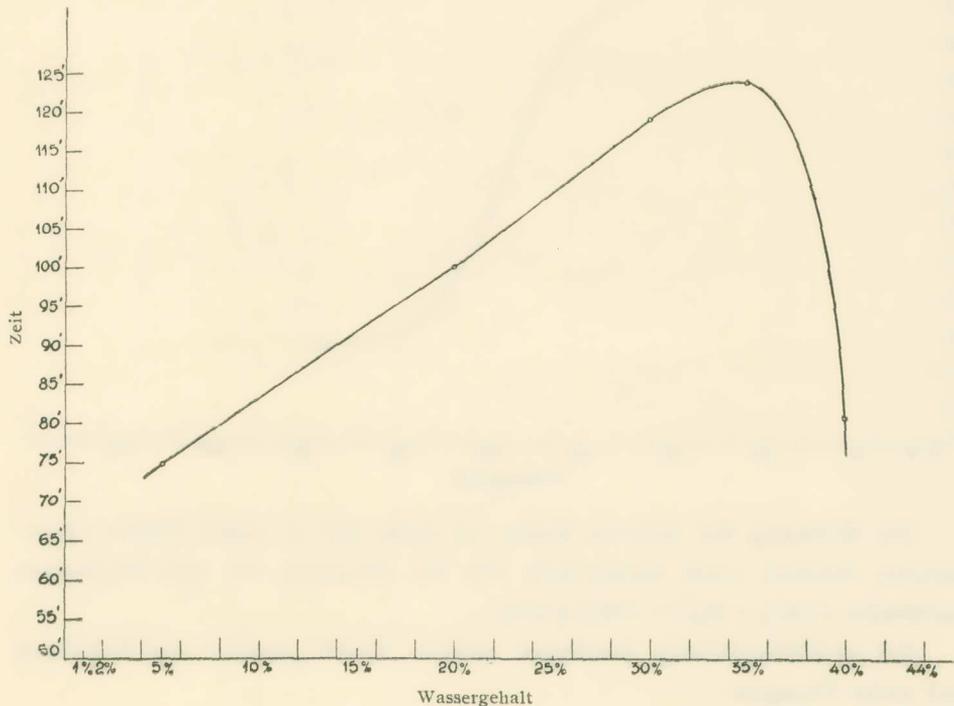
Wassergehaltsbestimmung der A-Kohle.

*Xylolmethode.*—In einem Destillierkolben von 500 ccm. Inhalt werden 100 gr. Kohle mit 250 ccm. reinem Xylol übergossen. Das Xylol wird dann so lange abdestilliert bis das Destillat ganz klar übergeht. Das Destillat wird in einem Messzylinder aufgefangen und der Wassergehalt direkt im Messzylinder abgelesen.

*Phosgen*<sup>3</sup>:

Die Prüfung fand in einem kontinuierlichen Luftstrom statt, der mit 1 Liter pro Minute fließt und 0,5% Phosgen enthält, und ergab folgende Resultate:

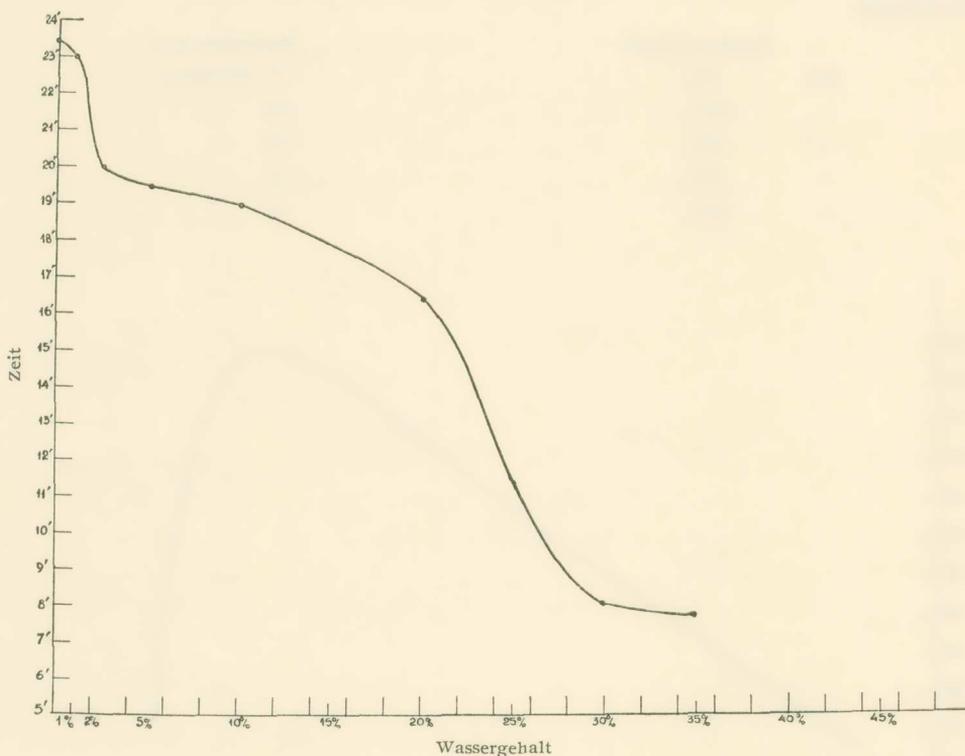
Bei	Wassergehalt	Resistenzzeit
	5%	75 Minuten
»	20%	100 »
»	30%	118 »
»	35%	123 »
»	40%	81 »



*Chlorpikrin:*

Die Prüfung findet in einem kontinuierlichen Luftstrom statt, der mit 5 Liter pro Minute, nämlich 300 Ltr. pro Stunde, fließt und 0,5% Chlorpikrin enthält. So fanden wir folgendes Resultat:

	Wassergehalt	Resistenzzeit
Bei	0 ‰	23,30 Minuten
»	1 ‰	23 »
»	2,25 ‰	20 »
»	5 ‰	19,30 »
»	10 ‰	19 »
»	20 ‰	16,5 »
»	30 ‰	8,15 »
»	35 ‰	8 »



Die Wirkung der aktiven Kohle ist nicht nur in vielen Fällen adsorbierend, sondern auch katalytisch wie bei Phosgen, wo eine Hydrolyse stattfindet  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ .

Bei verhältnismässig trockener aktiver Kohle passiert erst Salzsäure und nicht Phosgen.

Der Wassergehalt der aktiven Kohlen spielt eine grosse Rolle bei der Adsorption von verschiedenen Gasen. Bei der Reaktion mit Phosgen der aktiven Kohle, darf die Kohle nicht soviel Wasser enthalten; denn dann wird die Oberfläche derselben vom Wasser besetzt und bei der Erschöpfung des Filters erst einen Phosgendurchbruch haben und nicht einen Salzsäurebruch, wie erwünscht. Die Richtung des Filterbaues ist, dass zuerst ein Salzsäurebruch stattfindet. Der Wassergehalt muss einen bestimmten Wert haben, damit viel gebildete Salzsäure gelöst werden kann. Mann muss aber, da Chlorpikrin nur rein durch einen Adsorbierungsvorgang der aktiven Kohle festgehalten werden kann, die Leistung der Kohle auf Chlorpikrin berücksichtigen, und so darf der Wassergehalt auch nicht zu grossen Wert haben. Vergleichen wir die zwei Kurven, so finden wir, dass die besten Werte der Kohleleistung auf Phosgen und Chlorpikrin sind, wenn der Wassergehalt der Kohle 4-6% beträgt.

Die Reaktion der aktiven Kohle hängt auch ausser ihrer Konstitution noch von dem Elektrochemismus des Giftmoleküls und von anderen physikalischen Konstanten ab, wie z. B. von seiner (des Giftmoleküls) Wasserlöslichkeit. Die Löslichkeit des Chlorpikrins in Wasser ist sehr gering. Nach Thompson und Black lösen sich in 100 g. Wasser

Bei	0°	C	0,22 g	Chlorpikrin
»	10	»	0,19	»
	20	»	0,17	»
	30	»	0,15	»
»	40	»	0,14	»
»	75	»	0,14	»

während Phosgen bei gewöhnlicher Zimmer temperatur leicht hydrolysiert  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ .

Bei der Reaktion mit aktiver Kohle spielen auch andere Faktoren eine Rolle, wie z. B. die Geschwindigkeit mit welcher das Gas zugeführt wird.

Nach Joachimoglu<sup>6</sup> darf bei anderer Art von aktiver Kohle z. B. Tierkohle, diese nicht vorher getrocknet sein, weil sie bei 120° eine Verminderung des Adsorptionsvermögens erleidet.

Die Aufnahmefähigkeit der aktiven Kohle hängt nicht nur von der inneren Oberfläche ab, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher das Gas zugeführt wird.

*Zusammenfassung:*

Unsere Versuche haben gezeigt, dass der Wassergehalt der aktiven

Kohle bei der Reaktion mit Phosgen und Chlorpikrin eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, da sonst die Oberfläche der Kohle mit Wasser belegt wird und dann natürlich die Reaktion nachlässt. Unsere geprüfte aktive Kohle bei 35% Wassergehalt in Reaktion mit Phosgen, hat den Leistungshöhepunkt erreicht. Da aber die Aufnahmeleistung der aktiven Kohle von anderen Kampfstoffen, besonders von Chlorpikrin berücksichtigt werden muss, darf der Wassergehalt der Kohle eine grössere Grenze nicht übersteigen (nämlich zwischen 4%-6% Wassergehalt sind annehmbar für Phosgen und günstig für Chlorpikrin). Bei 35%, wo die Aufnahmeleistung des Phosgens den Höhepunkt erreicht hat, ist die Leistung bei Chlorpikrin auf etwas mehr als das Doppelte gesunken. Die obigen Resultate beziehen sich auf die griechischen Bestimmungen zur Herstellung von Gasmasken.

## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐξητάσθη ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης ἐνεργοῦ ἀνθρακος διαφόρου περιεκτικότητος εἰς ὑγρασίαν, ἔναντι φωσγενίου καὶ χλωριοπικρίνης.

Αἱ ἔρευναι αὗται κατέδειξαν ὅτι ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης τοῦ ἐξετασθέντος δείγματος ἀνθρακος ἔναντι τοῦ φωσγενίου, φθάνει τὸ ἀνώτατον ὄριον εἰς ἀπόδοσιν ὅταν ὁ ἀνθραξ περιέχει ὕδωρ 35%.

Ἀντιθέτως διὰ τὴν χλωριοπικρίνην τὸ ἀνώτατον ὄριον ἀποδόσεως εἶναι ὅταν ὁ ἀνθραξ περιέχει ὑγρασίαν μεταξὺ 0-1%.

Ἐπειδὴ κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ διηθητήρος τῶν προσωπίδων πρέπει νὰ λαμβάνηται ὑπ' ὄψιν ἡ προσροφητικὴ ἰκανότης τοῦ ἀνθρακος ἔναντι ὅλων τῶν δηλητηρίων καὶ ἰδιαίτερος τῆς χλωριοπικρίνης διὰ τοῦτο ἡ περιεκτικότης τοῦ ἀνθρακος εἰς ὕδωρ πρέπει νὰ κυμαίνεται μεταξὺ 4-6%.

Τὰ ὡς ἄνω ἀποτελέσματα ἀναφέρονται εἰς τὰς ἐν Ἑλλάδι ἰσχυρούσας προδιαγραφάς, διὰ τὴν κατασκευὴν ἀντιασφυξιογόνων προσωπίδων.

## LITERATUR

1. VLASSOPOLOS V., Neue Wege zur Erklärung des Wirkungsmechanismus der Fermente, 1932.
2. LANGMUIR, *Zeitschrift für ang. Ch.*, **46**, 731, 1933. Vergl. auch eine Zusammenfassung: Aktive Kohle von Bailleul-Herbert und Reisemann, 1937.
3. KRCZIL, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, 1931.  
GIBBS, *Clouds and Smokes*, London, 1924.  
STAMPE G., Wissenschaftliche Mitteilungen des Drägerwerks, Heft Nr 4, 1936 und Heft Nr 3, 1935.
4. WINKEL-JANDER, Schwebstoffe in Gasen Aerosole.
5. THOMPSON UND BLACK, *J. Ind. Eng. Ch.*, **12**, 1066, 1920.  
SARTORI M., *Die Chemie der Kampfstoffe*, 1935.
6. JOACHIMOGLU G., *Biochemische Zeitschrift*, **77**, S. 1, 1916, **134**, 1923.