

В. Г. НЕМЕЦ и Е. Г. СОЧИЛИН

**ХИМИЯ  
ОТРАВЛЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ**

*1/180 22/2/21*

ГОСХИМИЗДАТ • 1941

## СВЯЗАТЕЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ХИМИЯ  
ОТРАВЛЯЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ

## К ЧИТАТЕЛЮ

Прежде чем пользоваться книгой, исправьте следующие опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть	Чья вина
62	15 св.	фарон	форон	тип.
179	30 сн.	$\beta\beta'$ -дихлорид	$\beta\beta'$ -дихлориди-	корр.
180	18 св.	превращения	превращается	тип.
202	14 сн.	709216 (1934)	,245 (1935)	корр.
209	6 св.	$\beta$ -Оксиэтиламин	Бис $\beta$ -оксиэтиламин	тип.
220	21 сн.	N, N, N', N'	N, N <sub>1</sub> , N'N''	тип.
250	2 "	$\xrightarrow{\text{HCl}} = \text{O} =$	$\xrightarrow{\text{HCl}} \text{O} =$	тип.
250	1 "	$\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{C} \end{matrix}$	$\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$	тип.
316	21 сн.	дигидрофенаро-	дигидрофенарс-	тип.
327	в формуле дифенил- метан-о- мышьяко- вая кислота	$\text{As} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	$\text{As} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	ред.
327	в формуле акридарси- новая кислота	$\text{As} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$	$\text{As} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	ред.



В. Г. НЕМЕЦ и Е. Г. СОЧИЛИН

T44 F5  
41

Г-5  
T44 41a

СВЯЗАТЕЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

# ХИМИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
ЛЕНИНГРАД 1941 МОСКВА



Книга посвящается химии высокотоксичных веществ, методам получения ОВ, физическим и химическим их свойствам, а также их краткой физиологической характеристике.

В книге подробно описываются соединения, которые применялись уже в прошлой войне как ОВ, а также и те соединения, которые по иностранным литературным данным могут быть рекомендованы в настоящее время как ОВ.

Книга рассчитана как на студентов химических факультетов и вузов, так и на химиков практиков, интересующихся вопросами химической обороны.

ЦЕНА 13 р.

Редактор *К. И. Рубинчик*

Подписано к печати 8/IX 1941 г.

М 75588

Печатных лист. 22 $\frac{1}{4}$

Уч.-издат. листов 25,8

Тип. знаков в 1 печ. листе 44800

Зак. № 327

4-я типография ОГИЗа РСФСР треста «Полиграфкнига» им. Евг. Соколовой.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Вероломно нарушив заключенный в 1939 году договор о ненападении, фашистские правители Германии по-разбойничьи напали на мирные города и села Советского Союза, намереваясь молниеносным ударом покорить народы необъятного СССР. Но враг просчитался. Весь советский народ поднялся на отечественную войну против фашистских захватчиков и даст врагу сокрушительный отпор. Лучшие дивизии фашизма уже разгромлены. Начавшаяся война может кончиться только полным уничтожением фашизма.

Однако нужно всегда помнить, что враг силен, кровожаден, коварен и вероломен. Он не считается ни с какими обязательствами, договорами, нормами. От врага можно ожидать любых подлостей и запрещенных средств борьбы. Во время первой империалистической войны 1914—1918 гг. Германия прибегла к новому виду оружия — отравляющим веществам. К этим же средствам прибегла фашистская Италия в 1935—36 гг. во время войны с Абиссинией.

Нужно быть готовым к тому, что фашизм перед своей смертью и в нынешней войне против СССР прибегнет к крайним средствам, в том числе и к отравляющим веществам. Население Советского Союза должно быть готово к отражению химического нападения. Советские химики должны хорошо знать специальные разделы химии, посвященные высокоядовитым веществам.

Предлагаемая книга рассчитана на специалистов-химиков и студентов химических вузов, желающих ознакомиться с веществами, применявшимися или могущими найти применение в качестве ОВ. Книга написана на основании опубликованных литературных данных. Для полноты обзора в нее включены соединения, испробованные, но забракованные в ходе первой империалистической войны. Основное внимание уделено веществам, признанным наиболее сильными, боевыми ОВ.

Работа между авторами распределена следующим образом: главы I, VI, VII и VIII составлены В. Г. Немец; главы II, III, IV и V — Е. Г. Сочилиным.

Авторы

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие . . . . .	3
Сокращенные обозначения названий журналов . . . . .	8
Введение . . . . .	9
<i>Глава I. Общие свойства отравляющих веществ и их классификация . . . . .</i>	<i>11</i>
Отравляющие вещества и предъявляемые к ним требования . . . . .	11
Токсичность отравляющих веществ . . . . .	12
Агрегатное состояние ОВ в условиях применения . . . . .	19
Выражение концентрации отравляющих веществ . . . . .	19
Плотность паров отравляющих веществ . . . . .	20
Максимальная концентрация паров ОВ в воздухе („летучесть“) . . . . .	22
Скорость испарения и стойкость ОВ на местности . . . . .	24
Аэрозольное состояние отравляющих веществ . . . . .	27
Классификация отравляющих веществ . . . . .	31
Литература . . . . .	35
<i>Глава II. Галоидопроизводные углеводородов . . . . .</i>	<i>35</i>
Галоидированные производные толуола . . . . .	37
Хлористый бензил . . . . .	39
Аналоги и гомологи хлористого бензила . . . . .	43
Хлористый бензиден . . . . .	43
Бензотрихлорид . . . . .	44
Бромистый бензил . . . . .	45
Иодистый бензил . . . . .	46
Фтористый бензил . . . . .	47
Бромистый ксилл . . . . .	47
Литература . . . . .	48
<i>Глава III. Спирты, простые эфиры, альдегиды и кетоны . . . . .</i>	<i>49</i>
Спирты . . . . .	49
Простые эфиры . . . . .	51
Симметричный дихлорметилловый эфир . . . . .	51
Симметричный дибромметилловый эфир . . . . .	52
Симметричный диодметилловый эфир . . . . .	53
$\alpha\alpha'$ -Дихлорэтилловый эфир . . . . .	53
$\beta\beta'$ -Дихлорэтилловый эфир . . . . .	53
Альдегиды . . . . .	54
Акролен . . . . .	54
Аналоги и гомологи акролена . . . . .	58
Кротоновый альдегид . . . . .	58
Пропаргилловый альдегид . . . . .	58
Кетоны . . . . .	59
Галоидированные кетоны жирного ряда . . . . .	60
Хлорацетон . . . . .	62
Дихлорацетон . . . . .	64
Бромацетон . . . . .	66
Фторацетон . . . . .	67
Иодацетон . . . . .	67
Важнейшие гомологи хлорацетона . . . . .	67
Галоидированные жирно-ароматические кетоны . . . . .	68



	Стр
Теория реакции Фриделя и Крафтса . . . . .	68
Ацетофенон . . . . .	72
$\omega$ -Хлорацетофенон . . . . .	74
$\omega$ -Бромацетофенон . . . . .	79
$\omega$ -Иодацетофенон . . . . .	80
$\omega$ -Фторацетофенон . . . . .	80
Литература . . . . .	81
<b>Глава IV. Окислы углерода, производные карбоновых и угольной кислот</b> . . . . .	83
Органические кислоты . . . . .	83
Сложные эфиры органических кислот . . . . .	83
Этиловый эфир хлоруксусной кислоты . . . . .	83
Метилловый эфир бромуксусной кислоты . . . . .	84
Этиловый эфир бромуксусной кислоты . . . . .	84
Этиловый эфир иодуксусной кислоты . . . . .	84
Окислы углерода . . . . .	84
Недокись углерода . . . . .	84
Окись углерода . . . . .	85
Фосген . . . . .	93
Аналоги фосгена . . . . .	108
Эфиры угольной кислоты . . . . .	113
Трихлорметилловый эфир хлоругольной кислоты (дифосген) . . . . .	114
Гексахлордиметилкарбонат (трифосген) . . . . .	123
Эфиры фторугольной кислоты . . . . .	125
Эфиры цианугольной кислоты . . . . .	125
Литература . . . . .	127
<b>Глава V. Органические сернистые соединения</b> . . . . .	129
Тиоспирты или меркаптаны . . . . .	130
$\beta$ -Хлорэтилмеркаптан . . . . .	132
Перхлорметилмеркаптан (или S-хлор-трихлорметилмеркаптан) . . . . .	133
Тиозфиры или сульфиды . . . . .	134
Дисульфиды и полисульфиды . . . . .	137
$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид (иприт) . . . . .	139
Производственные способы получения иприта . . . . .	144
Способ Мейера . . . . .	144
Исходные и промежуточные продукты производства иприта по Мейеру . . . . .	148
Способ Общества Ронских фабрик (французский способ) . . . . .	158
Способ Гибсона и Попа . . . . .	159
Способ Грина-Левинштейна . . . . .	159
Исходные продукты для получения иприта по способу Левинштейна, Гибсона и Попа и французскому . . . . .	165
Физические свойства $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида . . . . .	174
Химические свойства $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида . . . . .	176
Индикация $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида . . . . .	188
Количественное определение иприта . . . . .	190
Физиологическое действие $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида . . . . .	190
Военное значение $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида . . . . .	191
Аналоги и гомологи $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида . . . . .	192
Хлорангидриды сернистой и серной кислот и их эфиры . . . . .	196
Литература . . . . .	202
<b>Глава VI. Азотсодержащие соединения</b> . . . . .	205
Амины . . . . .	205
Аминалкоголи . . . . .	206
$\beta$ -Оксиэтиламин . . . . .	206
Важнейшие гомологи . . . . .	212
Галондоамины . . . . .	212
Амины с галондом при углеродном атоме . . . . .	213

	Стр.
Три-( $\beta$ -хлорэтил) амины . . . . .	216
$\beta$ -Хлорэтил-N-диэтиламин . . . . .	218
$\beta$ -Хлорпропиламин . . . . .	218
N-Галоидоамины . . . . .	219
Метилдихлорамин . . . . .	220
Этилдихлорамин . . . . .	220
N, N, N', N'-Тетрахлорэтилендиамин . . . . .	221
Уретаны . . . . .	221
$\beta$ -Хлорэтилуретан . . . . .	222
N-Нитрозометилуретан . . . . .	223
N-Галоидоуретаны . . . . .	223
Морфолины . . . . .	224
Морфолин . . . . .	224
$\beta$ -Оксиэтилморфолин (этанолморфолин) . . . . .	225
$\beta$ -Хлорэтилморфолин . . . . .	225
Нитропроизводные жирного ряда . . . . .	227
Нитроэтилен . . . . .	227
Галоидонитросоединения . . . . .	227
Хлорпикрин (трихлорнитрометан, нитрохлороформ) . . . . .	228
Бромпикрин . . . . .	234
Тетрахлординитроэтан . . . . .	234
Фторнитрат . . . . .	234
Галоидонитрозосоединения . . . . .	235
Трифторнитрозометан . . . . .	236
Трихлорнитрозометан . . . . .	236
Цианистые соединения . . . . .	236
Циан . . . . .	237
Синильная кислота . . . . .	238
Галоидоцианы . . . . .	249
Хлорциан . . . . .	249
Бромциан . . . . .	252
Иодциан . . . . .	253
Фторциан . . . . .	253
Нитрилы . . . . .	254
Бромбензилцианид . . . . .	254
Хлорбензилцианид . . . . .	256
Дихлорбензилцианид . . . . .	256
Изонитрилы . . . . .	257
Фенилкарбиламинхлорид . . . . .	257
Эфиры изоциановой кислоты . . . . .	259
$\beta$ -Хлорэтилизоцианат . . . . .	259
Литература . . . . .	259
<b>Глава VII. Мышьяксодержащие соединения . . . . .</b>	<b>263</b>
Неорганические соединения мышьяка . . . . .	264
Мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк) . . . . .	264
Хлористый мышьяк . . . . .	265
Бромистый, иодистый и фтористый мышьяк . . . . .	266
Мышьяковистый водород . . . . .	267
Органические мышьяксодержащие соединения . . . . .	267
Предельные мышьяксодержащие соединения жирного ряда . . . . .	269
Первичные галоидоарсины . . . . .	269
Метилдихлорарсин . . . . .	272
Метилдиiodарсин . . . . .	274
Этилдихлорарсин (ДИК) и его аналоги и гомологи . . . . .	274
Производные вторичных арсинов жирного ряда . . . . .	276
Какодилловые соединения . . . . .	276
Вторичные галоидоарсины жирного ряда . . . . .	278
Диметилхлорарсин (хлористый какодил) . . . . .	279
Диметилбромарсин . . . . .	280

	Стр.
Диметилиодарсин . . . . .	280
Диметилфторарсин . . . . .	280
Диэтилхлорарсин . . . . .	280
Диэтилиодарсин . . . . .	280
Цианарсины . . . . .	280
Первичные цианарсины . . . . .	281
Метилдицианарсин . . . . .	281
Вторичные цианарсины . . . . .	281
Диметилцианарсин . . . . .	281
Диэтилцианарсин . . . . .	282
Непредельные мышьяксодержащие соединения жирного ряда . . . . .	282
β-Хлорвинилдихлорарсин (α-льюзит) . . . . .	285
Бис-(β-хлорвинил) хлорарсин (β-льюзит) . . . . .	288
Три-(β-хлорвинил) арсин (γ-льюзит) . . . . .	290
Аналоги и гомологи льюзита . . . . .	291
Ароматические мышьяксодержащие соединения . . . . .	293
Ароматические галоидарсины . . . . .	297
Дифенилхлорарсин . . . . .	298
Дифенилбромарсин . . . . .	302
Дифенилиодарсин . . . . .	303
Дифенилцианарсин . . . . .	303
Фенилдихлорарсин . . . . .	304
Фенилдифторарсин . . . . .	306
Фенилдибромарсин . . . . .	306
Фенилдиодарсин . . . . .	306
Гетероциклические мышьяксодержащие соединения . . . . .	307
Соединения, содержащие гетероциклические ядра, связанные с атомом мышьяка . . . . .	308
Фуриларсины . . . . .	308
Фурилдихлорарсин . . . . .	309
Дифурилдихлорарсин . . . . .	309
Трифуриларсин . . . . .	309
Тиэниларсины . . . . .	310
Мышьякпроизводные пиридина . . . . .	311
Полиметиленовые, моноциклические мышьяксодержащие соединения . . . . .	312
Гетероциклические соединения с конденсированными ядрами . . . . .	313
Фенарсазины . . . . .	313
10-Хлор-5,10-дигидрофенарсазин (адамсит) . . . . .	315
10-Хлор-5,10-дигидроакридарсин . . . . .	327
Производные феноксиарсина . . . . .	328
Производные фентиарсина . . . . .	329
Производные арсантрена . . . . .	330
Литература . . . . .	332
<b>Глава VIII. Металлорганические соединения . . . . .</b>	<b>334</b>
Ртуть-органические соединения . . . . .	335
Диметилртуть . . . . .	336
Диэтилртуть . . . . .	337
Дифенилртуть . . . . .	338
Свинец-органические соединения . . . . .	340
Тетраэтилсвинец . . . . .	340
Карбонилы металлов . . . . .	343
Карбонилы железа . . . . .	344
Пентакарбонил железа . . . . .	344
Карбонил никеля . . . . .	345
Литература . . . . .	347
Предметный указатель . . . . .	348

# СОКРАЩЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ НАЗВАНИЙ ЖУРНАЛОВ

ЖРХО	Журнал Русского Физико-Химического общества, часть химическая
ЖОХ	Журнал общей химии
ЖПХ	Журнал прикладной химии
ЖХП	Журнал химической промышленности
ЖФХ	Журнал физической химии
Лаб. практ.	Лабораторная практика
ПОХ	Промышленность органической химии
Am. Ch. J.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ап.	Liebigs Annalen der Chemie
Ап. chim.	Annales de chimie et de physique
Angew. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Arch. d. Pharm.	Archiv der Pharmazie
Arch. de physiol.	Archive de physiologie
Atti R. Ac. Lincei	Atti Roma Accademia Lincei
Ber.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft
Bioch. J.	Biochemical Journal
Bioch. Z.	Biochemische Zeitschrift
Brennst.-Ch.	Brennstoff-Chemie
Bull.	Bulletin de la Société chimique de France
C.	Chemisches Zentralblatt
C. r.	Comptes rendues de l'Academie des Sciences
Ch. et Ind.	Chimie et Industry
Chem. Abs.	Chemical Abstracts
Chem. Rev.	Chemical Reviews
Chem. Tr. J.	Chemical Trade Journal
Chem.-Zg.	Chemiker Zeitung
Gassch. u. Luftsch.	Gasschutz und Luftschutz
Gaz.	Gazzetta Chimica Italiana
Helv. chim. Acta	Helvetica chimica Acta
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry
Ind. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society
Ind. Ch. a. ch. Man.	Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
J. ch. phys.	Journal of the chemical Physics
J. pharmac.	Journal of the Pharmacology
J. physic. Chem.	Journal of the physical Chemistry
J. pr. Chem.	Journal für praktische Chemie
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Jahresb.	Jahresbericht
Mem. Acad. Roy. Sci. Fr.	Memoires de l'Academie Royale de Sciences (France)
Monatsh. Ch.	Monatshefte für Chemie
Rec.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de Belgique
Roczn. Ch.	Roczniki Chemij
Soc.	Journal of the chemical Society (London)
Trans. Royal Soc.	Transactions of the Royal Chemical Society
Z. analyt. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. Elektroch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. exper. Med.	Zeitschrift für die gesamte experimentale Medizin
Z. phys. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie



## ВВЕДЕНИЕ

В качестве боевых средств впервые отравляющие вещества в широком масштабе стали применяться только в первой империалистической войне 1914—1918 гг.

Опыт войны показал, что эффективное действие ОВ достигается лишь в том случае, если в атмосферу или на почву в очень короткие промежутки времени вводятся огромные количества вещества. Так, например, для первой газобаллонной атаки Германии понадобилось 30000 стальных баллонов с 180 т хлора.

К началу первой империалистической войны были в наличии все условия для массового применения ОВ, в особенности в Германии, где химическая промышленность была на высоком уровне. Впервые немецкие войска применили в массовом масштабе отравляющие вещества 22 апреля 1915 г. у реки Ипр. К такой атаке войска союзников не были совершенно подготовлены: отсутствовали как средства защиты, так и моральная подготовка войск к такого рода методам борьбы. Последняя имеет большое значение, — так несмотря на сравнительно слабую токсичность хлора, в результате атаки было выведено из строя огромное количество людей; часто целью применения нового ОВ именно и является создание паники в войсках противника. Более сильные ОВ (фосген, дифосген) впоследствии уже не производили такого эффекта — появились средства защиты, и соответственно улучшилось моральное состояние бойцов.

«Союзники», в том числе и Россия, в ответ на применение немцами ОВ, перестроили свою мирную промышленность для производства отравляющих веществ и средств защиты, и очень скоро немецким войскам пришлось испытать на себе действие нового оружия.

Воюющие страны уже к концу первой империалистической войны довели месячный расход иприта до 1000 т и арсинов — 600 т. Производственная мощность одного только американского завода была рассчитана на 100 т иприта в сутки.

В разработке способов синтеза ОВ и производства средств защиты большое участие принимали и русские химики. Долгое время Англия и Франция не могли организовать производство иприта. Они пытались синтезировать иприт по весьма сложному и мало производительному германскому способу. Проф. Култашев определил, что германский иприт идентичен с продуктом, получаемым из хлористой серы и этилена. Это открытие способствовало быстрому развитию производства иприта по разработанному им методу, который был использован Англией и Францией, а затем Америкой и Германией. К концу войны главная масса иприта синтезировалась из этилена и хлористой серы.

Впервые способ защиты от ОВ методом фильтрации через активированный уголь поступающего для дыхания зараженного воздуха был предложен академиком Зелинским. Исходя из этого же принципа, инженер Кумант сконструировал противогаз. Это открытие сыграло в то время особо важную роль: удалось со-

здать весьма эффективную защиту от поступающих в органы дыхания отравляющих веществ.

Опыт первой империалистической войны показал также, что при наличии высоко развитой химической промышленности и высококвалифицированных научных и инженерно-технических сил легко можно приспособить мирную промышленность для производства отравляющих веществ.

Во время первой империалистической войны применялось большое число отравляющих веществ, но большинство из них после практического применения снималось с вооружения. К концу войны осталось лишь несколько наиболее эффективно действующих ОВ: иприт, фосген, дифосген и др. Поэтому сейчас же после первой империалистической войны во всех главных капиталистических странах стали усиленно проводиться научно-исследовательские работы по изучению свойств, усовершенствованию методов получения известных ОВ и по синтезу новых отравляющих веществ. Только отрывочные данные о результатах этих работ поступают в периодическую печать. Полученные результаты держатся в строжайшем секрете, и трудно судить, насколько удалась разрешить задачи, поставленные опытом первой империалистической войны. По литературным данным (1) из новых сильнодействующих веществ заслуживают внимания: карбонилы металлов, диметилцианарсин, оксим фосгена, тетраэтилсвинец и  $\beta\beta'\beta''$ -трихлортиэтиламин, данные о котором опубликованы в 1935 г. Эти вещества требуют еще дальнейшего изучения для доказательства возможности их эффективного применения.

В печати в последнее время широко дискутируется вопрос о целесообразности синтеза новых ОВ. Некоторые авторы (2) доказывают, что токсичность «старых» ОВ достаточна и вообще сомневаются в возможности синтеза более сильно действующих веществ по сравнению с известными ОВ, которые (например, фосген) по токсичным свойствам приближаются к наиболее ядовитым природным веществам (алкалоидам). Другие же (3) считают, что главное внимание должно быть направлено на изыскание новых методов применения ОВ из-за неэффективности существующих. Это положение они доказывают следующим примером: одной тонной иприта можно отравить 45 000 000 человек, между тем как опыт первой империалистической войны показал, что главная масса иприта тратилась «непроизводительно», — в среднем от одной тонны иприта было всего 20 поражений, смертельных же случаев на каждые полторы тонны — один.

Все это свидетельствует об интенсивной работе капиталистических стран по изучению «старых» ОВ, по синтезу новых высокотоксичных веществ и по изысканию новых методов применения ОВ.

## ГЛАВА I

### ОБЩИЕ СВОЙСТВА ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

#### ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НИМ ТРЕБОВАНИЯ

Химическое вещество, вызывающее при введении в организм расстройство нормальных его функций, обычно называется ядом. Это определение является очень широким: в зависимости от количества, почти все вещества при введении их в организм вызывают тот или иной физиологический эффект. Поэтому практически ядами называют такие вещества, которые в небольших дозах вызывают сильный физиологический эффект. Для боевых же целей выбираются наиболее сильнодействующие яды. Отравляющим веществом может быть не всякий яд: алкалоид аконитин является сильнейшим ядовитым веществом (смертельная доза его равна 2 мг), но им весьма трудно создать в атмосфере необходимую концентрацию, и отсутствует достаточное количество сырья для его массового производства; жирные арсины, метиларсин  $\text{CH}_3\text{AsH}_2$ , диметиларсин  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$  и др. вызывают сильный физиологический эффект, но эти вещества чрезвычайно легко окисляются и при соприкосновении с воздухом они быстро, иногда с образованием пламени, превращаются в другие сравнительно мало ядовитые вещества; в первой империалистической войне пытались применить в качестве ОВ синильную кислоту, но эти попытки окончились неудачей, так как пары синильной кислоты легче воздуха, в связи с чем трудно достигнуть стабильной концентрации вещества на более или менее длительный промежуток времени.

Следовательно, ядовитое вещество лишь в том случае может считаться отравляющим, когда оно удовлетворяет следующим требованиям:

а) в небольших концентрациях должно вызывать надлежащий физиологический эффект; б) должно обладать малой реакционноспособностью и в особенности стойкостью к воде и кислороду воздуха, а при длительном хранении оно не должно оказывать разрушающее действие на материал тары; в) плотность паров вещества по отношению к воздуху должна быть больше единицы; г) технологический процесс производства отравляющего вещества должен быть сравнительно прост и по возможности осуществим в аппаратуре, применяемой в мирное время; д) сырьевая база должна быть отечественной, так как

в военное время следует полагаться только на собственные сырьевые ресурсы.

Имеется еще ряд дополнительных требований: затрудненность защиты при известных средствах защиты, отсутствие цвета, запаха, затрудненность индикации химическими методами и т. д. Ни одно из известных ОВ, вообще говоря, всем этим требованиям не удовлетворяет.

Суммируя все свойства и результаты практических испытаний над отравляющими веществами, специалист должен уметь определить ценность вещества в качестве ОВ.

Таким образом отравляющими веществами могут быть названы такие высокотоксичные соединения, которые после введения их в атмосферу или на почву способны поражать живой организм.

Совокупность химических средств нападения — отравляющие вещества (ОВ), дымообразующие вещества (ДВ) и зажигательные вещества (ЗВ) — называют боевыми химическими веществами (БХВ).

### ТОКСИЧНОСТЬ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Токсичность отравляющего вещества является важнейшим фактором для его характеристики. Под токсичностью понимают способность вещества вызывать в той или иной мере поражение живого организма.

Большое значение для военных целей имеет создание боевых концентраций ОВ, — таких концентраций ОВ в воздухе, при которых человек (или животное) без защитных средств получает сильное поражение, заканчивающееся смертью или потерей боеспособности.

Раздражающие вещества характеризуются в основном величиной непереносимой концентрации. Эта величина определяется той минимальной концентрацией ОВ в воздухе, при которой человек больше минуты не может находиться без защитных средств.

Габер для характеристики токсичности ядовитого вещества предложил так называемый коэффициент смертности, равный произведению концентрации на время действия:

$$Ct = W = \text{const.}$$

где  $C$  — концентрация вещества в миллиграммах на  $1 \text{ м}^3$ ,  $t$  — время действия в минутах и  $W$  — коэффициент смертности.

Таким образом Габер считает, что минимальная смертельная доза всех ядовитых веществ, поступающих через органы дыхания, пропорциональна времени действия (экспозиции) и концентрации вещества.

Так, например, при отравлении кошек фосгеном коэффициент



смертности равен 450, т. е. смертельное отравление этих животных фосгеном будет происходить за 1 минуту при концентрации 450 мг/м<sup>3</sup> или за десять минут при концентрации 45 мг/м<sup>3</sup>.

По Флюри (4) для некоторых веществ, обладающих кумулятивным действием,<sup>1</sup> формула Габера справедлива в узких пределах концентраций.

Флюри (5) доказывает это результатами действия фосгена на кошек, в зависимости от концентрации и экспозиции (рис. 1).

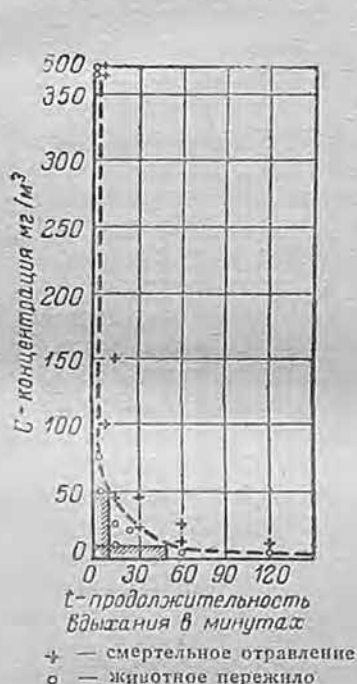


Рис. 1. Токсичность фосгена (опыты на кошках).

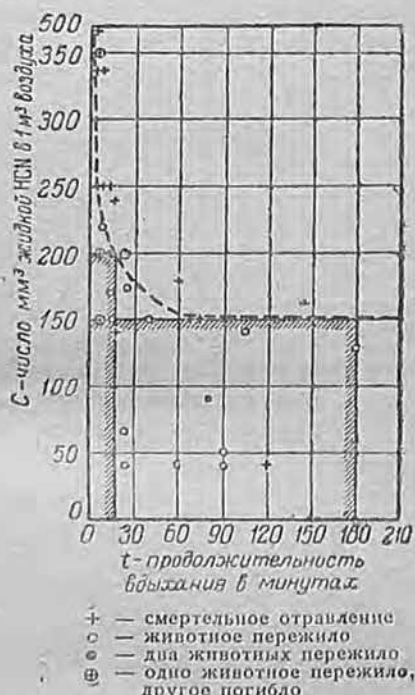


Рис. 2. Токсичность синильной кислоты (опыты на собаках и обезьянах).

Многие вещества, попадая в небольших количествах в организм, быстро разлагаются на физиологически недействующие компоненты и выводятся из организма. Флюри считает, что для таких веществ, в узком пределе концентраций, формула Габера справедлива лишь при условии внесения поправки на «фактор обезвреживания» организмом определенных количеств данного вещества. Тогда формула Габера принимает вид

$$W = (C - a)t,$$

где  $a$  — фактор обезвреживания.

<sup>1</sup> Ряд веществ при попадании в организм в небольших количествах оказывает еле заметный эффект, но при многократном воздействии они могут вызвать суммарный эффект. Такие вещества способны к кумуляции.

Опыты Флюри (5) с синильной кислотой, проведенные им на собаках и обезьянах, подтверждают это положение для некоторых концентраций (рис. 2).

Формула Габера и с внесенными Флюри поправками принципиально неверна; реакция организма на высокие концентрации нередко является не только в количественном, но и в качественном отношении отличной от реакции на малые концентрации, и пропорциональное удлинение экспозиции не может служить достаточной компенсацией. Известно, что многие вещества в небольших концентрациях вообще не оказывают никакого заметного действия, так как обезвреживаются организмом, а большие концентрации их сразу же оказывают сильнейший эффект.

Токсическое действие ОВ чрезвычайно трудно поддается изучению из-за отсутствия объективных данных измерения токсичности. В основном ОВ предназначаются для поражения человека, но определение токсичности отравляющих веществ, как правило, на человеке не производится. Это особенно относится к определению смертельных и боевых концентраций веществ общедовитого действия, и их действие апробируется на животных. Восприимчивость же к ядам у отдельных индивидуумов даже одного и того же вида животных не одинакова.

Полученные на отдельных видах животных данные не могут быть перенесены без существенных поправок на человека. Не состоятельным является также и принятый у физиологов и токсикологов метод — относить дозировку яда или ОВ на килограмм веса животных. Этим и объясняется часто встречающаяся разноречивость токсикологической характеристики ОВ. Все цифровые данные, приводимые для характеристики силы действия ОВ, должны поэтому рассматриваться только как приближительные.

Важнейшей проблемой для химии является установление связи между физиологическим действием, составом и строением вещества. К сожалению, эта зависимость настолько сложна, что, несмотря на добытый фармакологами и токсикологами огромный экспериментальный материал, еще не представляется возможным установить все закономерности интересующей нас связи.

Это связано главным образом с тем, что при изучении данного вопроса приходится иметь дело с живым в высшей степени сложно построенным организмом. Процессы, протекающие в организме, трудно воспроизводимы в лабораторных условиях, причем сущность процессов далеко еще не выяснена. С другой стороны реакция организма на яд зависит от многих причин, из которых помимо характера самого вещества, главными являются состояние организма и метод введения.

Известно явление идиосинкразии, заключающееся в повышенной чувствительности организма к некоторым химическим веществам. В литературе отмечено большое число фактов, характеризующих это явление. Примером неодинаковой восприимчивости людей к иприту являются интересные опыты, про-

веденные в Швеции, США и Италии. В шведской армии (12) на кожу испытуемых наносили 1%, 0,1% и 0,01% растворы дихлордиэтилсульфида в парафиновом масле, а затем проверяли его действие через 24 часа. Появление на коже эритемы от 0,01% раствора указывало на повышенную чувствительность, от 0,1% — на нормальную чувствительность, до 1% — на сопротивляемость, а при отрицательной реакции от 1% раствора на высокую сопротивляемость по отношению к иприту. Результаты испытания следующие:

Повышенную чувствительность	имели	— 4,9%
Нормальную чувствительность	"	— 47%
Повышенную сопротивляемость	"	— 41,9%
Высокую сопротивляемость	"	— 6,2%

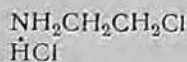
В Италии (13) также широко были поставлены опыты по определению чувствительности людей к иприту. Довольно большому числу людей (298 человек) на сгибательную сторону левого предплечья наносилась (летом) одна капля 0,5% раствора иприта в четыреххлористом углероде, а затем следили за реакцией организма. По условно принятым признакам (продолжительность скрытого периода действия, сила действия) получены следующие результаты:

Слабая реакция	— 119 чел. или	40%
Реакция средней силы	— 98 " "	33%
Сильная реакция	— 81 " "	27%

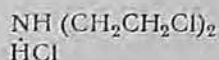
Отмечено, что при тех же концентрациях зимой реакция организма на иприт значительно слабее.

Таким образом индивидуальность живого организма затрудняет установление общих закономерностей.

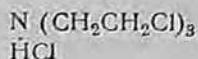
Все же в основном действие на организм находится в тесной связи с составом и строением вещества, но нет еще достаточного материала для установления общих закономерностей. Много установленных закономерностей характерны только для узкой группы описанных соединений, в то время как вещества, близкие к ним по составу и строению, не подчиняются этим закономерностям. В качестве примера можно привести хлоргидраты  $\beta$ -хлорэтиламина. Известно, что хлоргидраты  $\beta$ -хлорэтиламина



и бис( $\beta$ -хлорэтил)амин



лишены кожного действия, а хлоргидрат три( $\beta$ -хлорэтил)амин



обладает сильным кожным действием. Подобных примеров можно привести много. С другой стороны далекие по составу и строению вещества могут вызвать одинаковый или близкий физиологический эффект. В качестве одного из многих примеров можно привести хлорцианформоксим



и  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид, которые обладают сильным кожным действием, хотя по составу и строению весьма далеки друг от друга.

Часто достаточно небольшое изменение состава или строения молекулы и данное вещество вызывает уже сильное, далеко идущее, изменение в физиологическом действии.

Например  $\alpha\alpha'$ -дихлордиэтилсульфид  $\text{S}(\text{CHClCH}_3)_2$  не обладает кожным действием, а изомерный ему  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  обладает уже сильным кожным действием. Цианистый бензил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$  лишен лакримогенных свойств, а бромбензилцианид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCN}$  является сильнейшим лакриматором.

Подобных примеров очень много, но они не могут служить доказательством отсутствия закономерностей вообще. Это только указывает на сложность проблемы. В самом деле, вещество, попадая в организм, проявляет свое действие в зависимости от многих условий, в большинстве нам неизвестных, так как живой организм трудно идентифицировать с какой-либо реакционной системой.

В организме почти все реакции протекают в коллоидной системе, что оказывает сильное влияние на течение процесса, при котором одни реакции ускоряются, а другие, наоборот, тормозятся. Наличие коллоидных мембран может в большей степени влиять на реакционную способность вещества в клетках организма, которые могут быть даже недоступны для ряда веществ. С другой стороны жизнедеятельность организма во многом зависит от ферментативных процессов, которые могут нарушаться незначительными количествами веществ, пришедших в соприкосновение с ферментом. Например, даже небольшие количества синильной кислоты (около 60 мг, при ингаляционном введении), попадая в организм, могут вызвать смерть своим воздействием на окислительные ферменты.

Кроме того большое значение имеет фактор растворимости вещества в воде и липоидах. Для веществ наркотического действия, как установили Мейер и Овертон, большое значение имеет коэффициент распределения между жиром и водой. С увеличением коэффициента распределения, как правило, наркотическое действие увеличивается. Если для веществ наркотического действия правило Мейера-Овертона более или менее справедливо, то для веществ парализующего действия, как ацетилен, этилен, наблюдается обратная картина. Ацетилен парализует жизненно-важные центры больше чем этилен, а последний



больше чем этан, между тем ацетилен более растворим в воде, чем этилен, а последний больше этана. Растворимость же в жирах у этих веществ примерно одинаковая.

На отсутствие общей закономерности, связывающей физиологическое действие вещества и его коэффициент распределения, влияет двойственный характер структуры клеточной мембраны и дополнительные факторы, зависящие от свойств вещества. К этим факторам необходимо отнести в первую очередь поверхностное натяжение и адсорбцию, влияющие в большой степени на проникновение и накапливание веществ в определенных клетках организма. Все же, если принять во внимание только одно какое-либо физико-химическое свойство и на основе его попытаться установить общую закономерность, то хороших результатов ожидать трудно. Этим и объясняются безуспешные попытки нахождения общих закономерностей в ряду наркотических веществ, исходя из сравнения поверхностного натяжения их, парахора, диэлектрической постоянной и т. п.

Таким образом можно сделать вывод, что установление общих закономерностей в связи между действием и строением является пока весьма трудным делом.

В свете хотя бы этого краткого обзора становится ясным безуспешность попыток ряда авторов объяснять механизм действия веществ на организм упрощенными схемами. В настоящее время накопленный материал позволяет с некоторым приближением установить закономерности, характерные для узкой группы соединений. К числу таких закономерностей относятся следующие.

**Насыщенные углеводороды.** Углеводороды парафинового ряда действуют парализующе на центральную нервную систему, причем степень их действия возрастает с удлинением цепи до  $C_8$ . С  $C_8$  это действие начинает падать и совершенно не обнаруживается у  $C_{14}$  (Эдере и Истэн). Ароматические углеводороды значительно токсичнее жирных.

Наличие ненасыщенной связи в молекуле сильно увеличивает токсичность вещества. Эта закономерность наблюдается почти во всех классах соединений: этилен более токсичен, чем этан, ацетилен токсичнее этилена; пропиловый альдегид,  $CH_3CH_2CHO$ , значительно уступает по действию на организм акролеину

$CH_2=CH-CHO$ , и пропаргиловому альдегиду  $CH \equiv C-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ ,

$\beta$ -хлорвинилдихлорарсин  $ClCH=CHAsCl_2$  значительно токсичнее  $\beta$ -хлорэтилдихлорарсина  $ClCH_2CH_2AsCl_2$  и т. д.

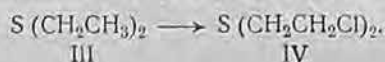
С увеличением реакционной способности повышается и токсичность вещества, так как оно более активно себя проявляет в организме. Эти вещества реагируют, например, с белками, часто образуя при этом более токсичные продукты. Следует учесть, что не всегда эту закономерность возможно использовать при синтезе нового ОВ: применению полученного вещества иногда мешает возросшая реакционная способность, превращая

Это вещество в химически неустойчивое. Имеется и много исключений из приведенного правила, например,  $\beta\beta'$ -дихлордивинилсульфид  $S(CH=CHCl)_2$  менее токсичен, чем  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид  $S(CH_2CH_2Cl)_2$ .

Галоидопроизводные. С введением галоида в состав молекулы вещества токсичность возрастает. Эта закономерность имеет очень мало исключений. Поэтому в состав молекулы почти всех известных ОВ входит атом галоида. Это увеличение токсичности наглядно иллюстрируется при переходе от цианистого бензила к бромбензилцианиду



и от диэтилсульфида к бис-β-(хлорэтил)сульфиду:



Цианистый бензил (I) лишен лакримогенных свойств, а бромбензилцианид (II) обладает сильнейшим лакримогенным действием.

Диэтилсульфид (III) имеет слабое общетоксическое действие и совершенно лишен кожного действия, а бис-β-(хлорэтил)сульфид (IV) обладает сильнейшим общетоксическим и нарывным действием.

Накопление галоидов в галоидопроизводном не всегда увеличивает токсичность вещества, а часто даже понижает. Например,  $\omega$ -хлорацетофенон значительно сильнее действует на организм, чем  $\omega, \omega, \omega$ -трихлорацетофенон, бис- $\beta$ -(хлорэтил)сульфид значительно более сильно действует на организм, чем полихлориды и т. д. Характер и степень поражения сильно зависят от подвижности галоида в том или ином соединении данного класса. Так, например, бромистый бензил обладает довольно сильным лакримогенным действием, а бромбензол совершенно лишен этих свойств, фтор в 1-фтор-2-4-динитробензоле очень реакционноспособен, и это соединение весьма токсично.

Токсичность многих галоидопроизводных, вероятно, зависит от их реакционной способности. Попадая в организм, они реагируют с белковыми и др. веществами, образуя, повидимому, более токсичные продукты или, гидролизуясь, выделяют в клетках HCl, которая разрушает ее (клетку).

Соединения, у которых центральный атом молекулы легко меняет валентность. К этому классу соединений относятся многие галоидированные сульфиды, амины, все As-содержащие, Sb-содержащие, Pb-содержащие соединения и др. Все соединения этой группы обладают большой токсичностью и, как правило, соединения с низшей валентностью значительно токсичнее соответствующих соединений с высшей валентностью.

Например, окись фениларсина,  $C_6H_5AsO$ , значительно токсичнее фенилмышьяковой кислоты,  $C_6H_5AsO(OH)_2$ .

В основном характер действия этой группы ОВ зависит от центрального атома (N, As, Sb и т. д.). Попадая в организм, эти соединения вызывают функциональные расстройства различных органов. Высокая токсичность этих веществ зависит от способности многих из них растворяться в жирах или непосредственно или после гидролиза, вызываемого водой, находящейся в живой ткани. На характер действия сильно влияют радикалы, присоединенные к центральному атому. В данном случае наблюдаются те же разобранные выше закономерности. Примером сильно действующего вещества этой группы может служить три-β-(хлорэтил)амин —  $N(CH_2CH_2Cl)_3$  и β-хлорвинилдихлорарсин —  $ClCH=CHAsCl_2$ .

### АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ОВ В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ

Для воздействия на живую силу противника отравляющее вещество должно быть введено в атмосферу (воздействие через легкие, раздражение глаз и дыхательных путей) или помещено на местность (поражение кожи в результате контакта). Заражение атмосферы чаще всего достигается испарением легко кипящего ОВ. В определенных случаях заражение атмосферы производят также диспергированием в воздухе жидких или твердых ОВ (аэрозоли). Заражение местности чаще всего осуществляется выливанием жидкого ОВ. Однако во всех случаях применения агрегатное состояние ОВ изменяется. ОВ доставляется в войсковые части исключительно в конденсированном состоянии (жидком или твердом), но не в виде компримированных газов. Процесс испарения ОВ протекает независимо от того, применяется ли ОВ для заражения атмосферы или местности и независимо от агрегатного состояния вещества (твердое, жидкое или в виде аэрозолей). Иногда приходится принимать во внимание возможность конденсаций парообразного вещества в жидкое состояние. Таким образом в условиях применения отравляющее вещество может находиться или целиком в парообразном состоянии (пройдя предварительно стадию испарения), или одновременно в нескольких агрегатных состояниях. Каждое из этих состояний, а также и переход из одного состояния в другое характеризуется определенными закономерностями, имеющими важное значение при практическом применении ОВ.<sup>1</sup>

### ВЫРАЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Количество паро- или газообразного ОВ в единице объема воздуха называется концентрацией ОВ.

В литературе приняты следующие выражения концентрации ОВ: а) весовая концентрация, б) объемная концентрация и в) молярная концентрация.

Весовую концентрацию выражают количеством миллиграммов ОВ в 1 л или 1 м<sup>3</sup> воздуха.

<sup>1</sup> Сведения об агрегатных состояниях ОВ в условиях применения даны ниже.

Объемную концентрацию выражают отношением объемов газообразного ОВ к воздуху, выражаемую иногда в процентах или числом миллилитров ОВ в 1 м<sup>3</sup> воздуха. Например, при концентрации иприта 1 : 100 000, процентное содержание его будет 0,001 или 10 мл/м<sup>3</sup>.

Молярную концентрацию выражают количеством миллимолей ОВ в 1 л воздуха.

Наиболее часто в литературе встречается весовая концентрация, но для сравнения физиологически действующих концентраций ОВ удобно пользоваться молярной концентрацией.

Перевод одного выражения концентрации в другое весьма прост. Применяя, например, закон Авогадро, легко перевести весовую концентрацию в объемную и обратно: если обозначим через  $x$  весовую концентрацию ОВ, то при 0° и 760 мм давления объемная концентрация  $a$  выразится следующей формулой:

$$a = x \frac{22,4}{M},$$

где  $a$  — число миллилитров газообразного ОВ в 1 л воздуха,  $M$  — молекулярный вес ОВ.

При других температурах и давлениях вносится поправка на объем по формуле Клапейрона:

$$a_1 = a \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{T}{273},$$

где  $a_1$  — объем, занимаемый ОВ при данной температуре и давлении  $P$ .

Для перевода же весовой концентрации в молярную и обратно можно воспользоваться простой формулой:

$$b = \frac{x}{M},$$

где  $b$  — число миллимолей вещества в 1 л воздуха,  $x$  — число миллиграммов вещества в 1 л воздуха и  $M$  — молекулярный вес вещества.

#### ПЛОТНОСТЬ ПАРОВ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Для успешного применения ОВ необходимо, чтобы относительная плотность их пара по отношению к воздуху была больше единицы, т. е. чтобы пары ОВ были тяжелее воздуха. При несоблюдении этого условия пары ОВ «всплывают» в верхние слои атмосферы, и у поверхности земли не создается на сколько-нибудь продолжительное время токсичной концентрации ОВ. Плотность пара ОВ по отношению к воздуху может быть приближенно вычислена, пользуясь законом Авогадро, по которому

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{M_2}{M_1},$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — плотности соответствующих газов, а  $M_1$  и  $M_2$  — их молекулярные веса.



Приняв плотность воздуха  $d_1 = 1$  и плотность ОВ  $\Delta_{ОВ} = \frac{d_2}{d_1}$ , имеем

$$\Delta_{ОВ} = \frac{d_2}{d_1} = \frac{M_{ОВ}}{M_{возд.}}$$

Средний молекулярный вес воздуха равен 28,9, а относительная плотность пара ОВ по воздуху будет

$$\Delta_{ОВ} = \frac{M_{ОВ}}{28,9}.$$

Некоторые высокотоксичные вещества, например, синильная кислота, окись углерода имеют относительную плотность меньше единицы:

$$\Delta_{HCN} = \frac{M_{HCN}}{28,9} = \frac{27}{28,9} \approx 0,93,$$

$$\Delta_{CO} = \frac{M_{CO}}{28,9} = \frac{28}{28,9} \approx 0,97.$$

Поэтому синильная кислота, примененная французами во время войны 1914—1918 гг., несмотря на свою большую токсичность, не дала ожидаемого эффекта.

Однако достаточно ввести в молекулу такого ОВ хотя бы один атом хлора, чтобы относительная плотность его по отношению к воздуху стала бы больше единицы, т. е.

$$\Delta_{ОВ} = \frac{x + 35,5}{28,9} > 1,$$

где  $x$  — молекулярный вес вещества за вычетом галоида данного ОВ.

Приведенные формулы применимы к чистым парам отравляющих веществ. На практике же пары ОВ, введенные в атмосферу, образуют так называемое газовое или отравленное облако. Плотность газового облака тем больше, чем больше концентрация и плотность пара ОВ.

Для вывода зависимости между плотностью газового облака, концентрацией и плотностью пара ОВ предположим, что в  $v_1$  объемах воздуха имеется  $v_2$  объемов паровозного ОВ. При плотности воздуха  $d_1$  и плотности ОВ  $d_2$ , плотность газового облака будет равна

$$d = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{v_1 + v_2}.$$

Разделив обе части уравнения на  $d_1$ , получим относительную плотность облака по отношению к воздуху,

$$\Delta_{\text{газ. обл.}} = \frac{d}{d_1} = \frac{v_1 + v_2 \frac{d_2}{d_1}}{v_1 + v_2},$$

откуда

$$\Delta_{\text{газ. обл.}} = \frac{v_1 + v_2 \Delta_{\text{ОВ}}}{v_1 + v_2}.$$

Преобразуя правую часть уравнения, можно написать, что

$$\Delta_{\text{газ. обл.}} = 1 + \frac{v_2}{v_1 + v_2} (\Delta_{\text{ОВ}} - 1).$$

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$  представляет объемную концентрацию ОВ в воздухе  $C_{\text{объемн.}}$ . Подставив  $C_{\text{объемн.}}$  вместо  $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ , получим окончательное уравнение плотности газового облака.

$$\Delta_{\text{газ. обл.}} = 1 + C_{\text{объемн.}} (\Delta_{\text{ОВ}} - 1).$$

При небольших концентрациях ОВ относительная плотность газового облака значительно ниже плотности чистых паров ОВ. Так, например, при 1% концентрации ОВ (по объему) относительная плотность газового облака хлора, фосгена, дифосгена и хлорпикрина соответственно составляет: 1,014; 1,025; 1,06; 1,046, т. е. плотность воздуха увеличилась в первом случае на 1,4%, во втором — на 2,5%, в третьем — на 6,0% и в четвертом — на 4,6%.

#### МАКСИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПАРОВ ОВ В ВОЗДУХЕ („ЛЕТУЧЕСТЬ“)

Быстрый и сильный эффект достигается при наивысшей концентрации ОВ в воздухе. Однако, концентрация парообразного ОВ может быть увеличена до определенного предела. При ограниченном объеме воздушного пространства, предоставленного для испарения, и при достаточном запасе твердого или жидкого отравляющего вещества, между паром и жидкостью (или твердым веществом) через определенный промежуток времени устанавливается равновесие; воздушное пространство насыщается парами вещества. В воздухе достигается максимально возможная при данной температуре концентрация паров ОВ.

В литературе по отравляющим веществам эта величина известна под термином «летучесть», введенным Мейером, Хорбстом и др. Термин «летучесть» нельзя признать удачным, но он получил довольно широкое распространение.

Применяя к парам отравляющих веществ известные законы идеальных газов, летучесть любого ОВ при определенной температуре можно вычислить по формуле

$$C_{\text{макс.}} = \frac{M \cdot P \cdot 273 \cdot 10^3}{T \cdot 760 \cdot 22,4} \text{ мг/л}$$

или

$$C_{\text{макс.}} \simeq 16 \frac{MP}{T} \text{ мг/л},$$

где  $M$  — молекулярный вес ОВ и  $P$  — упругость насыщенного пара ОВ при абсолютной температуре  $T$ .

Для вывода формулы предположим, что в парообразное состояние перешла 1 грамм-молекула отравляющего вещества. Если температура пара  $0^\circ$ , а давление его 760 мм, то объем пара будет равен 22,4 л и концентрация

$$C = \frac{M}{22,4} \text{ г/л.}$$

Если обозначить через  $P$  упругость насыщенного пара при температуре  $T$ , объем грамм-молекулы будет

$$V = 22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{P},$$

а концентрация насыщенного пара

$$C_{\text{макс.}} = M : 22,4 \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{760}{P} = \frac{M \cdot P}{T} \cdot \frac{273}{22,4 \cdot 760} \text{ г/л}$$

или

$$C_{\text{макс.}} = \frac{MP}{T} \cdot \frac{273 \cdot 10^3}{22,4 \cdot 760} \text{ мг/л}$$

Так как

$$\frac{273 \cdot 1000}{22,4 \cdot 760} \simeq 16,$$

то

$$C_{\text{макс.}} \simeq 16 \frac{MP}{T} \text{ мг/л.}$$

Таким образом для вычисления летучести необходимо знать упругость пара ОВ при данной температуре.

Летучесть может быть определена и экспериментально. Для этого при определенной температуре через испытываемую, предварительно взвешенную жидкость пропускают медленный ток воздуха или инертного газа до полного насыщения воздуха или инертного газа парами испытываемого вещества. После пропускания измеренного объема воздуха или инертного газа количество испарившейся жидкости определяется взвешиванием. Из потери веса испытываемой жидкости и объема пропущенного воздуха вычисляют летучесть. Этим методом (методом увлечения) часто пользуются для определения упругости пара.

В практических условиях применения ОВ создаваемая концентрация паров лишь в определенных случаях может приблизиться к концентрации насыщения. Чаще всего она во много раз меньше, так как на открытом воздухе происходит сильное рассеивание. Поэтому для успешного применения ОВ в газообразном состоянии необходимо, чтобы летучесть его превышала во много раз боевую концентрацию. Это условие выполнимо для большинства нестойких и полустойких ОВ (фосген, дифосген, хлорпикрин и др.). Летучесть же стойких ОВ (иприт, льюизит) лишь в летнее время значительно превышает нужную для поражения концентрацию, а в зимнее

время летучесть иприта настолько незначительна, что уже нельзя рассчитывать на серьезное заражение атмосферы парами этого ОВ. Наконец, некоторые твердые ОВ (хлорацетофенон, дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин, адасит), имеющие малую упругость пара и, следовательно, малую летучесть, даже при сравнительно высокой температуре воздуха не обеспечивают в атмосфере боевой концентрации паров. Такие вещества применяются поэтому только в аэрозольном состоянии. Непереносимая концентрация в воздухе сохраняется в этом случае только до тех пор, пока не произошло рассеивание или осаждение аэрозоля. Соотношения между летучестью ОВ и действующими концентрациями приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1  
Летучесть и действующие концентрации ОВ

ОВ	Летучесть при 20° С мг/л	Летучесть при 0° мг/л	Действующая концентрация
Фосген	6500	3300	1 мг/л — смерть через несколько минут
Синильная кислота	900	520	0,3 мг/л — быстрая смерть
Хлорциан	3300	1630	0,05 мг/л — непереносимая концентрация
Бромциан	400	132	0,04 мг/л — непереносимая концентрация
Хлорпикрин	164	55	0,2 мг/л — через 10 мин. смертельное отравление
Дифосген	111,5	35,0	0,25 мг/л — через 30 мин. смертельное отравление
Метилдихлорарсин	70	20,5	0,025 мг/л — непереносимая концентрация
α-Льюизит	4,68	1,1	0,048 мг/л — смертельное отравление
Иприт	1,0	0,3	0,07 мг/л — через 30 мин. смертельное отравление
Бромбензилцианид	0,13	—	0,005 мг/л — непереносимая концентрация
Хлорацетофенон	0,11	0,03	0,0045 мг/л — непереносимая концентрация
Дифенилхлорарсин	0,007	—	0,001 мг/л — непереносимая концентрация
Дифенилцианарсин	0,00016	—	0,0003 мг/л — непереносимая концентрация
Адамит	0,00003	—	0,004 мг/л — непереносимая концентрация

#### СКОРОСТЬ ИСПАРЕНИЯ И СТОЙКОСТЬ ОВ НА МЕСТНОСТИ

Концентрация паров ОВ в воздухе при отсутствии его на почве в жидком состоянии довольно быстро падает вследствие диффузии и особенно вследствие перемещения воздуха в вертикальном и горизонтальном направлениях. Для создания сколько-



нибудь длительного заражения атмосферы необходимо, чтобы убыль концентрации компенсировалась испарением с почвы нового количества ОВ. Таким образом длительность заражения атмосферы парообразным ОВ определяется в основном временем пребывания на почве жидкого или твердого ОВ, и эта длительность обратно пропорциональна скорости испарения ОВ. Скорость испарения ОВ измеряется количеством ОВ, испаряющимся в единицу времени с единицы поверхности. Величина, обратная скорости испарения, называется стойкостью ОВ или персистентностью. Стойкость ОВ измеряется временем, необходимым для испарения весовой единицы ОВ с единицы поверхности.

Скорость испарения воды и некоторых ОВ при 20° в неподвижном воздухе иллюстрируется следующими экспериментальными данными (6):

Вода	175	г час/м <sup>2</sup>
Хлорпикрин	920	г "
α-Льюзит	28,5	г "
Иприт	3,1	г "

Числовые значения скорости испарения или стойкости ОВ в практических условиях применения весьма важны, но они весьма трудно определяемы. Скорость испарения зависит от очень большого числа факторов, которые должны быть приняты во внимание при расчете. Скорость испарения зависит в основном от природы вещества (упругость пара, скрытая теплота испарения, коэффициент диффузии пара и пр.), характера поверхности, на которую нанесено вещество, и состояния атмосферы над испаряющимся ОВ. С некоторым приближением, пренебрегая целым рядом факторов, в отдельных случаях величина скорости испарения ОВ может быть выражена математически при помощи основных констант вещества. Так, Дальтон (1803 г.) предложил для определения скорости испарения воды с гладкой поверхности в неподвижном воздухе следующее уравнение:

$$W = \frac{AF}{B} (p_0 - p_s),$$

где  $W$  — скорость испарения,  $A$  — эмпирический коэффициент пропорциональности,  $F$  — величина поверхности испарения,  $p_0$  — упругость насыщенного пара,  $p_s$  — парциальная упругость пара данного вещества в окружающем воздухе и  $B$  — барометрическое давление.

Для выражения скорости испарения жидкостей в движущемся воздухе предложено большое число формул, но каждая из них справедлива лишь для отдельных частных случаев. До сих пор не разрешен основной вопрос о зависимости скорости испарения от скорости потока воздуха. По данным одних исследователей скорость испарения прямо пропорциональна скорости воздуха (Центнершвер), по данным других — она пропорциональна корню квадратному из скорости движения ветра (Де-Хеан).

Предложены и другие формулы, например  $W = Kv^{0,83}$  (Гилли-лянд, Шервуд), где  $v$  — скорость движения воздуха, а  $K$  — коэффициент пропорциональности,  $W = Kv^{0,78}$  (Нуссельт) и т. д.

Скляренко и Баранаев (7) предложили еще более сложную формулу скорости испарения жидкости:

$$W = Kp \sqrt[3]{\frac{vD^2}{B\left(B - \frac{p}{2}\right)^2}},$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности,  $p$  — упругость насыщенного пара,  $v$  — скорость воздушного потока,  $D$  — коэффициент диффузии и  $B$  — атмосферное давление.

Лейтнер для упрощения расчетов, связанных с определением скорости испарения или стойкости ОВ, ввел понятие об относительной стойкости или относительной персистентности. За единицу стойкости Лейтнер принял стойкость воды при  $15^\circ \text{C}$  в сухом воздухе. Относительная стойкость показывает, во сколько раз стойкость ОВ больше стойкости воды при  $15^\circ \text{C}$  в сухом воздухе.

Кнудсен-Лангмюир (8) предложили для скорости испарения вольфрама в вакууме следующую формулу:

$$W = \alpha p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

где  $\alpha$  — коэффициент аккомодации, показывающий отношение числа молекул, поглощаемых поверхностью жидкости, к числу всех молекул пара, ударяющихся о поверхность (этот коэффициент близок к 1);  $p$  — упругость насыщенного пара;  $M$  — молекулярный вес;  $T$  — абсолютная температура вещества.

Принимая коэффициенты аккомодации ОВ и воды примерно одинаковыми, Лейтнер, воспользовавшись вышеприведенной формулой Кнудсена-Лангмюира, выразил относительную стойкость ОВ по отношению к воде следующим уравнением:

$$S = \frac{S_{\text{ОВ}}}{S_{\text{воды}}} = \frac{W_{\text{воды}}}{W_{\text{ОВ}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{ОВ}}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}} T_{\text{ОВ}}}{M_{\text{ОВ}} T_{\text{H}_2\text{O}}}}.$$

При  $15^\circ \text{C}$  упругость паров воды равна 12,7 мм. Подставив в уравнении известные величины, получим

$$S = \frac{12,7}{p_{\text{ОВ}}} \sqrt{\frac{18 \cdot T_{\text{ОВ}}}{M_{\text{ОВ}} \cdot 288}} = \frac{3,2}{p_{\text{ОВ}}} \sqrt{\frac{T_{\text{ОВ}}}{M_{\text{ОВ}}}}.$$

Лейтнер вычислил относительную стойкость некоторых ОВ; результаты приведены в табл. 2.

Формула Лейтнера для относительной стойкости ОВ является приближенной, так как при ее выводе сделан ряд допущений: все коэффициенты аккомодации приняты одинаковыми, законы испарения в вакууме перенесены на испарение в воздухе, величина  $T_{\text{ОВ}}$  фактически определяется температурой воздуха, а не

ТАБЛИЦА 2  
Относительная стойкость ОВ  
(по Лейтнеру)

ОВ	Температура в °C								
	-10	-5	-0	5	10	15	20	25	30
Бромбензидианид:									
твердый	6930	4110	2490	1530	960	610	395	260	173
жидкий	2720	1830	1250	860	600	427	307	222	163
Иприт:									
твердый	2400	1210	630	333	181	—	—	—	—
жидкий	1162	690	418	258	162	103	67	44	29
Льюизит	96,0	63,1	42,1	28,5	19,6	13,6	9,6	6,9	5,0
Дифосген	2,7	1,9	1,4	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2
Хлорпикрин	1,36	0,98	0,72	0,54	0,4	0,3	0,23	0,18	0,14
Фосген	0,014	0,012	0,010	0,008	—	—	—	—	—

вещества, как это имеет место в формуле Кнудсена-Лангмюира. Однако проверкой установлено, что уточнения формулы Лейтнера (9) делают ее такой сложной, что ею трудно пользоваться. Этой же проверкой установлено, что Лейтнером получены достаточно точные для практики данные.

#### АЭРОЗОЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ (14)

Как уже упоминалось, некоторые отравляющие вещества имеют столь низкую упругость пара, которая не позволяет применить их в парообразном состоянии. Такие вещества применяются лишь в виде аэрозолей.

Аэрозолями называют коллоидно-химическую систему, дисперсионной средой которой является воздух, а диспергированной фазой — жидкость или твердое тело.

В основу классификации аэрозолей положено два принципа: размеры частиц и агрегатное состояние дисперсной фазы.

Аэрозоли, диаметр частиц которых равен  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  см, называются туманами, аэрозоли, состоящие из более мелких частиц, порядка  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см, называются дымами.

Классификация аэрозолей по агрегатному состоянию имеет большее распространение. По этой классификации аэрозоли также делятся на дымы и туманы.

Дымами в последнем случае называют аэрозоли с твердой дисперсной фазой, а туманами — аэрозоли, дисперсная фаза которых состоит из капелек жидкости. Эта классификация, несмотря на широкое ее распространение, имеет ряд недостатков. Некоторые аэрозоли одновременно состоят из твердых и жидких частиц. Важ-

нейшие же свойства аэрозолей, и в частности стабильность, в основном зависят от размера частиц, что более характеризует первая из названных классификаций, в основу которой положены размеры частиц диспергированной фазы.

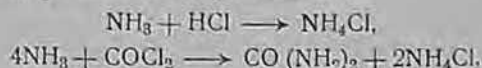
**Методы образования аэрозолей.** Для образования аэрозолей существуют два метода: а) дисперсионный и б) конденсационный.

Дисперсионный метод основан на дроблении крупного агрегата до размеров аэрозольных частиц. Дробление достигается в основном взрывом вещества или раствора его в легколетучем растворителе. В первом наиболее распространенном случае громадное количество энергии прилагается сравнительно однообразно и практически мгновенно к веществу, силой получаемого взрыва преодолеваются силы сцепления между частицами вещества, и оно диспергируется на мельчайшие частицы, разбрасываемые во все стороны. Этим путем применялись в прошлой войне дифенилхлорарсин и др. ОВ.

Примером второго способа образования аэрозолей дисперсионным путем являются примененные Германией снаряды «Зеленый крест 2», которые наполнялись 20% раствором дифенилхлорарсина в фосгене. При распылении фосген испарялся, а дифенилхлорарсин образовывал тонкий дым.<sup>1</sup>

Конденсационный метод в противоположность дисперсионному основан на конденсации из пара молекул вещества до размеров частиц аэрозоля. Эта конденсация происходит лишь в том случае, если пар пересыщает пространство. Для этого в атмосферу вводятся пары вещества при температуре более высокой, чем температура воздуха.

В военно-химической практике образование аэрозолей конденсационным методом производится сжиганием шашек для получения ядовитого дыма. Другой способ осуществления конденсационного метода — химический, т. е. образование аэрозоля происходит в результате некоторых химических реакций. Часто аэрозоли получаются в результате реакции между двумя газами, в результате чего образуется новое вещество, обладающее значительно меньшей упругостью пара, чем исходные газы, и оно сразу же пересыщает воздух своими парами. Таким образом необходимым условием образования дыма в результате химической реакции является то, чтобы образующийся продукт реакции имел упругость пара значительно меньшую, чем упругости реагирующих веществ. Примером такого вида образования аэрозоля (белого дыма) может служить реакция между аммиаком и хлористым водородом или фосгеном:



<sup>1</sup> Строго говоря, приводимые здесь примеры образования аэрозолей не являются чисто дисперсионными. Точнее, способы их получения относятся к комбинированному методу, так как наряду с дисперсией здесь частично протекает и конденсация молекул вещества.



Часто для образования дыма или тумана пользуются способностью многих веществ реагировать с водой. Если в результате взаимодействия с водой образуются продукты с низкой упругостью пара, то молекулы образовавшегося вещества конденсируются в дым или туман. В практике маскирующего дымообразования широко используется влага воздуха. Например, хлорсульфоновая кислота  $\text{HOSO}_2\text{Cl}$  при соприкосновении с влагой воздуха образует туман.

**Методы выражения концентраций аэрозолей.** Концентрация аэрозоля обычно выражается в миллиграммах на  $1 \text{ м}^3$  воздуха. Однако, весовая концентрация не может полностью охарактеризовать аэрозоль, так как многие свойства аэрозоля зависят от степени дисперсности, а поэтому весьма важно знать еще и число частиц аэрозоля в единице объема ( $1 \text{ см}^3$ ), т. е. частичную концентрацию. Определив весовую и частичную концентрации, легко вычислить среднюю степень дисперсности или величину аэрозольных частиц.

**Характеристика и особенности аэрозольного состояния.** При переходе твердого или жидкого вещества в аэрозольное состояние, свойства его сильно меняются: вещество, переходя в аэрозольное состояние, распыляется на огромное число отдельных мельчайших частиц, обладающих большой суммарной удельной поверхностью.

Увеличение поверхности наглядно показано подсчетом Гиббса. Суммарная поверхность куба какого-либо вещества с длиной ребра в  $1 \text{ см}$  равна  $6 \text{ см}^2$ . Если же этот куб разбить на 1000 кубиков, то поверхность каждого вновь образованного кубика равна  $6 \text{ мм}^2$ , а суммарная поверхность их —  $60 \text{ см}^2$ . Если же разбить каждый полученный кубик опять на 1000 кубиков с ребром в  $0,1 \text{ мм}$ , то суммарная поверхность уже будет равна  $600 \text{ см}^2$ . После трех подобных дроблений получают  $10^{15}$  частиц с суммарной поверхностью в  $600\,000 \text{ см}^2$ .

Вода в количестве  $1 \text{ г}$ , падающая в виде крупного дождя, состоит из 30 капель с диаметром в  $4 \text{ мм}$ , общая поверхность которых равна около  $15 \text{ см}^2$ . Этот же грамм воды, падающей в виде мелкой росы, состоит уже из 30 миллионов капель с диаметром в  $0,4 \text{ мм}$  с общей поверхностью капель в  $1500 \text{ см}^2$ . Наконец, капля воды, превращенная в туман, состоит из 30 миллиардов частиц с диаметром в  $0,004 \text{ мм}$ , общая поверхность которых составляет уже  $1\,500\,000 \text{ см}^2$ .

Таким образом вещество, находясь в аэрозольном состоянии, имеет сильно развитую поверхность, которая и определяет ряд свойств вещества и в первую очередь скорость течения реакции, что должно быть учтено при применении вещества в виде аэрозоля. Увеличенная реакционная способность аэрозолей усиливает, например, гидролиз так, что некоторые вещества становятся непригодными для применения его в качестве ОВ.

Весьма важным фактором является также степень дисперсности или величина аэрозольных частиц: по величине аэрозольные частицы приближаются к размерам молекул, а поэтому и свой-

ства вещества в аэрозольном состоянии приближаются к свойствам молекул, сильно отличаясь от свойств вещества в недиспергированном состоянии. Как и молекулы газа, частицы аэрозоля находятся в непрерывном, беспорядочном движении, совершая так называемое броуновское движение, в результате чего происходит столкновение частиц и их слипание, т. е. процесс коагуляции. Процессу коагуляции способствуют: малая вязкость воздуха, наличие недостаточного числа одноименных электрически заряженных частиц (что уменьшает силу отталкивания) и некоторые другие факторы. Полученные в результате коагуляции крупные частицы быстро оседают и, таким образом, аэрозоль разрушается.

Частицы аэрозоля оседают не только в результате коагуляции. Под действием силы тяжести частицы аэрозоля медленно падают. Скорость падения частиц аэрозоля вычисляют формулой Стокса:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} g (\delta - \delta_0),$$

где  $v$  — скорость оседания в см/сек,  $r$  — радиус частицы в сантиметрах,  $\eta$  — вязкость воздуха в пуазах,  $\delta$  — плотность частицы в г/см<sup>3</sup>,  $\delta_0$  — плотность воздуха в г/см<sup>3</sup> и  $g$  — ускорение силы тяжести в см/сек<sup>2</sup>.

Формула Стокса может быть упрощена, так как  $\delta_0$  — плотность воздуха — по отношению к  $\delta$  — плотности частицы — величина малая и ею можно пренебречь, и формула принимает следующий вид:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} g \delta.$$

Наибольшее совпадение с опытными данными формула Стокса дает для частиц, диаметр которых  $d \geq 10^{-4}$  см.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость скорости оседания частиц

Размер частицы в см	Скорость падения частицы в см/сек
$10^{-2}$	120
$10^{-3}$	1,2
$10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$

В табл. 3 даны зависимости скорости оседания частиц от их размеров.

Устойчивость аэрозоля в полевых условиях главным образом зависит от метеорологических условий (ветер, конвекционные токи, температура). При большом ветре аэрозольное облако быстро рассеивается в атмосферу.

Соизмеримость размеров аэрозольных частиц с длиной волны видимых лучей в сочетании с огромной удельной поверхностью аэрозольных систем является причиной ряда оптических явлений, в результате которых аэрозольное облако приобретает маскирующие свойства. Это свойство аэрозоля широко используется

для создания дымовых завес. Часто при подборе соответствующего ОВ для создания аэрозоля можно одновременно с маскирующей способностью использовать и его токсичность.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Отравляющие вещества можно группировать по следующим признакам:

I. По характеру физиологического действия. Такую классификацию называют физиологической.

II. По времени проявления поражающего действия. Такую классификацию называют тактической.

III. По химическим функциям. Такую классификацию называют химической.

Другие предложенные классификации (производственная, физическая и др.) не представляют интереса и почти никогда не применяются.

**Физиологическая классификация.** Из нескольких предложенных методов физиологических классификаций наиболее распространенной является классификация Корнюбера, согласно которой все отравляющие вещества делятся на следующие группы:

I. Вещества общеядовитого действия. К ним относятся окись углерода и синильная кислота.

II. Удушающие вещества. В эту группу входят: хлор, фосген и дифосген.

III. Слезоточивые или лакримогенные вещества. В эту группу входят: галоидокетоны (хлорацетон, бромацетон, хлорацетофеном) и бромбензилцианид.

IV. Вещества кожного действия. К ним относятся: иприт и льюизит.

V. Чихательные вещества. В эту группу входят: дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин, адамсит.

Заслуживает также внимания физиологическая классификация, предложенная Эдере и Истэнном (10). Она основана на явлениях, вызываемых действием отравляющих веществ: 1) явления местного раздражения, 2) явления местного разрушения тканей и 3) явления общего отравления.

Поэтому Эдере и Истэнн делят все отравляющие вещества на три группы:

I. Раздражающие ОВ. К этой группе они относят вещества: а) раздражающие глаза или лакриматоры (типа бромистого бензола или ксилсила) и б) раздражающие органы дыхания или чихательные, вызывающие кашель и т. п. (типа дифенилхлорарсина, дифенилцианарсина).

II. Прижигающие ОВ. К ним они относят: а) вещества, прижигающие ткани легкого, или удушающие (типа хлора и фосгена) и б) вещества, прижигающие кожу, или везиканты (типа иприта и льюизита).

III. Общеядовитые ОВ. К ним относятся вещества типа синильной кислоты.

Физиологическая классификация для многих целей удобна, но она имеет ряд существенных недостатков. Многие отравляющие вещества обладают разносторонним действием на организм; даже лакриматоры при больших концентрациях могут оказать общедовитое действие, а поэтому весьма трудно классифицировать ОВ по определенным признакам физиологического действия.

**Тактическая классификация.** Очень удобно в условиях боевого применения классифицировать ОВ на стойкие и нестойкие.

**Нестойкие ОВ (НОВ).** К ним относятся отравляющие вещества, имеющие низкую температуру кипения, например, хлор, фосген, синильная кислота. Попадая в атмосферу, эти вещества образуют «газовое облако», которое довольно быстро рассеивается. Скорость рассеивания в значительной мере зависит от метеорологических условий и топографии местности. Больше всего стойкость «газового облака» зависит от силы ветра: при большом ветре «газовое облако» быстро рассеивается, а при безветрии, в лесу, ложбинах оно может задерживаться в течение нескольких часов.

К нестойким ОВ могут быть причислены и твердые вещества, имеющие малую упругость пара, например, адамсит, дифенилцианарсин и др., применяемые в аэрозольном состоянии. В условиях применения образуется ядовитый дым, передвигающийся с той или иной скоростью и быстро рассеивающийся в атмосферу. Кроме того при этом аэрозоль подвергается разрушению или разложению. Обе причины сильно уменьшают концентрацию ОВ в воздухе.

**Стойкие ОВ (СОВ).** К ним относятся ОВ, имеющие сравнительно высокую температуру кипения, например, льюизит и др. Такие вещества, попадая на поверхность земли или предметов, могут оставаться на них длительное время и, медленно испаряясь, поддерживать в течение длительного промежутка времени определенную концентрацию ОВ в воздухе.

Очень трудно провести границу между рядом «стойких» и «нестойких» веществ. Поэтому некоторые выделяют еще группу «малостойких» ОВ. К этой группе причисляют дифосген, хлорпикрин и др. отравляющие вещества, имеющие близкие к ним температуры кипения.

Эта классификация является не точной и может быть применена лишь для узко-практических целей — при тактической оценке ОВ.

В первой империалистической войне в Германии для тактических целей классифицировали ОВ по физиологическому признаку на следующие группы: зеленого, синего, желтого и белого креста.

К группе ОВ зеленого креста относили вещества удушающего действия (фосген, дифосген). К группе ОВ синего креста относили вещества раздражающего действия (дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин). К группе ОВ желтого креста относили вещества нарывного действия (иприт). К группе белого креста



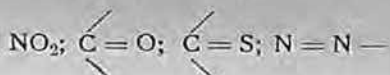
относили слезоточивые вещества (хлор- и бромацетон, хлор-ацетофенон и др.).

Снаряды, бомбы, мины и баллоны с ОВ, в зависимости от группы, маркировались соответственно окрашенным крестом.

Такая группировка ОВ весьма удобна для применения их в военной обстановке.

Приведенные выше классификации затрудняют изучение химии отравляющих веществ, а поэтому они являются неудовлетворительными. Более удобно группировать ОВ по химическому составу и строению, что впервые и сделал Чугаев. Другие авторы (Некрасов и Янковский), пытаясь связать состав и строение вещества с физиологическим действием, предложили химическую, так называемую, токсифорную классификацию ОВ.

**Токсофорная классификация.** В основе этой классификации лежат представления Эрлиха об аналогии между действием лекарственных вещества или яда на организм животного с действием красителя, окрашивающего ткань. По теории Витта красящие свойства органических веществ зависят от наличия в их молекуле определенных атомов или групп атомов, которые были названы хромофорными группами, или просто хромофорами. К таким группам относятся



и пр.; их наличие в молекуле красителя может быть обнаружено определенными полосами в спектре поглощения, характерными для данной группы. Радикалы, заметно изменяющие окраску, были названы ауксохромами.

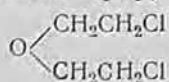
Окрашенное вещество само по себе не является еще красителем волокнистых веществ. Для этого необходимо, чтобы окрашенное вещество прочно фиксировалось волокном. Способность красителя фиксироваться волокном зависит от наличия в его молекуле ауксохромных групп:  $-\text{OH}$ ;  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{COOH}$  и др. Эрлих считал, что действие ядов и лекарственных веществ также зависит от наличия в их молекуле двух родов групп: токсифорных, аналогичных хромофорным, от которых зависит физиологическое действие вещества на организм животного, и гаптофорных (захватывающих), при помощи которых они присоединяются к молекулам вещества организма.

Некрасов и Янковский воспользовались теорией Эрлиха для объяснения действия отравляющих веществ на организм. Для классификации отравляющих веществ они пытались выделить в молекуле определяющие свойства и в первую очередь характер токсичности данного ОВ «токсофор». По данному или близкому к нему токсифору они причисляют то или иное ОВ к определенному классу соединений. В каждом классе таких соединений авторы устанавливают группы или подгруппы, характеризующиеся деталями строения сходных токсифоров и наличием тех или иных ауксотоксов (гаптофорных групп) (11).



На основании такого подхода все отравляющие вещества подразделяются ими на нижеперечисленные классы соединений.

I класс. Вещества, в которых роль токсофора играет атом галоида. К ним относятся галоидопроизводные углеводородов и простых эфиров: бромистый бензил,  $C_6H_5CH_2Br$ , его аналоги и гомологи; бромбензилцианид,  $C_6H_5CHBrCN$ , дихлорметилловый эфир,



его аналоги и гомологи.

II класс. Вещества, в которых роль токсофора играет ненасыщенность молекулы. К этому классу относятся: окись углерода,  $CO$ , галоидозамещенные непредельных углеводородов и галоидные ацетилены.

III класс. Вещества, в которых роль токсофора играет карбонильная группа. К этому классу относятся: альдегиды, кетоны и др. вещества, содержащие карбонильную группу.

IV класс. Вещества, содержащие в токсофоре серу. К этому классу относятся: сульфиды (иприт), сероводород, меркаптаны, эфиры серной кислоты (диметилсульфат).

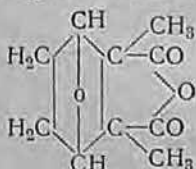
V класс. ОВ, содержащие в токсофоре азот. В этот класс входят: хлорпикрин, цианистые соединения, производные циановой,  $HO-CN$ , родановой,  $HSCN$ , или изородановой,  $HNCS$ , кислот.

VI класс. Вещества, содержащие в токсофоре мышьяк. К нему относят все мышьяксодействующие соединения.

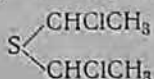
Одно время эта классификация имела некоторое распространение, но в настоящее время всеми почти оставлена, так как в основе ее лежит неправильный, механистический подход к связи между действием и строением вещества.

Теория лишь тогда полезна, если на ее основе можно предвидеть явления. Токсофорная же теория не только не обладает этим качеством, но даже известные факты не всегда могут быть при ее помощи объяснены.

Например, кантаридину приписывают следующее строение:



Из этой формулы видно, что у кантаридина отсутствуют «токсофорная» и «ауксотоксная» группы, а между тем он обладает сильным физиологическим действием, весьма ядовит и вызывает образование нарывов на коже. Наоборот,  $\alpha$ -дихлордиэтилсульфид,



имеет «токсофор» (атомы серы) и «ауксотокс» (атом хлора) и, несмотря на это, не обладает заметным физиологическим действием. Помимо этих примеров можно еще привести очень много других, указывающих на несостоятельность этой теории.

**Химическая классификация.** Значительно удобнее пользоваться классификацией, основанной на распределении веществ по их характерным группам в соответствии с классами соединений, принятыми в органической химии. В соответствии с этим ОВ могут быть разделены на следующие группы:

- I группа. Галоидопроизводные углеводов.
- II группа. Спирты, простые эфиры, альдегиды и кетоны.
- III группа. Производные карбоновых кислот.
- IV группа. Органические серосодержащие соединения.
- V группа. Органические азотсодержащие соединения.
- VI группа. Мышьяксодержащие соединения.
- VII группа. Главнейшие металлоорганические соединения.

### Литература

1. Хакман. Успехи химии IV, 483 (1935); Mielenz. Gassch. u. Luftsch. 2, 10 (1932).
2. Wehrli. Protar 4, 70 (1937).
3. Brigham. Army Ordnance 18, 334 (1938).
4. Флори и Черник. Вредные газы, ГОНТИ, стр. 128 (1938).
5. Flury. Z. exper. Med. 13 (1921).
6. Blaszkowska. C. 1936 II, 3750.
7. ЖФХ VIII, 51 (1936).
8. Physikalische Zeitschrift 14, 1273 (1913).
9. Nielsen. Schiess- und Sprengstoffwesen 26, 420 (1931).
10. Эдере и Истэн. Химическое оружие и его токсическое действие, стр. 8 (1939).
11. В. В. Некрасов. Химия отравляющих веществ, стр. 40 (1930).
12. Barre. Tidskrift militär Hälsovård (1, 1 (1936).
13. Guido Ferri. Gassch. u. Luftsch. 9, 60 (1939).
14. Вейцер, Лучинский. Химия и физика маскирующих дымов, Оборонгиз (1938).

### ГЛАВА II

## ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Летучие углеводороды действуют наркотически, т. е. вызывают обратимый паралич нервной системы. Сила наркотического действия зависит от состава и строения углеводородов, причем замечаются следующие закономерности:

а) По правилу Ричардсона, проверенному на углеводородах до октана включительно, физиологическое действие углеводородов тем сильнее, чем длиннее цепь углеродных атомов. Однако, углеводороды с более длинной углеродной цепью становятся мало летучими, и трудно достигается действующая концентрация паров.

б) Углеводороды с прямой цепью атомов углерода действуют сильнее соответствующих углеводородов с разветвленным строением.

в) Непредельные углеводороды — олефины, диолефины, гомологи ацетилена — действуют гораздо сильнее соответствующих предельных соединений. Кроме того, некоторые из них, например, бутилены, амилены и др. раздражающе действуют на дыхательные пути.

г) Циклические соединения действуют сильнее ациклических. Наличие кратных связей еще больше усиливает это действие. Наиболее ядовитыми из циклических соединений являются ароматические, а из этих последних — бензол и толуол.

Однако использование для химической войны даже наиболее ядовитых веществ из класса углеводородов нецелесообразно, так как их действие мало эффективно: концентрации, допускаемые органами охраны труда в рабочих помещениях, весьма велики. Так, например, эти концентрации для

Ацетилена	0,5 мг/л
Бензина	0,5 "
Бензола	0,1 "

Из углеводородов для химии отравляющих веществ имеют большое значение этилен и ацетилен, так как они являются исходными продуктами для производства важных отравляющих веществ: иприта и люизита.

Галоидированные углеводороды обладают более сильным наркотическим и общеядовитым действием чем углеводороды, причем физиологическое действие их также усиливается с удлинением углеродной цепи. Исключение составляют метильные галоидные производные,  $\text{CH}_3\text{X}$ , показывающие большую токсичность по сравнению с этильными, пропильными и т. д. производными. Как правило, с увеличением количества атомов галоида в молекуле токсичность соединений увеличивается. Кроме того замечено, что с увеличением атомного веса замещающего галоида ядовитость отравляющего вещества увеличивается, а наркотическое действие его ослабляется. Одновременное же присутствие в молекуле углеводорода галоида и кратной связи, особенно тройной, сильно повышает токсичность ОВ. На низших организмах и мышах доказано, что диодацетилен,  $\text{C}_2\text{J}_2$ , действует сильнее синильной кислоты (1).

Физиологическое действие галоидозамещенных ряда жирно-ароматических углеводородов в сильной степени зависит от положения атома галоида. Соединения с галоидом в ядре действуют лишь как слабые наркотики. Если же галоид находится в боковой цепи, то эти соединения вызывают сильное раздражение слизистой оболочки, особенно глаз. Как уже выше было указано, раздражающее действие иодзамещенных сильнее бромзамещенных, а бромзамещенных сильнее, чем у хлорзамещенных. Фтористые производные видимо не оказывают раздражающего действия.

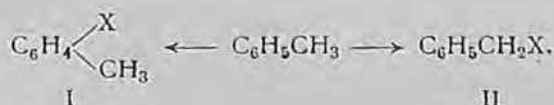
Среди галоидозамещенных жирно-ароматических углеводородов отсутствуют соединения, которые являлись бы сильно действующими боевыми отравляющими веществами, но некоторые



из них все же находили применение во время империалистической войны 1914—1918 гг. Другие же заслуживают внимания как промежуточные продукты для синтеза некоторых ценных ОВ.

## ГАЛОИДИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТОЛУОЛА

При прямом галоидировании толуола атом галоида, в зависимости от условий, может стать в ядро (I) или в боковую цепь (II):

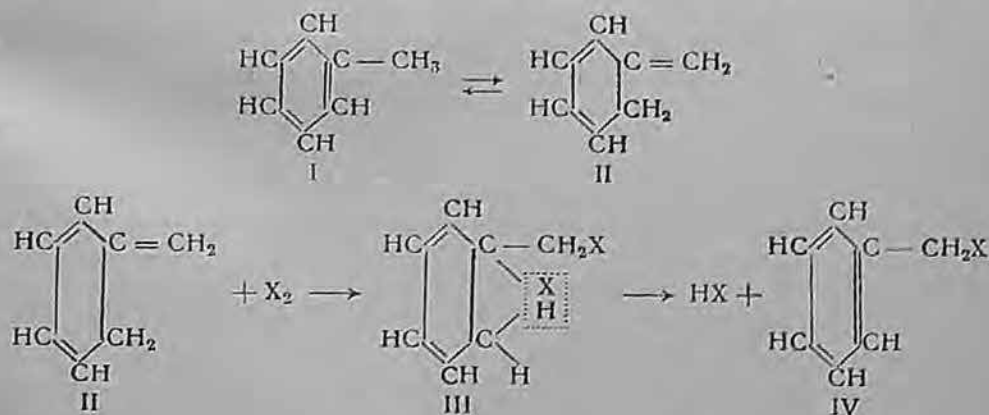


В первом случае галоидирование необходимо вести в присутствии переносчиков галоида (иод, железо, галоидные соли железа, сурьмы и пр.) и при низкой температуре. Эти соединения, как указывалось выше, не представляют интереса для химии ОВ.

Если галоидирование толуола ведется при температуре кипения или при освещении активным светом, а еще лучше при соблюдении обоих условий, то галоид становится в боковую цепь. Особо важное активирующее значение имеет свет: в темноте, даже при температуре кипения толуола, реакция галоидирования идет сравнительно медленно, а при хорошем освещении (солнечный свет, свет вольтовой дуги или ртутной лампы) галоидирование идет и при обычной температуре с большой скоростью.

Влияние на ход реакции нагревания и освещения можно объяснить двояко, или активацией молекулы толуола, или активацией молекулы галоида:

а) П. П. Шорыгин (2) направляющее влияние температуры объясняет возможным таутомерным превращением молекулы толуола при поступлении энергии извне в форму, обладающую большим запасом энергии, а потому и более реакционноспособную. Процесс галоидирования он представляет следующей схемой:



т. е. под влиянием света и температуры происходит превращение молекулы толуола в форму (II) с семициклической двойной связью, затем к соединению, изображенному формулой (II), присоединяется молекула галоида по месту двойной связи боковой цепи (III) и, наконец, от формы (III) отщепляется молекула хлористого водорода за счет галоида и водорода, расположенных у соседних атомов углерода (в ядре), с образованием двойной связи и восстановлением нормального бензольного ядра (IV).

Предложенный механизм реакции Шорыгин обосновывает следующими соображениями:

1. При галогенировании боковой цепи толуола необходимо для активирования его молекулы поступление энергии извне.

2. При хлорировании этилбензола преимущественно образуется  $\alpha$ -хлорэтилбензол,  $C_6H_5CHClCH_3$ , и лишь немного  $\beta$ -хлорэтилбензола,  $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ .

При бромировании этилбензола даже при  $0^\circ$ , но на солнечном свете, получается  $\alpha$ -бром-, а затем  $\alpha\alpha$ -дибром-этилбензол.

3. Перманганат калия, являющийся реактивом на двойную связь, на бензол не действует. При нагревании же толуола до  $95^\circ$  с раствором перманганата, последний обесцвечивается.

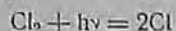
4. При действии азотной кислоты на толуол на холоду нитрогруппа становится в ядро, а при нагревании — в боковую цепь.

5. При повышенной температуре молекулярная рефракция толуола и сходных с ним соединений сильно увеличивается, что указывает на изменение структуры (табл. 4).

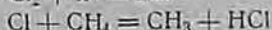
ТАБЛИЦА 4  
Изменение молекулярной рефракции с температурой

Вещество	Мол. рефр. вычисленная	Молекулярная рефракция найденная	Увеличение мол. рефр. в % на $1^\circ$
Циклогексан	27,58	27,58 ( $13,5^\circ$ ); 27,63 ( $44,6^\circ$ )	0,0059
Метилциклогексан	32,19	32,36 ( $16,3^\circ$ ); 32,51 ( $78,8^\circ$ )	0,0073
Толуол	30,93	31,03 ( $18,5^\circ$ ); 31,32 ( $90,35^\circ$ )	0,0113
Бензиловый спирт	32,47	32,55 ( $21,5^\circ$ ); 32,73 ( $70,3^\circ$ )	0,0119

б) Поглощая квант света, молекула галоида диссоциирует на атомы галоида, вступающие в реакцию с молекулой галогенируемого вещества. В результате образуется галогидоводород и свободный радикал, способный в свою очередь вступать в реакцию с молекулой галоида с одновременным освобождением атома галоида, а последний снова вступает в реакцию. Сказанное может быть проиллюстрировано схемой реакции фотохимического хлорирования водорода и метана (по Нернсту):



и т. д.



и т. д.

Такого типа реакции называются цепными. Количество звеньев цепи, т. е. количество молекул вещества, прореагировавших от одного квантового импульса, называется квантовым выходом. Квантовый выход фотохимического хлорирования водорода равен  $10^5$ , хлорирования метана —  $10^4$ , хлорирования толуола — 27 (при  $-80^\circ$ ). Продолжительность существования свободных атомов или возбужденных молекул равна  $10^{-8}$  сек.

Некоторые исследователи утверждают, что они наблюдали ускорение реакции хлорирования толуола даже в том случае, когда освещению подвергался только один из компонентов реакции, а именно, хлор (3). Пытаются объяснить активацию хлора, предполагая образование молекулы хлора, состоящей из трех атомов,  $\text{Cl}_3$  (4).

Свет не всегда направляет галоид в боковую цепь, как при реакции с толуолом (5). При хлорировании на свету третично-бутилбензола и *о*-бутилтолуола получают лишь хлорпроизводные с галоидом в ядре (6).

При хлорировании толуола могут быть получены продукты с одним, двумя или тремя атомами хлора в боковой цепи. Соответственно получаются хлористый бензил,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , хлористый бензилиден (или хлористый бензаль),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , и бензотрихлорид (или фенилхлороформ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ .

Сказанное относительно механизма хлорирования в равной степени относится и к бромированию. При действии брома получают аналогичные бромистые производные.

В военно-химической промышленности применяются лишь хлористый и бромистый бензил, а также бромистый ксилил и бромистый ксилилен.

### Хлористый бензил

Наиболее распространенным способом получения хлористого бензила является хлорирование толуола при температуре кипения. При этом может произойти и более глубокое хлорирование и образование побочных продуктов. Чтобы избежать нежелательного хода реакции, ее обычно прекращают, когда остается непрореагировавшим около  $\frac{1}{2}$  взятого толуола.

Хлорирование толуола в лабораторном и промышленном масштабах производится также и в паровой фазе. При этом хлористый бензил непрерывно отводится из сферы реакции, благодаря чему получается продукт, свободный от высших полихлоридов (8).

В патентной литературе (9) описан технический непрерывный способ хлорирования толуола при солнечном или искусственном освещении. По этому способу процесс хлорирования осуществляется в колонне, сделанной из стекла «Ругех» и заполненной стеклянными кольцами Рашига. В колонну горячий толуол непрерывно подается сверху, газообразный хлор — снизу, а готовый хлористый бензил отводится из нижней части колонны.

Хлорирующим средством для получения хлористого бензила может быть также и хлористый сульфурил (10). Реакция проводится при температуре кипения реакционной смеси и может быть выражена следующим уравнением:



По последним данным хлорирование толуола хлористым сульфуром на холоду протекает весьма медленно. Освещение реакционной жидкости ускоряет хлорирование, но реакция идет значительно быстрее в присутствии органических перекисей, например, перекиси бензоила (10а).

Хлористый бензил получается также при действии дихлорметилового эфира на бензол (11):



и при действии газообразного хлористого водорода на бензиловый спирт (12):



Последний способ практического интереса не представляет.

**Физические свойства.** Хлористый бензил — бесцветная жидкость с резким запахом. Пары вызывают слезотечение. Температура пл. — 43,2°, температура кип. 179°, температура кип. при уменьшенном давлении:

Р мм	92	76	62	48	40	28,6	22	17	8
Т. кип. °С	106,2	103	98,8	93,3	89,9	83,6	78,2	73,9	63,0

уд. вес (15°) 1,1138; плотность пара по воздуху 4,4. Мало растворим в воде, хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

**Химические свойства.** Хлористый бензил вступает в многочисленные реакции обмена, легко окисляется, легко нитруется и галоидируется.

Хлористый бензил холодной водой практически не омыляется. Лишь при длительном кипячении с нею — лучше в присутствии слабых оснований или углекислых щелочей — хлористый бензил омыляется в бензиловый спирт (жидкость с т. кип. 205°) (12):



С алкоголями и фенолями хлористый бензил легко реагирует с образованием простых эфиров:



С солями кислот хлористый бензил образует сложные эфиры:



С цианистым калием или натрием в спиртовом растворе хлористый бензил дает цианистый бензил (нитрил фенилуксусной кислоты) (13):



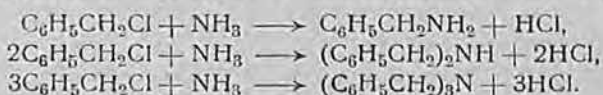


Цианистый бензил — бесцветная жидкость с темп. кип.  $232^\circ$ ; она не обладает заметными токсичными свойствами, однако после бромирования превращается в самое сильное из всех известных слезоточивых веществ — бромбензилцианид (подробнее ниже).

При действии иодистого калия в спиртовом растворе с хлористым бензилом образуется иодистый бензил (40):



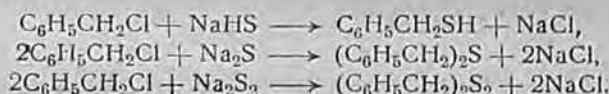
С спиртовым раствором аммиака хлористый бензил дает первичный, вторичный и третичный бензиламины по схеме (14):



С анилином аналогично образуется бензиланилин (15):



Хлористый бензил легко реагирует в спиртовом растворе с гидросернистыми, сернистыми и дисернистыми щелочами, образуя соответственно бензилмеркаптан, дибензилсульфид и дибензилдисульфид (16):



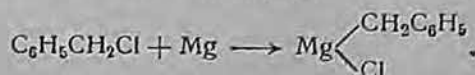
При хлорировании в присутствии иода хлористый бензил дает пара-хлорбензилхлорид (17) — твердое вещество с темп. пл.  $29^\circ$ , темп. кип.  $213\text{—}214^\circ$ , обладающее слезоточивыми свойствами.

При нитровании хлористого бензила дымящей азотной кислотой образуются смеси изомерных нитробензилхлоридов с примерным составом смеси: 52,6% пара-изомера, 32,1% орто-изомера и 15,3% мета-изомера (18). Если нитрование производится ацетилнитратом, то получается 60% орто- и 40% пара-изомера (19). Все нитробензилхлориды обладают слезоточивыми свойствами. Особенно сильно действует орто-изомер, который вызывает также раздражение кожи.

Хлористый бензил реагирует со многими металлами, в том числе с железом, медью, цинком и магнием. При нагревании хлористого бензила с порошком меди или с металлическим натрием образуется дибензил (20):

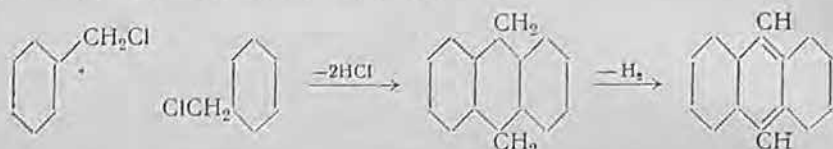


а с магниевыми стружками образуется магнийхлорбензил (21):



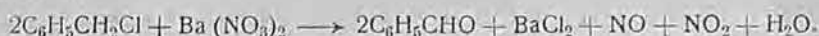
При кипячении хлористого бензила с цинковой пылью протекает энергичная реакция с выделением хлористого водорода и образованием смеси продуктов, из которых в чистом виде выделены толуол, антрацен и фенилтолилметан (22).

Образование толуола и антрацена наблюдается также при нагревании хлористого бензила с безводным хлористым алюминием (23). Вероятно, в этих условиях две молекулы хлористого бензила вступают в реакцию конденсации по Фриделю и Крафтсу, причем одновременно идет дегидрирование образовавшегося дигидроантрацена

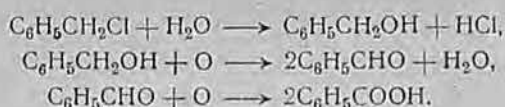


Сильные окислители, например, хромовая смесь, окисляют хлористый бензил до бензойной кислоты (24).

Более слабые окислители, например, азотнокислые соли щелочноземельных металлов производят окисление до бензальдегида (25).



При пропускании паров хлористого бензила в смеси с воздухом и водяным паром над катализатором (пятиокись ванадия) при 360—380° происходит одновременно омыление и окисление хлористого бензила (26). Реакции можно выразить следующими уравнениями:



Главным продуктом реакции является бензальдегид (выход 74% от теории).

Физиологическое действие. Хлористый бензил принадлежит к числу слезоточивых веществ. При высоких концентрациях вызывает также раздражение слизистой оболочки носа.

Минимальная раздражающая концентрация около 0,04 мг/л.

Непереносимая концентрация около 0,1 мг/л.

Военное значение. Хлористый бензил как слезоточивое ОВ действует слишком слабо, и его приготовление не может оправдать затрату толуола, очень ценного в военное время сырья. Самостоятельного боевого применения хлористый бензил не имеет, а используется лишь в качестве промежуточного продукта для синтеза бромбензилцианида.

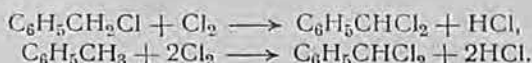
Применение хлористого бензила в мирное время довольно обширно и разнообразно. Из него получают бензиламины, применяемые при синтезе красителей, и бензиловые эфиры различных кислот и целлюлозы для парфюмерной промышленности,

промышленности искусственного волокна и пластмасс. Кроме того, хлористый бензил может быть переработан на бензиловый спирт и бензойный альдегид, используемые в парфюмерии.

## Аналоги и гомологи хлористого бензила

### Хлористый бензилиден

Хлористый бензилиден, называемый также хлористым бензалем, получается или при дальнейшем хлорировании хлористого бензила, или прямым хлорированием толуола, минуя выделение хлористого бензила:



В обоих случаях хлорирование ведут в условиях, указанных при получении хлористого бензила, т. е. при нагревании и освещении.

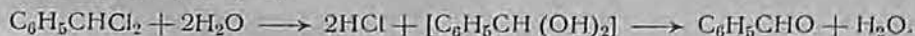
Чистый хлористый бензилиден без примеси недохлорированных или переохлорированных продуктов получается при действии пятихлористого фосфора или хлорангидридов кислот ( $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  и др.) на бензальдегид:



Однако, этот способ не имеет практического значения, так как сам бензальдегид чаще всего получается теперь из хлористого бензилидена.

**Физические свойства.** Хлористый бензилиден — бесцветная с резким запахом жидкость, пары его вызывают слезотечение, темп. пл. —  $16^\circ$ , темп. кип.  $207^\circ$ , уд. вес ( $14^\circ$ ) 1,2557; ( $0^\circ$ ) 1,2699.

**Химические свойства.** При нагревании хлористого бензилидена с водой до  $140\text{—}160^\circ$  он превращается в бензальдегид. Эта реакция ускоряется в присутствии щелочных соединений (сода, поташ, гашеная известь, гидрат окиси цинка и др.) (27). Прибавка солей железа способствует еще более быстрому течению реакции (28):



Со спиртовым раствором сернистого натрия хлористый бензилиден реагирует с образованием полимера (тримера) тиобензальдегида (29):



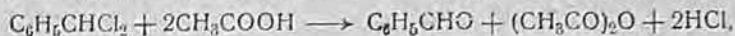
С алкоголями хлористый бензилиден обычно дает ацеталь:



При нагревании же хлористого бензилидена с алкоголем в запаянной трубке он омыляется, а спирт хлорируется до хлористого алкила (30):



Особенно хлорирующее действие хлористого бензилидена проявляется в присутствии хлористого цинка (31). Так, например, при взаимодействии хлористого бензилидена с уксусной кислотой в присутствии  $ZnCl_2$  образуется уксусный ангидрид, а при его наличии — хлорангидрид уксусной кислоты:



При нагревании хлористого бензилидена с фенолом получается 4,4'-диокситрифенилметан (32):



Аналогично при взаимодействии хлористого бензилидена с анилином в присутствии небольшого количества  $Zn$ -пыли идет энергичная реакция с образованием 4,4'-диамино-трифенилметана (33):



По последним двум реакциям можно судить о степени использования хлористого бензилидена для получения различных производных трифенилметана.

Физиологическое действие. Хлористый бензилиден действует в основном как слезоточивое вещество, однако несколько слабее, чем хлористый бензил. Вместе с тем общетоксическое действие его несколько сильнее действия хлористого бензила.

Военного значения хлористый бензилиден не имеет. В мирной промышленности он является промежуточным продуктом для получения бензальдегида, употребляемым в парфюмерной промышленности и в производстве многих основных и кислых красителей трифенилметанового ряда.

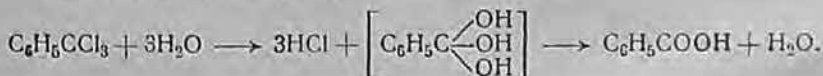
### Бензотрихлорид

Бензотрихлорид или фенилхлороформ образуется в тех же условиях, что и хлористый бензил и бензилиден, но при более энергичном действии хлора



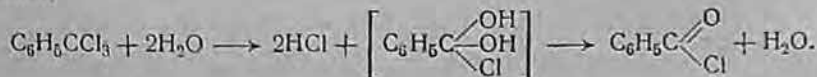
Физические свойства. Бензотрихлорид — бесцветная жидкость с темп. пл.  $21,2^\circ$  и темп. кип.  $213-214^\circ$ ; уд. вес ( $14^\circ$ ) 1,380.

Химические свойства. При нагревании с водой до  $150^\circ$  бензотрихлорид гидролизует до бензойной кислоты:



В присутствии железа или солей железа гидролиз совершается быстрее и при более низкой температуре ( $90-95^\circ$ ) (34).

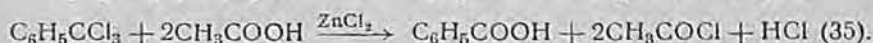
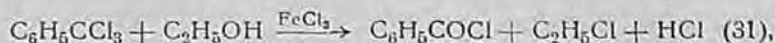
Гидролиз бензотрихлорида может быть проведен не до конца, а только до хлористого бензоила — продукта, имеющего самостоятельное значение:



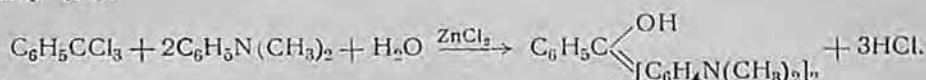
Для получения хлористого бензоила гидролиз ведется при  $100^\circ$  в присутствии  $FeCl_3$  или  $ZnCl_2$  с теоретическим количеством воды, рассчитанным по уравнению реакции.



В присутствии катализаторов ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) бензотрихлорид является хлорирующим агентом, так как, подобно хлористому бензилидену, он способен замещать на хлор гидроксильную группу спиртов и кислот:



Бензотрихлорид может реагировать с различными ароматическими соединениями, имеющими в пара-положении подвижный атом водорода, например (36):



Физиологическое действие. В парообразном состоянии бензотрихлорид вызывает слезотечение. По некоторым литературным данным вызывает экзему.

Бензотрихлорид военного значения не имеет. В мирной промышленности применяется для производства бензойной кислоты, хлористого бензоила и ряда органических красителей.

Из приведенной характеристики трех хлорированных производных толуола видно, что с увеличением количества атомов хлора в метильной группе токсичность не только не усиливается, а даже несколько снижается. Физиологическое действие усиливается, если атом хлора в хлористом бензиле заменяется атомом брома или иода.

### Бромистый бензил

Наиболее доступным методом получения бромистого бензила является бромирование толуола. Так же как и при хлорировании, бромирование необходимо вести при нагревании толуола до температуры кипения или при освещении:



По этому уравнению невыгодно проводить бромирование, так как при этом половина взятого брома расходуется на превращение в бромистый водород, а следовательно, в бромировании толуола не участвует. Кроме того в присутствии бромистого водорода реакция бромирования замедляется. Для экономии брома бромирование проводится в присутствии окислителей, окисляющих выделяющийся в процессе реакции бромистый водород



Бромистый бензил образуется также при действии: дибромметилового эфира на бензол (11):



четырехбромистого углерода на толуол (37):



и бромистого водорода или концентрированной бромистоводородной кислоты на бензиловый спирт (38):



**Физические свойства.** Бромистый бензил — бесцветная жидкость с раздражающим запахом, темп. пл. —  $3,9^\circ$ , темп. кип.  $198-199^\circ$  или  $127^\circ$  при давлении 80 мм и  $82,5^\circ$  при давлении 10 мм; уд. вес ( $22^\circ$ ) 1,4380; плотность пара по отношению к воздуху 5,9; максимальная концентрация паров (летучесть) в воздухе при  $20^\circ$  3,44 мг/л. Растворяется в большинстве органических растворителей. Очень мало растворим в воде.

**Химические свойства.** Химические свойства бромистого бензила аналогичны свойствам хлористого бензила.<sup>1</sup>

**Физиологическое действие.** Бромистый бензил действует подобно хлористому бензилу, но более сильно. Слезотечение наблюдается уже при концентрации 0,004 мг/л. Непереносимая концентрация 0,05—0,06 мг/л. Слегка раздражает дыхательные пути.

Военное значение бромистого бензила невелико, так как, хотя он и действует сильнее хлористого бензила, но это действие все же еще слабое. При производстве бромистого бензила расходуются два дорогостоящих продукта — бром и толуол. Кроме того бромистый бензил сильно разъедает металлы и, следовательно, транспортировка и хранение его сопряжены с дополнительными расходами.

### Иодистый бензил

Иодистый бензил получается взаимодействием хлористого бензила с иодистым калием или натрием в спиртовом растворе (39):



**Физические свойства.** Иодистый бензил — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $24,1^\circ$ , темп. кип. около  $226^\circ$  (с разложением); уд. вес ( $25^\circ$ ) 1,7335. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей, трудно растворим в холодном сероуглероде, нерастворим в воде. Плотность пара по отношению к воздуху 7,5. Максимальная концентрация паров (летучесть) в воздухе при  $20^\circ$  1,2 мг/л.

**Химические свойства.** Иодистый бензил по химическим свойствам аналогичен хлористому и бромистому бензилу, но со значительно большей реакционной способностью, мало устойчив и постепенно разлагается даже при хранении в стеклянной таре.

<sup>1</sup> Более подробно способы получения и свойства бромистого бензила см. в обзорной статье К. Джексон и М. А. Джексон, Успехи химии, IV, вып. 8, 1268 (1935).

Физиологическое действие. Иодистый бензил еще более сильный лакриматор, чем бромистый бензил. Непереносимая концентрация около 0,025 мг/л.

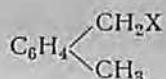
Военное значение невелико. В войне 1914—1918 гг. недолгое время применялся в смеси с бромистым бензилом, но скоро был оставлен из-за дороговизны, сравнительно слабого действия и малой устойчивости при хранении.

### Фтористый бензил

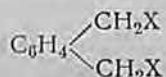
Это соединение было получено термическим разложением фтористого бензилтриметиламмония (40). Фтористый бензил — жидкость с темп. кип. 139,9°, уд. веса (25°) 1,023; слезоточивыми свойствами не обладает.

### Бромистый ксилил

Ксилол является гомологом толуола и во многом их химическая природа сходна. При галоидировании ксилола в условиях, обеспечивающих вступление галоида в боковую цепь, получают галоидные ксилилы,



а при дальнейшем действии галоида — галоидные ксилилены,



Технический ксилол, получаемый из каменноугольной смолы, представляет смесь трех изомеров ксилола и небольшого количества этилбензола. Главной составной частью технического ксилола (60—70%) является мета-ксилол. Темп. кип. чистого мета-ксилола 138,8°. Орто-ксилол имеет темп. кип. 144,1°, пара-ксилол — темп. кип. 138,23°, а этилбензол — темп. кип. 136°.

Во время войны 1914—1918 гг. применялся в качестве ОВ бромистый ксилил (41). При его получении бралось теоретически вычисленное (для образования монобромзамещенного) количество брома, но по окончании реакции все же имели смесь из непрореагировавшего ксилола, изомеров бромистого ксилила и бромистого ксилилена. После отгонки ксилола полученная смесь имела широкий температурный интервал кипения — от 140° до 225° — и сравнительно малую летучесть: при 20° — 2,4 мг/л; при 0° — 0,144 мг/л и при — 20° — 0,015 мг/л. Столь малая летучесть при — 20° не позволяла создать боевые концентрации в зимних условиях.

Бромистый ксилил — слезоточивое вещество. Непереносимая концентрация его равна около 0,02 мг/л.

Применялся бромистый ксилил русской и германской армиями. Для ускорения испарения немцы смешивали бромистый ксилил

с более легко кипящими ОВ, например, бромацетоном или хлорированными эфирами хлоругольной кислоты.

Широкого распространения бромистый ксилит не получил по тем же причинам, что и бромистый бензил.

Галоидированные производные жирно-ароматических углеводов с более длинной цепью интереса не представляют, так как по мере удаления атома галоида от ядра физиологическое действие этих соединений ослабляется. Другие жирно-ароматические галоидопроизводные, содержащие атом галоида в  $\alpha$ -положении к ядру, действуют слабее соответствующих галоидобензолов. Например,  $\alpha$ -хлорэтилбензол действует значительно слабее хлористого бензила. Наличие в боковой цепи кроме галоида еще и кратной связи несколько усиливает действие, хотя и не настолько, чтобы такие вещества можно было применять в качестве ОВ.

В табл. 5 даны некоторые представители галоидированных жирно-ароматических углеводов и их физиологическое действие.

ТАБЛИЦА 5  
Физиологическое действие галоидированных жирно-ароматических углеводов

Вещество	Температура кипения	Физиологическое действие
$\alpha$ -Хлорэтилбензол $C_6H_5CHClCH_3$	195° (с разложением)	Раздражение слизистых оболочек глаз и носа в течение 10 минут при конц. 1 мг/л Сильное слезотечение
$\alpha$ -Бромстирол $C_6H_5CBr=CH_2$	86—87° при вакууме в 11 мм	Запах гиацинтов; обжигает кожу
$\beta$ -Бромстирол $C_6H_5CH=CHBr$	108° при вакууме в 20 мм	
$\alpha$ , $\beta$ -Дибромстирол $C_6H_5CBr=CHBr$	132—135° при вакууме в 15 мм	Приятно пахнущее масло
$\beta$ , $\beta'$ -Дибромстирол $C_6H_5CH=CHBr_2$	135—136° при вакууме в 17 мм	Приятно пахнущее масло

#### Литература

1. Loew. Z. Biol. 19, 222 (1899).
2. Шорыгин. ЖРХО 58, 767 (1927).
3. Custis. Chem. Tr. J. 62, 90; C. 1919 I, 208; Jost, Schweitzer. Z. phys. Ch. B. 13, 373 (1931).
4. Ashan, Sep. C. 1919 I, 221.
5. Schramm. Ber. 18, 608 (1885).
6. Salibil. Chem.-Z. 35, 97 (1911).
7. Chem. Tr. J. 75, 733 (1925).
8. Зелинский, Максоров. ЖХП I, 4 (1925); Курсанов. ЖРХО 38 1304 (1906); Mason, Smale, Normann, Wheeler, Soc. 3150 (1931)
9. C. 1932 I, 1575.
10. C. 1903 I, 607; 1903 II, 1299; 1905 II, 367; 1905 II, 727; Silberrad, Parke. Soc. 127, 1724 (1925).
- 10a. Kharosh, Brown. Am. Soc. 61, 2142 (1939).
11. Stephen, Schort, Glading. Soc. 117, 510 (1920).
12. Cannizzaro. An. 88, 130 (1853); Norris. Am. Soc. 38, 638 (1916).
13. Cannizzaro. An. 96, 247 (1855).



14. Cannizzaro. An. 134, 128 (1865); An. Spl. B., 4, 24 (1863); Limpricht. An. 144, 305 (1867).
15. Fleischer. An. 138, 225 (1866); Matzudaira. Ber. 20, 1611 (1887).
16. Märcker. An. 136, 75, 88 (1865); Blanksma. Rec. 20, 137 (1901).
17. Beilstein, Kuhlberg, Neuhof. An. 146, 320 (1868).
18. Beilstein, Geithner. An. 139, 332 (1866); Kumpf. An. 224, 98, 100, 104, (1888); Noelling. Ber. 17, 385 (1884); Linden. C. 1932 I, 215.
19. Pictet, Khotinsky. Ber. 40, 1165 (1907).
20. Onufrowicz. Ber. 17, 836 (1884); Comey. Ber. 23, 1115 (1890).
21. Held. Ber. 37, 455 (1904); 38, 1682 (1905); Klages. Ber. 38, 2220, примеч. 5 (1905).
22. Prost. Bull. (2) 46, 248 (1886).
23. Perkin, Hogkinson, Soc. 37, 726 (1880); Schramm. Ber. 26, 1706 (1893).
24. Beilstein, Geithner. An. 139, 337 (1866).
25. Lauth, Grimaux. Bull. (2) 7, 106 (1867).
26. Шорыгин, Кизбер, Смольянинова. ЖПХ 2, 149 (1929); 3, 721 (1930).
27. Limpricht. An. 139, 318 (1866); Meunier. Bull. (2), 38, 160 (1882); Freund. Chem.-Zg. 803 (1927).
28. Schultze. Герм. пат. 82927 (1894); C. 1895, 1022.
29. From, Schmolld. Ber. 40, 2869 (1907).
30. McKenzie. Soc. 79, 1212 (1901).
31. McKenzie. C. 1929, I, 2823.
32. McKenzie. Soc. 79, 1216 (1901).
33. Böttinger. Ber. 12, 975 (1879).
34. Beilstein, Kuhlberg. An. 146, 331 (1868); Konek, Loczka. Ber. 57, 679 (1924).
35. Rabczewicz-Zubkowski. Roczn. Ch. 9, 523 (1929).
36. Dol. An. 217, 250, 261, 266 (1883).
37. Hunter, Edgar. Am. Soc. 54, 2025 (1932).
38. Kekulé. An. 137, 190 (1866); Norris. Am. Soc. 38, 639 (1916).
39. Kumpf. An. 224, 126 (1884); Meyer. Ber. 10, 311 (1877).
40. Ingold, Ingold. Soc. 2249 (1928).
41. Norris. Ind. Eng. Chem. 11, 817 (1919).

### ГЛАВА III

## СПИРТЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

### СПИРТЫ

Одноатомные предельные спирты обладают наркотическим действием и общей ядовитостью. Сила наркотического действия растет с увеличением молекулярного веса и выражается следующими относительными величинами (по отношению к этиловому спирту) (1):

Метиловый	— 0,8	Бутиловый	— 3,0
Этиловый	— 1,0	Амиловый	— 4,0
Пропиловый	— 2,0		

По физиологическому действию на живой организм метиловый спирт выделяется из всех спиртов. Он — слабый наркотик, но очень сильный нервный яд с резко выраженным кумулятив-

ным действием; характерны поражения зрительного нерва и сетчатки глаз. Считают, что при приеме внутрь смертельная доза равна 30 мл, однако уже 5—10 мл вызывают тяжелое отравление.

Наименее ядовитым является этиловый спирт. Пропиловый уже более токсичен (причем нормальный сильнее изо), а бутиловый еще токсичнее. Амиловые спирты кроме токсичности вызывают раздражение органов дыхания.

Наличие в спиртах кратной связи (аллиловый, кротилловый спирты) усиливает их токсичность и раздражающее действие на слизистые оболочки носа и особенно глаз. Аллиловый спирт примерно в 50 раз токсичнее пропилового (2) и в 150 раз токсичнее метилового (3).

Многоатомные спирты, кроме этиленгликоля, даже при введении внутрь мало ядовиты. Отравление ими через легкие исключено, вследствие их ничтожной летучести.

Хлорзамещенные спирты (этиленхлоргидрин и др.) ядовиты, они вызывают тяжелое поражение нервной системы и нарушение обмена веществ, а также производят раздражающее действие на органы дыхания. Некоторые полигалоидные спирты, например, трибромэтиловый и трихлоризопрпиловый, применяются в медицине как сильные наркотики и гипнотики («авертин» и «изопрал»).

Одноатомные ароматические спирты и многоатомные фенолы (фенол, крезол и т. д.) — сильные нервные яды, кроме того, они действуют прижигающим образом на кожу. Высшие представители (тимол и др.) безвредны.

Значительно слабее, чем фенолы, действуют жирно-ароматические спирты с гидроксильной группой в боковой цепи.

Хлорзамещенные фенолы раздражают слизистые оболочки и действуют на кожу подобно фенолам.  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы раздражают кожу и слизистые оболочки ( $\alpha$ - действуют сильнее, чем  $\beta$ ).

В качестве ОВ ни одно из соединений класса спиртов не применялось, но некоторые из них имеют важное значение для промышленности, производящей химические средства борьбы.

Метиловый спирт является одним из исходных продуктов для получения метилового эфира хлоругольной кислоты. Последний после хлорирования превращается в сильное БОВ — дифосген. Метиловый спирт является исходным сырьем и для получения диметилсульфата, который во время войны в смеси с хлорсульфоновой кислотой применяли под названием «ратионит» (см. ниже). Диметилсульфат применяется также при производстве метилдихлорарсина.

Из этилового спирта получается этилен, применяемый при производстве иприта. Как сырье для производства иприта этиловый спирт будет иметь меньшее значение, так как при новейших способах крекирования нефти и производства СК этилен получается в качестве отброса.

Этиленхлоргидрин применяется при производстве иприта по способу Мейера.

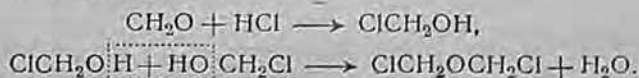
Простые эфиры, так же как углеводороды и спирты, обладают наркотическим действием. Это действие у эфиров настолько сильно, что некоторые из них (диэтиловый и др.) в смеси с хлороформом применяются для наркоза. Одновременно эфиры оказывают и общеядовитое действие, проявляющееся только при весьма высоких концентрациях.

Эфиры, содержащие двойную связь (винилэтиловый, аллилэтиловый, диаллиловый) более ядовиты, чем предельные эфиры, и они кроме того раздражают дыхательные пути.

Действие их усиливается при введении в молекулу эфира одного, а еще более — двух атомов галоида. В этих соединениях токсичность и раздражающее действие проявляются уже в такой степени, что некоторые галоидопроизводные эфиры применялись в качестве ОВ (симметричные дихлорметиловый и дибромметиловый эфиры).

### Симметричный дихлорметиловый эфир

При хлорировании диметилового эфира сначала образуется монохлорметиловый эфир,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$  (жидкость с темп. кип.  $59,5^\circ$ ), а затем симметричный дихлорметиловый эфир  $\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . Дальнейшее хлорирование может привести к полному замещению атомов водорода на хлор и к образованию гексахлорметилового эфира (4). Ограничить хлорирование получением дихлорметилового эфира трудно. Поэтому предпочитают получать его из формальдегида. При действии на формальдегид или его полимеры (параформальдегид, триоксиметилен) хлористого водорода образуется неустойчивый хлорметиловый спирт, содержащий при одном углероде и атом хлора и гидроксильную группу. В присутствии водоотнимающих агентов (концентрированной серной кислоты) это соединение превращается в симметричный дихлорметиловый эфир (5):



Хлористый водород для этой реакции получается разложением разбавленного раствора хлорсульфоновой кислоты небольшим количеством 70—80% серной кислоты (6):



Образующийся в результате разложения хлористый водород идет на реакцию, а серная кислота служит конденсирующим средством.

Недавно предложен новый способ проведения вышеуказанной реакции (7). По этому способу параформальдегид растворяют в концентрированной серной кислоте и раствор насыщают газообразным хлористым водородом; выход дихлорметилового эфира

при этом достигает 85%. Можно также к раствору параформальдегида в серной кислоте добавлять при охлаждении и перемешивании вычисленное количество хлористого аммония; в этом случае выход составляет 70%.

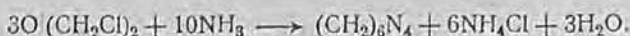
**Физические свойства.** Дихлорметилловый эфир — бесцветная жидкость, с резким раздражающим запахом; темп. кип. 103—105°, уд. вес (20°) 1,315; плотность пара по отношению к воздуху = 4,0; летучесть при 20° 180 мг/л; растворим в эфире, бензоле и других органических растворителях.

**Химические свойства.** Дихлорметилловый эфир легко разлагается водой, особенно горячей. Гидролизует также во влажном воздухе:



щелочи же вызывают более быстрый распад.

При действии аммиака на дихлорметилловый эфир образуется гексаметилентетрамин (уротропин) и хлористый аммоний:



С алкоголями и безводными солями кислот дихлорметилловый эфир реагирует с образованием соответствующих эфиров:



В присутствии хлористого цинка дихлорметилловый эфир реагирует с бензолом, образуя хлористый бензил:



**Физиологическое действие.** Пары дихлорметиллового эфира уже при концентрации 0,014 мг/л заметно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательные пути; при концентрации 0,47 мг/л в течение нескольких секунд выводят из строя, а в течение 1—2 мин. вызывают смертельное поражение легких.

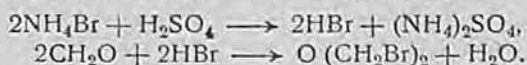
**Военное значение.** В первой империалистической войне Германия применяла некоторое время дихлорметилловый эфир главным образом в смеси с другими отравляющими веществами, например, этилдихлорарсином и ипритом, но впоследствии он не стал применяться как малоценное вещество. Германия за время войны 1914—1918 гг. произвела 233 т этого эфира.

### Симметричный дибромметилловый эфир

$\alpha\alpha'$ -Дибромметилловый эфир, как и дихлорметилловый эфир, получается действием бромистого водорода на формальдегид в присутствии серной кислоты (9). На практике пользуются HBr,



получаемым в процессе реакции из бромистых солей и серной кислоты (6), или из пятибромистого фосфора и воды (8).



**Физические свойства.** Бесцветная жидкость с резким раздражающим запахом; темп. кип.  $154\text{--}155^\circ$ ; уд. вес ( $20^\circ$ ) 2,203; плотность паров по отношению к воздуху равна 7; летучесть ( $20^\circ$ ) 31,6 мг/л.

Химические свойства и физиологическое действие аналогичны свойствам предыдущего эфира.

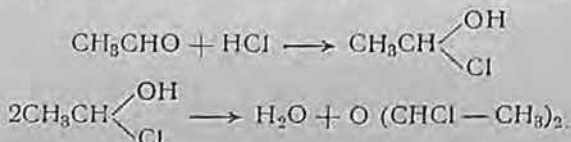
Во время первой империалистической войны применялся Германией. Произведено 69 т.

### Симметричный диодметилловый эфир

Получается при действии иодистого водорода на формальдегид. Жидкость с темп. кип.  $219^\circ$  (5). Сильно действует на глаза.

### $\alpha\alpha'$ -Дихлорэтиловый эфир

$\alpha\alpha'$ -Дихлорэтиловый эфир образуется при пропускании хлористого водорода в ацетальдегид. При этом в качестве промежуточного продукта образуется  $\alpha$ -хлорэтиловый спирт (малоустойчивая жидкость с темп. кип.  $25\text{--}30^\circ$  при вакууме в 10 мм), который далее превращается с потерей воды в эфир:



$\alpha\alpha'$ -Дихлорэтиловый эфир — жидкость с темп. кип.  $116\text{--}117^\circ$ ; уд. вес ( $12^\circ$ ) 1,1376; обладает резким запахом, легко разлагается водой (особенно горячей) до ацетальдегида и хлористого водорода.

### $\beta\beta'$ -Дихлорэтиловый эфир

$\beta\beta'$ -Дихлорэтиловый эфир — кислородный аналог иприта — получается отнятием воды от этиленхлоргидрина серной кислотой (10):



Он образуется в качестве побочного продукта при производстве этиленхлоргидрина.  $\beta\beta'$ -Дихлорэтиловый эфир — жидкость с темп. кип.  $177\text{--}178^\circ$  и уд. весом ( $20^\circ$ ) 1,213. Не растворим в воде и не гидролизует даже горячими растворами едких щелочей. В спиртовом растворе легко реагирует с алкоголями, фенолями, аммиаком и аминами (11). Обладает слабыми раз-

дражающими свойствами и значительным ядовитым действием; действует на кожу значительно слабее, чем  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид (иприт); наблюдается лишь общее отравление через кожу. Применяется в промышленности как высококипящий растворитель («хлорекс»).

Таким образом из класса простых эфиров наиболее сильным физиологическим действием обладают симметричные дигалоидозамещенные метилового эфира. Судя по официальным литературным данным, ценных отравляющих веществ не найдено пока в этом классе, и для различных синтезов широко изучается применение  $\beta\beta'$ -дихлорэтилового эфира (12).

### АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды обладают наркотическими свойствами и некоторой общей ядовитостью. Кроме того они сильно раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Последней особенностью отличаются низшие представители ряда. Так, например, формальдегид уже при концентрации 0,025 мг/л вызывает сильное раздражение слизистых оболочек. С удлинением цепи углеродных атомов альдегидов (до некоторого предела) раздражающее действие их ослабляется, а наркотическое — наоборот усиливается. Ароматические альдегиды почти безвредны. Токсичность и раздражающее действие галоидозамещенных альдегидов и альдегидов с кратной связью усиливается. Хлорированные альдегиды жирного ряда, как, например, трихлорацетальдегид (хлораль) и его гидрат (хлоральгидрат) обладают сильным снотворным действием и применяются в медицине. Такими же свойствами обладает бромальгидрат. Последний кроме того раздражает дыхательные пути.

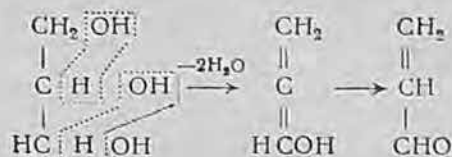
В войне 1914—1918 гг. из класса альдегидов в качестве отравляющего вещества применялся только акролеин, простейший представитель непредельных альдегидов. Некоторый интерес представляет также кротоновый альдегид и оксим трихлорацетальдегида.

### Акролеин

Акролеин образуется при термическом разложении жиров и глицерина, а также при действии на глицерин различных водоотнимающих агентов. Во время войны 1914—1918 гг. французский химик Муре (13) разработал технический способ получения акролеина. Он определил, что наибольший выход акролеина получается при дегидратации глицерина при температуре около 200° смесью бисульфата и сульфата калия (или натрия). Выход акролеина составляет около 60—70% от теории.

Механизм реакции образования акролеина можно представить следующим образом: сначала как при обычном процессе дегидратирования спирта происходит отнятие двух молекул воды от каждой молекулы глицерина, а затем образующийся при этом

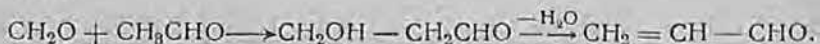
непределенный спирт с гидроксильной группой у этиленовой связи (энол) изомеризуется в альдегид:



Дегидратирующим средством для получения акролеина из глицерина предложен также сульфат магния (14) и др. соединения.

По германскому патенту чистый акролеин получается при нагревании глицерина с небольшим количеством кизельгура (15).

В связи с высокой стоимостью глицерина, нужного для производства акролеина, интерес также представляет способ его получения дегидратацией  $\beta$ -оксипропионового альдегида, образующегося путем алдольной конденсации из формальдегида и ацетальдегида:



Однако, достигнутый при этом выход акролеина не высок (30).

**Физические свойства.** Акролеин — бесцветная жидкость с резким раздражающим запахом, с темп. кип.  $52-52,5^\circ$ , уд. весом ( $20^\circ$ ) 0,8410, и с коэффициентом преломления  $n = 1,39975$ ; плотность паров по отношению к воздуху 1,9; летучесть ( $20^\circ$ ) 407 мг/л. Растворимость акролеина в воде ( $20^\circ$ ) 21,6%; он хорошо растворим в органических растворителях.

**Химические свойства.** Наличие альдегидной группы и этиленовой связи делает акролеин весьма реакционноспособным и вместе с тем мало устойчивым веществом. При хранении акролеин претерпевает так называемую «дисакрильную» полимеризацию — быстрое самопроизвольное необратимое превращение в бесцветное, твердое и аморфное вещество, нерастворимое в воде, спирте, кислотах и щелочах. Продукт полимеризации является высокомолекулярным веществом и название — «дисакрил» — ему не соответствует. Природа дисакрильной полимеризации еще не выяснена. Полимеризация акролеина ускоряется действием света, тепла и некоторых соединений, образующихся одновременно с акролеином. Кроме того, акролеин способен и к другому виду полимеризации, так называемой, смоляной, протекающей медленно, в результате чего получается смолистый продукт. Основания ускоряют этот вид полимеризации.

Как показали опыты Муре, акролеин легко может быть стабилизирован, если прибавить к нему небольшое количество одноатомного или полиатомного фенола. Акролеин сохраняется также без изменения в течение длительного срока, если к нему прибавить гидрохинон, пирогаллол и пирокатехин в количестве 1:4000.

При осторожном действии на акролеин кислородом воздуха или влажной окисью серебра он окисляется в акриловую кислоту:

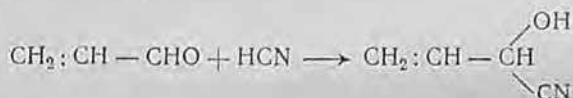


При действии же на акролеин сильных окислителей (азотной кислоты, уд. веса 1,2) происходит разрыв двойной связи с образованием смеси муравьиной, щавелевой и гликолевой кислот. Хромовая смесь окисляет акролеин до углекислоты.

При восстановлении акролеина, в зависимости от условий, получают различные продукты. Так, например, при действии водорода в присутствии коллоидного палладия получается аллиловый и пропиловый спирты, при действии водорода в присутствии никеля или амальгамы алюминия — пропионовый альдегид, а при действии медно-цинковой пары — дивинилгликоль:



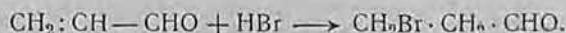
К акролеину, как и ко всем альдегидам, присоединяется синильная кислота, и получается нитрил винилгликолевой кислоты:



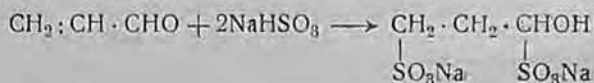
К акролеину легко присоединяются галоиды, образуя малоустойчивые  $\alpha$ ,  $\beta$ -дигалоидопроизводные пропионового альдегида. Последние легко теряют галогеноводород и превращаются в  $\alpha$ -галоидоакролеин, — довольно токсичные соединения, обладающие сильным слезоточивым действием (16).



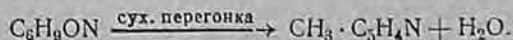
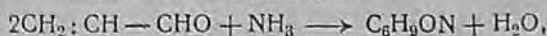
Присоединение галогеноводородов к акролеину идет не по правилу Марковникова, и получаются  $\beta$ -галоидопроизводные пропионового альдегида (17):



С бисульфитом натрия акролеин реагирует так, что одна молекула  $\text{NaHSO}_3$  присоединяется нормально к карбонильной группе, другая же молекула  $\text{NaHSO}_3$  — по месту двойной связи (18):



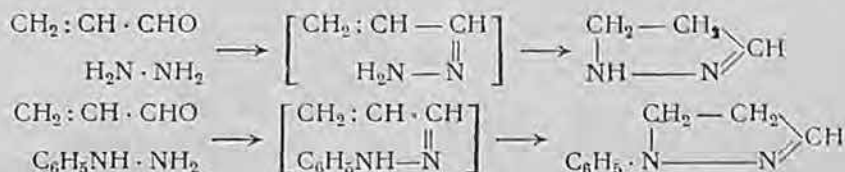
Подобно всем альдегидам акролеин реагирует с аммиаком, однако, строение образующегося при этом вещества точно не установлено. Известно лишь, что при сухой перегонке полученный продукт этой реакции превращается в  $\beta$ -пиколиин (3-метилпиридин):



В эфирном растворе с гидразином и фенилгидразином акролеин дает сначала гидразоны, которые однако быстро претерпевают внутримолеку-



лярное превращение с присоединением амино-группы по месту двойной связи, что приводит соответственно к образованию пиразолина и фенилпиразолина (19):



Качественное определение. Для качественного определения акролеина применяются обычные реактивы на альдегиды, а именно: аммиачный раствор окиси серебра (образование серебряного зеркала) и бисульфит (образование кристаллического соединения).

Кроме того, акролеин может быть обнаружен цветными реакциями. Смесь акролеина с тиофеном и концентрированной серной кислотой окрашивается в карминовокрасный цвет (20).

Акролеин с 1%-ым раствором нитропруссид натрия в присутствии пиперазина, пиперидина или диметиланилина дает синее окрашивание (чувствительность 1:3000); от аммиака эта окраска меняется на фиолетовую, от едкого натра — на красную, от ледяной уксусной кислоты — на сине-зеленую (21).

Если к раствору акролеина прибавить 1 каплю 3%-ной перекиси водорода и 5 мл концентрированной соляной кислоты, и смесь оставить стоять в течение 1 минуты, а затем взболтать ее с 5 мл 1%-ного эфирного раствора флороглюцина, то водный раствор окрашивается в темнокрасный цвет (22).

Раствор акролеина с *m*-динитробензолом в присутствии щелочи окрашивается в фиолетово-красный цвет, изменяющийся от уксусной кислоты в желтовато-красный.

Количественное определение. Количественно акролеин определяется превращением его в бисульфитное соединение (см. выше). Для этого навеску акролеина растворяют в воде и к полученному раствору прибавляют избыток титрованного раствора бисульфита натрия. После 6-часового стояния избыток бисульфита титруют иодом (23):



Физиологическое действие. В парообразном состоянии акролеин сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, он обладает также и общеядовитыми свойствами.

Непереносимая концентрация паров акролеина в воздухе около 0,01 мг/л.

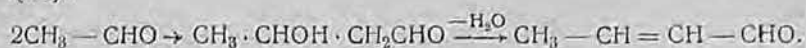
Военное значение. Во время войны 1914—1918 гг. французской армией акролеин применялся для начинки ручных гранат. За все время войны акролеина было произведено около 200 т. В дальнейшем, как ОВ, акролеин по всей вероятности не будет применяться, так как токсический эффект его сравни-

тельно мал, физически и химически он мало стоек, а исходное сырье, глицерин, весьма дорого и в военное время в больших количествах потребляется для производства динамита.

### Аналоги и гомологи акролеина

#### Кротоновый альдегид

Кротоновый альдегид получается проще, чем акролеин. Исходным продуктом для его синтеза является ацетальдегид, который под влиянием кислот, щелочей и многих солей уплотняется в непрочный алдоль. Последний уже при перегонке легко теряет воду и превращается в кротоновый альдегид (24). Реакции уплотнения и дегидратации могут быть объединены в один процесс. Для этого паральдегид вносят в охлажденную серную кислоту (28):



Кроме того, кротоновый альдегид может быть получен, но с небольшим выходом, при действии разбавленной серной кислоты (1:1) на ацетилен (29):



**Физические свойства.** Кротоновый альдегид — жидкость с темп. кип.  $104-105^\circ$  и уд. весом ( $15^\circ$ ) 0,8607; растворимость кротонового альдегида в воде ( $20^\circ$ ) 9,7%, а сам растворяет воду в количестве 8,8% ( $20^\circ$ ). В химическом отношении во многом сходен с акролеином.

**Физиологическое действие.** Кротоновый альдегид, как и акролеин, раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Воздействие его на глаза приводит к весьма болезненному заболеванию их. С увеличением экспозиции чувствительность организма к действию кротонового альдегида возрастает. По силе действия он приблизительно равен акролеину.

Военного применения кротоновый альдегид до сих пор не имел, но американская фирма Carbid and Carbon Chemicals Corp. производит его в заводских масштабах в качестве одной из составных частей для наполнения слезоточивых гранат и бомб. Кротоновый альдегид применяется также для придания более острого запаха светильному газу.

#### Пропаргиловый альдегид

Из альдегидов ацетиленового ряда заслуживает внимания пропаргиловый альдегид,  $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CHO}$ , жидкость с темп. кип.  $60^\circ$ , пары которого сильно раздражают слизистые оболочки носа и глаз. Даже после кратковременного воздействия небольшой концентрации паров пропаргилового альдегида раздражение слизистой оболочки глаз чувствуется еще длительное время (час и более). Военного значения это вещество не имеет, так как, на-



Галоидированные кетоны резко отличаются от кетонов сильно выраженной способностью раздражать слизистую оболочку глаз. Одновременно некоторые из них вызывают еще крапивный ожог кожи. Лакримогенные свойства сохраняются и у оксимов галоидированных кетонов. Галоидированные кетоны жирного и жирно-ароматического ряда являются настолько сильными лакриматорами, что некоторые из них были использованы в качестве боевых ОВ. Во время войны 1914—1918 гг. применялись хлор- и бром-ацетон, а к концу ее —  $\omega$ -хлорацетофенон, оказавшийся более сильнодействующим ОВ, чем первые два соединения.

### Галоидированные кетоны жирного ряда

Галоидированные кетоны могут быть получены по общему методу — действием свободного галоида на кетон:



Скорость реакции увеличивается, а образование побочных продуктов снижается, если галоидирование проводится в растворителе и из сферы реакции удаляется образующийся галоидоводород. Последнее достигается или химическим способом (нейтрализацией) или механическим (продувкой инертным газом).

Механизм реакции галоидирования кетонов может быть удовлетворительно объяснен, если принять во внимание способность кетонов к изменению структуры, известному под названием кетоэнольной таутомерии:

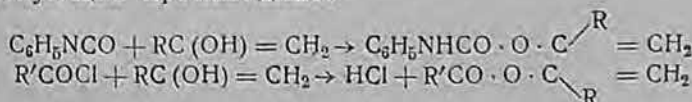


Наличие этих двух таутомерных форм доказывается следующими фактами:

1. При действии хлорного железа на кетон получается интенсивное фиолетовое окрашивание раствора. Эту окраску дает только энольная форма кетона.

2. При действии брома на кетон происходит присоединение брома, что указывает на наличие двойной связи. Эта реакция применяется для количественного определения энольной формы в кетонах.

3. Фенилизоциан и галоидоангидриды кислот реагируют с кетонами, образуя новые соединения.<sup>1</sup> Эти реакции могут быть объяснены следующим образом: фенилизоциан и галоидоангидриды кислот реагируют с гидроксильной группой энола, давая соответствующие производные:



<sup>1</sup> См. в частности реакцию фосгена с ацетоном на стр. 105.

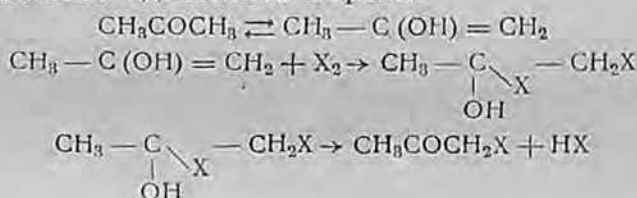


4. Вымораживанием или фракционированной перегонкой в высоком вакууме кетонов в некоторых случаях удается выделить каждую форму в отдельности.

5. Молекулярная рефракция различна для энольной и кето-формы.

Количество энольной формы в данном кетоне зависит от характера кетона, температуры и растворителя. На состояние равновесия обоих таутомерных форм влияет также и кислотность среды: наличие Н-ионов сдвигает равновесие вправо и способствует энолизации. Однако, наблюдается иногда увеличение количества энла и под влиянием ОН-ионов. В нормальном состоянии ацетон находится преимущественно в виде кето-формы, а ацетил-ацетон — в форме энла (80,4%).

Исходя из способности кетонов к кето-энольной таутомерии, механизм реакции галоидирования объясняется присоединением галоида по месту двойной связи энла, с последующим отщеплением галоидоводорода. По мере расходования энольной формы равновесие сдвигается вправо.

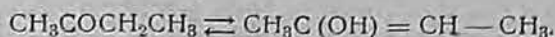


Поводом для такого толкования галоидирования кетонов явились наблюдения Лэпворта (32) и других химиков над скоростью реакции бромирования ацетона. Если бы бромирование протекало так, как его обычно изображают:



то эту реакцию нужно отнести к реакции второго порядка. На самом же деле, по измерению Лэпворта, бромирование кетонов идет как реакция первого порядка, и скорость его не зависит от концентрации брома. Это противоречие может быть объяснено лишь тем, что бромирование идет в несколько стадий. Так как процесс присоединения брома по месту двойной связи и отщепление элементов бромистого водорода протекает весьма быстро, то скорость бромирования лимитируется лишь наиболее медленной стадией энолизации кетона, которая соответствует реакциям первого порядка.

Образование энла в несимметричных кетонах происходит преимущественно за счет вторичного или третичного атома водорода:



Поэтому в продуктах галоидирования таких кетонов преобладают производные с галоидом во вторичном или третичном положении:



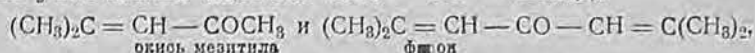
Галоидированные кетоны также способны к кето-энольной таутомерии. Поэтому в большинстве случаев при реакциях галоидирования кетонов даже с вычисленным количеством галоида, кроме моногалоидопроизводных, образуются также и дигалоидо-производные, причем часть кетона остается совершенно без изменения.

### Хлорацетон

Наиболее простым и удобным способом получения хлорацетона является прямое хлорирование ацетона газообразным хлором:



Под влиянием образующегося хлористого водорода может произойти уплотнение ацетона  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$  до



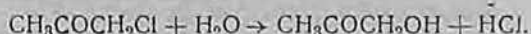
которые также хлорируются. Эти побочные продукты загрязняют получаемый хлорацетон. Поэтому, хлорирование ацетона проводится в присутствии мрамора и небольшого количества воды (33), для связывания выделяющегося  $\text{HCl}$  и растворения образующегося хлористого кальция:



Обычно реакцию не доводят до полного использования ацетона, так как в противном случае получается много дихлорацетона и других полихлоридов.

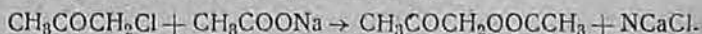
**Физические свойства.** Хлорацетон — бесцветная жидкость с приятным, но раздражающим запахом. Темп. кипения  $119^\circ$ , уд. вес ( $15^\circ$ ) 1,154. Заметно растворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Плотность паров по отношению к воздуху 3,2. Летучесть ( $20^\circ$ ) 61 мг/л.

**Химические свойства.** При кипячении хлорацетона с водой происходит гидролиз его с образованием ацетона<sup>1</sup> (жидкость с темп. кип.  $145-146^\circ$ ):

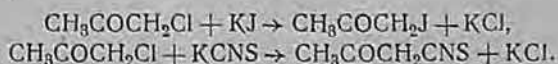


В присутствии щелочей гидролиз идет быстрее.

Хлорацетон легко реагирует с солями органических кислот, — образуя эфиры ацетона (35), например:



С бромистыми, иодистыми и роданистыми солями в спиртовом или ацетоновом растворе хлорацетон вступает в реакцию обмена (36).



<sup>1</sup> Препаративно ацетол получается действием безводного муравьино-кислого натрия на раствор хлорацетона в метиловом спирте (34).

Подобным же образом взаимодействует хлорацетон с сернистым натрием (37):

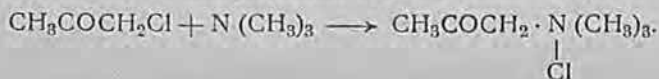


Образуется при этом диацетонилсульфид — желтое густое масло с темп. кип. 130—135° при давлении в 10 мм, не растворимое в воде. Если хлорацетон обработать избытком спиртового раствора сернистого натрия, то реакция проходит быстро и полностью. Поэтому раствор сернистого натрия может применяться для дегазации хлорацетона.

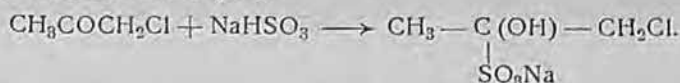
С сухим аммиаком хлорацетон превращается в аминокетон (ацетониламин) (38):



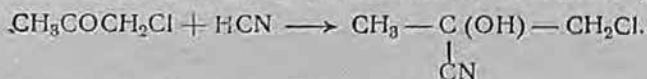
С третичными аминами хлорацетон реагирует с образованием аммониевых соединений. Например, с триметиламином хлорацетон дает хлористый триметилацетонил аммоний (39):



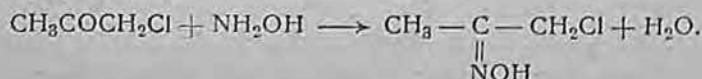
Как все кетоны, хлорацетон образует с бисульфитом натрия продукт присоединения (40):



Хлорацетон присоединяет также синильную кислоту и превращается в нитрил  $\alpha$ -окси- $\beta$ -хлоризомасляной кислоты (41):

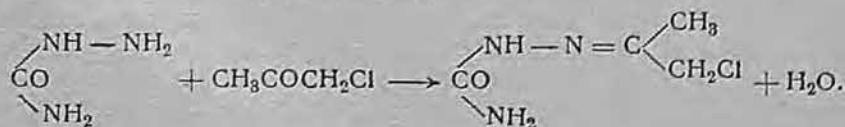


При взаимодействии с гидроксиламином хлорацетон дает хлорацетоноксим (36):



Хлорацетоноксим — жидкость с темп. кип. 84,5° при давлении в 21 мм, обладающая сильным слезоточивым действием.

С семикарбазидом хлорацетон образует кристаллический малоустойчивый семикарбазон (42):



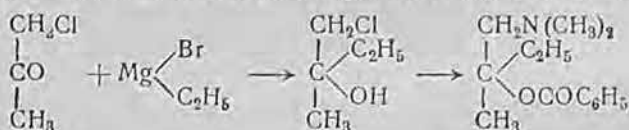
Подобно самому ацетону, хлорацетон склонен к полимеризации и с течением времени превращается в черную массу. Неболь-

шое количество хлористого водорода, остающееся в хлорацетоне даже после перегонки, ускоряет его осмоление. При полимеризации хлорацетона иногда наблюдались взрывы (43).

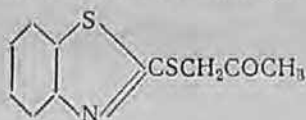
**Физиологическое действие.** В основном действие хлорацетона сводится к сильному раздражению глаз, а в высоких концентрациях — также и дыхательных путей. Слезотечение наблюдается уже при концентрации 0,018 мг/л, непереносимая концентрация 0,1 мг/л. Концентрация порядка 0,4 мг/л может вызвать заболевание вследствие некоторой токсичности хлорацетона.

**Военное значение.** Хлорацетон применялся во время войны 1914—1918 гг. в небольшом количестве французской армией. Он входил в состав «мартонита» (смесь хлор- и бромацетона). В будущей войне хлорацетон, вследствие сравнительно слабого физиологического действия, по всей вероятности, применения иметь не будет.

В мирное время хлорацетон находит ограниченное применение: для приготовления стоваина (анестезирующего вещества):

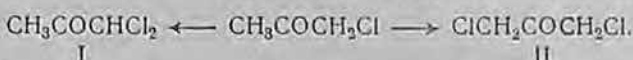


и некоторых ускорителей вулканизации резины (44) например,



Дихлорацетон

При дальнейшем хлорировании хлорацетона второй атом хлора становится как в одну, так и в другую метильную группу:



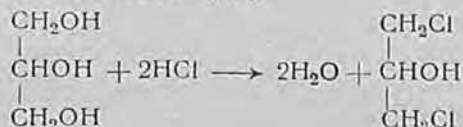
Образуются одновременно симметричный (II) и несимметричный дихлорацетон (I), причем преимущественно образуется несимметричный дихлорид и лишь небольшое количество симметричного производного (45).

Несимметричный дихлорацетон (жидкость, темп. кип. 120°) по физиологическому действию уступает монохлорацетону и не представляет интереса для химии отравляющих веществ. Симметричный дихлорацетон, наоборот, является сильным слезоточивым веществом и, кроме того, обладает крапивным действием (46). Последнее проявляется в сильно болезненном жжении кожи при соприкосновении ее с парами, дымом или жидким дихлорацетоном. По литературным данным при работе с дихлорацетоном бываюи случаи образования нарывов на коже.

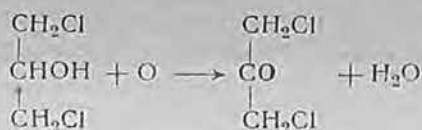


Вещества, подобные дихлорацетону, могут применяться с целью изнурения противника, так как в отличие от обычных лакриматоров они способны действовать даже на человека, защищенного противогазом. Поэтому симметричный дихлорацетон и включен в опубликованный в Германии список ОВ, подлежащих индикации (47).

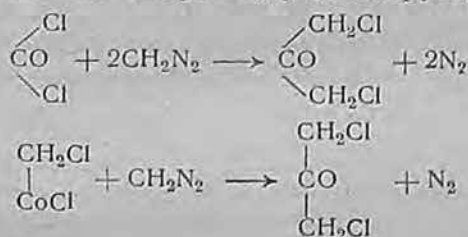
Наиболее легким способом получения  $\alpha, \gamma$ -дихлорацетона является окисление  $\alpha, \gamma$ -дихлоргидрина глицерина. Последний получается действием газообразного хлористого водорода на глицерин, нагретый до  $100-110^\circ$ , в присутствии небольшого количества уксусной кислоты (48):



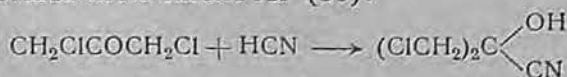
При действии хромовой смеси на  $\alpha, \gamma$ -дихлоргидрин глицерина (бесцветная жидкость с темп. кип. в  $70-73^\circ$  при вакууме в 14 мм) получается с хорошим выходом симметричный дихлорацетон (49):



По аналогии с хлорацетофеноном (см. стр. 75) и симметричным дихлордиацетилом,  $\text{ClCH}_2\text{COCOCH}_2\text{Cl}$  (49a), можно ожидать образования симметричного дихлорацетона при действии диазومتана на фосген или на хлорангидрид хлоруксусной кислоты.



$\alpha, \gamma$ -Дихлорацетон — твердое кристаллическое вещество, с темп. пл.  $45^\circ$ , темп. кип.  $173-173,4^\circ$ , уд. веса ( $46^\circ$ ) 1,3826. Заметно растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте и эфире. Химические свойства дихлорацетона изучены мало. Известно, что он дает кристаллическое соединение с бисульфитом натрия, медленно присоединяет синильную кислоту и превращается в нитрил дихлороксиизомасляной кислоты (50):



Ни одно из более высокохлорированных производных ацетона не представляет интереса.

В последнее время обращено внимание на хлоризонитрозоацетон,  $\text{CH}_3\text{COCOSCl}$ , твердое кристаллическое вещество (темп. пл.



106—107°), получающееся при обработке ацетона окислами азота с последующим разложением продукта реакции разбавленной соляной кислотой. По некоторым литературным данным хлоризонитрозоацетон обладает сильным крапивным действием (50а).

### Бромацетон

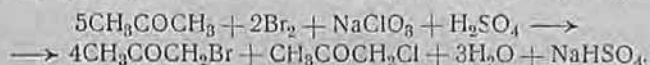
Бромацетон получается действием брома на ацетон. Применяются несколько вариантов осуществления этого способа: бромирование можно вести в присутствии мрамора (51) (для связывания  $\text{HBr}$ ), в водном растворе (40), в растворе соляной кислоты (52) и, наконец, в каком-либо другом растворителе, например, уксусной кислоте (53):



Из уравнения реакции видно, что половина брома превращается в бромистый водород и непосредственно для бромирования не используется. Проведение такой реакции в больших масштабах не выгодно. Поэтому предпочитают вести процесс таким образом, чтобы образующийся  $\text{HBr}$  окислялся до брома, что достигается добавлением окислителя в реакционную смесь ( $\text{NaClO}_3$ ) (54):



Во Франции в первой империалистической войне для экономии брома бромирование вели в присутствии окислителя и серной кислоты, а поэтому одновременно с бромированием шла также реакция хлорирования. Получалась смесь хлорацетона и бромацетона, употреблявшаяся без разделения («мартонит»):



**Физические свойства.** Бромацетон — бесцветная жидкость с приятным, но раздражающим запахом. Темп. кип. жидкости около 138° (с частичным разложением), 40—42° при давлении в 13 мм и 72—77° при давлении в 40 мм; темп. пл. —54°; уд. вес (23°) 1,634; плотность пара по отношению к воздуху 4,7; летучесть (20°) 37 мг/л. Немного растворим в воде, хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

**Химические свойства.** В химическом отношении бромацетон имеет те же свойства, что хлорацетон, подробная характеристика которого была дана выше. Бромацетон корродирует металлы, в том числе железо и сталь. Кроме того, бромацетон в свою очередь под влиянием металлов, кислот и солнечного света претерпевает изменения и превращается в темную твердую массу, лишенную свойств бромацетона. Прибавка органических и неорганических оснований (пиридин, окись магния

и т. п.) стабилизирует на некоторое время бромацетон, но длительного хранения он все же не выдерживает.

**Физиологические свойства.** По характеру действия бромацетон сходен с хлорацетоном, хотя лакримогенные свойства выражены значительно сильнее. Слезотечение наблюдается уже при концентрации 0,0015 мг/л. Непереносимая концентрация — около 0,01 мг/л. В концентрациях 0,5 мг/л и выше бромацетон действует также удушающе и вызывает общее заболевание.

**Военное значение.** Германией и Францией бромацетон применялся во время войны 1914—1918 гг. За время войны производство бромацетона в этих государствах достигло около 1500 т. Затрата дорого стоящего сырья (брома, ацетона) и сравнительно слабое физиологическое действие его делает бромацетон второстепенным ОВ, которое едва ли найдет применение в будущем.

### Фторацетон

Фторацетон получен недавно обменной реакцией бромацетона и фтористого таллия (55):



Фторацетон — светложелтая жидкость с темп. кип. 72,5° и уд. весом (29°) 0,967. Образует семикарбазон с темп. пл. 131,5°. Слезоточивым действием не обладает.

### Иодацетон

Получается реакцией обмена при действии хлорацетона на спирто-водный раствор иодистого калия (36):



Иодацетон — слегка желтоватая жидкость с темп. кип. 58,4° (при давлении в 11 мм) и уд. весом (20°) 2,17. Обладает сильными лакримогенными свойствами, но еще менее устойчив, чем бромацетон. Военного значения не имеет.

### Важнейшие гомологи хлорацетона

Из гомологов хлорацетона следует кратко остановиться на галоидопроизводных метилэтилкетона. Метилэтилкетон при галоидировании в условиях, указанных для ацетона, дает метил- $\alpha$ -галоидоэтилкетон, например:



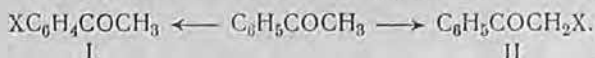
Из отдельных представителей могут быть упомянуты: метил- $\alpha$ -хлорэтилкетон — жидкость, с темп. кип. 115° и уд. весом 1,0; метил- $\alpha$ -бромэтилкетон — жидкость, с темп. кип. 133° (с разложением) и уд. весом 1,47.

По химическим свойствам и физиологическому действию эти соединения соответственно сходны с хлорацетоном и бромацетоном. Во время первой империалистической войны наравне с бромацетоном и «мартонитом» они имели ограниченное применение. Применявшаяся французами смесь метилхлорэтилкетона и метилбромэтилкетона называлась «гомомартонитом».

В галоидопроизводных жирных кетонах по мере удаления галоида от карбонильной группы понижается лакримогенное действие. За исключением симметричных дигалоидоацетонов то же самое наблюдается при увеличении в молекуле кетона количества атомов галоида.

### Галоидированные жирно-ароматические кетоны

В галоидированных жирно-ароматических кетонах, как и в жирно-ароматических углеводородах (например, толуоле, ксилоле), атом галоида может стоять в ядре или в боковой цепи:



Соединения первого типа мало интересны, так как оказывают на организм очень слабое воздействие. Соединения с галоидом в боковой цепи, наоборот, по силе действия значительно превосходят рассмотренные выше галоидопроизводные кетоны жирного ряда. Одно из веществ этого класса —  $\omega$ -хлорацетофенон — считается одним из сильнейших слезоточивых отравляющих веществ.

Хлорацетофенон получается или хлорированием ацетофенона:



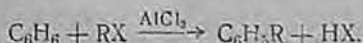
или действием хлорангидрида хлоруксусной кислоты на бензол в присутствии хлористого алюминия (реакция Фриделя и Крафтса):



Нужный для первого способа ацетофенон получается в свою очередь из бензола и хлорангидрида уксусной кислоты по реакции Фриделя и Крафтса. Таким образом, независимо от способа получения хлорацетофенона, приходится иметь дело с очень важной в органической химии реакцией конденсации Фриделя и Крафтса.

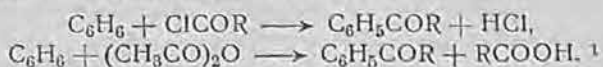
### ТЕОРИЯ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ И КРАФТСА

В 1877 г. Фридель и Крафтс обнаружили, что ароматические соединения, реагируя в присутствии небольшого количества безводного хлористого алюминия с галоидированными углеводородами жирного ряда, образуют новые, более сложные соединения:





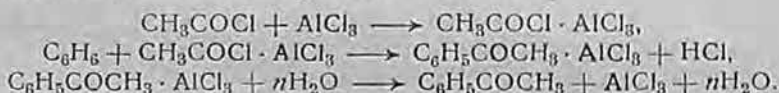
Вскоре было также обнаружено, что в присутствии  $\text{AlCl}_3$  вступают в реакцию конденсации с ароматическими соединениями и хлорангидриды и ангидриды кислот:



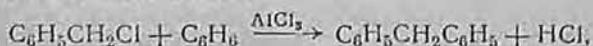
Однако, в отличие от реакции ароматических соединений с галоидированными углеводородами, для получения кетонов требуется эквивалентное хлорангидриду количество хлористого алюминия.

Впоследствии такого рода реакции конденсации в присутствии  $\text{AlCl}_3$  стали известны для многих классов соединений (56).

Давно известно, что  $\text{AlCl}_3$  образует с весьма большим числом неорганических и органических соединений комплексы. В частности, такие соединения образуются с хлорангидридами кислот и с кетонами. Хлористый алюминий, употребляемый в количестве, эквивалентном хлорангидриду, участвует в реакции как реагирующий компонент, и получение ацетофенона по Перье (57) может быть выражено следующей схемой:

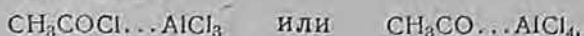


По мнению же Безекена (57a) образование комплексов с хлористым алюминием ничего общего не имеет с каталитическим действием  $\text{AlCl}_3$ . Наоборот, то количество  $\text{AlCl}_3$ , которое связывается в комплекс, не оказывает каталитического действия. Поэтому комплексообразование, по его мнению, скорее нужно рассматривать как отравление катализатора, и каталитически действует лишь та часть  $\text{AlCl}_3$ , которая взята сверх молекулярного эквивалента. По Безекену каталитическое действие  $\text{AlCl}_3$  заключается в том, что он деформирует реагирующие молекулы, превращая их в более активные, более реакционноспособные. Что комплексообразование не является обязательной ступенью реакции Фриделя и Крафтса, доказывается реакцией между хлористым бензилом и бензолом:



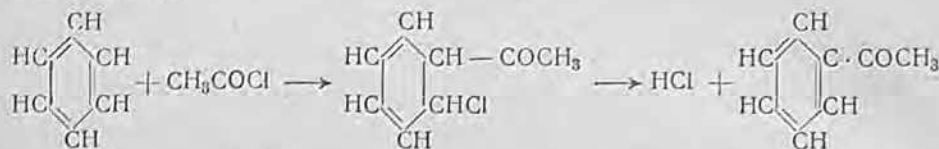
которая удовлетворительно проходит в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (выход дифенилметана 45%), хотя ни хлористый бензил, ни бензол не образуют никаких комплексных соединений с  $\text{AlCl}_3$  (58).

Виланд, автор теории реакций ароматических соединений, как реакций присоединения, с этой же точки зрения рассматривает и реакцию Фриделя и Крафтса (59). По теории Виланда безводный хлористый алюминий образует с хлорангидридами кислот комплексы типа:

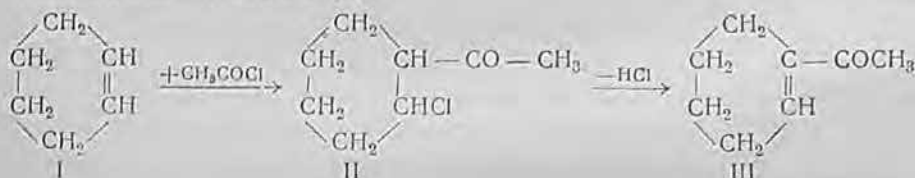


<sup>1</sup> Более детально реакция конденсации бензола с ангидридами кислот см. стр. 73.

в которых связь между галоидом и остатком кислоты ослаблена и активизирована. Активированная молекула галоидоангидрида присоединяется затем по месту двойной связи бензольного ядра с образованием мало устойчивого циклодиэнового кетона. Последний теряет хлористый водород и превращается в стойкое соединение:



Для доказательства такой схемы реакции Виланд в присутствии  $\text{AlCl}_3$  действовал хлористым ацетилом и хлористым бензоилом на циклогексен и триметилэтилен. По его наблюдениям при этих реакциях образуется смесь конечного ненасыщенного кетона (III) с промежуточно образующимся насыщенным хлорзамещенным кетоном (II):

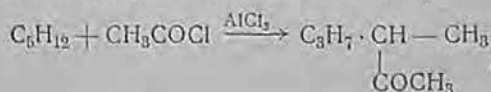


Соединения II и III не были выделены в чистом состоянии, но присутствие III было доказано по продуктам окисления перманганатом калия, а II удалось изолировать в виде семикарбазона (60).

В ароматических соединениях осциллирующие двойные связи более инертны, чем двойная связь в циклогексене. Поэтому эту реакцию конденсации приходится проводить в более жестких условиях, при которых промежуточное соединение типа II чрезвычайно легко распадается, и его присутствие трудно доказать.

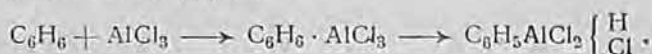
Теория механизма реакции, предложенная Виландом, может быть и справедлива для некоторых частных случаев, но она не может объяснить все реакции Фриделя и Крафтса.

Основным в теории Виланда является предположение присоединения галоидного соединения по месту двойной связи непредельного углеводорода. Однако, известны факты, что галоидоангидриды кислот конденсируются с парафиновыми и циклопарафиновыми соединениями, не имеющими двойной связи. Так, например, нормальный пентан ацетируется в присутствии  $AlCl_3$  и образуется метил-вторично-амилкетон (61):

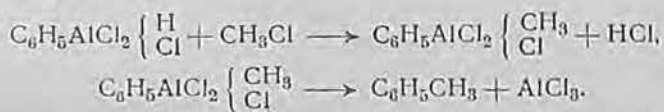


возникновение которого не может быть объяснено теорией Виланда.

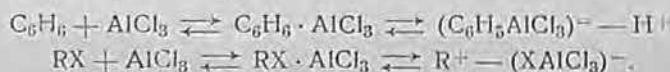
Некоторые исследователи объясняют каталитическое действие хлористого алюминия образованием комплексов  $\text{AlCl}_3$  с углеводородами. Шретер (62) полагает, что первой стадией реакции является образование продукта присоединения  $\text{AlCl}_3$  к бензолу (или вообще углеводороду). Это промежуточное соединение перегруппировывается затем в металлоорганическое соединение с активным атомом водорода:



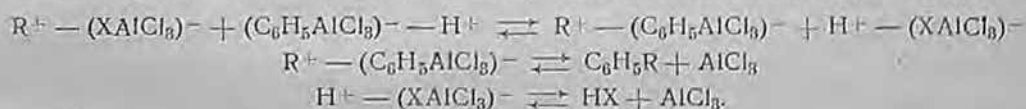
При действии галоидного алкила, в частности, хлористого метила, происходит обмен активного атома водорода на радикал (метил), после чего образуется толуол с обратным выделением хлористого алюминия:



В последнее время исследователи все больше и больше склоняются к той точке зрения, что при реакциях конденсации в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуются комплексные соединения углеводорода и галоидного алкила или ацила с молекулой хлористого алюминия. По мнению Даугерти (63) при этом образуются поляризующиеся или ионизирующиеся комплексы  $\text{AlCl}_3$  с углеводородом и  $\text{AlCl}_3$  с галоидным соединением:

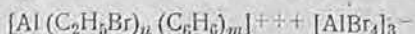


Затем промежуточно образовавшиеся комплексы вступают в реакцию обмена, в результате чего остатки углеводорода и галоидного алкила, водород и галоид соединяются через  $\text{AlCl}_3$  в сложные молекулы, после распада которых получают новые жирно-ароматические соединения, хлористый водород и  $\text{AlCl}_3$ :

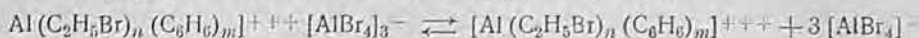


Интересные результаты, вскрывающие механизм реакции Фриделя и Крафтса, получили Воль и Вертипорох (64). Они изучали реакцию взаимодействия между бензолом и бромистым этилом в присутствии бромистого алюминия. Эти авторы обнаружили, что раствор  $\text{AlBr}_3$  в бензоле совершенно не электропроводен, а раствор  $\text{AlBr}_3$  в бромистом этиле слабо проводит ток. Если же к раствору  $\text{AlBr}_3$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  прибавить бензол, то электропроводность раствора возрастает в 100—110 раз. Такое увеличение проводимости может произойти лишь потому, что эти три вещества образуют электропроводящий комплекс. Его образование Воль и Вертипорох объясняют следующим образом. Бромистый алюми-

ний в виде псевдосоли,  $^1 \text{Al}(\text{AlBr}_4)_3$ , образует с бромистым этилом сольват  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n](\text{AlBr}_4)_3$ , в который затем внедряется бензол. Получаемое при этом новое соединение состава



диссоциирует на сложный трехкомпонентный комплексный катион и двухкомпонентный комплексный анион:



обуславливающие увеличение электропроводности смеси вышеуказанных растворов.

Образование из нескольких молекул одного комплекса уже само по себе является фактором, благоприятствующим реакции между этими веществами, так как это образование сопровождается энергетическими нарушениями, вызванными присоединением компонентов и диссоциацией комплекса. Нивелирование этих нарушений и стабилизация комплекса идет за счет ослабления связи между атомом галоида и радикалом, а затем за счет выделения галоидоводорода.

Из бензола, бромистого этила и  $\text{AlBr}_3$  Воль и Вертипорох выделили темное масло, состав которого соответствовал формуле:



При электролизе такого масла три атома алюминия направлялись к аноду и один — к катоду, а гексаэтилбензол,  $\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ , концентрировался преимущественно у катода.

Следует отметить, что образование аналогичных комплексов наблюдал еще в конце прошлого века русский химик Густавсон (65). Из бензола, хлористого этила и хлористого алюминия он выделил маслообразное вещество состава:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Этот «фермент» Густавсона легко присоединял ароматические углеводороды и обладал каталитическим действием.

Из приведенного обзора видно, что механизм реакции Фриделя и Крафтса пока еще не может быть признан точно установленным. К решению этого вопроса химики приближаются. Возможно, что для различных соединений, вступающих в конденсацию в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , и механизм реакции различен.

## Ацетофенон

Ацетофенон получается несколькими способами. По одному из них действуют в присутствии безводного хлористого алюминия хлорангидридом уксусной кислоты на бензол, причем для этой реакции  $\text{AlCl}_3$  берется в эквивалентном хлорангидриду количестве. Реакция проводится в растворе сероуглерода или бензола. По окончании реакции ацетофенон получается в виде ком-

<sup>1</sup> Галоидные соединения алюминия в обычных условиях имеют удвоенный молекулярный вес, отвечающий формуле  $\text{Al}_2\text{X}_6$ , хотя для упрощения обычно пишут  $\text{AlX}_3$ .



плексного соединения с хлористым алюминием, и для выделения свободного ацетофенона реакционная смесь разлагается разбавленной минеральной кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ ):



Выход ацетофенона по этому способу небольшой. Поэтому этот способ мало употребителен.

Значительно выгоднее получать ацетофенон по реакции Фриделя и Крафтса из бензола и уксусного ангидрида.

Исследование, проведенное недавно Гроггинсом и Нагелем (66), показало, что для успешного хода реакции необходимо применять не менее 3 грамм-молекул  $\text{AlCl}_3$  на каждую грамм-молекулу уксусного ангидрида. Практически хороший выход ацетофенона получают при применении 3,3 грамм-молекул  $\text{AlCl}_3$ . Гроггинс и Нагель экспериментально доказали, что хлористый алюминий расходуется: а) на превращение уксусного ангидрида в хлористый ацетил с одновременным образованием смешанной алюминиевой соли соляной и уксусной кислоты:



и б) на образование комплекса с хлористым ацетилом:



который вступает в реакцию с бензолом. Соль  $\text{CH}_3\text{COOAlCl}_2$  с избытком хлористого алюминия также превращается в комплексное соединение хлористого ацетила и  $\text{AlCl}_3$ :

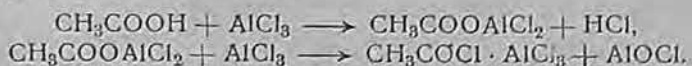


Суммарная реакция образования ацетофенона может быть выражена следующим уравнением:



Реакция получения ацетофенона проводится при избытке бензола, который одновременно служит и реагентом и растворителем. Выход ацетофенона в лабораторных условиях при применении 3,3 грамм-молекул  $\text{AlCl}_3$  составляет 80—83% от теоретического.

Кроме того, Гроггинс и Нагель (66а) показали, что для получения ацетофенона можно пользоваться и ледяной уксусной кислотой, если применять при этом не менее 2 молей  $\text{AlCl}_3$  на каждый моль уксусной кислоты. В процессе реакции уксусная кислота превращается в комплексное соединение хлористого ацетила с хлористым алюминием.



Интересно отметить, что опытные данные Гроггинса и Нагеля подтверждают изложенные выше взгляды Безекена на механизм реакции Фриделя-Крафтса.

С хорошим выходом (90%) получается ацетофенон при пропускании смеси бензойной и уксусной кислот при температуре около 400° над окисью марганца (67):



Ацетофенон получается также при окислении этилбензола кислородом в присутствии двуокиси марганца при температуре 115°. Выход ацетофенона составляет в этих условиях 60—63%. Одновременно при этом образуются фенилметилкарбинол и бензойная кислота (68):

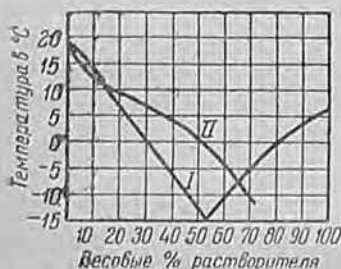
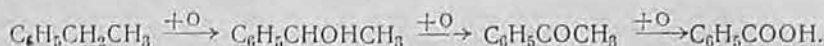


Рис. 3. Растворимость ацетофенона в бензоле (I) и этиловом спирте (II).

растворимости ацетофенона в бензоле и абсолютном этиловом спирте (40).

Ацетофенон применяется в парфюмерной и фармацевтической промышленности. В последней он применяется как снотворное средство («гипнон»), а также для получения атофана и других лекарственных препаратов.

### ω-Хлорацетофенон

Практическое значение имеют два способа получения хлорацетофенона.

По первому способу действуют свободным хлором или непосредственно на нагретый ацетофенон (71) (таким путем он был впервые получен Гребе в 1871 г.), или, с лучшим выходом — на ацетофенон в каком-либо органическом растворителе (сероуглероде, уксусной кислоте и т. д.):



Образующийся при этой реакции хлористый водород необходимо удалять (физическими или химическими способами), так как он способен вызывать уплотнение ацетофенона. Избыток

хлора также нежелателен — он ведет к образованию высокохлорированных производных.

По второму способу ацетофенон получается по реакции Фриделя и Крафта (72). Исходными продуктами в этом случае будут бензол и хлорангидрид хлоруксусной кислоты (хлорацетилхлорид). Реакция проводится в присутствии безводного хлористого алюминия при избытке бензола, расходуемого как реагент и растворитель, или в сероуглеродном растворе при теоретических количествах  $C_6H_6$ :



Хлорацетофенон образуется также и при некоторых других реакциях, например, при действии диазометана на хлористый бензоил (73):



или при электролизе раствора ацетофенона в соляной кислоте (74). Однако, эти способы не представляют практического интереса.

**Физические свойства.** Хлорацетофенон — твердое кристаллическое вещество с приятным запахом, сходным с запахом ацетофенона. По определению разных исследователей температура плавления хлорацетофенона находится в пределах от 54 до 59°; темп. кип. при атмосферном давлении 244—245°, в вакууме 128°/15 мм, 135°/20 мм. Удельный вес (15°) 1,3240. Плотность пара по отношению к воздуху 5,3. Скрытая теплота плавления 89 кал. Удельная теплоемкость 0,264 кал. Летучесть при 0° 0,03 мг/л, а при 20° 0,11 мг/л.

Хлорацетофенон очень мало растворим в воде (около 0,1% при комнатной температуре) и хорошо в большинстве органических растворителей. Растворимость хлорацетофенона в бензоле, спирте и четыреххлористом углероде в зависимости от температуры изображена графически на рис. 4.

Хлорацетофенон также растворим в некоторых ОВ, например, фосгене (9,6%) и хлорциане.

**Химические свойства.** В химическом отношении хлорацетофенон имеет много общего с галогенированными кетонами жирного ряда. Способность к превращениям обуславливается наличием подвижного атома галоида и карбонильной группой. Ввиду того, что эти группы очень близки друг от друга, в некоторых случаях имеют место вторичные реакции, ведущие к образованию сложных соединений. Хлорацетофенон вступает также в реакции, характерные для ароматического ядра (галогенирование, нитрование и др.).

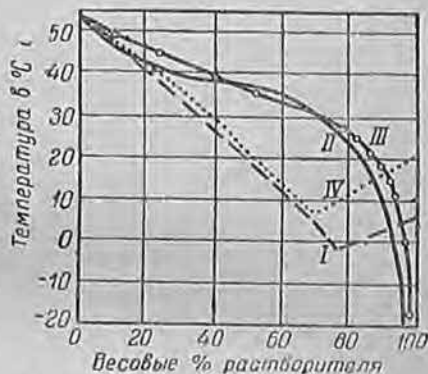
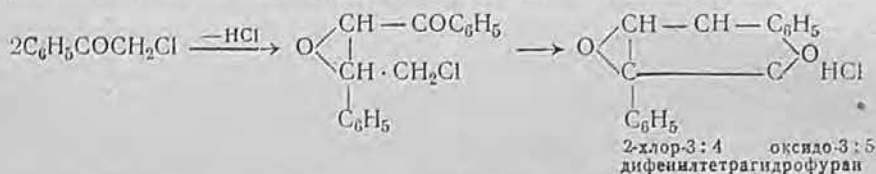


Рис. 4. Растворимость хлорацетофенона в бензоле (I), этиловом спирте (II), четыреххлористом углероде (III), ацетофеноне (IV).

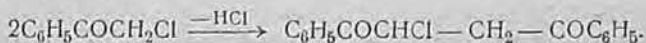
Хлорацетофенон слабо гидролизуется в водных растворах; даже кипящая вода практически его не изменяет, и он может быть перегнан без разложения с водяным паром. Лишь при продолжительном кипячении хлорацетофенона с водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или гидратом окиси свинца, а также при действии спиртовых растворов едких щелочей он подвергается гидролизу и превращается в фенациловый спирт<sup>1</sup> — бензоилкарбанол (71):



При взаимодействии хлорацетофенона со спиртовым раствором алкоголята натрия получается сложный продукт — производное тетрагидрофурана (75):



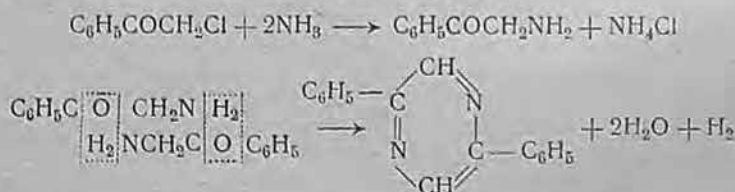
Однако, главным направлением реакции является отщепление хлористого водорода от двух молекул хлорацетофенона с образованием хлордифенацила (76) (хлордифенацил известен в двух формах, одна ( $\alpha$ -форма) плавится при  $117^\circ$ , другая ( $\beta$ -форма) — при  $154-155^\circ$ ):



При действии на хлорацетофенон уксуснокислого калия (в спиртовом растворе) образуется ацетат фенацилового спирта (71) (приятно пахнущая жидкость с темп. кип.  $270^\circ$  и темп. пл.  $44^\circ$ ):



В зависимости от условий взаимодействие между хлорацетофеноном и аммиаком протекает различно. В эфирном растворе аммиак отщепляет молекулу хлористого водорода, и образуется смесь хлордифенацилов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -формы). При нагревании спиртового раствора хлорацетофенона с аммиаком в запаянной трубке продуктом реакции оказывается 2,5-дифенилпиразин. Вероятно, сначала образуется фенациламин, который в этих условиях конденсируется в производное пиразина (77):

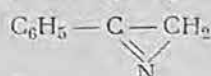


При нагревании хлорацетофенона с водным раствором аммиака наряду с большим количеством смолистых продуктов обра-

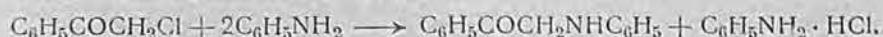
<sup>1</sup> Радикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$  называется фенацилом.  $\omega$ -Хлорацетофенон может быть поэтому назван хлористым фенацилом.



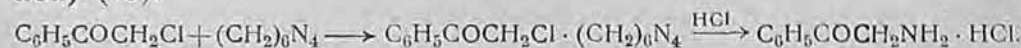
зуется твердое вещество, которому приписывается структура:



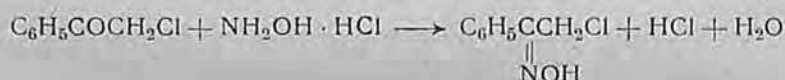
С анилином хлорацетофенон образует нормальный продукт реакции — фенациланилин (78):



С гексаметиленetetрамин (уротропином) хлорацетофенон дает продукт присоединения (темп. пл.  $145^\circ$ ), превращающийся под влиянием соляной кислоты в фенациламин (аминоацетофенон) (79):

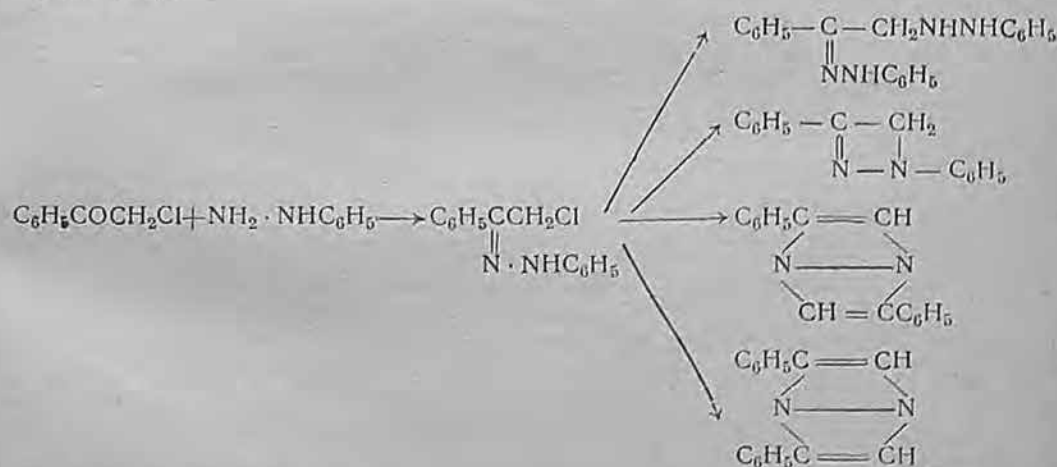


С солянокислым гидроксиламином хлорацетофенон реагирует нормально с образованием оксима хлорацетофенона (80):

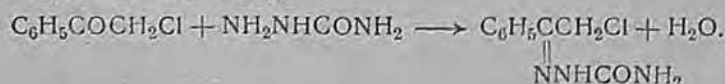


Оксим хлорацетофенона — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $88,5-89^\circ$ , которое сильно действует на глаза и сильно раздражает кожу, вызывая ощущение ожога.

При взаимодействии хлорацетофенона с фенилгидразином первоначально образующийся гидразон претерпевает изменение, и конечными продуктами реакции оказываются несколько соединений (84):

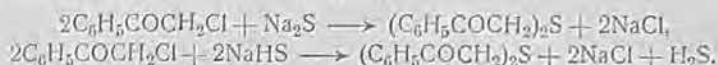


С семикарбазидом хлорацетофенон дает кристаллический семикарбазон (темп. пл.  $137^\circ$ ):



В отличие от других кетонов хлорацетофенон не образует кристаллического соединения с бисульфитом натрия.

С сульфидом или гидросульфидом натрия в спиртовом растворе хлорацетофенон легко вступает в реакцию и дает дифенилсульфид (темпл. пл.  $74^{\circ}$  (82):

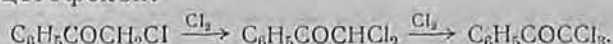


Сернистый натрий может быть использован как дегазирующее средство. Реакция с сернистым натрием может применяться и для количественного определения содержания хлора в хлорацетофеноне, так как в этих условиях происходит полное отщепление атома хлора.

Весьма легко протекает реакция хлорацетофенона в спиртовом растворе с фенолятами и тиофенолятами, при которой на место хлора становится соответствующий радикал, а атом хлора соединяется с металлом:



При действии хлора на раствор хлорацетофенона (при нагревании или при обычной температуре) происходит дальнейшее хлорирование метильной группы и образуются при этом дихлор- и трихлорацетофенон:



Оба эти соединения обладают более слабым физиологическим действием, чем хлорацетофенон.

При действии сильных окислителей (хромовой смеси, перманганата, гипохлорита) на водные растворы или суспензии хлорацетофенона, последний окисляется в бензойную кислоту:



В спиртовом растворе иодистый калий и хлорацетофенон вступают в реакцию обмена:



До сих пор найдена лишь одна только цветная реакция для индикации хлорацетофенона, и она к тому же мало специфична. Хлорацетофенон дает вишнево-красное окрашивание со спиртовым раствором мета-динитробензола в присутствии едкой щелочи. При помощи этой реакции можно определить 0,002 мг хлорацетофенона. Однако, в тех же условиях эта же окраска индикатора появляется и в присутствии других кетонов и их производных, а также в присутствии некоторых альдегидов, например, акролеина.

**Физиологическое действие.** Хлорацетофенон является одним из сильнейших слезоточивых веществ. Пары его уже при концентрации 0,0003 мг/л вызывают слезотечение; при концентрации 0,001 мг/л наблюдается также раздражение сли-

зистой оболочки носоглотки и кожи лица; концентрация 0,004—0,0045 мг/л считается непереносимой; при концентрации 0,1 мг/л происходит сильный «крапивный» ожог кожи.

Военное значение. Хлорацетофенон еще не был испытан в боевой обстановке, так как он предложен в качестве ОВ лишь к концу войны 1914—1918 гг. Однако, целый ряд хороших качеств — сильное физиологическое действие при малых концентрациях, термическая стойкость, стойкость в отношении воды и дегазирующих веществ, наконец, большая физическая стойкость — заставляют отнести хлорацетофенон к сильно действующим боевым ОВ, которое может быть с успехом применено для изнурения противника. Хлорацетофенон, вследствие сравнительно малой летучести, наиболее вероятно будет применяться в виде аэрозоля, т. е. при помощи артхимснарядов, ядовитодымных шашек, ружейных и ручных гранат, а также в смеси с другими ОВ. Например, в Англии (83), предложен следующий состав такой смеси:

Хлорацетофенон	84%
Адамсит	6%
Окись магния	8%
„Перцовый газ“ <sup>1</sup>	2%

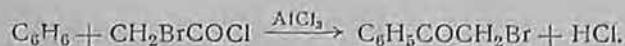
Дихлорацетофенон,  $C_6H_5COCHCl_2$ , и трихлорацетофенон,  $C_6H_5COCCl_3$ , большого интереса не представляют, так как обладают значительно более слабым физиологическим действием.

#### ω - Бромацетофенон

Бромацетофенон получается всеми перечисленными выше способами, что и хлорацетофенон, а также действием спиртовых растворов бромистого калия на хлорацетофенон:

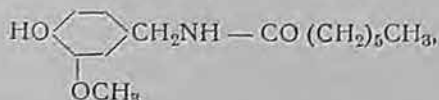


Если бромацетофенон получают по реакции Фриделя и Крафтса, применяют хлор-(или бром)-ангидрид бромуксусной кислоты:



Наиболее простым способом получения бромацетофенона является бромирование готового ацетофенона в каком-либо растворителе. Кренке (84) при изучении реакции бромирования

<sup>1</sup> „Перцовый газ“ — название, присвоенное нормальному гептоилванилил-амиду



который запатентован в США как ОВ. По раздражающему действию (вызывает сильный кашель) он в два раза сильнее хлорацетофенона.

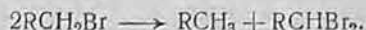
ацетофенона в различных растворителях обнаружил, что при наличии веществ, способных акцептировать бром, бромистый водород может действовать на бромпроизводные соединения дегалогидирующим способом:



в качестве акцептора брома может выступать также и молекула монобромсоединения, в результате чего получают дибромпроизводные:



или суммарно



Кренке также показал, что в присутствии бромистого водорода в реакционной смеси между ацетофеноном, бромацетофеноном и дибромацетофеноном устанавливается равновесие:



В этой смеси содержится 80%  $\omega$ -бромацетофенона.

При хлорировании ацетофенона подобных превращений не наблюдается.

**Физические свойства.**  $\omega$ -Бромацетофенон — твердое, кристаллическое вещество с темп. пл. 50—51°, темп. кип. 133—135° (при давлении в 12 мм). Не растворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей.

**Химические свойства.** Аналогичны химическим свойствам хлорацетофенона.

**Физиологическое действие.** По физиологическому действию также подобен хлорацетофенону, но более сильно выражены слезоточивые свойства.

**Военное значение.** Военного значения бромацетофенон вероятно иметь не будет, так как затрата брома для его производства не компенсируется соответствующим повышением токсичности по сравнению с более дешевым хлорацетофеноном. Кроме того в химическом отношении бромацетофенон менее устойчив.

### $\omega$ -Иодацетофенон

Это соединение также получается обменной реакцией из хлорацетофенона. Твердое вещество с темп. пл. 29,5—30°. Обладает сильными лакримогенными свойствами, но еще менее устойчив, чем бромацетофенон.

### $\omega$ -Фторацетофенон

Получен действием фтористого таллия на бромацетофенон (75). Коричневая жидкость с темп. кип. 98° при давлении в 18 мм; уд. вес (33°) 1,154. Обладает слезоточивыми свойствами.



# Литература

1. Вагн. Arch. de physiol. 287 (1898); цитировано по Лазареву и Астраханцеву. Химически вредные вещества в промышленности, ч. I, стр. 161, ОНТИ (1935).
2. Loew. Biol. 19, 122 (1899).
3. Штаркенштейн, Рост и Польш. Промышленная токсикология, вып. II, стр. 72.
4. De Sonay, Ber. 27; реф. 337 (1894); Litterscheid. An. 330, 112 (1904).
5. Litterscheid, Thimme. An. 334, 13 (1904); Тищенко. ЖРХО 19, 472 (1887).
6. Norris, Ind. Eng. Chem. 11, 817 (1919); Stephen, Short, Glading. Soc. 117, 510 (1920); Chem. Tr. J. 102, 2661, 420 (1938).
7. Schneider, Angew. Ch. 51, 274 (1938).
8. Тищенко, Рабцевич-Зубковский. ЖРХО 46, 705 (1914).
9. Litterscheid. An. 316, 177 (1901).
10. Kamm, Valdo. Am. Soc. 43, 2223 (1921).
11. Gletcher, Pittenger, Am. Soc. 47, 163, 1173 (1925).
12. Fife, Reid. Ind. Eng. Chem. 22, 513 (1930).
13. Moureau. Bull. 27, 253, 297, 480 (1920); C. r. 169, 621, 705, 885, 1086 (1920); 170, 26 (1920); An. chim. (9) 15, 176 (1921); см. также „Синтезы органических препаратов“, Госхимтехиздат, II, 9 (1932).
14. Evans. Hass. Am. Soc. 48, 2703 (1926).
15. Freund C. 1928 I, 410.
16. Aronslein. A. 3 Spl. 190 (1865); Berlande. Bull. (4) 37, 1385 (1925).
17. Geuther, Cartmell. An. 112, 37 (1859).
18. Rosental. An. 233, 36 (1886).
19. Curtius, Wersing. J. pr. Chem. (2) 50, 5381 (1897); Fischer, Knoevenagel. An. 239, 196 (1887).
20. Fearon. Bioch. J. 12, 179 (1919); Г. Мейер. Анализ и определение органических соединений, стр. 72, ОНТИ — Химтеорет (1937).
21. Lewin. Ber. 32, 3388 (1899); Г. Мейер. I. c., стр. 72.
22. Powick. Ind. Eng. Chem. 15, 66 (1923); Helv. chim. Acta, 11, 445 (1928).
23. Иванов. Archiv Hygiene. 74, 307 (1911); C. 1911 II 885.
24. Seyewetz, Bardin. C. r. 141, 259 (1905); Grignard, Reif. Bull. (4) I, 114 (1907).
25. Berlande. Bull. (4) 37, 1385 (1925); Delepine. An. chim. (8) 16, 136 (1909); Moureau. Bull. (4) 29, 29 (1921); Chattaway, Irwing. Soc. 993 (1933).
26. Staudinger. Ch. a. Ind. 56, 225 (1937).
27. V. Meyer. An. 264, 128 (1891).
28. Delepine. C. r. 147, 1317 (1908).
29. Lagermark, Eltekoew. Ber. 10, 637 (1877); ЖРХО 11, 74 (1879).
30. Степанов. ЖРХО 53, 840 (1926).
31. Синтезы органических препаратов, Госхимтехиздат, I, 33 (1932).
32. Larworth, Soc. 85, 30 (1904); Dawson, Leslie. Soc. 96, 1860 (1909); Dawson, Wheatley. Soc. 98, 2048 (1910); Rice, Fryling. Am. Soc. 47, 379 (1925); Cohen. Am. Soc. 52, 2827 (1930).
33. Fritsch, An. 279, 313 (1894); Kling. Bull. (3) 33, 322 (1905).
34. Neif. An. 335, 247 (1904).
35. Perkin. Soc. 59, 786 (1891); Kling. An. chim. (8), 5, 471 (1905).
36. Scholl, Mattaiopoulos, Ber. 29, 1555 (1896); Tcherniak. Ber. 25, 2631 (1892).
37. Mattaiopoulos, Zaganianis, J. pr. Ch. 123, 333 (1929).
38. Gabriel, Pinkus, Ber. 26, 2197 (1893).
39. Furnee. Arsh. d. Pharm. 236, 343 (1898); Schmidt, там же, стр. 334.
40. Соколовский. ЖРХО 8, 330 (1876).
41. Bischoff. Ber. 5, 864 (1872).
42. Hoogeveen, Janson. Rec. 51, 260 (1932).
43. Allen, Trigg. Ind. Eng. Chem. News Ed. 9, 187 (1930); Ewe, там же, стр. 229.
44. C. 1938 II, 434.
45. Fritsch, Ber. 26, 597 (1893); Posner, Rohde, Ber. 42, 3233 (1909).

46. Хакман (русский перевод). Успехи химии IV, 483 (1935).
47. Sdunder. Ch. a. Ind 56, 225 (1937).
48. Синтезы органических препаратов. Госхимтехиздат, I, 98 (1932).
49. Там же, стр. 96; Марковников. ЖРХО 6 309 (1873); An. 208, 353 (1881); Posner, Rohde. Ber. 42, 3236 (1909).
- 49a. Staudinger, Mäckling. Ber. 49, 1973 (1916).
50. Grimaux, Adam. Bull. (2) 36, 20 (1881).
- 50a. Sandmeier. Ber. 20, 639 (1887); Berend, Smitz. An. 277, 313 (1893); Milone, C. 1939, II, 3600.
51. Scholl, Mattaiopoulos. Ber. 29 1555 (1896).
52. Hugnes, Watson, Jates. Soc. 3322 (1931).
53. Nef. An. 335, 259 (1904).
54. Norris. Ind. End. Chem. 11, 817 (1919); Chrzasczewska, Sobieranski. Roczn. Ch. 7, 79 (1927).
55. Ray. Ind. Soc. 12, 93 (1936).
56. Обзор реакций Фриделя-Крафтса см. в книге Кренцлейн. Хлористый алюминий в органической химии, ОНТИ, Москва (1935) и статьях: Calloway. Chem. Rev. 17, 325 (1935); Egloff. Chem. Rev. 20, 399 (1937); Найтингейл. Успехи химии 10, 188 (1941).
57. Perrier. Ber. 33, 815 (1900).
- 57a. Böeseken. Rec. 19, 22 (1900); 45, 458 (1926).
58. Oliver. Rec. 45, 817 (1926).
59. Wieland, Bettag. Ber. 55, 2246 (1922).
60. Stevens. Am. Soc. 56, 450 (1934); см. также Крапивин. Известия имп. об-ва естествоиспыт. Москва, I (1908).
61. Hopf. Ber. 64, 2739 (1931); 65, 482 (1932); Зелинский, Тарасова. Ber. 65, 1249 (1932).
62. Schroeter. Ber. 57, 1990 (1924); см. также Тронов, Ладыгина и Карпенко. ЖОХ I, 911 (1931).
63. Dougherty. Am. Soc. 51, 576 (1929).
64. Wohl, Wertyporoch. Ber. 64, 1357 (1931); Wertyporoch, Firla. An. 500, 287 (1933).
65. Густавсон. ЖРХО 10, 390 (1878); 16, 95 (1884).
66. Groggins, Nagel. Ind. Eng. Chem. 26, 1313 (1934).
- 66a. Groggins, Nagel, Stirton. Там же, стр. 1317.
67. Лакомкин, ЖПХ 3, 555 (1930); ЖПХ 4, 176 (1931).
68. Sensemann, Stubbs. Ind. Eng. Chem. 25, 1286 (1933); Stephens. Am. Soc. 48, 1824, 2920 (1926); 50, 2523 (1928); King, Swann, Keyes. Ind. Eng. Chem. 21, 1227 (1929).
69. Packendorf. Ber. 66, 1069 (1933); Hurd. Am. Soc. 47, 2777 (1925).
70. Киреев, Каплан, Васнева. ЖФХ 5, 739 (1934).
71. Graebe. Ber. 4, 34 (1871).
72. Friedel, Crafts. An. chim. (6) 1, 507 (1884).
73. Clibbeas, Nierenstein. Soc. 107, 1491 (1915); Nierenstein. Am. Soc. 46, 2554 (1924); 47, 1728 (1925); Arndt, Amende. Ber. 61, 1122 (1928); Bradley, Robinson. Soc. 1310 (1928).
74. Szper. Bull. 51, 653 (1932).
75. Widman. Ber. 51, 533 (1918); Widman, Almström. An. 400, 86 (1913).
76. Paal, Stern. Ber. 32, 530 (1890); Paal, Schulze. Ber. 36, 2386 (1903).
77. Staedel, Rügheimer. Ber. 9, 563, 1758 (1876); Staedel, Kleinschmidt. Ber. 13, 836 (1880); Staedel. Ber. 10, 1830 (1877); Gautier. An. chim. (6) 14, 345, 379 (1883).
78. Möhlau. Ber. 14, 172 (1881); 15, 2465, 2499 (1882).
79. Mannich, Hahn. Ber. 44, 1542 (1911).
80. Scholl, Korten. Ber. 34, 1902 (1901).
81. Gabriel. Ber. 41, 1127 (1908); 46, 3859 (1913); Tutin. Soc. 97, 2495 (1910).
82. ЖРХО 63, 396 (1931); Tafel, Morris. Ber. 23, 3474 (1890).
83. Korur. Gassch. u. Luftsch. 2, 45 (1937).
84. Kröhnke. Ber. 69, 921 (1936).

ОКИСЛЫ УГЛЕРОДА, ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ  
И УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

## Органические кислоты

Органические кислоты в парообразном состоянии производят раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. В концентрированном состоянии действуют на кожу прижигающим образом, вызывая болезненное жжение и образование пузырей. За исключением щавелевой общая ядовитость карбоновых кислот незначительна.

Ангидриды кислот действуют так же, как и сами кислоты, но несколько сильнее.

Очень мало изменяет характер действия введение в молекулу кислоты кратной связи или атома галоида.

Хлорангидриды кислот действуют в основном как соответствующая кислота и хлористый водород, так как, попадая на влажные слизистые оболочки, они подвергаются гидролизу:



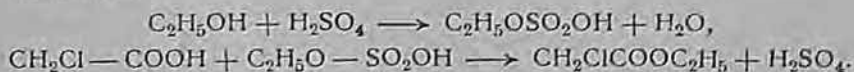
Из этого класса соединений важное значение имеют хлорангидрид угольной кислоты, применявшийся во время прошлой войны в качестве боевого ОВ (фосген), и хлорангидрид хлоруксусной кислоты, употребляющийся как исходный продукт для синтеза хлорацетофенона.

## Сложные эфиры органических кислот

Сложные эфиры органических кислот — большей частью жидкости с приятным фруктовым запахом. Они обладают некоторым наркотическим действием, способны раздражать дыхательные пути и могут вызывать общее отравление. Сложные эфиры муравьиной кислоты, как правило, токсичнее эфиров высших кислот. С введением атома галоида в спиртовый радикал эфира резко увеличиваются раздражающие свойства и токсичность соединений. Галоидированные эфиры угольной и хлоругольной (хлормуравьиной) кислот являются в высшей степени токсичными веществами, из которых некоторые уже применялись в качестве ОВ (дифосген). Если атом галоида введен в кислотный радикал, то получаемые соединения приобретают способность сильно действовать на слизистую оболочку глаз (лакриматоры), например, эфиры хлор-, бром- и иодуксусной кислоты. Некоторые и из этих производных также применялись в качестве отравляющих веществ.

## Этиловый эфир хлоруксусной кислоты

Этиловый эфир хлоруксусной кислоты (этилхлорацетат) получается при взаимодействии хлоруксусной кислоты со спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты (1). Последняя реагирует сначала со спиртом, давая серновинную кислоту, которая затем вступает в реакцию с уксусной кислотой:



Этилхлорацетат — бесцветная жидкость с приятным, но раздражающим запахом; темп. кип. 143—144°, уд. вес (20°) 1,1585. Сильный лакриматор.

### Метиловый эфир бромуксусной кислоты

Метилбромацетат получается подобно этилхлорацетату из метилового спирта и бромуксусной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты.

Метилбромацетат — жидкость с темп. кип. 144°. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Непереносимая концентрация около 0,03 мг/л.

### Этиловый эфир бромуксусной кислоты

Этилбромацетат, получаемый аналогично вышеуказанным галоидоуксусным кислотам (2), — жидкость с темп. кип. 159°, темп. пл. — 13,8°, уд. вес (20°) 1,5059. Этилбромацетат медленно гидролизуются.

Сильный лакриматор. Непереносимая концентрация около 0,055 мг/л. При высоких концентрациях может вызвать смертельное поражение органов дыхания.

### Этиловый эфир иодуксусной кислоты

Этилиодацетат получается обменной реакцией из этилхлорацетата и иодистого калия в спиртовом растворе (3):



Этилиодацетат — жидкость с темп. кип. 179° или 76—78° при давлении в 16 мм и 69° при давлении в 12 мм; уд. вес (20°) 1,808. Гидролиз этилового эфира иодуксусной кислоты протекает очень медленно.

Сильный лакриматор. Минимальная действующая концентрация 0,001 мг/л. Непереносимая концентрация около 0,033 мг/л. Концентрация 0,17 мг/л в течение 1—2 мин. причиняет тяжелое поражение.

Метил- и этилбромацетат, а также этилиодацетат, были первыми веществами этой группы, примененными в империалистическую войну 1914—1918 гг. во Франции. Еще до войны эти эфиры употреблялись для начинки полицейских ручных гранат. В начале 1915 г. эти гранаты были использованы на поле сражения. Однако, в последующем эфиры галоидоуксусной кислоты распространения не получили и сейчас считаются «полицейскими» ОВ.<sup>1</sup>

## ОКИСЛЫ УГЛЕРОДА

Углерод образует с кислородом три соединения: недоокись углерода,  $\text{C}_2\text{O}_2$ , окись углерода,  $\text{CO}$  и двуокись углерода,  $\text{CO}_2$ . Все эти соединения сильно влияют на работу организма. Наиболее сильно это влияние выражено у недоокиси и у окиси углерода и менее всего у двуокиси.

### Недоокись углерода

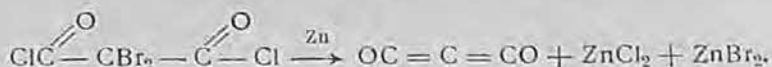
Это трудно доступное и потому мало изученное соединение было открыто только в 1906 г. Дильсом и Вольфом (4). Получается оно или перегонкой малоновой кислоты при вакууме в 1—2 мм (140—150°) над фосфорным ангидридом:



или действием цинка на хлорангидрид диброммалоновой кислоты (5):

<sup>1</sup> Более подробную характеристику эфиров бром- и иодуксусной кислоты можно найти в статье К. Джексон и М. Джексон, Успехи химии, IV, 1287 (1935).





Высказано весьма много предположений о строении недокиси углерода, но окончательно оно еще не выяснено. Недокись углерода — весьма летучая жидкость с темп. кип.  $+7^\circ$  и темп. пл.  $-10^\circ$ . Это очень реакционно-способное вещество, энергично реагирующее с водой, спиртами, кислотами, галогеноводородами, аммиаком и т. д. (6).

Недокись углерода весьма ядовита, но физиологическое действие подробно не изучено.

Практического применения не имеет. Представляет теоретический интерес с точки зрения строения, а также для получения газообразного углерода (дикарбона), образующегося при разложении недокиси углерода (7):



### Оксид углерода

Оксид углерода образуется при очень многих процессах окисления углеродсодержащих веществ или разложении органических соединений, содержащих кислород. Однако, для получения окиси углерода далеко не все такие процессы практически могут быть использованы.

Лабораторные способы получения CO. Наиболее удобным и распространенным лабораторным способом получения окиси углерода является отнятие воды от муравьиной кислоты:<sup>1</sup>



Водоотнимающими средствами являются: концентрированная серная кислота при температуре  $110-120^\circ$  и концентрированная фосфорная кислота при температурах  $120-170^\circ$  (8).

В аналогичных условиях распадается и щавелевая кислота, но в этом случае одновременно с окисью углерода образуется также и двуокись углерода:



Оксид углерода отделяется от  $\text{CO}_2$  пропусканием полученных газов через водный раствор щелочи. Оксид углерода может быть также получен нагреванием желтой кровяной соли с избытком концентрированной серной кислоты:

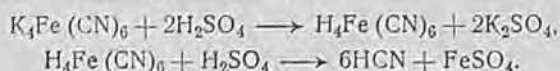


Образующаяся при реакции закисная соль железа восстанавливает частично серную кислоту до сернистой, а поэтому в отходящих газах кроме CO имеется немного  $\text{SO}_2$ .

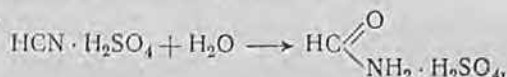
Механизм распада желтой кровяной соли под действием серной кислоты может быть выражен следующей схемой: сначала протекают реакция вытеснения слабой кислоты более сильной и

<sup>1</sup> О каталитическом получении окиси углерода из муравьиной кислоты см. Graeber, Cuyder, Ind. Eng. Chem. 27, 828 (1935).

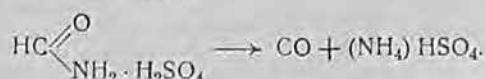
распад под влиянием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  комплексной кислоты  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  с образованием синильной кислоты:



Но синильная кислота, как недавно было доказано (9), образует с концентрированной серной кислотой комплекс состава  $\text{HCN} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Последний водой, содержащейся в концентрированной серной кислоте, очень легко гидратируется<sup>1</sup> и превращается в сернокислую соль формамида:



которая при повышенной температуре количественно распадается с выделением окиси углерода:

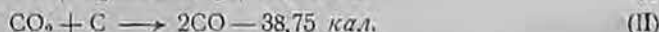


Подобным же образом в присутствии концентрированной серной кислоты разлагаются и цианистые соли:



Промышленные способы получения CO. Целый ряд химических процессов, при которых одним из реагирующих компонентов является уголь, сопровождается образованием окиси углерода. В частности, окись углерода получается при сухой перегонке каменного угля, доменной плавке, получении карбида кальция и пр. При этих процессах окись углерода является побочным продуктом, используемым иногда в качестве химического сырья. Чаще всего CO получается в специально приспособленных печах, называемых генераторами, где происходит неполное окисление угля.

Генераторный газ. Генераторный газ образуется в результате следующих реакций:



В том месте, где подаваемый в генератор воздух соприкасается с углем, последний сгорает полностью до  $\text{CO}_2$  (I). При горении выделяется большое количество тепла, вследствие чего остальная масса угля накаливается до высокой температуры, и двуокись углерода, проходя через слой раскаленного угля, восстанавливается до окиси (II).

Концентрация окиси углерода в генераторном газе зависит от того, работает ли генератор на воздушном или кислородном дутье. В первом случае все составные газы воздуха, кроме затрачиваемого на окисление кислорода, переходят в генераторный газ. Поэтому такой газ обычно содержит 30–34% (по объему) окиси углерода, а остальная его часть главным образом азот.

<sup>1</sup> Концентрированная серная кислота уд. веса 1,84 содержит 4,4% воды (по весу).

При кислородном дутье получается высококонцентрированная окись углерода с содержанием 90—95% CO. Так как при кислородном дутье в генераторе развивается очень высокая температура, что приводит к быстрому «прогоранию» генератора, то обычно применяют не чистый кислород, а смесь его с CO<sub>2</sub>. В этом случае усиливается эндотермическая реакция



и температура в реакторе несколько снижается.

Водяной газ. Водяной газ получается при взаимодействии водяного пара с раскаленным углем:



Процесс идет при температуре выше 1100°.

Концентрация окиси углерода в водяном газе доходит до 50—52%. Отделение окиси углерода от водорода производится глубоким охлаждением (тем. кип. CO—192°, тем. кип. H<sub>2</sub>—253°).

Газ карбидных печей. При производстве карбида кальция негашеную известь сплавляют с углем при температуре около 2800°:



При производстве каждой тонны карбида кальция образуется 360—380 м<sup>3</sup> газа, содержащего 60—70% окиси углерода.

Окисление метана. Природные газы, содержащие иногда 80—100% метана, или обогащенные метаном газы крекинга нефти могут быть окислены при помощи воздуха или водяного пара:



В первом случае получают газ с концентрацией окиси углерода до 65%, во втором случае—до 25%. Второй процесс, проводимый при 900—1000° (катализатор никкель), применяется в технике для получения водорода, используемого затем при разных синтетических производствах.

Физические свойства. Окись углерода—бесцветный, лишенный запаха газ.

Наиболее важные константы окиси углерода следующие:

Температура плавления	—204°
Скрытая теплота плавления	199,7 кал/моль
Температура кипения	—191,48°
Скрытая теплота испарения	1443,6 кал/моль
Теплота образования при 20°	26,41 кал
Теплота горения (20°)	67,86 кал/моль
Плотность газообразного CO по отношению к воздуху	0,97
Растворимость в 100 объемах воды:	
при 0°	3,28
при 20°	2,30

Зависимость упругости пара жидкой CO от температуры выражается формулой:

$$\lg P = 11,23721 - \frac{477,3}{T} - 0,064119T + 2,5911 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Удельная теплоемкость при постоянном давлении, но при разных температурах может быть вычислена по формуле:

$$C_p = 6,76 + 6,06 \cdot 10^{-4} T + 1,37 \cdot 10^{-7} T^2.$$

$C_p$  в пределах некоторых температур равна следующим величинам:

$^{\circ}\text{C}$	20	100	300	500	1000	1500
$C_p$	6,95	6,99	7,22	7,57	8,20	8,51

Оксид углерода плохо сорбируется активированным углем.

Границы воспламенения смесей окиси углерода с воздухом и кислородом следующие (табл. 6):

ТАБЛИЦА 6

Температура в $^{\circ}\text{C}$	С воздухом						С кислородом
	комнатная				250°		17—18°
Давление ат	1	10	50	125	1	14	1
Нижняя граница (% CO)	16,2	17,8	20,6	20,7	15,9	14,0	16,8
Верхняя граница (% CO)	74,4	62,8	56,8	51,6	75,9	77,0	95,1

Строение окиси углерода. По предложению Нефа окиси углерода придают обычно простую структурную формулу  $\text{C}=\text{O}$ , в которой атом углерода предполагается двухвалентным, т. е. ненасыщенным. Такое предложение не согласуется, однако, с электронно-октетной теорией. Условия этой теории могут быть выполнены лишь в том случае, если признать, что связь между С и О осуществляется тремя парами электронов, из которых одна целиком поступает от атома кислорода.

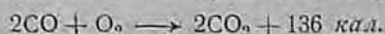


Структурная формула для окиси углерода может быть тогда изображена:



Здесь атомы кислорода и углерода получают как бы трехвалентными, на самом же деле здесь имеются две обычных ковалентных связи и одна координационная, эквивалентная в химическом смысле двойной связи. Таким образом углерод и кислород в CO являются четырехвалентными, и оксид углерода представляет насыщенное соединение; это подтверждается довольно малой реакционной способностью окиси углерода в обычном состоянии. Выводы электронно-октетной теории согласуются с структурой, установленной на основании измерения паравольтного момента и спектра Рамана.

Химические свойства. При повышенных температурах оксид углерода окисляется кислородом воздуха до угольной кислоты:



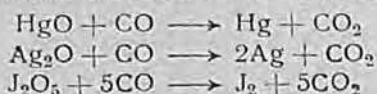
<sup>1</sup> Точкой обозначаются электроны атома углерода, а кружком — электроны атома кислорода.



Достаточно концентрированная окись углерода горит на воздухе синеватым пламенем.

При пропускании смеси CO и воздуха через катализатор, так называемый «гопкалит» (смесь активной двуокиси марганца и окиси меди, иногда с примесью окислов других металлов), окись углерода окисляется кислородом воздуха и при обычной температуре. Поэтому для защиты от окиси углерода применяют гопкалитовый фильтрующий противогаз.

Окись углерода является сильным восстановителем, отнимающим кислород от многих металлов и металлоидов, например:



Последними двумя реакциями пользуются для качественного и количественного определения окиси углерода.

На солнечном свете или в присутствии катализатора (активированного угля) окись углерода легко присоединяет хлор, образуя фосген — одно из важнейших боевых ОВ:



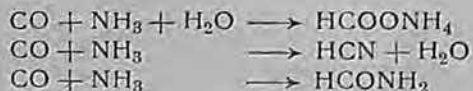
Важное значение имеет реакция окиси углерода с едкими щелочами, осуществляемая в больших масштабах для получения свободной муравьиной кислоты (через соли) и ее солей:



Реакция проводится при повышенных температуре и давлении. Так например, при 160° и 20 ат получены следующие выходы формиата в зависимости от применяемого основания (10):

Основание	Выход формиата в %	Основание	Выход формиата в %
Ca (OH) <sub>2</sub>	92,3	KOH	98,7
Ba (OH) <sub>2</sub>	90,2	LiOH	91,7
NH <sub>3</sub>	15,3	NaOH	96,1

Окись углерода в зависимости от условий реакции образует с аммиаком формиат аммония, синильную кислоту или формамид:



В настоящее время последние две реакции в связи с разработкой технического способа получения синильной кислоты привлекли внимание многих исследователей (11) (см. стр. 240).

При повышенных температурах и давлении окись углерода вступает в реакцию с мелко раздробленными металлами, образуя так называемые карбонилы металлов, весьма интересные соединения по своим свойствам и строению. Например, с железом при 150—200° и 100—200 ат образуется пентакарбонил железа (12):



Получены также карбонилы никкеля,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (см. стр. 343 и сл.).<sup>1</sup>

Качественное определение (индикация). Качественное определение окиси углерода производится следующим путем:

1. При действии CO на щелочной или аммиачный раствор окиси серебра выделяется металлическое серебро:



Вследствие выделяющегося металлического серебра происходит почернение раствора. Максимальная чувствительность реакции не очень велика — 0,01% CO.

Открытию этой реакцией окиси углерода мешают сероводород, этилен и другие соединения, обладающие восстановительными свойствами.

2. Окись углерода выделяет металлический палладий из раствора хлористого палладия:



Удобнее пользоваться бумажками, пропитанными 1% раствором хлористого палладия и 5% раствором уксуснокислого натрия или хлористого кальция (для поддержания бумажки во влажном состоянии).

Чувствительность реакции с такими бумажками около 0,01—0,03% CO.

3. Более чувствительным реактивом на открытие CO является раствор 0,25 г хлорного золота и 0,78 г хлористого палладия в 1 л воды. Этим реактивом можно открыть до 0,001% CO. Аммиак, сероводород и ненасыщенные углеводороды мешают определению.

4. Окись углерода дает с гемоглобином крови так называемый карбоксигемоглобин, легко обнаруживаемый спектроскопически по характерным полосам поглощения. Этот метод считается самым специфичным. Чувствительность его может быть доведена до 0,004% CO.

Количественное определение. 1. Окись углерода поглощается в обычной газоаналитической аппаратуре солянокислым или аммиачным раствором полухлористой меди. При этом образуется комплексный карбонил:



2. Окись углерода восстанавливает пятиокись иода до свободного иода:



<sup>1</sup> Относительно окиси углерода и переработки ее на разные химические продукты см. Долгов, Методы химического использования окислов углерода, Ленинград, Химтеорет (1936); Шмидт, Окись углерода и ее значение и применение в технической химии, Москва, ОНТИ (1936).

В этих монографиях можно более подробно изучить свойства и возможности использования окиси углерода, а также найти необходимые библиографические справки.

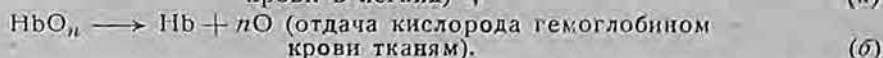
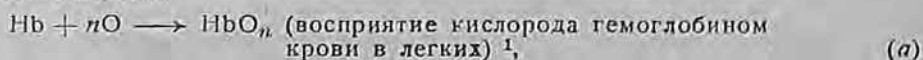
По количеству выделившейся углекислоты или иода определяется количество окиси углерода. Существуют два варианта осуществления этого способа — «горячий» и «холодный». В первом случае газ, содержащий СО, пропускается через нагретый до 150—180° J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Образовавшийся иод захватывается струей инертного газа и улавливается раствором иодистого калия, а количество его определяется титрованием гипосульфитом. При втором способе — содержащие СО газы пропускаются через суспензию J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 10%-ном олеуме.

3. Содержащий СО газ улавливается раствором окиси серебра в пиридине или водным раствором хлористого палладия (см. выше); количество выделяющегося при этом металла (Ag или Pd) определяется весовым или колориметрическим путем.

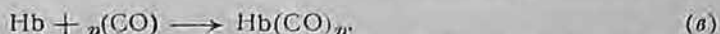
4. Для определения количества окиси углерода в воздухе разработаны также переносные газоанализаторы, действие которых основано на окислении СО воздухом в присутствии гопкалита. В зависимости от количества пропускаемого через гопкалит СО получается тот или иной термический эффект. Повышение температуры измеряется при помощи термобатарей и гальванометра, шкала которого градуирована на процентное содержание окиси углерода в воздухе (13).

**Физиологическое действие.** С гемоглобином крови окись углерода образует прочное соединение, называемое карбоксигемоглобином. Гемоглобин, превратившись в карбоксигемоглобин, теряет способность быть переносчиком кислорода из легких к тканям, отчего последние испытывают кислородный голод (удушение).

Нормальный процесс дыхания можно изобразить следующей условной схемой:



Если во вдыхаемом воздухе имеется окись углерода, то одновременно с процессом поглощения кислорода происходит соединение гемоглобина с окисью углерода:



Сродство гемоглобина к окиси углерода приблизительно в 300 раз больше сродства к кислороду, поэтому реакция (в) идет значительно быстрее реакции (а). При одновременном воздействии кислорода и окиси углерода в крови устанавливается равновесие между оксигемоглобином и карбоксигемоглобином, причем равновесие это сильно смещено вправо:



При последующем вдыхании воздуха, не содержащего СО, равновесие медленно сдвигается влево. Окись углерода вытесняется из карбоксигемоглобина, а затем выбрасывается из организма вместе с выдыхаемым воздухом.

В табл. 7 и 8 приводятся данные, характеризующие действие окиси углерода на организм в зависимости от концентрации и времени воздействия.

<sup>1</sup> Hb — символ, обозначающий гемоглобин.

ТАБЛИЦА 7

Образование карбоксигемоглобина в зависимости от концентрации СО в воздухе и продолжительности воздействия (14, 15)

Концентрация СО в воздухе в мг/л	Продолжительность вдыхания	Процент образуемого карбоксигемоглобина (от общего количества гемоглобина)
0,23 — 0,34	5 — 6 час.	23—30
0,46 — 0,69	4 — 5 "	36—44
0,8 — 1,15	3 — 4 "	47—53
1,26 — 1,72	1,5 — 3 "	55—60
1,84 — 2,3	1 — 1,5 "	61—64
2,3 — 3,4	30 — 45 мин.	64—68
3,4 — 5,7	20 — 30 "	68—73
5,7 — 11,15	2 — 5 "	73—76

ТАБЛИЦА 8

Физиологическое действие СО в зависимости от содержания в крови карбоксигемоглобина

Количество карбоксигемоглобина (в %)	Физиологическое действие
10	Симптомы отсутствуют. При физическом напряжении олышка
20	Одышка при легком напряжении, легкая головная боль
30	Головная боль, быстрая утомляемость, затемнение сознания
30—40	Сильная головная боль, слабость, головокружение, туман перед глазами, тошнота, рвота
40—50	В основном то же, обморок
50—60	То же, временами судороги
60—70	Потеря сознания, при продолжительном действии — остановка дыхания. Последствия — чаще всего смерть
70—80	Быстрая смерть
свыше 80	Мгновенная смерть

Из приведенных данных видно, что окись углерода значительно менее токсична, чем большинство отравляющих веществ. Отравления с быстрым смертельным исходом требуют высоких концентраций окиси углерода в воздухе, а именно 5—11 мг/л, или 0,5—1% по объему.

Военное значение. Окись углерода с военно-химической точки зрения имеет ряд существенных положительных качеств: отсутствие цвета, запаха, способность проникать через обычные армейские противогазы и быстрое отравление при высоких концентрациях. Вместе с тем окись углерода, как ОВ, обладает рядом существенных недостатков: малая плотность по отношению к воздуху (0,97%), затрудняющая создание боевых



концентраций, трудность получения в конденсированном состоянии, необходимом для транспортировки и боевого применения. Поэтому до сих пор как ОВ окись углерода не нашла применения.

Имеются различные предложения об использовании окиси углерода в растворенном виде (16) (СО хорошо растворяется в жидком аммиаке и аминах) или в виде карбониллов металлов, например, пентакарбонила железа. Сведения о реализации этих предложений в настоящее время отсутствуют.

В военной обстановке отравления окисью углерода все же возможны, так как пороха и взрывчатые вещества образуют при горении богатые окисью углерода газы. Часто, особенно в трудно вентилируемых закрытых помещениях (блиндажи, минные галереи, корабли и пр.), возможно образование высоких концентраций СО (табл. 9).

Основное военное значение окиси углерода — применение ее в качестве исходного продукта для получения одного из важнейших отравляющих веществ — фосгена. Так как из окиси углерода в мирное время получают целую серию химических продуктов,<sup>1</sup> то в этой стадии производство фосгена хорошо ассимилировано.

ТАБЛИЦА 9  
Количество образующейся окиси углерода  
в зависимости от применяемого взрывчатого  
вещества

Вещество	Количество образуемого газа от 1 кг ВВ в л	Содержание СО в газе в %
Черный порох	280	10
Бездымный порох	860	35—40
Нитроглицерин	710	35
Мелинит	830	60
Тротил	—	55—62

### ФОСГЕН

Как уже упоминалось, из всех хлорангидридов кислот хлорангидрид угольной кислоты (фосген) выделяется особо высокой токсичностью. В первой империалистической войне 1914—1918 гг. фосген широко применялся и был одним из основных ОВ.

Фосген получен впервые в 1812 г. Дэви (17) взаимодействием газообразного хлора и окиси углерода на солнечном свете:<sup>2</sup>



Исследование кинетики и механизма этой фотохимической реакции продолжается еще до сих пор (18). Долгое время спо-

<sup>1</sup> Подробно этот вопрос разобран в вышеуказанных монографиях Долгова и Шмидта.

<sup>2</sup> Отсюда возникло название «фосген» (φῶς — свет, γεννᾶν — образовывать).

соб Дэви являлся единственным для получения фосгена, и им пользовались при синтезе фосгена, нужного для лабораторных работ (19). Промышленное производство фосгена стало возможным лишь после открытия Патерно (1878), который нашел, что реакция между окисью углерода и хлором идет хорошо и в отсутствии света, если смесь газов пропускать через трубку с животным углем (20). В последнем десятилетии XIX века германская промышленность реализовала способ Патерно для производства фосгена как исходного продукта для синтеза красителей. К началу войны производство фосгена было уже настолько значительно, что с осени 1915 г. Германия стала широко применять его в качестве боевого ОВ. В связи с этим во время войны было предпринято детальное изучение условий образования фосгена и активности различных катализаторов.

Реакция между окисью углерода и хлором идет с выделением большого количества тепла:



Если не производить охлаждения, температура в контактном аппарате (катализере) достигает большой величины. По опытным данным температура достигала до  $464^\circ$  (21). При высокой же температуре происходит распад фосгена на окись углерода и хлор, т. е. реакция образования фосгена из окиси углерода и хлора должна рассматриваться как обратимая. Константа равновесия при постоянном объеме  $K_p$  равная

$$K_p = \frac{[\text{CO}] [\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

ТАБЛИЦА 10

$K_p$	Температура	
	$^\circ\text{K}$	$^\circ\text{C}$
17,4	373,3	100,0
33,6	394,4	121,1
60,3	413,2	140,2
182,8	451,3	178,0

имеет при разных температурах значения, приведенные в табл. 10. Зная  $K_p$ , можно вычислить  $K_c$ , величины которых связаны коэффициентом, зависящим только от температуры. Эта зависимость  $K_c$  от температуры выражается следующей формулой:

$$K_c = -\frac{5710}{T} + 5,46 \quad (22).$$

Оптимальной температурой при получении фосгена считается температура  $125-150^\circ$ .

Многие вещества ускоряют реакцию образования фосгена, например, платина, хлористый алюминий и пр., но лучшим из найденных катализаторов до сих пор является древесный активированный уголь.

Способ производства фосгена, основанный на реакции Патерно, получил повсеместное распространение и является единственным, встречающимся сейчас в химической промышленности.<sup>1</sup>

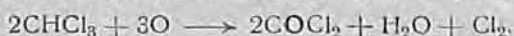
<sup>1</sup> Описание промышленного получения фосгена по этому способу см. Jасque, *Chimie et Industrie*, 19, 24 (1928); 22, 19 (1929).

Однако известно очень много химических реакций, при которых происходит образование фосгена.

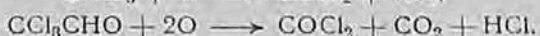
Оксид углерода и хлористый нитрозил в присутствии активированного угля при 100—150° образуют фосген:



Фосген образуется при действии окислителей на хлороформ, четыреххлористый углерод и другие хлорированные органические соединения. Так, например, при действии хромовой смеси на хлороформ фосген получается с выходом в 65—70%, но он загрязнен хлором, хлористым водородом и углекислотой:



Хлороформ и хлораль медленно окисляются даже кислородом воздуха:



Четыреххлористый углерод хорошо окисляется серным ангидридом или олеумом (23, 24):



Наилучший выход фосгена получается (до 100% от теоретического) при применении 45—50%-ного олеума, причем в качестве побочного продукта образуется хлорсульфоновая кислота:



При большей концентрации  $\text{SO}_3$  избыток его реагирует с  $\text{CCl}_4$ , образуя хлористый пиросульфурил, который при повышенной температуре в свою очередь окисляет  $\text{CCl}_4$ :



При высокой температуре (150—160°) и в присутствии пемзы даже обычная концентрированная серная кислота окисляет четыреххлористый углерод до фосгена:



Во Франции до 1918 г. и в Италии, богатой залежами серы и располагающей дешевой серной кислотой, во время первой империалистической войны фосген получали действием олеума на  $\text{CCl}_4$ . Теперь и эти страны перешли на более дешевый и удобный способ Патерно.

Фосген образуется при пропускании паров четыреххлористого углерода при температуре красного каления над окислами металлов железа, цинка, германия:



При тушении пламени огнетушителями, содержащими  $\text{CCl}_4$ , выделяется фосген (25).

При термическом разложении многих органических соединений, имеющих в составе молекулы атомы хлора и кислорода, наблюдается образование фосгена.

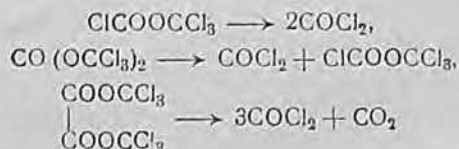
При сухой перегонке трихлоруксусная кислота распадается по уравнению:



При нагревании хлорпикрина он распадается на фосген и хлористый нитрозил:

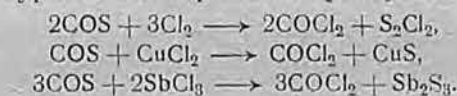


При нагревании хлорированных метиловых эфиров угольной, хлоругольной, щавелевой кислот они разлагаются с выделением фосгена:



Фосген образуется и при нагревании в дуговой электропечи смеси хлористого кальция, извести и угля. Этот способ был запатентован в Америке Михальске (26).

Фосген образуется также при действии хлора, хлорной меди или хлористой сурьмы на сероокись углерода



**Физические свойства.** Фосген — легкокипящая бесцветная жидкость с темп. кип.  $+8,2^\circ$  и темп. пл.  $-126^\circ - 128^\circ$ . Пары обладают специфичным резким, удушающим запахом, в разбавленном состоянии несколько напоминающим запах сена или яблок.

Плотность паров фосгена по отношению к воздуху  $\Delta = 3,5$ .

Упругость паров и удельный вес фосгена при разных температурах даны в табл. 11 (21).

Для удельного веса и упругости паров фосгена в литературе приводятся также другие данные (27), немного различающиеся от приведенных в табл. 11.

Упругость паров фосгена в интервале температур от  $-90$  до  $+25^\circ$  может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 7,460 - \frac{1289,25}{T},$$

где  $p$  — упругость пара фосгена в миллиметрах ртутного столба.

При более высоких температурах зависимость упругости пара от температуры выражается формулой:

$$\lg p = 4,4659 - \frac{1207,9}{T} \cdot \frac{13297}{T^2},$$

где  $p$  — упругость пара фосгена в атмосферах.



ТАБЛИЦА 11

Упругость паров и удельный вес фосгена в зависимости от температуры

Температура в °C	Удельный вес	Упругость пара в мм ртутного столба	Температура в °C	Удельный вес	Упругость пара в мм ртутного столба
— 100	1,685	—	— 20	1,481	226
— 100	1,663	—	— 10	1,459	361
— 90	1,640	—	± 0	1,435	568
— 80	1,617	4	+ 10	1,412	844
— 70	1,594	11	+ 20	1,388	1212
— 60	1,572	24	30	1,363	—
— 50	1,549	47,5	40	1,338	—
— 40	1,526	85	50	1,314	5,11 · 760
— 30	1,504	141	100	—	16,07 · 760

Другие наиболее важные физические константы фосгена следующие:

Скрытая теплота испарения	50 кал
Удельная теплоемкость жидкого фосгена	0,243 кал
Поверхностное натяжение при 0°	34,6 дин/см
Средний коэффициент объемного расширения жидкого фосгена: от — 7°,9° до + 49,9°	0,00177
" — 104°       " — 79°	0,00160
" — 75°       "    0°	0,00159
"       0°       " 49,5°	0,00189
Критическая температура	181,75°
Критическое давление	55,3 ат

Фосген мало растворим в воде (около 2 объемов газообразного фосгена в 1 объеме воды), причем растворенная часть быстро подвергается гидролизу. Фосген хорошо растворим в некоторых минеральных соединениях: в хлористом мышьяке, хлористой сере и пр., а также во многих органических растворителях. Растворимость фосгена в некоторых органических веществах в зависимости от температуры дана в табл. 12, где указанные величины выражают число граммов фосгена, растворяющихся в 100 граммах растворителя (21).

Фосген сам хорошо растворяет многие органические вещества и в том числе некоторые ОВ, например, иприт, дифосген, хлор, дифенилхлорарсин, хлорпикрин.

**Химические свойства.** Фосген, как хлорангидрид угольной кислоты, чрезвычайно реакционноспособен. Для него известно большое количество реакций.

Фосген в воде уже на холоду достаточно быстро гидролизуется:

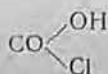


ТАБЛИЦА 12

Растворимость фосгена в органических растворителях в зависимости от температуры

Растворитель	Температура в °C	Растворимость	Температура в °C	Растворимость	Температура в °C	Растворимость	Температура в °C	Растворимость	Температура в °C	Растворимость
Толуол	17	244,7	23,5	124,2	30,5	79,39	31,5	79,38		
Ксилол	12,3	457,3	16,4	225,6	16,9	217,9	23,8	103,4	29,8	71,24
Хлорбензол	12,3	422,1	16,6	204,3	16,7	221,6	24,2	99,9	29,7	81,9
Тетрахлорэтан	16,8	149,7	25,1	89,4	29,9	74,9				
Керосин с темп. кип. 180—280°	12,3	263,8	16,7	163,1	22,4	143,4	23,7	79,5	29,9	49,2
Тяжелое смазочное масло	15,6	73,7	23,5	39,3	31	24,5				
Нитробензол	16,8	106,4								
α-Хлорнафталин	17	104,5								

Реакция гидролиза практически необратима. При этом не образуется промежуточного продукта гидролиза



(хлоругольная кислота), который теоретически должен был бы получаться; вследствие неустойчивости он весьма быстро разлагается. С повышением температуры скорость гидролиза увеличивается; при комнатной температуре для полного гидролиза растворенного фосгена требуется около 1 мин. (28). Наоборот, газообразный фосген разлагается находящимися в воздухе парами воды чрезвычайно медленно (42). С едкими щелочами разложение фосгена идет почти моментально:



Эта реакция, при отсутствии других соединений, отщепляющих хлор, используется для количественного определения фосгена в воздухе.

Фосген быстро реагирует с газообразным или водным аммиаком, давая главным образом мочевины и хлористый аммоний:



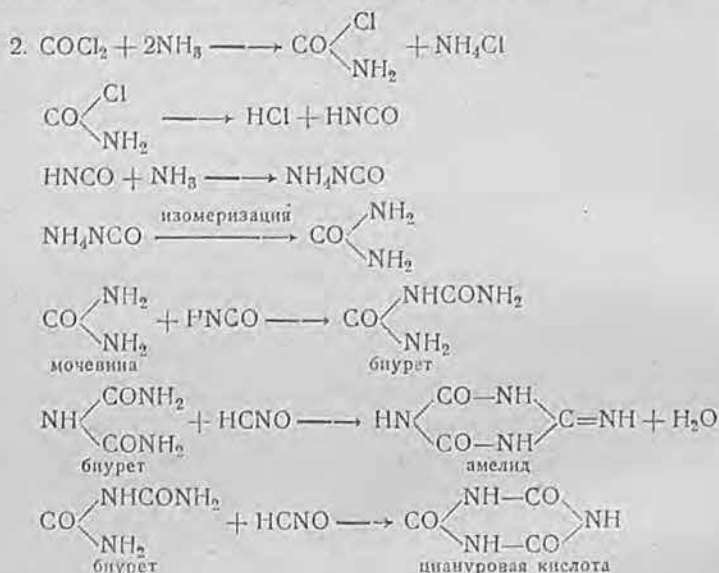
Однако на самом деле эта реакция протекает значительно сложнее. Среди продуктов реакции найдены кроме мочевины и хлористого аммония также циануровая кислота, циамелид, гуанидин, биурет и амелид. При пропускании сухого аммиака в 3%-ный бензольный раствор фосгена Вернер выделил пять веществ в количествах, приведенных в табл. 13.

Вещества, образуемые при пропускании сухого аммиака через бензольный раствор фосгена по Вернеру

Образующее вещество		Состав продукта реакции в % при температуре в °C		
		20—25°	40—45°	67—70°
Мочевина	$\text{CO} \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	31,7	37,3	41,2
Биурет	$\text{CO} \begin{matrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NHCONH}_2 \end{matrix}$	14,4	10,1	7,8
Амелид	$\text{HN} \begin{matrix} \nearrow \text{CO-NH} \\ \searrow \text{CO-NH} \end{matrix} \text{C=NH}$	7,65	8,6	10,6
Циануровая кислота	$\text{HN} \begin{matrix} \nearrow \text{CO-NH} \\ \searrow \text{CO-NH} \end{matrix} \text{CO}$	3,45	6,4	5,98
Циамелид	$\text{HN}=\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O-C=NH} \\ \searrow \text{O-C=NH} \end{matrix}$	0,69	следы	—

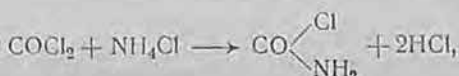
$$\begin{array}{l}
 1. \quad \text{COCl}_2 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{NH}_4\text{Cl} \\
 \text{хлорангидрид} \\
 \text{карбаминной кислоты} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{HCl} + \text{HNCO} \quad (\text{или } \text{HOCN}) \\
 \text{изоциановая} \quad \text{циановая} \\
 \text{кислота} \quad \text{кислота} \\
 \\
 3\text{HNCO} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \begin{array}{c} \text{HN} \begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ \text{CO-NH} \end{array} \text{CO} \\ \text{циануровая кислота} \end{array} \\
 \xrightarrow{\quad} \begin{array}{c} \text{HN}=\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{C}=\text{NH} \\ \text{циамелид} \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \text{мочевина} \end{array} + \text{NH}_4\text{Cl} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{NHCONH}_2 \\ \text{бурет} \end{array} + \text{HCl}
 \end{array}$$

Последние две фазы реакции подтверждаются отчасти тем, что сумма мочевины и биурета оставалась в опытах Вернера почти постоянной.

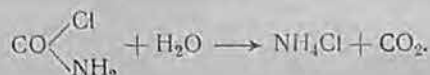


Предложенная Вернером вторая схема реакции была недавно подтверждена экспериментально (29). При взаимодействии фосгена с водным раствором аммиака при 0° образуется лишь циановая кислота. Мочевина сначала совершенно отсутствует в продуктах реакции, и возникает уже впоследствии из циановой кислоты. Если же реакция проходит при нагревании, сразу обнаруживается мочевина, а циановая кислота, наоборот, отсутствует.

При пропускании фосгена над нагретым хлористым аммонием образуется малоустойчивый хлорангидрид карбаминовой кислоты:

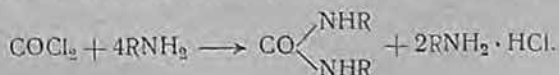


легко разлагающийся при нагревании на хлористый водород и изоциановую кислоту, а при действии воды превращающийся в хлористый аммоний и двуокись углерода (30):



Реакции фосгена с аминами протекают аналогично реакциям с аммиаком. В данном случае, в зависимости от условий, образуются замещенные производные мочевины, хлорангидрида карбаминовой кислоты или изоциановой кислоты.

При пропускании фосгена через раствор амина в инертном растворителе большей частью образуются производные мочевины:

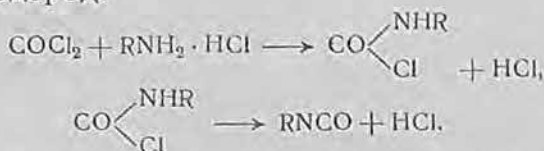




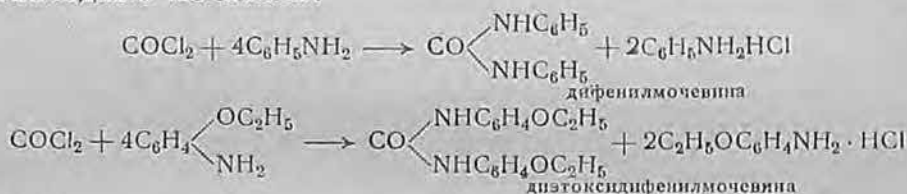
При введении водной эмульсии амина в жидкий фосген образуются изоцианаты:



При пропускании фосгена через нагретую хлористоводородную соль амина образуется вначале хлорангидрид N-замещенной карбаминовой кислоты, который распадается затем на изоцианат и хлористый водород:



В частности фосген количественно соединяется с анилином и парафенетидином в водных растворах, образуя соответствующие производные мочевины:

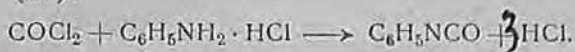


Дифенилмочевина — твердое вещество с темп. пл. 235°.

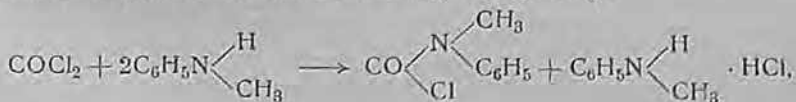
Диэтоксидифенилмочевина — также твердое вещество с темп. пл. 174°.

Оба образующиеся вещества очень мало растворимы в воде и выпадают в осадок. Реакции с анилином и парафенетидином предложены для качественного и количественного определения фосгена.

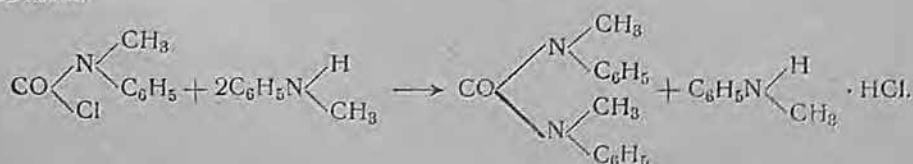
При действии фосгена на расплавленную хлористоводородную соль анилина образуется в соответствии с вышеуказанным фенолизоцианат (31):



При взаимодействии фосгена со вторичными аминами реакция легко задерживается на первой стадии, т. е. на образовании замещенного карбаминовой кислоты, например:



но при избытке основания и здесь получают замещенные мочевины:

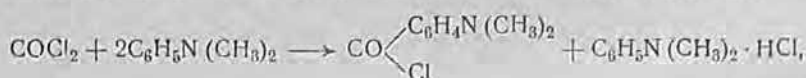


С третичными аминами жирного ряда фосген не реагирует. С гексаметилентетрамином (уротропином) он дает продукт присоединения, в котором на 1 молекулу фосгена приходится 2 молекулы гексаметилентетрамина (32):

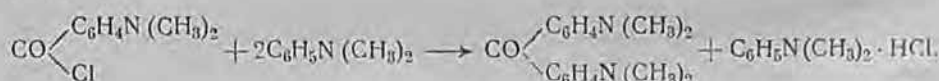


Этим свойством уротропина связывать фосген пользовались во время первой империалистической войны для защиты от него (влажные противогазы).

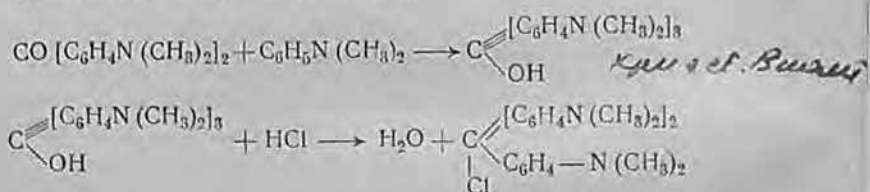
С третичными аминами ароматического ряда фосген легко вступает в реакцию за счет атома водорода, находящегося в пара-положении к амино-группе. Примером такой реакции является взаимодействие диметиланилина с фосгеном. Эту реакцию можно провести по ступеням (33), (34). Если реакция проводится при обыкновенной температуре, то продуктом взаимодействия является хлорангидрид диметиламинобензойной кислоты:



а затем реакция при нагревании полученных продуктов с диметиламином или в присутствии  $\text{AlCl}_3$  идет дальше с образованием тетраметилдиаминобензофенона, называемого также кетоном Михлера



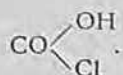
Если же хлористый алюминий прибавлен в начале реакции, то при наличии достаточного количества диметиланилина сразу же образуется основание кристаллвиолета (35), которое в кислой среде превращается в кристаллвиолет:



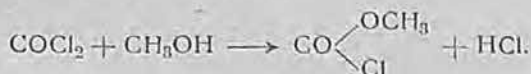
Кетон Михлера является промежуточным продуктом для синтеза очень многих красителей трифенилметанового ряда. С диметиланилином он превращается в кристаллвиолет, с N-фенил- $\alpha$  нафтиламином — в голубой Виктория. Конденсация кетона Михлера с аминами идет большей частью под влиянием  $\text{PCl}_3$  или  $\text{POCl}_3$ .

Фосген очень легко реагирует со спиртами. Реакция протекает по ступеням с использованием одного или двух атомов хлора. В первом случае получают эфиры (хлоркарбонаты или хлор-

формиаты) не существующей в свободном состоянии хлоругольной кислоты,

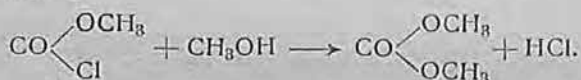


Во втором случае продуктом реакции являются полные эфиры угольной кислоты (карбонаты). С метиловым спиртом на холоду образуется метиловый эфир хлоругольной кислоты (метилхлорформиат или метилхлоркарбонат):



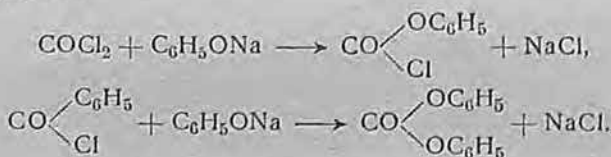
После хлорирования этот эфир превращается в сильно токсичное ОВ — дифосген.

Частично на холоду и полностью при нагревании метилхлорформиат вступает в реакцию со второй молекулой спирта, давая диметилкарбонат:

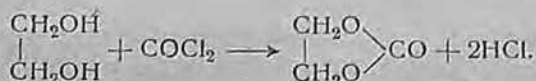


Поэтому диметилкарбонат является побочным продуктом при получении метилхлорформиата.

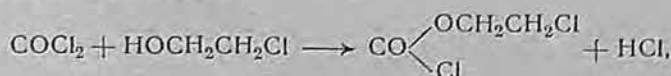
Подобным же образом, но несколько труднее (требуется нагревание), идет реакция с фенолами. С фенолятами фосген реагирует очень легко:



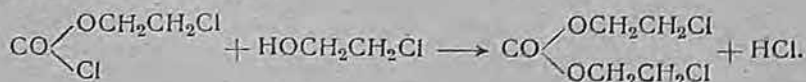
С этиленгликолем фосген образует циклический эфир этиленгликоля (36)



С этиленхлоргидрином при охлаждении (0°) фосген образует β-хлорэтилхлоркарбонат:



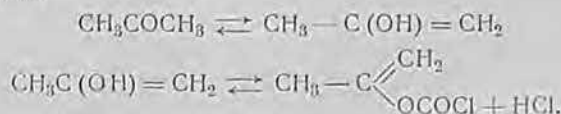
а с избытком хлоргидрина при нагревании (130—150°) — бис-β-хлорэтилкарбонат (37)



$\beta$ -Хлорэтилхлоркарбонат — бесцветная жидкость с острым запахом, темп. кип.  $152-153^\circ$ , уд. веса ( $20^\circ$ ) 1,3825; бис- $\beta$ -хлорэтилкарбонат, бесцветная, лишенная запаха, жидкость с темп. кип.  $240-241^\circ$  или  $115^\circ$  при вакууме в 8 мм; уд. вес ( $20^\circ$ ) 1,3506.  $\beta$ -Хлорэтилхлоркарбонат образуется также при взаимодействии фосгена с хлорэтилнитритом:



Фосген реагирует также со спиртами с гидроксильной группой у двойной связи (энольная форма кетонов). Например, при  $\frac{1}{2}$ -часовом действии фосгена на ацетон при комнатной температуре был получен изопропенилхлоркарбонат — эфир, отвечающий энольной форме ацетона:

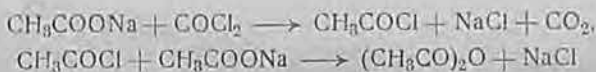


Этот эфир — жидкость с темп. кип.  $93^\circ$ , обладает раздражающим запахом и слезоточивыми свойствами (38).

В органических кислотах фосген замещает гидроксильную группу на хлор и превращает их в хлорангидриды. В частности, с уксусной кислотой реакция идет при  $110-120^\circ$  по уравнению:



Если при этой реакции вместо кислоты берется соль, то конечным продуктом реакции будет ангидрид кислоты. В этом случае сначала, вероятно, образуется хлорангидрид, который взаимодействует затем с солью, в результате чего получается ангидрид:



или



\* Обе эти реакции имеют техническое значение.

Хлорангидриды  $\beta$ -хлорзамещенных кислот образуются при действии фосгена в присутствии безводного хлористого алюминия на этиленовые углеводороды (39):



Лучше всего реакция идет в растворе сероуглерода, но и в этом случае выходы хлорангидрида остаются не очень высокими (около 30%).

Фосген с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия вступает в реакцию Фриделя и Крафта, давая ароматические кетоны:





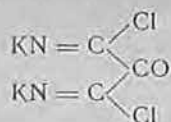
С безводным хлористым алюминием фосген дает двойные соединения. При низкой температуре образуется твердое соединение состава  $2\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{COCl}_2$ . Это соединение уже при  $30^\circ$  теряет две молекулы фосгена, и остается сиропообразная жидкость состава  $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{COCl}_2$ , которая при  $55^\circ$  в свою очередь отщепляет две молекулы фосгена и превращается в кристаллическое вещество —  $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{COCl}_2$ . В последнем фосген прочно удерживается до температуры  $150^\circ$  (40).

Фосген в ацетоновом растворе реагирует с иодистыми солями, давая иод и окись углерода. Вероятно, сначала образуется иодфосген  $\text{COI}_2$ , который затем быстро распадается на  $\text{CO}$  и  $\text{I}_2$ :



Эта реакция предложена для количественного определения фосгена (41), однако надо иметь в виду, что для работы следует употреблять совершенно чистый ацетон, не содержащий воды или спирта, с которыми фосген вступает в реакцию.

Также не получаются нормальные продукты обмена при взаимодействии фосгена с цианистыми солями. Твердое вещество, образуемое при действии фосгена на цианистый калий, по мнению Нефа, является продуктом присоединения фосгена к изоитрильной форме цианида (43):



С цианистым серебром фосген дает хлорциан и окись углерода:



При нагревании окисей металлов в токе фосгена образуются чистые безводные хлориды металлов:



Температура, при которой протекает эта реакция, зависит от применяемого окисла. Так, например:

$\text{SnO}$	—	при $400^\circ$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	при $350^\circ$
$\text{BaO}$	—	при $500^\circ$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	при $600^\circ$
$\text{ZnO}$	—	при $450^\circ$	$\text{TiO}_2$	—	при $650^\circ$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	при $400^\circ$			

При нагревании сульфидов металлов в токе фосгена образуется хлорид металла и сероокись углерода. С сернистым кадмием реакция идет уже при  $260\text{—}280^\circ$ :



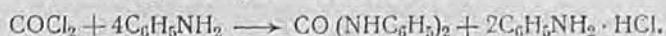
При высокой температуре фосген диссоциирует на окись углерода и хлор:



Диссоциация фосгена начинается при температуре около 150° и достигает 100% при 800° (22). Степень диссоциации в зависимости от температуры изображена кривой рис. 5.<sup>1</sup>

Качественное определение (индикация). Для качественного определения фосгена применяются:

1. Насыщенный водный раствор анилина. При пропускании через такой раствор воздуха, содержащего фосген, образуется белая муть, а при больших концентрациях даже осадок дифенилмочевины, мало растворяющейся в воде:



Для повышения чувствительности реактива рекомендуется употреблять анилиновую воду, насыщенную дифенилмочевиной.

Реакция достаточно специфична. Из известных ОВ ее дает только дифосген. Хлор вызывает образование черного красителя, мешающего определению фосгена. С одинаковым успехом при индикации фосгена употребляется паратолуидин и пара-фенетидин.

2. Бумажка, пропитанная раствором пара-диметиламинобензальдегида и дифениламина в спирте. Под влиянием фосгена белая бумажка окрашивается в желто-бурый цвет.

Реактив мало специфичен, так как аналогичное действие оказывают многие вещества с кислотной функцией, и кроме того он мало чувствителен (около 0,05 мг/л).

Таковую же реакцию дает дифосген.

3. Бумажка, пропитанная бензольным раствором 1—3—6-нитрозодиэтиламинофенола и пара-диметиламинофенола. В атмосфере фосгена или дифосгена бумажка меняет желто-бурый цвет на зеленый. Реакция эта значительно специфичнее и чувствительнее предыдущей. Чувствительность около 0,008 мг/л. Однако готовая бумажка довольно быстро теряет свою активность.

Количественное определение. Количественное определение фосгена производится по одному из нижеперечисленных способов.

1. Взвешивают осадок дифенилмочевины, полученный при пропускании содержащего фосген воздуха через анилиновую воду. Для уменьшения потерь дифенилмочевины применяют для анализа анилиновую воду, в которую предварительно пропущен фосген до начала появления легкой мути. Промывание полученного осадка дифенилмочевины также производят предварительно насыщенной дифенилмочевиной водой.

<sup>1</sup> Константа диссоциации, см. стр. 94.

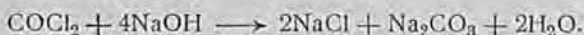
Некоторые дополнительные данные о химических свойствах фосгена и библиографические указания можно найти в обзорных статьях Dawson's Chem. Reviews 4, 109—165 (1927) и Мельникова, Журнал Хим. Пром. 9, вып. 2, 20 (1932).

2. Титруют гипосульфитом иод, выделяющийся из ацетонового раствора иодистого натрия при пропускании через него паров фосгена:



При определении требуется быстрое проведение всей операции и наличие абсолютно сухого и чистого ацетона.

3. Определяют обычными методами количество ионов хлора и карбоната, образующихся после пропускания паров фосгена через водный раствор едкой щелочи:



**Физиологическое действие.** Фосген принадлежит к группе удушающих ОВ. В отличие от хлора, поражающего верхние дыхательные пути, фосген действует главным образом на глубокие дыхательные пути. Попадая в легкие, фосген повреждает стенки альвеол и капилляров и вызывает отек легких, вследствие чего нарушается нормальный газообмен. В организме фосген полностью распадается на соляную кислоту и углекислоту и, повидимому, лишь незначительная часть его вступает в другие реакции с составными частями тканей.

Легкие отравления фосгеном сопровождаются сильным кашлем и жжением в горле и проходит без серьезных последствий.

Сильное отравление фосгеном большей частью приводит к смерти. При отравлении фосгеном характерен скрытый период действия, т. е. после первых явлений раздражения наступает успокоение и отравление ничем не проявляется, но спустя некоторое время, по мере развития отека легких, наступает резкое ухудшение состояния отравленного. Скрытый период в зависимости от степени отравления измеряется несколькими часами (от 2 до 10 часов).

Другой характерной особенностью фосгена является кумулятивность действия, т. е. способность вызывать серьезное отравление даже при небольших концентрациях, но при длительном воздействии. В известных пределах при смертельных отравлениях наблюдается постоянство произведения концентрации на время действия.

Опасными для жизни считаются концентрации, начиная с 0,005 мг/л. Органы чувств при этом еще не реагируют, так как раздражение в зеве имеет место лишь при 0,0125 мг/л, раздражение глаз — при 0,016 мг/л, кашель — при 0,019 мг/л; запах фосгена ощущается при 0,022 мг/л.

По Габеру при отравлении фосгеном произведение смертности для кошек  $Ct = 450$  и около 2000 для человека ( $C$  — концентрация в мг/м<sup>3</sup>,  $t$  — продолжительность действия в минутах).

Боевыми концентрациями фосгена считаются от 0,2 до 4 мг/л и выше.

Характеристикой токсичности фосгена могут до некоторой степени быть следующие полученные на животных данные:

Кошки—0,2 мг/л абсолютно смертельная концентрация<sup>1</sup> при 15-минутной экспозиции.

Собаки и лошади—0,6—0,7 мг/л абсолютно смертельная концентрация при 15-минутной экспозиции.

Военное значение. С осени 1915 г. фосген появился на полях сражения и сохранил свое значение как ОВ до конца войны. Он применялся как самостоятельное ОВ в артахимснарядах, химических минах и бомбах. В смеси с хлором его применяли в газобаллонных атаках. В смеси с дифенилхлорарсином он применялся в артахимснарядах в качестве легко испаряющегося растворителя, способствующего образованию высоко-дисперсного дыма: одновременно достигалось комбинированное действие.

Фосген по тактической классификации — ОВ нестойкое. Для уменьшения скорости испарения германская армия употребляла снаряды, начиненные пропитанной фосгеном пемзой. При таком способе применения удавалось будто бы задержать испарение фосгена до  $\frac{1}{2}$ —1 часа.

Во время войны во всех странах было произведено фосгена около 4000 т, причем большая часть его производства падала на Германию и Францию.

Основные качества фосгена заключаются в высокой его токсичности, высокой плотности по отношению к воздуху, простоте изготовления в больших количествах и легкости ассимиляции в мирное время.

Небольшая персистентность фосгена делает его пригодным для наступательных операций.

К недостаткам фосгена как ОВ необходимо отнести в первую очередь замедленное действие на организм, сравнительно малую химическую стойкость и легкую защиту от него.

### Аналоги фосгена

#### Фторфосген

Фторангидрид угольной кислоты, или фторфосген, получается при действии фтористого мышьяка на фосген (44) или при действии окиси углерода на дифторид серебра (45):



Фторфосген — бесцветный газ с темп. кип.  $-83,1^\circ$ , обладает характерным запахом, водой легко гидролизуется.

#### Бромфосген

Бромфосген образуется при окислении четырехбромистого углерода серной кислоты (46, 47) или непосредственно из окиси углерода и брома в присутствии хлористого алюминия (46):



<sup>1</sup> Когда умирают все без исключения подопытные животные.



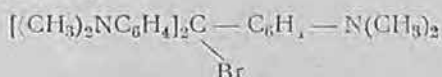
В последнем случае выход очень мал. При действии фосгена на трехбромистый алюминий и трехбромистый бор образуется бромфосген и хлорбромфосген (47):



или при избытке фосгена:



Бромфосген — жидкость с темп. кип. 64—65° (с частичным разложением) и уд. весом (15°) 2,45. Сильно токсичен. Легко распадается на окись углерода и бром. Медленно гидролизуются водой. В присутствии бромистого цинка или алюминия бромфосген дает с диметиланилином краситель, аналогичный кристаллвиолету

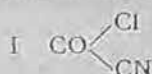


В отсутствие катализаторов происходит простое бромирование диметиланилина (47):



Хлорбромфосген — жидкость с темп. кип. 35—37° и уд. весом 1,98.

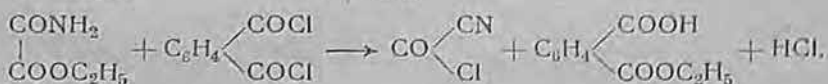
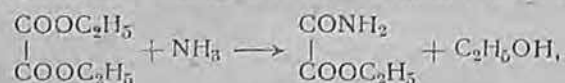
При замене атомов хлора и фосгена на циан-группы должны получиться хлорангидрид цианмуравьиной кислоты (I) и динитрил мезоксалево́й кислоты (или карбонилцианид) (II):



Оба эти соединения синтезированы, но довольно сложными способами.

### Хлорангидрид цианмуравьиной кислоты (I)

Это соединение получено действием хлорангидрида орто-фталевой кислоты на оксаметан (этиловый эфир оксамино́вой кислоты), который в свою очередь получается взаимодействием аммиака и диэтилоксалата (48):

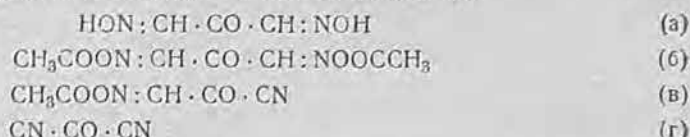


Хлорангидрид цианмуравьиной кислоты — жидкость с темп. кип. 126—128°. Очень легко разлагается водой.

### Карбонилцианид (II)

Это соединение долгое время не удавалось получить вообще. Лишь недавно он был получен очень сложным путем (49). Получение его основано на общеизвестной способности оксимов превращаться в нитрилы. В данном случае в качестве исходного вещества служил диэзонитрозоацетон (а), который затем ацетилировался уксусным ангидридом в соединение (б). Последнее при нагревании в вакууме (100—110°) теряет одну молекулу уксусной кислоты и превращается в соединение (в). При более

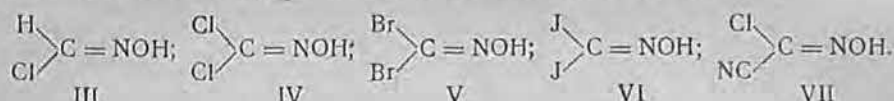
высокой температуре (160°, вакуум) соединение (в) теряет еще одну молекулу уксусной кислоты и образует карбонилцианид (г):



Карбонилцианид — прозрачная, подвижная жидкость с темп. кип. 65,5° (при давлении в 740 мм); темп. пл. —35, —36°; уд. вес (20°), 1,124. По химическим свойствам карбонилцианид напоминает галондоангидриды угольной кислоты. С холодной водой моментально реагирует со взрывом, давая углекислоту и синильную кислоту. Со спиртами реагирует с сильным разогреванием. Сначала обменивается одна нитрильная группа, и образуется эфирциан муравьиной кислоты. Запах карбонилцианида напоминает запах синильной кислоты. При соприкосновении паров его с кожей возникает ощущение тепла.

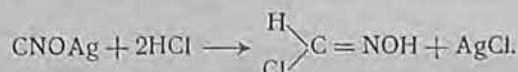
Большой интерес представляют соединения типа  $\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{NOH} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ , являющиеся производными формоксима. Некоторые из этих соединений обладают чрезвычайно сильным физиологическим действием, поражая дыхательные пути, слизистую оболочку глаз и вызывая нарывы на коже. Вещества этого типа могут также рассматриваться, как производные гремучей кислоты. Гремучая кислота, имеющая ненасыщенный атом углерода, способна к различным реакциям присоединения. Эти соединения легче всего получают из ртутной соли гремучей кислоты.

К рассматриваемому типу соединений относятся хлорформоксим (III), дихлорформоксим (IV), дибромформоксим (V), диiodформоксим (VI) и хлорцианформоксим (VII):



### Хлорформоксим (III)

Неф еще в 1894 г. (50) при действии хлористого водорода на соли гремучей кислоты получил хлорформоксим:



Хлорформоксид — твердое, мало устойчивое вещество. Раздражает дыхательные пути, вызывает воспаление глаз и временную слепоту; на коже вызывает нарывы.

### Дихлорформоксим (или фосгеноксим) (IV)

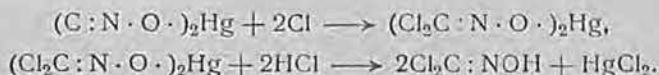
Получен впервые в 1929 г. восстановлением трихлорнитрозо-метана сероводородом (51)



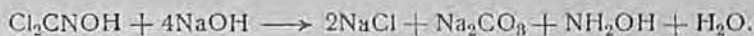
Но этот способ трудно осуществим из-за малой доступности трихлорнитрозометана.

Спустя некоторое время Биркенбахом и Зеневальдом (52) было показано, что дихлор-, дибром- и диодформоксими получают общим методом — действием галоида на соли гремучей кислоты в присутствии минеральной кислоты.

Эндрес (53) в 1932 г. улучшил способ получения фосгеноксима, применив гремучую ртуть, суспендированную в воде или соляной кислоте. Выход фосгеноксима составляет в первом случае 40%, во втором — 65% от теоретического. Эндрес объясняет механизм реакции образования фосгеноксима следующим образом: сначала хлор присоединяется к двухвалентному углероду гремучей кислоты, и образуется меркурид дихлорформоксима, который затем разлагается водой или соляной кислотой и превращается в дихлорформоксим:



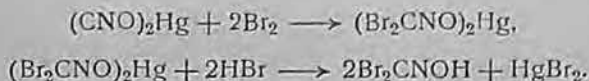
Фосгеноксим — твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 45°, темп. кип. 129° при нормальном давлении или 53—54° (при вакууме в 28 мм), 32—35° (при вакууме в 14 мм); довольно хорошо разлагается щелочами:



Фосгеноксим очень сильно раздражает глаза и дыхательные пути. Даже в малых концентрациях способен вызывать временную слепоту. Обладает сильным нарывным действием, проявляющимся сразу, без скрытого периода.

#### Дибромформоксим (V)

Получается подобно фосгеноксиму действием брома на соли гремучей кислоты в присутствии бромистоводородной кислоты (52, 54):



Дибромформоксим — твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 68—69° и темп. кип. 73—75° при вакууме в 14 мм. Растворяется в обычных органических растворителях.

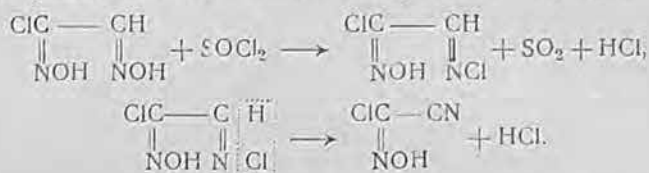
Действует подобно дихлорформоксиму, но слабее.

#### Диодформоксим (VI)

Получается подобно дибромформоксиму (52). Твердое вещество с темп. пл. 69°. Неустойчив, легко разлагается с выделением иода.

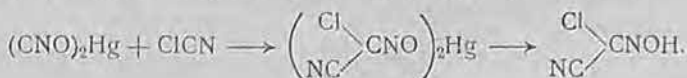
## Хлорцианформоксим (VII)

Это соединение получается при действии хлористого тионила на хлор-амфи-глиоксим<sup>1</sup> в эфирном растворе. Вероятно, реакция его образования протекает следующим образом:



Выход хлорцианформоксима составляет 50—60% (55).

Кроме того хлорцианформоксим может быть получен действием хлорциана на гремучую ртуть в кислой среде. Реакция аналогична реакции образования дихлорформоксима:

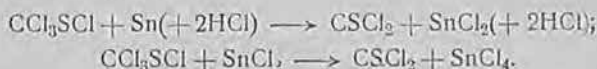


Хлорцианформоксим — твердое вещество с темп. пл. 55—56° и темп. кип. 72° при вакууме в 14 мм. Легко растворим в воде и в большинстве органических растворителей. Может быть перекристаллизован из бензола, лигроина или петролейного эфира.

Действует подобно дихлорформоксиму.

## Тиофосген

Сернистый аналог фосгена — тиофосген — известен уже давно. Он получается восстановлением перхлорметилмеркаптана оловом и соляной кислотой или хлористым оловом (57):



Тиофосген — оранжево-красная жидкость с весьма неприятным, удлинным запахом; темп. кип. жидкости при атмосферном давлении 73,5°, уд. вес 1,5.

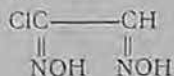
Трудно гидролизует водой. Легко разлагается щелочами и аммиаком. В последнем случае в отличие от фосгена продуктом реакции является роданистый аммоний:



<sup>1</sup> Хлор-амфи-глиоксим — одна из конфигураций хлорированного глиоксима. Последний имеет три формы:



Хлор-амфи-глиоксим получается при действии гидроксиламина на хлораль (56) и имеет следующее строение:





Со спиртами и фенолами тиофосген реагирует нормально, т. е. с образованием эфиров тиоугольной кислоты:



На солнечном свете медленно полимеризуется в твердое вещество с темп. п. 116°, которое долгое время считалось сернистым аналогом дифосгена  $\text{CCl}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ . Однако теперь доказано (58), что димер тиофосгена имеет совсем иную структуру, а именно:



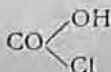
Тиофосген обладает слезоточивыми и удушающими свойствами, однако токсичность его значительно ниже токсичности фосгена.

Во время войны 1914—1918 гг. весьма короткое время тиофосген применялся французами.

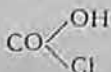
### ЭФИРЫ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Известны только полные эфиры угольной кислоты общей формулы  $\text{CO(OR)}_2$ . Эти соединения сами по себе не представляют интереса, так как не оказывают сколько-нибудь заметного физиологического действия. Галоидированные производные этих эфиров, как, например, гексахлор-диметилкарбонат,  $\text{CO(OCCl}_3)_2$ , по оказываемому действию на организм уже могут быть приравнены к ОВ. Но еще более сильным физиологическим действием обладают хлорированные эфиры хлоругольной кислоты или хлормуравьиной кислоты.

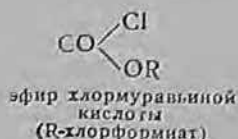
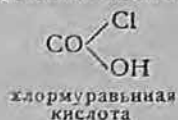
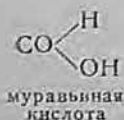
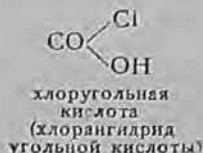
Сама кислота



не существует, но эфиры ее — вполне устойчивые соединения. Эти эфиры носят двойное название: эфиры хлоругольной кислоты (хлоркарбонаты) или эфиры хлормуравьиной кислоты (хлорформинаты), так как кислота



может рассматриваться и как хлоругольная, и как хлормуравьиная:



В данном случае имеет место не только формальная аналогия, но и фактическая. Соединения  $\text{ClCOOR}$  получаются как из фосгена (хлорангидрид угольной кислоты) и спирта по реакции:



так и хлорированием эфиров муравьиной кислоты:



Из всех эфиров хлоругольной кислоты наиболее важное значение имеют хлорметиловые эфиры, а особенно трихлорметиловый эфир (дифосген), представляющий одно из важнейших боевых ОВ.

### Трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты (дифосген)

Существуют два способа получения дифосгена, отличающиеся друг от друга лишь первой стадией.

По первому способу, повидимому более распространенному, дифосген получается: а) действием фосгена на метиловый спирт, в результате чего образуется метилхлорформиат:



б) затем полученный метилхлорформиат подвергается исчерпывающему хлорированию:



По второму способу сначала получают метиловый эфир муравьиной кислоты (метилформиат) обычной реакцией этерификации, который затем подвергается исчерпывающему хлорированию:



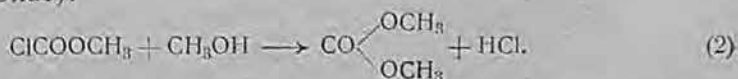
Таким образом исходными продуктами для производства дифосгена являются метилхлорформиат или метилформиат.

### Метилхлорформиат

Метилхлорформиат (или метилхлоркарбонат) образуется при взаимодействии метилового спирта и фосгена:



Но метилхлорформиат в свою очередь может реагировать со спиртом и давать полный метиловый эфир угольной кислоты (диметилкарбонат):



Как видно из уравнения (2), вторая реакция протекает при наличии избытка метилового спирта. Кроме того атом хлора

в метилхлорформате значительно менее подвижен, чем в фосгене, поэтому для второй реакции нужна несколько повышенная температура. Диметилкарбонат является нежелательной примесью к метилхлорформату: а) на него непроизводительно затрачивается спирт и фосген и б) в процессе хлорирования он дает производные менее токсичные, чем фосген.

Чтобы избежать образования диметилкарбоната, реакцию между спиртом и фосгеном ведут при сильном охлаждении и в избытке фосгена (59). Лишь к концу реакции, когда прибавлен весь спирт, температуру реакционной смеси повышают до кипения (71°), чтобы удалить растворенный хлористый водород и избыток фосгена.

Предложено несколько различных вариантов получения метилхлорформата, например, одновременное введение спирта и фосгена в готовый метилхлоркарбонат (60), прибавление спирта к углю или коксу, пропитанному фосгеном (61), удаление хлористого водорода током инертного газа, химическое связывание хлористого водорода органическими или неорганическими основаниями [мрамор, известь, сода, диметиланилин, пиридин и др. (62)].

Метилхлорформат — бесцветная жидкость с острым запахом; пары его вызывают слезотечение; темп. кип. 71—71,5°; уд. вес (15°) 1,236; мало растворим в холодной воде.

Он медленно разлагается водой и быстро щелочами:



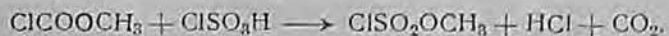
Вступает в реакцию со спиртами; в частности, с метиловым спиртом образует диметилкарбонат:



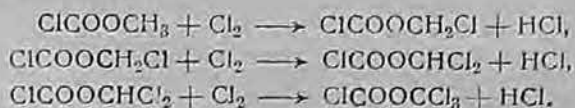
Вступает в обменную реакцию с цианидами металлов, давая метиловый эфир цианугольной кислоты:



С хлорсульфоновой кислотой метилхлорформат дает метилхлорсульфат (63):



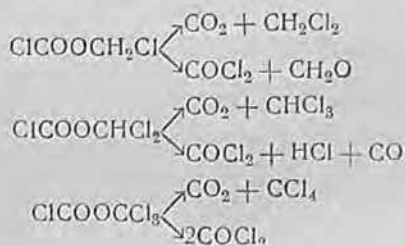
При действии хлора происходит постепенное замещение атомов водорода на хлор:



Хлорированию благоприятствует повышенная температура и освещение (солнечный или сильный электрический свет). В технике ускорение процесса хлорирования достигается или освещением реакционной жидкости сильным светом электрических ламп (2000—4000 ватт) или ведением реакции при температуре, близ-

кой к точке кипения смеси (64). Без применения света хлор просто растворяется в метилхлорформиате, и если такой раствор осветить, то может произойти взрыв, вследствие очень бурно протекающей реакции. Поэтому, как правило, сначала включают свет, а затем уже пускают хлор (65).

Попытки ускорить хлорирование метилхлорформиата различного рода катализаторами не увенчались успехом, так как такие катализаторы либо не оказывают никакого действия, либо одновременно с ускорением хлорирования вызывают распад образующихся продуктов. Распад под влиянием хлоридов металлов идет главным образом по следующей схеме (66):



### Метилформиат

Получается обычной реакцией этерификации муравьиной кислоты и метилового спирта:



Чтобы связать выделяющуюся воду, омыляющую получаемый метилформиат, в реакционную смесь прибавляют водоотнимающие средства (хлористый кальций, серную кислоту, бисульфат натрия и т. п.).

В некоторых патентах указывается на возможность получения метилформиата из спирта и окиси углерода в присутствии алкоголята натрия. Реакция проводится при повышенных давлениях (около 100 ат) и температуре:



Весьма оригинальным является способ получения метилформиата пропусканием метилового спирта над катализаторами. При этом метиловый спирт дегидрируется в формальдегид, а последний превращается в эфир:



При работе с медноцериевым катализатором и температуре 275° выход метилформиата достигает 35% (67).

Метилформиат — бесцветная жидкость с темп. кип. 32,5° и уд. весом (4°) 0,993.

При хлорировании на свету в первую очередь замещается водород в кислотном остатке, и образуется метилхлорформиат:



При дальнейшем действии хлора происходит постепенное хлорирование метильной группы. При хлорировании метилформиата для получения дифосгена нет никакой надобности выделять метилхлорформиат, а хлорирование ведут непрерывно до получения конечного продукта.



### Хлорметиловый эфир хлормуравьиной кислоты (хлорметилхлорформиат)

Хлорметилхлорформиат,  $\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$ , является первым продуктом хлорирования метилхлорформиата и представляет собою бесцветную жидкость с темп. кип.  $106^\circ$  и уд. весом ( $15^\circ$ ) 1,456. Пары вызывают сильное слезотечение. Применялся во время первой империалистической войны (до дифосгена) в качестве слезоточивого и удушающего ОВ (французское название «палит»).

Хлорметилхлорформиат водою медленно разлагается; при действии же щелочей разложение протекает моментально:



Он энергично разрушается также водным раствором аммиака с образованием хлористого аммония, мочевины и гексаметиленetetрамина (уротропина).

С иодистым натрием в ацетоновом растворе идет медленная реакция распада по уравнению (68):



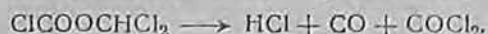
### Дихлорметиловый эфир хлормуравьиной кислоты (дихлорметилхлорформиат)

Дихлорметилхлорформиат является вторым промежуточным продуктом при хлорировании метилхлорформиата. Дихлорметиловый эфир хлормуравьиной кислоты,  $\text{ClCOOCHCl}_2$ , — бесцветная жидкость, с резким удушающим запахом; его темп. кип.  $110^\circ$ , уд. вес ( $15^\circ$ ) 1,560.

Под влиянием воды дихлорметилхлорформиат распадается с выделением окиси углерода, углекислоты и соляной кислоты:



Быстрее разложение дихлорметилхлорформиата протекает при действии водных растворов аммиака и щелочи. Хлориды металлов вызывают каталитический распад эфира:



Из уравнения реакции видно, что при распаде эфира образуется большое количество газа. Поэтому крайне нежелательна примесь дихлорметилового эфира к техническому дифосгену, так как при хранении он разлагается и в таре создается повышенное давление, которое может разрушить оболочку.

С ацетоновым раствором иодистого натрия дихлорметиловый эфир реагирует моментально (68):

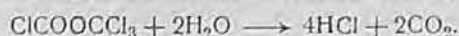


Физические свойства дифосгена. Дифосген — бесцветная жидкость с удушающим запахом, несколько напоминающим запах фосгена, с темп. кип. при атмосферном давлении  $128^\circ$  и  $49^\circ$  при давлении в 50 мм; темп. пл. —  $57^\circ$ ; уд. вес ( $15^\circ$ ) 1,653. Мало растворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, не содержащих гидроксильной

группы. Сам растворяет некоторые ОВ, например, фосген, дифенилхлорарсин, хлорпикрин и т. п. Плотность пара по отношению к воздуху 6,9. Летучесть дифосгена 35 мг/л при 20°.

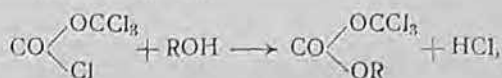
Химические свойства. Дифосген в химическом отношении часто повторяет реакции фосгена.

Холодной водой фосген медленно гидролизуется:

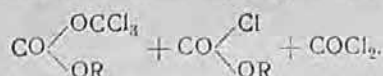


При повышенной температуре разложение идет быстрее. Еще лучше разлагается дифосген щелочами.

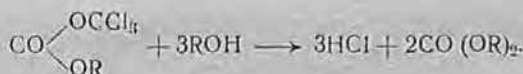
Дифосген хорошо реагирует со спиртами, давая алкилтрихлорметилкарбонаты (66, 69):



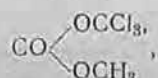
которые при нагревании частично распадаются с выделением фосгена и образованием алкилхлорформиатов



При избытке спирта конечным продуктом реакции являются диалкилкарбонаты



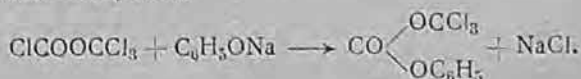
В частности с метиловым спиртом первым продуктом реакции оказывается метилтрихлорметилкарбонат



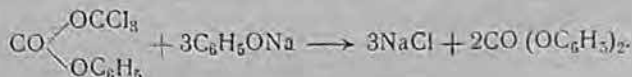
бесцветная жидкость с темп. кип. 57—58° при вакууме в 17 мм.

С фенолами дифосген реагирует лишь в присутствии хлористого алюминия. Главным продуктом при этом получается дифенилкарбонат (66).

Значительно легче взаимодействует фосген с фенолятами. В этом случае реакция идет на холоду по схеме аналогичной, написанной для спиртов:



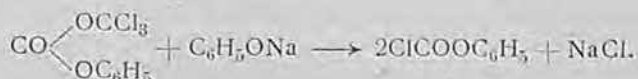
Получается фенилтрихлорметилкарбонат, который при нагревании с избытком фенолята превращается в дифенилкарбонат:



При недостатке фенолята реакция останавливается на стадии образования фенилхлорформата:



или

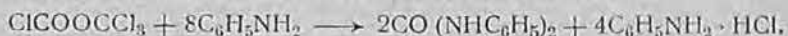


С газообразным и водным аммиаком дифосген, подобно фосгену, легко реагирует с образованием мочевины и хлористого аммония:



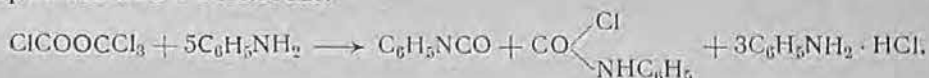
В водном растворе одновременно образуется небольшое количество углекислого аммония (66).

С анилином дифосген реагирует так же, как и фосген. Образуется нерастворимая в воде дифенилмочевина:

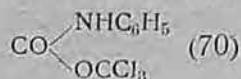


Поэтому анилиновая вода, употребляемая для качественного или количественного определения фосгена, пригодна также и для определения дифосгена.

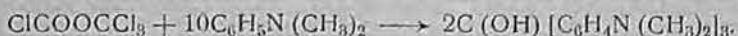
При избытке дифосгена конечными продуктами реакции с анилином оказываются фенилизоцианат и хлорангидрид фенилкарбаминовой кислоты:



Вероятно, что при реакции с анилином образуется сначала мало устойчивый трихлорметил-N-фенилуретан,



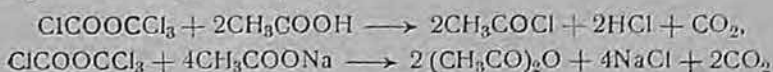
С диметиланилином в присутствии хлористого алюминия или хлористого цинка дифосген дает основание кристаллвиолета (71):



В присутствии безводного хлористого алюминия дифосген реагирует с бензолом, образуя трифенилхлорметан. При этой реакции, очевидно, имеет место предварительное разложение дифосгена с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CCl}_4$  (см. ниже). Выделяющийся  $\text{CCl}_4$  вступает в реакцию Фриделя и Крафта с бензолом (66):



С уксусной кислотой и уксусонатриевой солью дифосген, подобно фосгену, образует хлорангидрид и соответственно ангидрид уксусной кислоты (72):



С уротропином дифосген дает соединение, строение которого еще не установлено:

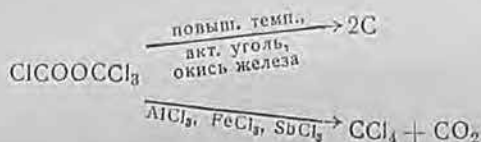


С иодистыми и бромистыми солями в ацетоновом растворе дифосген моментально вступает в реакцию с выделением окиси углерода и соответствующего взятой соли свободного галоида (68):



В термическом отношении дифосген недостаточно стоек. При нагревании дифосгена до  $300^\circ$ , а в присутствии пористых тел (например, активированного угля) и при более низкой температуре он разлагается с образованием фосгена. Такой же распад вызывает и окись железа (66, 73).

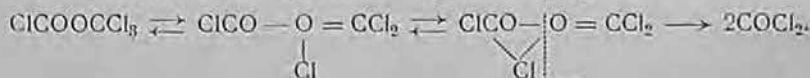
Некоторые вещества, например, хлориды алюминия, железа, сурьмы и др., вызывают каталитический распад дифосгена с образованием четыреххлористого углерода и углекислоты:



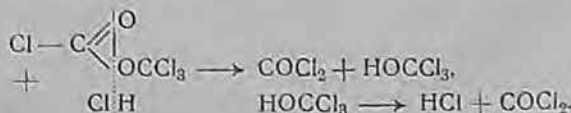
В присутствии указанных катализаторов и при нагревании распад одновременно может идти с образованием и  $\text{COCl}_2$  и  $\text{CCl}_4 + \text{CO}_2$ .

Вопрос об ускоряющем влиянии некоторых веществ на реакцию разложения дифосгена имеет большое практическое значение. При продолжительном хранении технического дифосгена в железной или стальной таре имеющийся хлористый водород образует хлориды железа, которые вызывают каталитическое разложение. Найдено, что прибавка к техническому продукту фенолов стабилизирует его: фенолы образуют с хлорным железом соединения, которые уже не являются катализаторами.

Механизм термического разложения дифосгена Клинг и Флорентин объясняют следующим образом (74):



Более правдоподобным является другое объяснение: в дифосгене по условиям получения всегда остается немного хлористого водорода, который и способствует разложению по схеме (69):





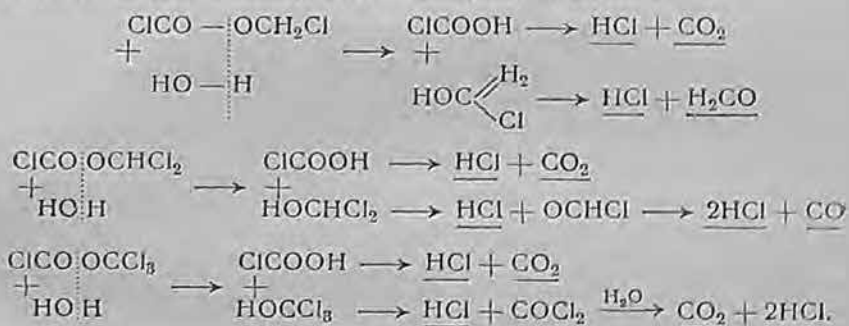
Так как хлористый водород при реакции не затрачивается, то небольшое количество его может разложить неограниченное количество дифосгена.

Следует отметить, что независимо от характера разложения, термического или каталитического, реакция, повидимому, является необратимой. Тот факт, что в присутствии некоторых катализаторов разложение не доходит до конца, объясняется не установлением равновесия, а вероятнее всего отравлением катализатора (50).

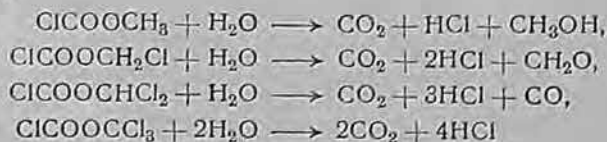
До сих пор никому не удалось получить дифосген из фосгена или четыреххлористого углерода и углекислоты.

Технический дифосген. Технический дифосген содержит небольшое количество продуктов неполного хлорирования, а именно: монохлорметил- и дихлорметил-хлорформиаты. В том случае, когда исходным продуктом получения является метилформиат, дифосген имеет очень небольшую примесь монохлор-, дихлор- и трихлорметил-формиата. Кроме того в техническом дифосгене обязательной примесью является также хлористый водород и свободный хлор.

Делепин (75) предложил содержание недохлорированных метилхлорформиатов в техническом дифосгене определять по результатам щелочного омыления технического продукта. При омылении метилформиаты разной степени хлорирования, как и обычные эфиры, подвергаются гидролизу, с тем только отличием, что образующиеся при этом хлоругольная кислота и хлорированный метиловый спирт, вследствие непрочности, дополнительно разлагаются. Гидролиз щелочью принципиально протекает по той же схеме, что и гидролиз водой:<sup>1</sup>

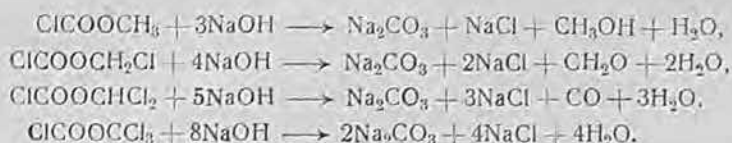


Суммарно реакции гидролиза можно выразить следующими уравнениями:



или же в присутствии щелочи:

<sup>1</sup> Подчеркнуты окончательные продукты распада.



Количество образующегося формальдегида определяется иодометрически, а количество окиси углерода — измерением объема выделившегося газа. По количеству формальдегида вычисляют наличие в техническом продукте монохлорметилхлоркарбоната, а по количеству CO — дихлорметилхлоркарбоната.

Количество свободного хлора определяется титрованием иода, выделяющегося после взаимодействия отвешенного количества дифосгена с водным раствором иодистого калия. При этом дифосген гидролизует, а свободный хлор вытесняет иод из KJ.



Фракционированная перегонка технического дифосгена дает некоторое представление о качестве продукта, но не является, из-за близкой температуры кипения эфиров разной степени хлорирования, количественным способом определения его составных частей.

Если в исходном метилхлорформиате содержится примесь диметилкарбоната, технический дифосген содержит ряд хлорированных производных его, и тогда количественное определение примесей в нем сильно затрудняется.

Качественное и количественное определение дифосгена. Качественное и количественное определение дифосгена производится теми же самыми методами, которые были указаны для фосгена. Реактивы, употребляемые для индикации, не позволяют установить различие между этими двумя ОВ.

Физиологическое действие. В ряду хлорированных производных метилхлорформиата:

- I.  $\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$
- II.  $\text{ClCOOCHCl}_2$
- III.  $\text{ClCOOCCl}_3$

наблюдается, что с увеличением количества атомов хлора в метильной группе усиливаются удушающие и общеядовитые свойства и ослабевают слезоточивые.

Монохлорметилэфир (I) является довольно сильным лакриматором. Непереносимая концентрация для него около 0,05 мг/л.

Дихлорметилэфир (II) в отношении лакригенного действия слабее (I), а по удушающему действию сильнее (I).

Трихлорметилэфир (III), т. е. сам дифосген, по физиологическому действию очень близок к фосгену и отличается от последнего более сильно выраженной способностью раздражать слизистые оболочки глаз.

В зависимости от концентрации действие дифосгена следующее:

0,04 мг/л — выводит из строя в течение нескольких секунд;

0,16 мг/л — при экспозиции в течение 1—2 мин. вызывает тяжелое заболевание;

0,25 мг/л — при экспозиции в течение 30 мин. вызывает смерть.

В опытах над животными при разных концентрациях дифосгена были получены следующие данные: собаки показывают 100%-ную смертность при действии 0,4—0,5 мг/л в течение 15 минут, а лошади — 0,4 мг/л в течение 30 минут.

Так же как и фосген, дифосген действует кумулятивно. При поражениях наблюдается длительный скрытый период действия. Произведение смертельности (для кошек)  $Ct = 500$  ( $C$  — концентрация в мг/м<sup>3</sup>,  $t$  — время в мин.).

Боевыми концентрациями считаются 0,15 мг/л и выше.

Военное значение. Во время империалистической войны 1914—1918 гг. сначала применялся монохлорметилловый эфир хлормуравьиной кислоты (хлорметилхлорформиат), обративший на себя внимание довольно сильными слезоточивыми и удушающими свойствами. Однако, получение и выделение чистого монохлорметилового эфира затруднительно. Он всегда содержал довольно значительную примесь (20—30%) дихлорметилового эфира хлормуравьиной кислоты. Такая смесь (французское название «палит») применялась до тех пор, пока не было выяснено, что из хлорированных эфиров муравьиной кислоты наибольшей токсичностью обладает трихлорметилловый эфир. Этот эфир под названиями «дифосген», «суперпалит», «сюрпалит» получил широкое распространение и применялся как индивидуально (в снарядах), так и в смеси с другими ОВ (хлором, фосгеном, хлорпикрином, дифенилхлорарсином) до самого конца войны.

За время первой империалистической войны в Германии было произведено дифосгена около 12000 т.

Дифосген обходится значительно дороже фосгена, но имеет перед последним ряд преимуществ. При наполнении фосгеном снарядов, мин, бомб требуется специальное предварительное охлаждение оболочки. При наполнении же дифосгеном в этом надобности нет. Кроме того, обладая вдвое большей плотностью пара, дифосген создает более устойчивое зараженное «облако», и, благодаря меньшей упругости пара, персистентность дифосгена во много раз больше персистентности фосгена.

Вне всякого сомнения дифосген в будущей химической войне найдет широкое применение.

### Гексахлордиметилкарбонат («трифосген»)

Гексахлордиметилкарбонат образуется при полном хлорировании диметилкарбоната в указанных при описании дифосгена условиях, т. е. при нагревании и освещении (76):



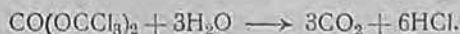
В процессе хлорирования диметилкарбоната могут получиться следующие соединения:

- |                                                                                           |                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| I. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$                     | исходный диметилкарбонат, темп. кип. 91°; уд. вес 1,081. |
| II. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$           | темп. кип. 138°; уд. вес 1,297.                          |
| III. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$ | темп. кип. 175°; уд. вес 1,33.                           |
| IV. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$                  | темп. кип. 48—49° при давлении в 18 мм; уд. вес 1,412.   |
| V. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$                    | темп. кип. 161—163°; уд. вес 1,525.                      |
| VI. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$         | темп. кип. 178°; уд. вес 1,553.                          |
| VII. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$         | темп. кип. 110° при давлении в 50 мм.                    |
| VIII. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCHCl}_2 \end{cases}$              | темп. кип. 182—183°.                                     |
| IX. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCHCl}_2 \end{cases}$                 | темп. кип. 115° при давлении в 50 мм.                    |
| X. $\text{CO} \begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCCl}_3 \end{cases}$                   | конечный продукт хлорирования — трифосген твердое        |

вещество, темп. пл. 79°, темп. кип. 205° с разложением или 110—112° при давлении в 17 мм; уд. вес 2,0.

Трифосген мало растворим в воде, но хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, за исключением спиртов, с которыми он вступает в химическое взаимодействие.

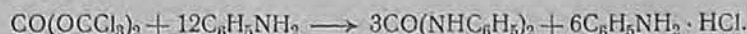
Химические свойства. Холодной водой трифосген разлагается очень медленно. Повышенная температура или присутствие щелочей ускоряет гидролиз:



С аммиаком трифосген вступает в энергичную реакцию и дает мочевины и хлористый аммоний:



С анилином в водном или эфирном растворе трифосген образует дифенилмочевину:



Подобно фосгену и дифосгену в ацетоновом растворе трифосген реагирует с иодистыми и бромистыми солями с выделением свободного галогенида и окиси углерода (68):

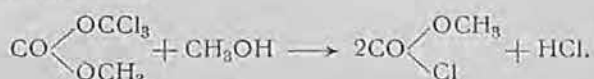




Со спиртами трифосген дает сначала метилхлорформиат и метилхлорметилкарбонат:



Метилтрихлорметилкарбонат реагирует еще с одной молекулой спирта и дает метилхлорформиат:



При большом избытке спирта конечным продуктом реакции является диметилкарбонат (69):



Аналогично протекает реакция с фенолятом натрия. Конечным продуктом при избытке фенолята оказывается дифенилкарбонат.

**Физиологическое действие.** Трифосген оказывает такое же физиологическое действие, как фосген и дифосген. В литературе отсутствуют данные о его токсических концентрациях.

**Военное значение.** Трифосген до сих пор не применялся в качестве ОВ; он встречается в техническом дифосгене в виде примеси, когда для производства последнего применяют метилхлорформиат, недостаточно очищенный от диметилкарбоната.

### Эфиры фторугольной кислоты

Эфиры фторугольной кислоты (или фтормуравьиной кислоты) получают обменной реакцией эфиров хлоругольной кислоты с фтористыми солями (79) таллия, серебра или сурьмы (80):



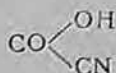
Метилфторкарбонат (или метилфторформиат) — жидкость с темп. кип.  $40^\circ$ ; уд. вес ( $33^\circ$ ) 1,06.

Этилфторкарбонат (этилфторформиат) — жидкость с темп. кип.  $57^\circ$ ; уд. вес ( $33^\circ$ ) 1,11.

Оба эти эфира обладают слезоточивыми свойствами.

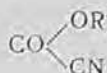
### Эфиры цианугольной кислоты

Цианугольная кислота



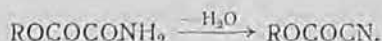
в свободном состоянии не существует, так как при ее образовании из различных производных она тотчас же распадается на

синильную кислоту и углекислоту. Эфиры же цианугольной кислоты



стойки. Они обнаруживают большую токсичность, и низшие представители их (метилловый и этиловый) применялись во время войны 1914—1918 гг.

Эфиры цианугольной кислоты могут быть получены отнятием воды от эфиров оксаминовой кислоты по общей реакции (77):



Такой метод, понятно, мало пригоден при получении эфиров в больших масштабах. В производственном масштабе метиловый и этиловый эфиры цианугольной кислоты получались взаимодействием соответствующего эфира хлоругольной кислоты с цианистой солью, например (78):

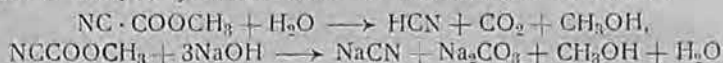


Реакция проводится или в присутствии растворителя (спирт), или без него. При получении этих эфиров избегают применять избыток цианистой соли, а предпочитают избыток хлорформата, который затем остается в виде примеси к образуемому эфиру цианистой кислоты.

Метиловый эфир цианугольной кислоты — бесцветная жидкость с темп. кип.  $100^\circ$ ; уд. вес 1,08; летучесть ( $21^\circ$ ) 187 мг/л; плотность пара по отношению к воздуху 2,9.

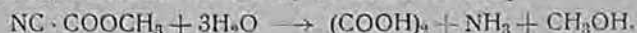
Этиловый эфир цианугольной кислоты — также бесцветная жидкость с темп. кип.  $116^\circ$ ; уд. вес ( $20^\circ$ ) 1,013; летучесть ( $16^\circ$ ) 65 мг/л; плотность пара по отношению к воздуху 3,4.

Химические свойства. Эфиры цианугольной кислоты гидролизуются водой. Гидролиз особенно легко протекает при нагревании или в присутствии щелочи. В результате гидролиза образуется спирт, углекислота и синильная кислота:



Возникающая в организме при гидролизе эфиров цианугольной кислоты свободная синильная кислота возможно и является причиной их сильной ядовитости.

Иные продукты получают при гидролизе цианугольных эфиров в присутствии соляной кислоты: одновременно с омылением эфира омыляется также CN-группа, в результате чего получают щавелевую кислоту, аммиак и спирт:



При действии алкоголятов цианугольные эфиры превращаются в полные эфиры угольной кислоты с отщеплением циан-группы:



Физиологическое действие. В отличие от хлоругольных эфиров цианугольные эфиры очень слабо раздражают слизистые оболочки. Обладают общей токсичностью и по действию на организм сходны с синильной кислотой. При малых концентрациях действие цианугольных эфиров проявляется сильнее, чем у синильной кислоты, при высоких же концентрациях цианугольные эфиры оказываются менее токсичными, чем HCN. Судя по опытам на животных при концентрации около 1 мг/л метиловый эфир действует примерно в 1½ раза слабее синильной кислоты. Подробные данные о физиологическом действии цианугольных эфиров в литературе не указаны.

Военное значение. Метиловый и этиловый эфиры цианугольной кислоты применялись во время войны 1914—1918 гг. германской армией. После войны цианугольные эфиры были предложены в качестве средства для борьбы с вредителями растений и паразитами (циклон А, состоящий из 90% метилового эфира цианугольной кислоты и 10% метилового эфира хлоругольной кислоты). Широкого распространения эти эфиры не получили, так как у них не оказалось каких-либо преимуществ перед чистой синильной кислотой, применяемой для той же цели.

#### Литература

1. Conrad. An. 188, 218 (1877).
2. Gal. C. r. 71, 272 (1870); Auwers, Bernhardt. Ber. 24, 2209 (1891); Naumann. An. 129, 257 (1864); Зелинский. Ber. 20, 2026 (1887); Perkin, Duppa. An. 108, 106 (1858).
3. Perkin, Duppa. An. 112, 125 (1859); Бутлеров. Ber. 5, 479 (1872); Thiemann. Ber. 31, 808 (1898).
4. Diels, Wolf. Ber. 39, 689 (1906).
5. Staudinger, Bereza. Ber. 41, 4461 (1908).
6. Pauw. Rec. 55, 215 (1936).
7. Wechsberg, Wagner. Z. phys. Ch. Abt. A, 170, 90 (1934).
8. Thompson. Ind. Eng. Chem. 21, 389 (1929); Walton, Stark. J. phys. Chem. 34, 359 (1930).
9. Cobb, Walton, там же, 41, 351 (1937).
10. Fischer, Phillipowitsch, цитировано по книге Долгова, Методы химического использования окислов углерода. Ленинград, Химтеорет (1931).
11. Bredig с соудн. Z. Elektroch. 36, 1003, 1007 (1930); Зимаков, ЖРХО 61, 997 (1931); Fuchs, Verbeck. Ind. Eng. Chem. 27, 410 (1935).
12. Mittasch. Angew. Ch. 41, 587 (1928); Mond, Langer. Soc. 59, 1343 (1891); Mond. Ch. et Ind. 21, 681 (1929).
13. Новости техники, вып. 16—17, стр. 3 (1938).
14. Sayers, Yant, цитировано по Лазареву и Астраханцеву, Химически вредные вещества в промышленности, ч. II, стр. 180, ОНТИ (1935).
15. Henderson, Haggard, цитировано по книге Шмидта, Окись углерода и ее значение и применение в технической химии, Москва, ОНТИ (1936).
16. Hanne, Gassch. u. Luftsch. 5, 263 (1935).
17. Davy. Trans. Royal Soc. 144 (1812).
18. Rollefson. C. 1931, II, 2284; Bodenstein, Brenchende, Schumacher. C. 1935, I, 484; Brenchende. Z. phys. Ch. Раздел B. 41, 237 (1938).
19. Wilm, Wischin. An. 147, 150 (1868).
20. Paterno. Ber. 11, 1838 (1878).
21. Atkinson, Heycock, Pope. Soc. 117, 1410 (1920).

22. Bodenstein, Dunant. Z. phys. Ch. 61, 437 (1907); Bodenstein, Plant. Z. phys. Ch. 110, 403 (1924).
23. Лепин. ЖРХО 52, 1 (1920).
24. Schutzenberger. An. 154, 375 (1870); Mauguin, Simon. C. r. 169, 34 (1919); Grignard, Urbain. C. r. 169, 17 (1919); Oddo, Sconzo, C. 1927 I, 2.
25. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 20 (1936).
26. Michalske. Amer. pat. 808 100; Chem.-Zg. 27, 901 (1903).
27. Germann, Taylor. Am. Soc. 48, 1154 (1926); Никитин. ЖРХО 52 235 (1920).
28. Vles. Rec. 53, 961 (1934).
29. Fosse, Graeve, Thomas. C. r. 202, 1544 (1936).
30. Gattermann, Schmidt. Ber. 20, 853 (1887).
31. Hentschel. Ber. 17, 1285 (1884).
32. Pusin, Zivadonovic. C. 1936 II, 794.
33. Michler. Ber. 9, 400 (1876).
34. Шилов, Дементьев. Известия Ивано-Вознес. Политехн. Института № 3, стр. 194.
35. Герм. пат. 26016 (1883); Hofmann. Ber. 18, 769 (1885).
36. Alpress, Naw. Soc. 125, 2259 (1924).
37. Некрасов, Комиссаров. J. pr. Chem. 123, 160 (1929).
38. Matuszak. Am. Soc. 56, 2007 (1934).
39. Клебанский, Чевычалова. ЖОХ 5, 535 (1935).
40. Band. C. r. 140, 1688 (1904); Germann, Timpany. Am. Soc. 47, 2275 (1925).
41. Olsen, Ferguson, Sabetta, Scheffan. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 3, 189 (1931); Matuszak. Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. 6, 456 (1934).
42. Delepine. Bull. (4) 27, 283 (1920).
43. Nef. An. 287, 309 (1895).
44. Steinkopf, Bewold. J. pr. Chem. 101, 79 (1920).
45. Ruff, Mettschinsky. Z. anorg. Ch. 221, 154 (1934).
46. Schumacher, Lehner. Z. phys. Ch. 135, 85 (1928); Ber. 61, 1671 (1928); Roerink. Rec. 47, 989 (1928).
47. Bartal. An. 345, 334 (1906).
48. Ott. Chem. Zg. 50, 448 (1926).
49. Malachowski, Jurkiewicz, Wojtowicz. Ber. 70, 1012 (1937); Malachowski, Pisarska. Ber. 71, 2239 (1938).
50. Nef. An. 280, 309 (1894).
51. Prandtl, Sennewald. Ber. 65, 1754 (1929).
52. Birkenbach, Sennewald. An. 489, 7 (1931).
53. Endres. Ber. 65, 65 (1932).
54. Paolini. C. 1931 I, 442.
55. Houben, Kaufmann. Ber. 46, 2828 (1913); Steinkopf. J. pr. Chem. (2) 83, 465 (1910).
56. Gantzsch. Ber. 25, 705 (1892).
57. Klason. Ber. 20, 2376 (1887); Gaz. 53, 175 (1923); 54, 251 (1924); Autenrieth, Heffner. Ber. 58, 2151 (1925); Синтезы органических препаратов II, 210 (1932).
58. Schonberg, Stephenson. Ber. 66, 567 (1933); Bhatnagar, Kapur, Hashmie. C. 1940 I, 3092.
59. Hentschel. Ber. 18, 1177 (1885); Grignard, Rivat, Urbain. C. r. 169, 1075 (1919); Norris. Ind. Eng. Chem. 11, 817 (1919); Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz. C. r. 169, 1046 (1919).
60. Klep. J. pr. Chem. 26, 447 (1882).
61. Capelli. Gaz. 5, II, 8 (1920); C. 1921, I, 2, 75.
62. Oesper, Broker, Cook. Am. Soc. 47, 2609 (1925).
63. Крафт, Алексеев. ЖОХ, 2, 726 (1932).
64. Hentschel. J. pr. Chem. 36, 90 (1887); Grignard, Rivat, Urbain, An. chim. (9) 13, 44 (1919); C. r. 169, 1074, 1143 (1920).
65. Hentschel. J. pr. Chem. 36, 209 (1887).
66. Hentschel. J. pr. Chem. 36, 305, 468 (1887); Hood, Murdok. J. physic. Chem. 23, 498 (1919).



67. Иванников, Жерко. ЖПХ 6, 1148 (1934); Котон. ЖОХ 7, 2188 (1937); см. также Willkie, C. 1923 II, 743.
68. Perret, Bieschler. C. r. 203, 84 (1936).
69. Некрасов, Мельников. ЖРХО 62, 631 (1930).
70. Мельников, Винокуров. ЖОХ 2, 484 (1932).
71. Герм. пат. 29960 (1884) и 34607 (1884).
72. Мельников, Сидорова. ЖОХ 1, 740 (1931).
73. Ramsperger, Saddington. Am. Soc. 55, 214 (1933).
74. Kling, Florentin. C. r. 172, 163 (1921).
75. Delepine. Bull. (4) 27, 39 (1920).
76. Counciler. Ber. 13, 1697 (1880); Kling, Florentin, Jacob. C. r. 170, 111, 234 (1920); Grignard, Rivat, Urbain. C. r. 119, 1074 (1919).
77. Weddig. J. pr. Chem. (2) 10, 197 (1874); Nef. An. 287, 274 (1895); Bouveault, Wahl. Bull. (3) 31, 678 (1904).
78. Nef. An. 287, 308 (1895); C. 1934 II, 3437.
79. Goswami, Sarcar. C. 1934 I, 689.
80. Ray. C. 1934 I, 1031.

## ГЛАВА V

### ОРГАНИЧЕСКИЕ СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Органические сернистые соединения весьма разнообразны. Поэтому разнообразны и методы их получения, физические и химические свойства, а также и их физиологическое действие. Далеко не все они обладают токсичностью, достаточной для того, чтобы быть примененными в качестве ОВ, в связи с чем обзор сернистых соединений можно было бы ограничить отдельными классами соединений или отдельными представителями. Однако, при рассмотрении способов получения и химических свойств серосодержащих ОВ приходится сталкиваться с различного рода превращениями одних сернистых соединений в другие. Эти вопросы могут быть лучше поняты лишь при хотя бы кратком ознакомлении с общей классификацией органических сернистых соединений и свойствами главнейших из них.

**Общая классификация органических сернистых соединений.** Сернистые органические соединения могут быть разбиты на две группы: а) соединения, которые могут рассматриваться как аналоги соответствующих кислородных соединений, и б) соединения, не имеющие кислородных аналогов. Строгого разграничения между этими двумя группами не существует, так как возможен взаимный переход от первой группы соединений ко второй и обратно.

Главнейшие типы сернистых соединений и терминология даны в табл. 14.

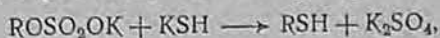
Из всех указанных классов органических сернистых соединений физиологическое действие, по имеющимся к настоящему моменту данным, наиболее ярко и сильно выражено у некоторых производных класса меркаптанов, сульфидов и эфиров серной кислоты. Среди сернистых соединений первое место по токсичности занимает бесспорно  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид.

# Главнейшие типы сернистых органических соединений и их терминология

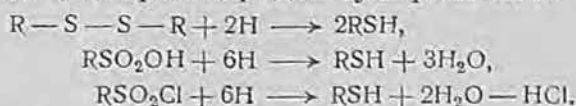
### ТИОСПИРТЫ ИЛИ МЕРКАПТАНЫ

$$R-Cl (Br, J) + NaSH \longrightarrow RSH + NaCl (Br, J)$$

Меркаптаны получают также омылением сложных эфиров карбоновых и сульфоновых кислот сульфгидратом калия:



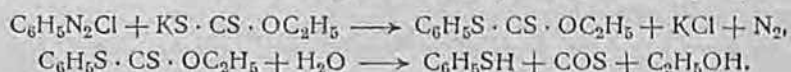
Как жирные, так и ароматические меркаптаны получают восстановлением водородом в момент выделения дисульфидов, сульфокислот и хлорангидридов сульфокислот:



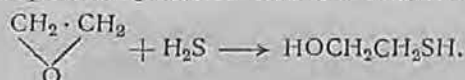
Восстановление дисульфидов и ароматических сульфокислот может быть также произведено при помощи сульфгидрата калия:



Ароматические меркаптаны (тиофенолы) могут быть получены разложением эфиров ксантогеновой кислоты, которые в свою очередь получают при взаимодействии ксантогенатов щелочных металлов и солей диазония (метод Лейкарта):



$\beta$ -Оксимеркаптаны кроме описанных методов получают еще присоединением сероводорода к окисям алкиленов:



Свойства меркаптанов. Меркаптаны обладают слабо кислыми свойствами. С окисями и гидроокисями металлов они образуют соли, называемые меркаптидами:



Меркаптиды щелочных металлов легко растворяются в воде, а меркаптиды тяжелых металлов — нерастворимы.

Меркаптиды легко образуются и трудно гидролизуются, чем и отличаются меркаптаны от спиртов, алкоголяты которых получают с трудом и очень легко гидролизуются.

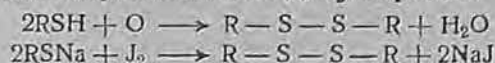
При нагревании меркаптиды тяжелых металлов разлагаются. При таком разложении меркаптидов свинца и некоторых других металлов получают органический сульфид и сернистый металл:



Меркаптид ртути дает дисульфид и металлическую ртуть.



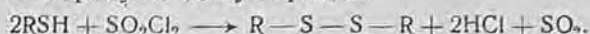
Слабые окислители, например, кислород воздуха (в присутствии аммиака, солей железа и марганца) и иод (в щелочном растворе) окисляют меркаптаны в дисульфиды:



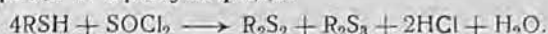
Сильные окислители (азотная кислота) окисляют меркаптаны до сульфокислот:



При действии хлористого сульфурла на меркаптаны они окисляются и образуют дисульфиды:



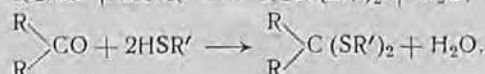
При действии хлористого тионила на меркаптаны образуется смесь дисульфида и трисульфида:



Дихлористая и монохлористая сера дают с меркаптанами соответственно трисульфиды и тетрасульфиды:



В присутствии соляной кислоты или хлористого цинка меркаптаны конденсируются с альдегидами и кетонами с образованием меркапталей и меркаптолов:



Физиологическое действие меркаптанов. Меркаптаны имеют чрезвычайно сильный и противный запах. Порог восприятия запаха метилмеркаптана характеризуется ничтожно малой дозой — 0,000044 мг/м<sup>3</sup>.

В небольших концентрациях меркаптаны вызывают тошноту, рвоту и головную боль. В больших концентрациях действуют на центральную нервную систему, вызывая судороги, паралич и смерть от остановки дыхания. Действие меркаптанов в качественном и количественном отношении подобно действию сероводорода.

Введение атомов галоида в молекулу меркаптана усиливает раздражающее действие его, а в некоторых случаях получаются при этом вещества с нарывными свойствами.

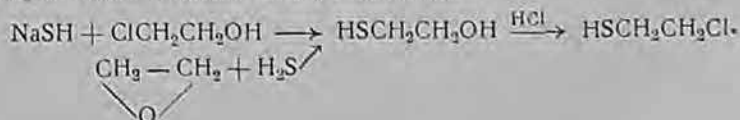
Из отдельных представителей заслуживают внимания β-хлорэтилмеркаптан и перхлорметилмеркаптан, как соединения с наиболее сильно выраженным физиологическим действием.

### β-Хлорэтилмеркаптан

β-Хлорэтилмеркаптан,  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , получался двумя способами: действием соляной кислоты на этиленсульфид (сернистый аналог окиси этилена) (1)



действием хлористого водорода на β-оксиэтилмеркаптан (2). Этилмеркаптан в свою очередь получается из этиленхлоргидрина и сульфидрата натрия или из окиси этилена и сероводорода:





$\beta$ -Хлорэтилмеркаптан — жидкость с темп. кип. 125—126° при атм. давлении, 60° — при давлении в 25 мм и 43° при давлении в 13 мм с уд. весом (21°) 1,193. Обладает пронзительным запахом, действует на кожу, вызывая нарывы. Легко разлагается водой. С военно-химической точки зрения интереса не представляет.

$\beta$ -Бромэтилмеркаптан — жидкость с темп. кип. 50—51° при давлении в 28 мм. Малоустойчивое вещество (1).

### Перхлорметилмеркаптан (или S-хлор-трихлорметилмеркаптан)

Перхлорметилмеркаптан,  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ , получается хлорированием сероуглерода в присутствии иода (как катализатора) при температуре не выше 25° (3):



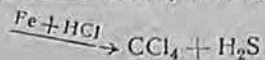
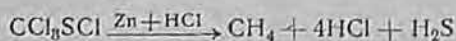
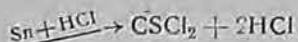
Поэтому перхлорметилмеркаптан может находиться в качестве примеси в техническом четыреххлористом углероде, если последний получается методом хлорирования сероуглерода.

Перхлорметилмеркаптан представляет собою желтую жидкость с темп. кип. 149° при атмосферном давлении и 73° при давлении в 50 мм. Уд. вес его (0°) 1,722. Обладает весьма неприятным удушливым запахом.

Перхлорметилмеркаптан довольно устойчив по отношению к воде и перегоняется без разложения с водяным паром. При длительном кипячении с водой или при действии щелочей гидролизуются:



При восстановлении перхлорметилмеркаптана, в зависимости от условий, получаются разные продукты: олово и соляная кислота восстанавливают его до тиофосгена (4), цинк и соляная кислота — до метана, железо и соляная кислота — до четыреххлористого углерода:



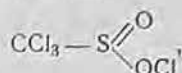
Сильные окислители, например азотная кислота, переводят перхлорметилмеркаптан в хлорангидрид трихлорметансульфокислоты (5):



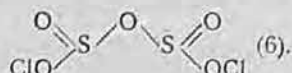
Последнее соединение интересно тем, что при реакции с водой, спиртами и другими соединениями оно проявляет окислительные свойства и превращается при этом в производные сульфоновой кислоты, а не сульфокислоты:



Повидимому, хлорангидриду трихлорметансульфокислоты должно быть приписано строение



подобно тому, как это предположено для хлористого пиросульфурила

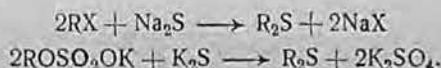


Физиологическое действие. Перхлорметилмеркаптан является веществом удушающим и общеядовитым. Небольшие концентрации его вызывают сильное раздражение глаз, зева и дыхательных путей, а также тошноту и рвоту.

Во время войны 1914—1918 гг. перхлорметилмеркаптан применялся весьма недолго и впоследствии был оставлен, как сравнительно слабое ОВ.

### ТИОЭФИРЫ ИЛИ СУЛЬФИДЫ

Сульфиды удобнее всего получают при взаимодействии галоидных алкилов или сложных эфиров с сернистым калием или натрием:

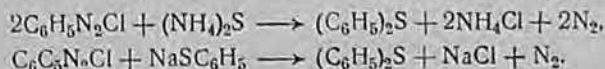


Несимметричные сульфиды получают взаимодействием галоидных алкилов с меркаптидами, например:



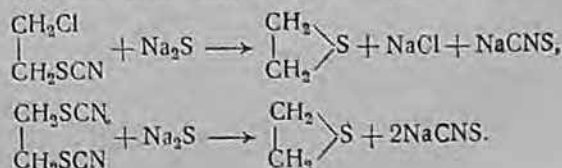
Этот метод пригоден также для получения жирно-ароматических и ароматических сульфидов. Ароматические галоидные соединения реагируют с меркаптидами в присутствии порошка меди.

Ароматические сульфиды получают также путем сочетания солей диазония с сернистым аммонием или тиофенолятом:

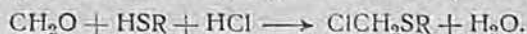


В первом случае образуется промежуточное вещество, вероятно, сернистый диазоний.

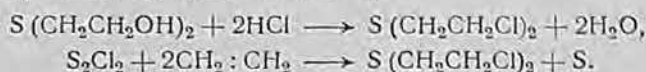
Циклические сульфиды получают при действии сернистого натрия на хлорроданиды или диороданиды. Например:



$\alpha$ -Галоидированные сульфиды получают при действии формальдегида на меркаптаны в присутствии хлористого водорода:



β-Галоидированные сульфиды получают или из соответствующих оксисульфидов или при действии хлористой серы на этиленовые углеводороды, например:



У-, δ- и т. д. галоидированные сульфиды получают из соответствующих оксисоединений.

Свойства сульфидов. Реакционноспособность обычных сульфидов обусловлена главным образом наличием ненасыщенного атома серы. В тех случаях, когда сульфиды имеют какие-либо реакционноспособные группы — гидроксил, галогид, амино-, карбоксил и др. — к реакциям, идущим за счет атома серы, добавляются соответствующие реакции за счет замещающих групп.

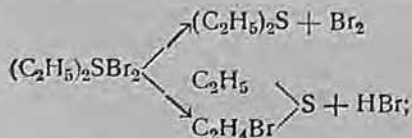
При действии на сульфиды окислителей: перекиси водорода, хромового ангидрида, азотной кислоты, перманганата, гидроперекиси бензоила и др., в зависимости от количества окислителя и температуры, происходит присоединение одного или двух атомов кислорода. Образуются сульфоокиси (сульфоксиды)  $R_2SO$  или сульфоны  $R_2SO_2$ . В более жестких условиях окисления происходит отрыв одного из радикалов сульфида, в результате чего получается сульфоновая кислота  $RSO_2OH$ . Этим способом пользуются иногда для доказательства строения сульфидов.

При длительном нагревании сульфида с концентрированной азотной кислотой или другими сильными окислителями сульфид полностью разрушается, а атом серы окисляется до серной кислоты. На этом основан классический метод количественного определения серы в органических соединениях (метод Кариуса).

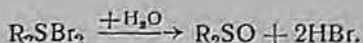
При действии свободных галоидов на сульфиды происходит присоединение двух атомов галоида к атому серы:



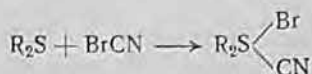
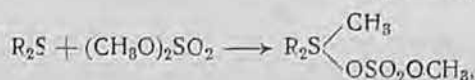
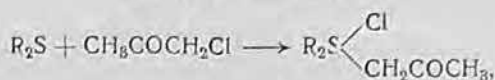
Получаемые соединения, сравнительно, малоустойчивы: при умеренном нагревании они отщепляют обратно галоид или теряют молекулу галоидоводорода и превращаются в галоидосульфид:



при действии воды дигалонидные соединения превращаются в сульфокси:

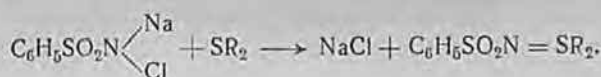
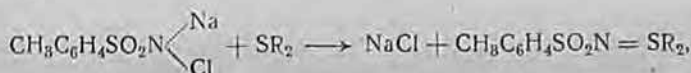


Сульфиды способны присоединять галоидоалкиды, галоидоцианы, сложные эфиры серной кислоты,  $\alpha$ -галоидокетоны и др. соединения. Все такие продукты присоединения называются сульфониевыми соединениями (по аналогии с аммониевыми и оксониевыми):



Сульфониевые соединения в водных растворах ионизируются. При действии влажной окиси серебра на сульфониевые соединения образуются сульфониевые основания состава  $R_3SOH$ , обладающие свойствами сильных щелочей.

С натриевой солью бензол- или паратолуол-сульфохлорамина (хлорамин-Б или Т) сульфиды образуют так называемые сульфилимины:



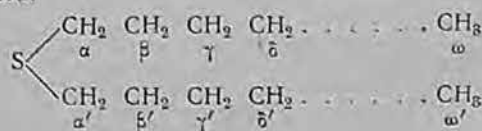
Галоидные соли металлов (ртути, золота, платины, меди и др.) образуют с сульфидами двойные соединения, типа  $R_2S \cdot HgCl_2$ ,  $R_2S \cdot Cu_2Cl_2$ .

Физиологическое действие сульфидов. Действие сульфидов на организм такое же, как у меркаптанов, т. е. преимущественно они парализуют центральную нервную систему. Действие это, однако, недостаточно для использования их в боевой обстановке.

Непределённые сульфиды лишь немного более токсичны.

Введение в молекулу сульфида одного или двух атомов галоида резко увеличивает и меняет характер действия сульфида. Существенное значение имеет положение атома галоида по отношению к атому серы.  $\alpha$ -Галоидированные сульфиды<sup>1</sup> довольно

<sup>1</sup> Положение заместителей в молекуле сульфида обозначается буквами греческого алфавита:

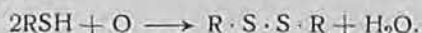




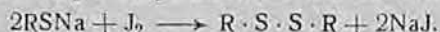
токсичны, действуют раздражающим образом, но не имеют нарывных свойств. Некоторые  $\beta$ -галогидированные сульфиды являются сильными протоплазматическими ядами и оказывают сильное кожное действие. Особенно это проявляется у  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида (иприта), благодаря чему этот сульфид является одним из главнейших отравляющих веществ. С удалением галоида в  $\gamma$ -,  $\delta$ - и т. д. положениях нарывные свойства исчезают. Увеличение в молекуле  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида количества атомов галоида резко снижает токсичность данного вещества.

### ДИСУЛЬФИДЫ И ПОЛИСУЛЬФИДЫ

Дисульфиды получают при легком окислении меркаптанов кислородом воздуха, хлорным железом, красной кровяной солью и др. окислителями:



В щелочном растворе меркаптаны легко окисляются иодом:



Окисление меркаптанов можно провести также хлористым сульфуром:



Дисульфиды образуются также при действии меркаптанов на S-хлормеркаптаны:



Подобно сульфидам дисульфиды можно получить и из галоидных алкилов и дисернистого натрия:



Дисульфиды строения  $\text{RS} \cdot (\text{CH}_2)_2\text{SR}$  — получают большей частью способами, указанными для сульфидов.

До сих пор отсутствуют хорошо разработанные способы получения полисульфидов.

Трисульфиды получают при действии дихлористой серы на меркаптаны:



Они образуются также наряду с моносульфидами при термическом разложении дисульфидов:



Тетрасульфиды получают взаимодействием меркаптанов с моноклористой серой:



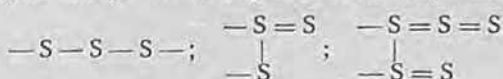
Полисульфиды вообще получают также из галоидных алкилов и полисернистых щелочей:



или присоединением серы к дисульфидам при нагревании:



Полисульфиды могут иметь различное строение, например:



Доказательство строения полисульфидов или синтез полисульфидов с заданным строением — весьма трудны и мало разработаны.

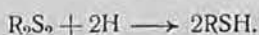
Свойства дисульфидов. Сернистым калием дисульфиды восстанавливаются до меркаптанов:



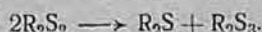
Металлический натрий в растворе абсолютного спирта расщепляет дисульфиды:



Водород в момент выделения восстанавливает дисульфиды до меркаптанов:



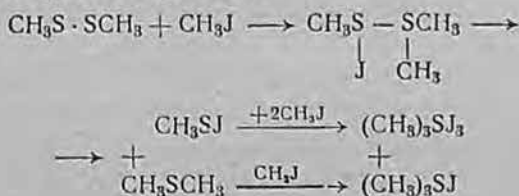
При нагревании ароматических дисульфидов до 240—280° они превращаются в смесь моносulfида и трисульфиды:



При действии свободных галоидов на дисульфиды происходит разрыв  $=S=S$ -связи с образованием сульфенгалогенидов:

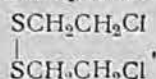


С галоидными алкилами дисульфиды не дают обычных сульфониевых соединений. При действии иодистого метила происходит разрыв связи между атомами серы, и образуются сульфониййодид и сульфонийпериодид:



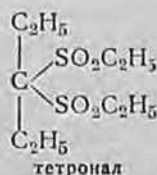
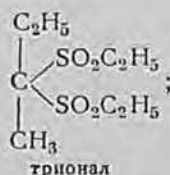
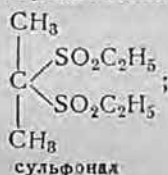
Физиологическое действие. По характеру действия на живой организм дисульфиды сходны с сульфидами, однако сила действия у первых меньше, чем у вторых. Эта закономерность сохраняется и у галоидодисульфидов. Так, например, с введением атома галоида в молекулу дисульфиды в  $\beta$ -положение по отношению к атому серы дисульфиды приобретают наркотические свойства, но эти свойства заметно слабее выражены по

сравнению с соответствующими сульфидами. В качестве примера можно указать  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилдисульфид



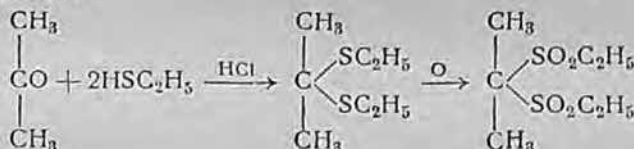
который действует на кожу примерно в три раза слабее  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида.

Тиоальдегиды, тиокетоны, меркапталы, меркаптолы, тиокислоты и сульфокислоты оказывают слабое физиологическое действие. Заслуживают внимания лишь некоторые производные меркаптолов, являющиеся сильными слотворными средствами:

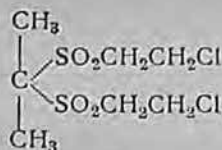


Слотворное действие усиливается от сульфонала к тетроналу.

Все эти соединения могут быть получены из соответствующего кетона конденсацией его в присутствии хлористого водорода с этилмеркаптаном. Образующийся при этом меркаптол окисляется затем раствором перманганата в дисульфон:



Делепин и Эшенбрер (1), исходя из того, что  $\beta$ -хлорсульфоны обладают нарывными свойствами, пытались приготовить одновременно слотворное и нарывное вещество. Для этого в конденсацию с ацетоном они ввели  $\beta$ -хлорэтилмеркаптан, в результате чего ими был получен  $\beta\beta'$ -дихлорсульфонал



(твердое вещество с темп. пл.  $68-69^\circ$ ).

Физиологическое действие этого вещества не опубликовано.

### $\beta\beta'$ -ДИХЛОРДИЭТИЛСУЛЬФИД (ИПРИТ)

К середине 1917 г. армии воюющих государств располагали хорошими угольными противогазами, защищавшими органы дыхания бойцов от большинства известных к тому времени отравляющих веществ. Наступило своеобразное равновесие между средствами нападения и средствами защиты.

12 июля 1917 г. англо-французские позиции у г. Ипра были обстреляны со стороны Германии химическими снарядами с новым, еще неизвестным отравляющим веществом. Новое ОВ производило отравление не только через легкие, но и через кожный

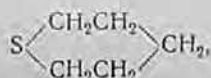
покров. При попадании на кожу вещество вызывало образование волдырей, превращающихся через некоторое время в трудно излечиваемые язвы. За короткое время англо-французские войска понесли от этого ОВ колоссальные потери.

Исследование, произведенное химиками, установило, что новое отравляющее является  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом и что оно было известно еще задолго до войны по работам Гутри, Нимана, В. Мейера и Кларка.

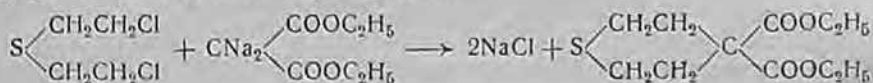
Новое ОВ стало называться во Франции ипритом (ypérit), в Англии оно получило название «горчичный газ» (mustard gas), в Германии — «Lost» (по имени химиков Lommer'a и Steinkopf'a) или вещество желтого креста (по условной маркировке снарядов). В русской литературе за  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом укоренилось название иприт. За исключительно сильное действие на организм в иностранных популярных журналах и газетах иприт назывался «королем газов».

Военное значение иприта было быстро оценено всеми воюющими государствами. Началась интенсивная работа по изучению его свойств, по разработке способов получения, применения и дегазации. К концу войны имелись уже несколько отличных друг от друга производственных способов получения иприта, известных под названием: 1) В. Мейера (Германия), 2) общества Ронских фабрик (Франция), 3) Гибсона и Попа (Англия) и 4) Грина-Левинштейна (Англия).

Первое детальное исследование по получению  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида, его свойствам, строению и физиологическому действию было произведено известным немецким химиком Виктором Мейером и опубликовано им в 1886 г. (7). Намередаясь синтезировать шестичленное гетероциклическое сернистое соединение



В. Мейер предполагал провести конденсацию диэтилмалонового эфира с дихлордиэтилсульфидом:



Необходимый для работы  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид был приготовлен<sup>1</sup> действием сульфида калия на этиленхлоргидрин с последующей заменой гидроксильных групп в получающемся тиодигликоле на атомы хлора:



<sup>1</sup> В работе по синтезу  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида принимал участие академик Н. Д. Зелинский, работавший в то время практикантом у В. Мейера.



У выполнявших этот синтез лаборантов были обнаружены кожные нарывы, образовавшиеся в результате действия  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида. После этого  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид был направлен В. Мейером на токсикологическое исследование в специальную лабораторию.

В 1912 г. английский химик Кларк (8), работавший над тиазановыми производными, также готовил  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид в качестве исходного продукта. Кларк установил, что для превращения тиодигликоля в дихлордиэтилсульфид можно с успехом пользоваться вместо  $\text{PCl}_3$  концентрированной соляной кислотой:



Работы Мейера и Кларка были положены в основу производственного метода получения иприта в Германии.

Существенно отличными являются разработанные в Англии способы, основанные на реакции между этиленом и хлоридами серы:  $\text{SCl}_2$  и  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Еще Депре (9) в 1822 г. констатировал факт химического взаимодействия этилена с хлоридами серы, но дал только поверхностную характеристику полученного продукта.

Более подробно эта реакция разобрана в работе Нимана (10) (1860 г.) и ряде статей Гутри (11) (1860—1862 гг.). Ниман показал, что при насыщении хлористой серы этиленом образуется органический хлорсульфид, общей формулы  $\text{SC}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ , вызывающий на коже медленно заживающие волдыри. Выход полученного хлорсульфида был незначительным, а поэтому не были подробно изучены его свойства. Ниман сообщил, что полученное им вещество образует двойные соединения с хлорным золотом, хлорной ртутью, закисной азотнокислой ртутью.<sup>1</sup> В работах Гутри (первая из них опубликована одновременно с работой Нимана) также доказывается образование из этилена и хлористой серы вещества с сильными нарывными свойствами. Аналогичное по физиологическому действию вещество было получено Гутри из этилена и монохлористой серы. Образовавшемуся продукту Гутри ошибочно приписал формулу  $\text{S}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ .

Спустя несколько лет результаты работы Гутри были подтверждены Спрингом и Лекренье (13), которые впервые выразили реакцию между этиленом и монохлористой серой следующим уравнением:



Последующие исследования показали, что выводы Гутри, Спринга и Лекренье о составе продукта этой реакции нельзя признать правильными. Несомненно лишь, что Гутри и Ниман являются первыми химиками, получившими дихлордиэтилсульфид и достаточно хорошо охарактеризовавшими его токсическое действие.

<sup>1</sup> Совсем недавно хлорное золото предложено в качестве «нового» чувствительного индикатора на иприт (12).

На этом надолго прекратилось изучение реакции между этиленовыми углеводородами и хлоридами серы. Лишь осенью 1917 г., в связи с применением  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида в качестве отравляющего вещества, исследователи занялись опять детальным изучением реакции его образования.

По неустановленным данным профессор Юрьевского университета Култашев и приват-доцент Воронцов (14) обратили внимание на идентичность веществ Гутри и Нимана с новым ОВ, применявшимся германской армией. Култашев и Воронцов будто бы выделили это вещество в чистом состоянии, проверили его токсичность на животных и доложили на заседании военно-промышленного комитета о возможности заводского получения дихлордиэтилсульфида по способу Гутри-Нимана.

С осени 1917 г. по предложению военных властей многие химические лаборатории Англии и Франции занялись усиленным изучением реакции этилена с монохлористой и дихлористой серой. Реакция с дихлористой серой обратила на себя особое внимание: имелись более или менее определенные данные Гутри и Нимана и, в соответствии с уравнением реакции



можно было ожидать прямое получение иприта без образования побочных и промежуточных продуктов. На практике же эта реакция оказалась значительно сложнее.

Мейерс и Стефен (15) (ноябрь 1917 г. — февраль 1918 г.) при пропускании этилена через дихлористую серу получали очень небольшой выход  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида (около 7% от теории). При таком способе основная масса образующегося в процессе реакции  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида подвергалась дальнейшему хлорированию и превращалась в смолистые неядовитые вещества. Если же в реакционном пространстве обеспечивался избыток этилена по отношению к нужному по реакции количеству хлористой серы и, следовательно,  $\text{SCl}_2$  не могла уже в большом количестве соприкоснуться с готовым дихлордиэтилсульфидом, результаты получались при этом вполне удовлетворительными. Мейерсом и Стефеном было найдено, что при распылении пульверизатором смеси, состоящей из 75%  $\text{SCl}_2$  и 25%  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , в атмосфере этилена образуется иприт 90%-ной чистоты.

Одновременно с Мейерсом и Стефеном начали работать Гибсон и Поп [ноябрь 1917 г. — январь 1918 г. (16)]. Они также начали свои опыты с повторения работы Гутри и Нимана. Чтобы воспрепятствовать дальнейшему хлорированию  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида, они применяли дихлористую серу, не содержащую железа (железо является катализатором, способствующим хлорированию). При насыщении такой дихлористой серы этиленом при температуре 40—45° в присутствии активированного угля был получен  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид 90%-ной чистоты с выходом около 32% от теории.

Таким образом возможность получения иприта взаимодействием дихлористой серы и этилена была вновь доказана, и тре-

бовалась лишь разработка технического оформления процесса, что и было выполнено обществом Ронских фабрик во Франции.

Более основательно изучена реакция между этиленом и моноклористой серой. Уже упоминавшиеся английские химики Гибсон и Поп (16) показали, что реакция между этиленом и моноклористой серой протекает в нужном направлении при температурах от 20 до 70°:



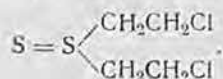
При низкой температуре реакция идет очень медленно и значительно ускоряется с повышением температуры. Скорость реакции при 60° почти в три раза больше, чем при 30°. Существенное влияние на скорость реакции оказывает добавление к хлористой сере «затравки» готового продукта (около 5% от веса  $S_2Cl_2$ ). Оптимальной температурой получения иприта является 60°. При работе с технической хлористой серой выше 70° начинается заметное хлорирование образовавшегося сульфида. Выход  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида по данным Гибсона и Попа составляет 90—98%. По охлаждении реакционной смеси выделяется сера в виде клейкой массы. Если же после окончания реакции нагреть смесь до 100°, то при охлаждении сера выпадает в кристаллическом виде и может быть отделена от дихлордиэтилсульфида декантацией или фильтрованием. Производственный способ получения иприта Гибсона и Попа основан на данных их экспериментальных работ. Впоследствии эти данные были дополнены другими исследователями. В частности, Грин (17) показал, что из моноклористой серы и этилена иприт может быть с успехом получен даже при температуре 100° (с выходом в 90%) при условии полного отсутствия солей железа в исходной  $S_2Cl_2$ . Соли железа являются катализатором, способствующим дальнейшему хлорированию иприта, которое и наблюдали Гибсон и Поп при температурах выше 70°. При работе с хорошо очищенной хлористой серой и этиленом нормальный выход иприта составляет 80%. Высокий выход (90—98%), достигнутый Гибсоном и Попом, наблюдается лишь в том случае, если применяемый для реакции этилен содержит немного паров спирта (18).

При проведении своих опытов Гибсон и Поп наблюдали, что сера, освобождающаяся при реакции между этиленом и  $S_2Cl_2$ , выпадает в свободном виде только тогда, когда реакция проводится при температуре около 60°. Если же реакция проводится при более низкой температуре, сера удерживается в готовом продукте в виде какого-то «псевдо-раствора».

По предложению Грина фирма Левинштейна (Англия) воспользовалась этим свойством и выработала способ получения иприта, известный под названием «левинштейновского». Особенность метода Грина-Левинштейна заключается в том, что реакция между этиленом и моноклористой серой проводится при 30—35°. При этой температуре реакция образования иприта идет с достаточной скоростью в особенности при наличии в реакцион-



ной смеси затравки из готового продукта. В результате реакции получается гомогенная маслянистая жидкость, не требующая никакой дополнительной обработки. По мнению Грина полученный таким способом иприт имеет строение:



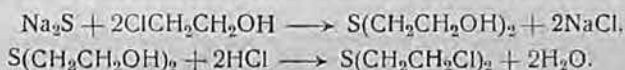
Однако такое толкование не может быть признано правильным.

В печати ни Грин, ни Левинштейн не опубликовали результатов своих работ, а лишь несколько полемических статей о приоритете открытия этого способа<sup>1</sup> (19).

## Производственные способы получения иприта

### Способ Мейера

Впервые технический способ получения иприта был разработан в Германии на основе лабораторного метода В. Мейера-Кларка (7, 8) с соответствующими лишь изменениями, удешевляющими производство. Сернистый калий был заменен более дешевым сернистым натрием, а замещение гидроксильных групп в тиодигликоле на хлор производилось газообразным хлористым водородом (вместо  $\text{PCl}_3$ ) (20). Производственный процесс получения иприта осуществлялся на основе следующих реакций:



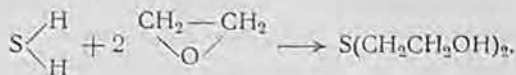
Реакция между сернистым натрием и этиленхлоргидрином легко проходит в водном растворе, а поэтому нет надобности работать с химически чистым сырьем: применяется кристаллический сернистый натрий ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и этиленхлоргидрин любой концентрации, начиная с 18%. Регулировать процесс легче при работе с не концентрированными растворами этиленхлоргидрина, а приблизительно с 20%-ным раствором. Реакция идет с выделением тепла. Поэтому вначале смесь приходится охлаждать до 30—35°, и лишь к концу подогревать ее до 90—95°. После нейтрализации избытка сернистого натрия, упаривания в вакууме и отделения выделившегося хлористого натрия получают технический тиодигликоль (21). Выход его составляет около 90% теоретического. При проведении реакции желательно избегать хлоргидрина, так как он реагирует с тиодигликолем, образуя хлористый три-β-оксиэтилсульфоний, который при действии концентрированной соляной кислоты уже не способен превращаться в иприт (22).



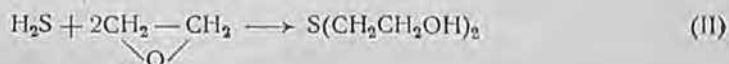
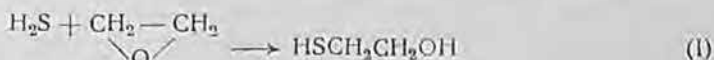
<sup>1</sup> Другие работы, касающиеся взаимодействия этилена с монохлористой серой, разобраны ниже при рассмотрении состава левинштейновского иприта и механизма реакции.



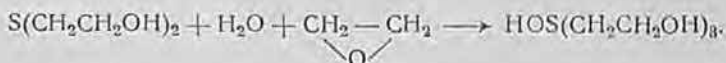
Недавно был предложен еще один способ получения тиодигликоля. Этот метод основан на реакции взаимодействия сероводорода с окисью этилена:



По французскому патенту, выданному в 1934 г. (23), при пропускании паров окиси этилена и влажного сероводорода через нагретую до 150—160° трубку, наполненную катализатором (каолин, активированный уголь, окись алюминия и другие окиси трех- и четырехвалентных металлов), образуются, в зависимости от соотношения реагентов, монотиоэтиленгликоль или тиодигликоль:

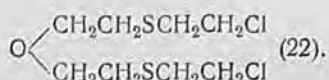


Выход первого продукта составляет 60%, а второго — 75% от теории. Реакция (II) может также проводиться под давлением в автоклаве. В присутствии воды тиодигликоль может реагировать и дальше с окисью этилена, давая гидроокись триоксиэтилсульфония:

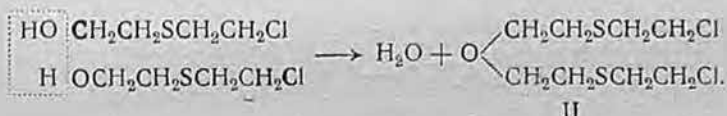
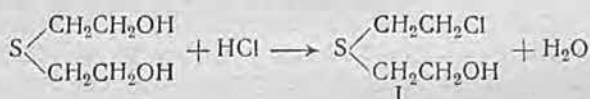


Почти одновременно с автором французского патента разработкой способа получения тиодигликоля занимались румынские исследователи Неницеску и Скарлатеску (24). Ими было обнаружено, что при получении тиодигликоля совершенно нет необходимости прибегать к сильному нагреванию реакционной смеси и катализаторам: достаточно пропускать сероводород и окись этилена, смешанные в отношении 1:2, через стеклянную колонку с кольцами Рашига, увлажненными готовым тиодигликолем. Этим методом процесс может осуществляться непрерывно. Реакция идет с выделением тепла, и требуется поэтому охлаждение колонки. Оптимальная температура реакции 40—60°: ниже 40° уменьшается выход, выше 60° получается менее чистый продукт. Тиодигликоль, полученный по способу Неницеску и Скарлатеску, отличается высокой степенью чистоты. По сообщению авторов способа выход тиодигликоля составляет около 90%, считая на затраченную окись этилена, а по недавно опубликованным данным американских химиков выход тиодигликоля может быть доведен до 99%. Эти химики установили также, что реакция между окисью этилена и сероводородом является реакцией третьего порядка и протекает в жидкой фазе. В газовой фазе взаимодействие сероводорода с окисью этилена протекает в сотни раз медленнее (25).

Превращение  $\beta\beta'$ -диоксидиэтилсульфида (тиодигликоля) в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид (иприт) осуществлялось в Германии газообразным хлористым водородом при температуре  $50^\circ$  (20). После войны 1914—1918 гг. были опубликованы данные, в которых указано, что проводить реакцию превращения тиодигликоля в иприт при более высокой температуре нецелесообразно. Установлено, что при обработке тиодигликоля хлористым водородом при  $100\text{--}106^\circ$  получается смесь, состоящая из 56%  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида и 44%  $\beta\beta'$ -бис- $\beta$ -хлордиэтилмеркаптодиэтилового эфира

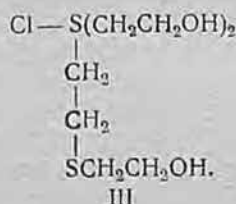


Последний продукт образуется, вероятно, в результате отщепления воды от двух молекул возникающего промежуточного  $\beta$ -хлор- $\beta'$ -оксидиэтилсульфида,  $\text{S} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ ; последний еще до сих пор не выделен в чистом состоянии:

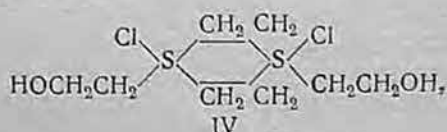


Так как и тиодигликоль, и иприт и особенно промежуточный  $\beta$ -хлор- $\beta'$ -оксидиэтилсульфид склонны к образованию сульфониновых соединений, то технический мейеровский иприт содержит в качестве примесей некоторые сернистые соединения сложного состава (26), например:

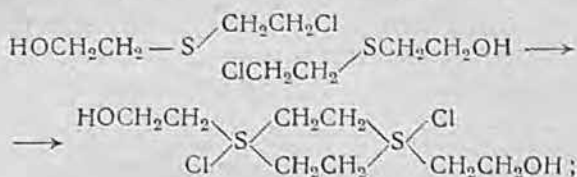
а) получающиеся присоединением  $\beta$ -хлор- $\beta'$ -оксидиэтилсульфида к тиодигликолю:



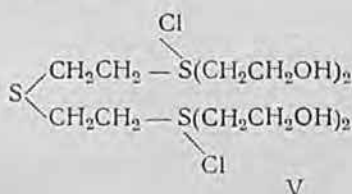
б) производное дитиана:



образующееся из двух молекул  $\beta$ -хлор- $\beta'$ -оксидиэтилсульфида:



в) продукт присоединения двух молекул тиодигликоля к одной молекуле иприта:



Кроме того, возможно присутствие эфира II.

При нагревании с концентрированной соляной кислотой вещества III и V превращаются в иприт. Вещества II и IV к такому превращению уже не способны.

Гидроксильные группы тиодигликоля могут быть замещены на хлор также при помощи других, кроме указанных выше реагентов, например, хлористым тионилем в хлороформенном растворе (27):

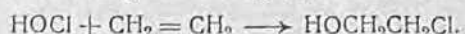


Разобранные способы производственного получения иприта, хотя и не представляют особых непреодолимых трудностей, но осуществимы лишь в странах с хорошо развитой химической промышленностью. Так за сравнительно короткое время (иприт был применен впервые в июне 1917 г.) — германская промышленность оказалась в состоянии произвести около 9000 т иприта именно потому, что производство одного из основных продуктов — этиленхлоргидрина — было освоено в Германии для синтеза индиго еще задолго до войны.

Мысль о применении открытого В. Мейером дихлордиэтилсульфида в качестве ОВ возникла еще в 1916 г. у некоторых французских химиков (Муре). Однако, французское командование вынуждено было отказаться от использования иприта лишь из-за трудности производства этого вещества (28).

Когда же состав примененного немцами нового ОВ был установлен, а сила действия его убедительно доказана на практике ценою больших потерь, перед другими воюющими странами вновь встал вопрос об организации производства дихлордиэтилсульфида.

**Этиленхлоргидрин.** Технические способы получения этиленхлоргидрина основываются на реакции присоединения хлорноватистой кислоты к этилену по месту двойной связи:



Реакция эта была обнаружена еще Кариусом в 1863 г. (29), а затем Бутлеровым в 1866 г. (30).

В Германии во время войны 1914—1918 гг. этиленхлоргидрин добывался по разработанному Баденской анилиновой фабрикой способу. Нужная для реакции свободная хлорноватистая кислота получалась из хлорной извести действием на водный раствор ее  $\text{CO}_2$ .

Для получения этиленхлоргидрина по этому способу в аппарат, снабженный мешалкой, загружали хлорную известь, которую заливали водой. Сперва в аппарат со смесью пропускали только  $\text{CO}_2$ , а затем  $\text{CO}_2$  и этилен.

Таким образом образование этиленхлоргидрина происходило по мере получения водного раствора  $\text{HOCl}$ :



Реакция велась при температуре около  $5^\circ$ .

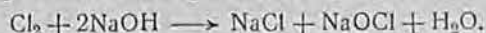
Отфильтровав  $\text{CaCO}_3$ , получали 10—12% водный раствор этиленхлоргидрина, который затем ректификацией доводили до 40%. Выход этиленхлоргидрина составлял 60—80%, считая по израсходованному этилену.

В Америке же был разработан другой способ, отличавшийся от немецкого только методикой приготовления хлорноватистой кислоты.

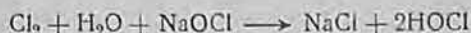
Как известно, при гидролизе хлора в воде образуется хлорноватистая кислота:



В присутствии щелочи происходит нейтрализация кислот, и образуется хлористая и хлорноватистая соль:



При дальнейшем хлорировании такого раствора хлорноватистая кислота выделяется в свободном состоянии, щелочь же расходуется только на нейтрализацию более сильной соляной кислоты:



или суммарно



Через полученный раствор хлорноватистой кислоты при охлаждении пропускают ток этилена, который быстро вступает в реакцию, образуя хлоргидрин.

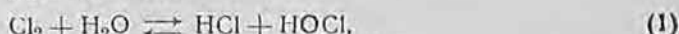


Для восстановления небольшого количества хлората  $\text{NaClO}_3$  и остатков гипохлорита натрия  $\text{NaOCl}$  раствор обрабатывают бисульфитом натрия:



а затем нейтрализуют углекислым кальцием. Полученный 15—20% раствор подвергают перегонке для повышения концентрации и освобождения от солей (32).

В послевоенное время наибольшее распространение получили различные вариации способа, разработанного в основном Гомбергом (33). Он заключается во взаимодействии этилена с водным раствором хлора по уравнению:



Из уравнения (2) видно, что выход этиленхлоргидрина зависит от количества присутствующей хлорноватистой кислоты, последнее же определяется обратимым уравнением (1). По мере расходования  $\text{HOCl}$  на образование этиленхлоргидрина раствор обогащается соляной кислотой, которая, как видно из уравнения (1), уменьшает количество  $\text{HOCl}$  в растворе, задерживая течение реакции слева направо.

Процесс гидролиза хлора тщательно изучен Яковкиным (33а), который показал, что в водных растворах хлора устанавливается равновесие



Константа равновесия будет

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]}.$$

Если обозначить общее количество хлора в растворе через  $A$ , а количество негидролизованного хлора через  $C$ , то

$$KC = (A - C)^3.$$

Эта формула проверена Яковкиным опытным путем. Степень гидролиза,

т. е. величина  $\frac{A - C}{A}$ , увеличивается

с разбавлением раствора. Кроме того величина степени гидролиза зависит также и от температуры: гидролиз хлора — процесс эндотермический, и с повышением температуры степень гидролиза возрастает. Найденные Яковкиным значения константы гидролиза при разных температурах приведены в табл. 15.

ТАБЛИЦА 15

Изменение константы гидролиза хлора в воде в зависимости от температуры

Температура °C	Значения $K$
0	0,000156
13,4	0,000303
28,6	0,000599
38,6	0,000664
51,2	0,000867
57,5	0,00094

На степень гидролиза хлора в воде сильное влияние оказывает концентрация соляной кислоты в растворе, сдвигая равновесие справа налево.

Степени гидролиза в зависимости от концентрации соляной кислоты даны в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16

Изменение степени гидролиза хлора в зависимости от концентрации HCl

Концентрация HCl г. мол/л	0,00625	0,0125	0,025	0,050	0,100	0,2
Степень гидролиза хлора	0,807	0,515	0,213	0,065	0,018	0,05

Из работы Яковкина вытекают следующие выводы: для увеличения степени гидролиза хлора надо работать с разбавленными растворами хлора и при повышенной температуре. В практике получения этиленхлоргидрина стремятся использовать оба эти условия, увеличивающие выход этиленхлоргидрина.<sup>1</sup>

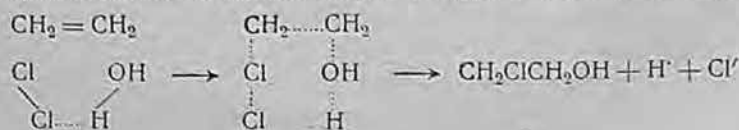
Однако, в процессе образования хлоргидрина происходит накопление соляной кислоты в растворе, что уменьшает степень гидролиза, и создаются невыгодные условия для образования этиленхлоргидрина, а наоборот, выгодные для побочной, в данном случае нежелательной реакции (4):



Сказанное хорошо иллюстрируется диаграммами рис. 6, где дан выход этиленхлоргидрина по времени и рис. 7, где показано соотношение между основной и побочной реакцией (34).

Из диаграмм рис. 6 и 7 видно, что, начиная с некоторого момента, количество этиленхлоргидрина остается почти без изменения, тогда как почти весь поступающий хлор расходуется на побочную реакцию — образование дихлорэтана. Поэтому предпочитают останавливать процесс, когда концентрация этиленхлоргидрина в растворе достигает приблизительно 8—9%. Кроме того, соотношение количеств образующихся этиленхлоргидрина и дихлорэтана в сильной степени зависит от соотношения пода-

<sup>1</sup> К противоположному выводу пришел Шилов, детально изучивший со своими сотрудниками механизм присоединения хлорноватистой кислоты к этиленовой связи [Ж. Физич. химии 8, 909 (1936); там же 13, 759, 1242 (1939)]. По Шилову скорость реакции образования этиленхлоргидрина пропорциональна концентрации негидролизованного хлора. Образование этиленхлоргидрина по Шилову протекает не через хлорноватистую кислоту, а через присоединение комплекса хлора с водой к этилену по схеме:



ваемых в реакцию этилена и хлора. Чем больше избыток этилена, тем больше относительное количество образующегося этиленхлоргидрина. Растворимость же этилена в воде не велика, а поэтому процесс идет довольно медленно. Для его ускорения предложено вводить этилен под давлением (35) или в присутствии катализаторов — солей меди и железа, а также (каталитическое действие несколько хуже) солей никеля. Действие катализатора повышает также выход этиленхлоргидрина и уменьшает образование дихлорэтана (36). Некоторые же исследователи отрицают ускоряющее действие солей меди (36а).

Получаемый по способу Гомберга разбавленный раствор

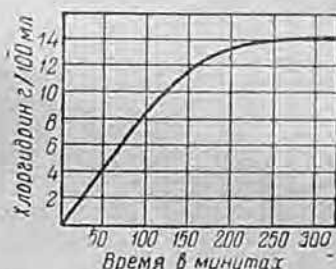


Рис. 6. Образование этиленхлоргидрина по времени.

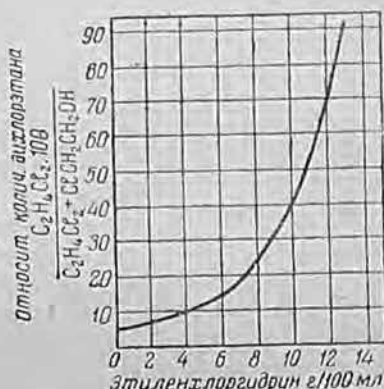


Рис. 7. Соотношение между основной и побочной реакциями при получении этиленхлоргидрина.

этиленхлоргидрина обычно концентрируется. Концентрирование растворов облегчается тем, что этиленхлоргидрин (темп. кип.  $128-130^\circ$ ) образует с водой азеотропную смесь с темп. кип.  $97,85^\circ$  при давлении 760 мм. Удельный вес смеси 1,094 ( $15^\circ$ ); состав ее — 41% этиленхлоргидрина и 59% воды (29), (33), (37). Теоретически при перегонке водного раствора этиленхлоргидрина должна в первую очередь отгоняться азеотропная смесь, содержащая почти весь этиленхлоргидрин. Однако, вследствие близости температур кипения азеотропной смеси и воды практически происходит постепенный переход от смеси к воде с постепенным уменьшением концентрации хлоргидрина в дистиллате. Гомберг показал, что при разгонке 8%-ного раствора этиленхлоргидрина с первыми 40% дистиллата переходит лишь около 80%, а весь хлоргидрин переходит с  $\frac{2}{3}$  дистиллата (рис. 8).

Отгонка этиленхлоргидрина идет успешнее, когда ее комбинируют с отсаливанием, например, хлористым кальцием. На рис. 9 показаны результаты перегонки 10%-ного раствора этиленхлоргидрина (кривая I) того же раствора с добавкой эквивалентного количества хлористого кальция (кривая II) и того же раствора, но насыщенного хлористым кальцием (кривая III). При перегонке раствора, насыщенного хлористым кальцием, в первой трети дистиллата содержится около 95% всего находящегося в растворе этиленхлоргидрина.

Для получения высококонцентрированного и безводного этиленхлоргидрина прибегают к высаливанию его растворов сульфатом натрия и извлечению органическим растворителем, например, эфиром, хлороформом, дихлорэтаном (38). Если при перегонке к концентрированному водному раствору этиленхлоргидрина прибавить дихлорэтана (10 объемов на объем воды в концентрате), то вся вода отгоняется в виде смеси с дихлорэтаном при  $69,6^\circ$ , затем отгоняется избыточный дихлорэтан (темп. кип.  $84^\circ$ ) и наконец безводный этиленхлоргидрин (39).

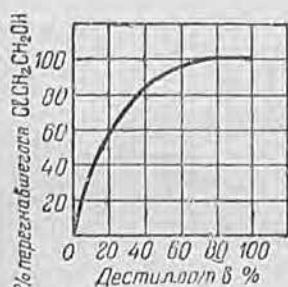


Рис. 8. Результаты перегонки 8%-го раствора этиленхлоргидрина.

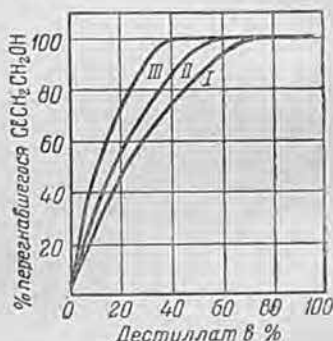
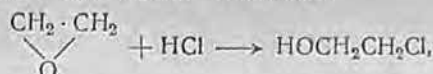


Рис. 9. Результаты перегонки 10%-го раствора этиленхлоргидрина с добавкой хлористого кальция.

Для лабораторных целей чистый этиленхлоргидрин получается или действием  $HCl$  на окись этилена:



или замещением одной гидроксильной группы в этиленгликоле хлористым водородом:



**Физические свойства этиленхлоргидрина.** Этиленхлоргидрин — бесцветная жидкость с спиртовым запахом, смешивающаяся во всех отношениях с водой, этиловым спиртом, эфиром, ацетоном, хлороформом, дихлорэтаном, бензолом и др. Темп. кип.  $126-132^\circ$ . С водой этиленхлоргидрин образует азеотропную смесь с темп. кип.  $97,85^\circ$ , содержащую 41% хлоргидрина. Температура плавления этиленхлоргидрина —  $67,5^\circ$ .

Удельный вес:

при	$0^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$
	1,2231	1,2072	1,2019

Показатель преломления  $n_D^{20} = 1,4421$ .

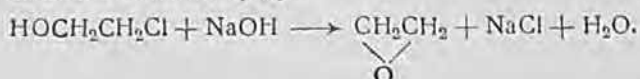
**Химические свойства этиленхлоргидрина.** При нагревании с водой или слабыми щелочами этиленхлоргидрин омыляется с образованием этиленгликоля:





Эта реакция широко используется промышленностью, так как этиленгликоль имеет весьма большое применение.

При обработке этиленхлоргидрина растворами едких щелочей образуется окись этилена (40).



На этой реакции основан наиболее распространенный сейчас промышленный способ получения окиси этилена.

Даже разбавленный водный раствор сернистого натрия легко реагирует с этиленхлоргидрином. При этом образуется тиодигликоль, промежуточное вещество в производстве иприта по способу Мейера:



При нагревании этиленхлоргидрина с концентрированной серной кислотой до 90—100° он превращается в ββ'-дихлордиэтиловый эфир (41), употребляемый в промышленности в качестве растворителя («хлорекс»):



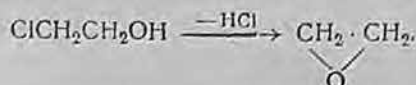
С аммиаком и аминами этиленхлоргидрин реагирует с образованием β-оксиэтиламинов (этаноламинов), в частности, с анилином образуется β-оксиэтиланилин (42), промежуточный продукт при синтезе индиго:



С цианистым калием, алкоголями, фенолями, меркаптанами, азидом натрия и солями этиленхлоргидрин вступает в нормальную реакцию обмена.<sup>1</sup>

Токсичность этиленхлоргидрина невелика. Отравление этиленхлоргидрином происходит при вдыхании лишь концентрированных паров его и проявляется в виде головной боли, тошноты, рвоты, расстройства пищеварения, болезненных ощущений в области сердца; при этом происходит также раздражение глаз. В тяжелых случаях отравления смерть наступает в первые же сутки. По некоторым данным отравление может происходить и через кожу.

**Окись этилена.** Как уже указывалось выше, окись этилена готовится в основном обработкой едкими щелочами этиленхлоргидрина, который при этом теряет молекулу хлористого водорода:



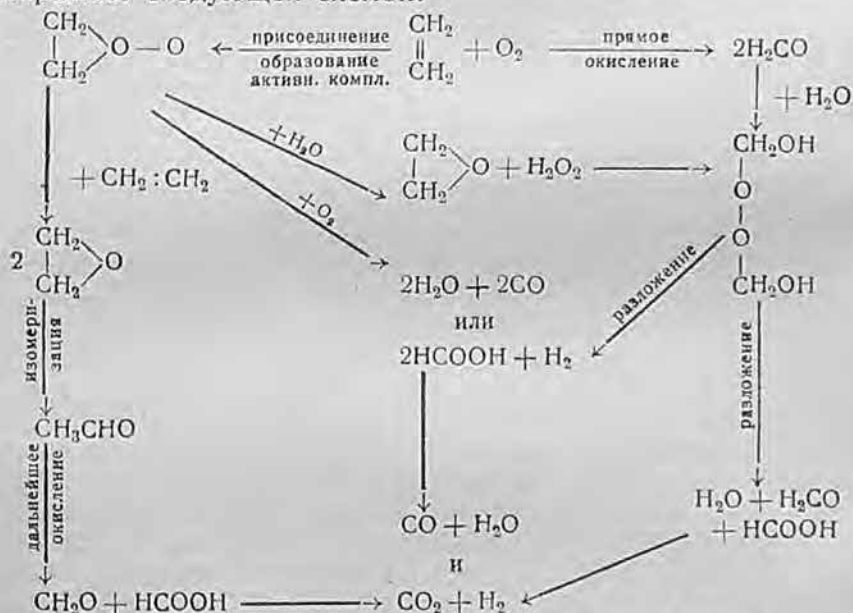
Применяемые для этой реакции растворы этиленхлоргидрина могут быть взяты любой концентрации, начиная с 8%, т. е. из

<sup>1</sup> Более подробно о получении, свойствах и применении этиленхлоргидрина см. литературный обзор Дороганевской и Чуракова (34).

первичных растворов, получаемых непосредственно по способу Гомберга. Имеется очень много патентов по оформлению технического процесса получения окиси этилена из этиленхлоргидрина.

Не меньше внимания уделяется также разрешению проблемы прямого окисления этилена до окиси этилена. Однако в печать по этому вопросу проникают весьма скудные данные. Ленер (43), подробно исследовавший этот вопрос, показал, что при непосредственном окислении этилена получается целая гамма различных соединений (формальдегид, ацетальдегид, окислы углерода, муравьиная кислота, глиоксаль и др.) и в смеси с ними окись этилена. По его данным оптимальная температура реакции 410—435°, наибольший выход окиси этилена 21% от теоретического, считая на затраченный этилен. Реакция проводилась без катализатора в стекле «пирекс». Во время опытов соотношение количества этилена к кислороду поддерживалось, примерно, 9:1.

Различные направления реакции окисления этилена Ленер изображает следующей схемой:



Над проблемой прямого окисления этилена в окись этилена много работают во Франции, где по литературным данным одной из химических фирм создана полузаводская установка (44) и заявлено несколько патентов (45). Франсон заявляет, что возглавляемой им фирме удалось подыскать такой катализатор, при работе с которым единственными продуктами окисления этилена воздухом являются окись этилена и двуокись углерода. Выход окиси этилена составляет якобы 41—42%.

Катализаторы или не указываются вовсе (Франсон) или указываются весьма неопределенно — перечислены следующие вещества: Sb, Pb, Ag, Bi, Ni, Sn и As.

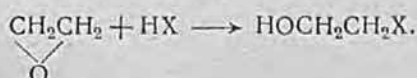
Физические свойства. Окись этилена — бесцветная, легко летучая жидкость, с темп. кип.  $10,73^\circ$  и темп. пл.  $-111,3^\circ$ . Упругость пара окиси этилена (46):

Темп. $^\circ\text{C}$	-50,3	-30,4	-18,9	-10,5	-5,8	0	5,3	10,6	11,6	12,8
<i>p</i> мм	32,7	110,6	207,5	312,7	388,2	493,1	615,8	756,6	786,5	824,9

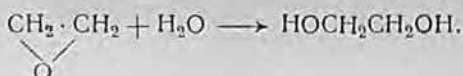
Скрытая теплота испарения окиси этилена  $6,0$  кал/г·мол. Удельный вес  $0,9101$  ( $-9,6^\circ$ );  $0,8974$  ( $-0,3^\circ$ );  $0,8862$  ( $8^\circ$ );  $0,8694$  ( $20^\circ$ ); критическая температура  $192^\circ$ . С водой смешивается во всех отношениях.

Химические свойства. Обладает большой реакционной способностью, а потому за весьма короткое время получила широкое применение в химической промышленности.

Окись этилена легко на холоду присоединяет галоидоводороды с образованием соответствующих галоидогидринов:

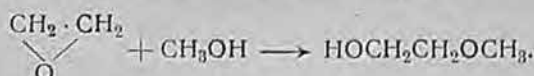


При нагревании окиси этилена до  $100^\circ$  с водой она медленно присоединяет ее с образованием этиленгликоля:

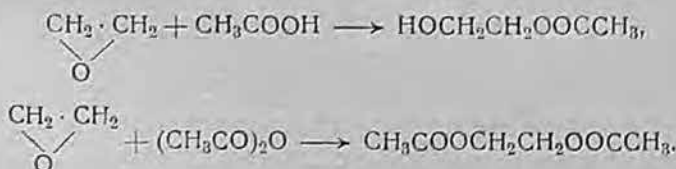


Реакция ускоряется в присутствии иона водорода. В качестве побочных продуктов при этом образуется некоторое количество полиэтиленгликолей.

В присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окись этилена вступает в реакцию со спиртами. В частности с метиловым спиртом при  $15^\circ$  получается монометиловый эфир этиленгликоля («целлозольв»):



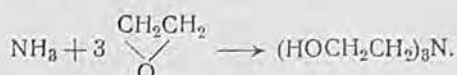
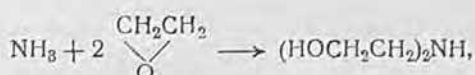
С органическими кислотами и их ангидридами окись этилена образует сложные моноэфиры и диэфиры, например, с уксусной кислотой и уксусным ангидридом:



Серная кислота и хлорное железо ускоряют эти реакции.

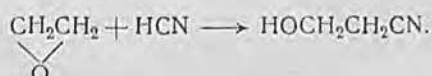
Окись этилена легко реагирует с водными растворами аммиака, а также с газообразным аммиаком, но в присутствии

следов воды, с образованием моно-, ди- и триэтаноламина (см. стр. 207):



Аналогично реагирует окись этилена и с аминами.

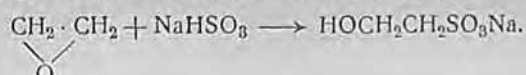
При продолжительном нагревании окиси этилена с синильной кислотой до 50—60° образуется нитрил β-оксипропионовой кислоты:



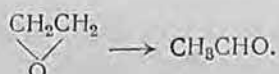
Окись этилена легко присоединяет меркаптаны с образованием β-оксиэтилсульфидов (47):



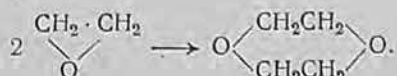
Окись этилена присоединяет также кислые сульфиты и образует соли β-оксиэтилсульфоокислоты (48):



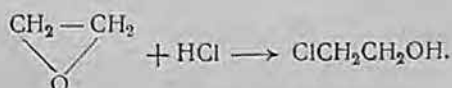
При нагревании до 500°, а в присутствии некоторых катализаторов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до 200—300°, окись этилена изомеризуется в ацетальдегид:



При пропускании паров окиси этилена над сульфатами металлов (натрия, алюминия) при температуре 100—160° образуется диоксан (49):



Количественное определение окиси этилена основано на реакции присоединения к ней HCl с количественным превращением в этиленхлоргидрин:





Весьма гладко эта реакция протекает и в водном растворе. По уменьшению количества хлористого водорода в растворе (определяется титрованием) вычисляется количество окиси этилена.

Для устранения гидролиза образовавшегося этиленхлоргидрина практически пользуются соляной кислотой, насыщенной хлористым натрием, магнием или кальцием (50).

В основном окись этилена используется для получения различных эфиров гликоля и этаноламинов. Кроме того она применяется в качестве хорошего средства для уничтожения разного рода вредителей пищевых складов, так как обладает достаточно высокой токсичностью для вредных бактерий, насекомых и животных, обладает способностью проникать в материалы и не портить продукты, ткани, предметы обихода и металл. При смешении ее с угольным ангидридом делается уже не опасной в отношении воспламенения (34).

**ββ'-Диоксидиэтилсульфид (тиодигликоль).** Получение тиодигликоля было описано раньше.

**Физические свойства.** Тиодигликоль — бесцветная сиропообразная жидкость с темп. кип. 130° при давлении в 2 мм, 164—166° при давлении в 20 мм. Удельный вес 1,1821 (20°). Легко растворим в воде, спирте, ацетоне, хлороформе, этилацетате и др. Трудно растворим в эфире, бензоле, четыреххлористом углероде. Раздражающими и ядовитыми свойствами не обладает.

**Химические свойства.** Химические свойства тиодигликоля характеризуются следующими главнейшими реакциями. Гидроксильные группы тиодигликоля при действии концентрированных галоидоводородных кислот легко замещаются атомами хлора, брома или йода:



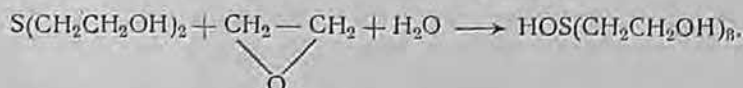
Окислителями тиодигликоль превращается сначала в диоксидиэтилсульфоксид,  $OS(CH_2CH_2OH)_2$  (темп. пл. 112°), а затем в диоксидиэтилсульфон,  $O_2S(CH_2CH_2OH)_2$  (темп. пл. 58°).

С водным раствором этиленхлоргидрина превращается при нагревании в хлористый три-β-оксиэтилсульфоний (твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 125—126°, растворяющееся в воде и соляной кислоте):



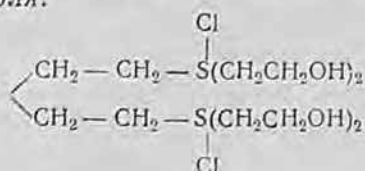
Это соединение в водных растворах ионизируется.

С окисью этилена в присутствии воды тиодигликоль превращается в гидроокись триоксиэтилсульфония:



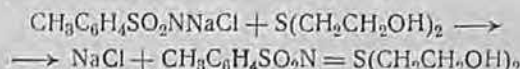
При нагревании тиодигликоля с ипритом образуется сульфо-

ниевое соединение, состоящее из одной молекулы иприта и двух молекул тиодиггликоля:



Это — твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 101,5—103°, легко растворимое в воде.

С хлорамином Т тиодиггликоль образует твердое кристаллическое соединение с темп. пл. 86—87° (22):

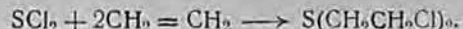


При постепенном нагревании с безводным сульфатом калия до 210° тиодиггликоль разлагается с выделением тиоксана I (темп. кип. 147°) и дитиана II (темп. пл. 111°) (51);



#### Способ общества Ронских фабрик (французский способ)

Способ производства иприта, осуществленный обществом Ронских фабрик, базируется на реакции этилена с дихлористой серой:



Однако, если реакцию между этиленом и  $\text{SCl}_2$  проводить без соблюдения определенных условий (см. стр. 142), параллельно с образованием иприта идут нежелательные побочные процессы. Дихлористая сера является сильно хлорирующим средством. Если образовавшийся иприт остается в соприкосновении с нею, происходит вторичная реакция хлорирования, вследствие чего выход иприта значительно уменьшается. Успешное проведение процесса возможно лишь в том случае, если ослабить каким-либо способом хлорирующее действие  $\text{SCl}_2$  и удалять иприт из сферы реакции по мере его образования.

Общество Ронских фабрик осуществило это следующим образом (20). Применялся для реакции 10%-ный раствор дихлористой серы в четыреххлористом углероде, чем ослаблялось хлорирующее действие  $\text{SCl}_2$ . Взаимодействие между этиленом и  $\text{SCl}_2$  протекало непрерывно в высокой колонне (7,5 м) с коксовой насадкой. При охлаждении реакционной жидкости мощными холодильниками этилен непрерывно подавался в колонну снизу вверх, а навстречу ему (сверху вниз) поступал раствор дихлористой серы в  $\text{CCl}_4$ . Дихлористая сера по мере стекания раствора по насадке реагировала с этиленом, и в нижнюю часть колонны поступал уже 15%-ный раствор иприта в  $\text{CCl}_4$ . Этот

раствор непрерывно выводился из колонны и направлялся для отгонки растворителя. После отгонки основной массы растворителя смесь состояла из 80—85% иприта и 15—20% четыреххлористого углерода. Эта смесь выпускалась с завода в качестве готовой продукции. Наличие в этом продукте 15—20% четыреххлористого углерода приводило к потере растворителя, разбавлению иприта инертным веществом и, следовательно, к уменьшению токсичности ОВ. Однако, в некоторых случаях примесь  $CCl_4$  к иприту имеет и положительные свойства: она понижает температуру замерзания иприта, что весьма важно зимой, и несколько затрудняет распознавание его по запаху. Описанным способом с начала 1918 г. до конца войны во Франции было произведено около 2000 т иприта.

С экономической точки зрения способ общества Ронских фабрик имеет ряд преимуществ перед способом Грина-Левинштейна, получившим распространение в Англии и США: процесс осуществляется непрерывно, реакция протекает в короткий промежуток времени, для производства иприта сера расходуется в количестве, близком к теоретическому.

Недостатком способа являются: необходимость применения растворителя, что вызывает дополнительную операцию отгонки; готовый продукт разбавлен остатками растворителя.

#### Способ Гибсона и Попа

Способ производства иприта, предложенный Гибсоном и Попом (16), осуществляется взаимодействием при  $60^\circ$  этилена с моноклористой серой:



Продуктом реакции является иприт со свободной серой в виде пасты или мелкого осадка, разделение которых затруднено. Поэтому по окончании реакции реакционная смесь нагревалась до  $100^\circ$ , сера при этом переходила в раствор и после охлаждения снова выпадала в крупнокристаллическом состоянии. Отделение такой серы не представляло труда. Правда, эта операция была самой неприятной во всем процессе, так как при этом происходили многочисленные случаи поражения обслуживающих рабочих.

По способу Гибсона и Попа в Англии работала небольшая установка производительностью около 1 т в сутки и проектировалась крупная установка на 400 т в неделю (52). Дальнейшего распространения способ Гибсона и Попа не получил, он был заменен более простым в техническом отношении способом Грина-Левинштейна.

#### Способ Грина-Левинштейна

Исходными продуктами для производства иприта по способу Грина-Левинштейна также являются моноклористая сера и этилен. Но в отличие от способа Гибсона и Попа температура во

время реакции поддерживается здесь в интервале 30—35°:

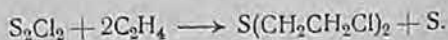


В результате реакции получается однородное вещество, не выделяющее серу в течение более или менее длительного срока.

В производстве процесс осуществляется в больших освинцованных реакторах периодического действия. Реактор снабжен механической мешалкой, змеевиками для подогрева и охлаждения и барботером для этилена. Размеры реактора позволяют производить в течение одной операции 7—8 т иприта. В реактор загружают  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и затравку готового продукта, затем при перемешивании пропускают этилен до полного связывания  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Соединение этилена с монохлористой серой происходит с выделением тепла, поэтому по змеевикам пропускают холодную воду или рассол.

Для получения не выделяющего серу иприта требуется: принимать сухой этилен и по возможности хорошо очищенную монохлористую серу, поддерживать постоянную температуру не выше 35° и заканчивать реакцию в возможно короткий срок (101). Выполнение последнего условия достигается тем, что к  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  добавляют затравку готового продукта, ускоряющую поглощение этилена, а в реакторе поддерживают повышенное давление этилена (до 3 ат), реакционную смесь энергично перемешивают. В указанных условиях для окончания реакции требуется около 8 часов. Полученный технический продукт из реактора без всякой дополнительной обработки годен для применения. Способ Грина-Левинштейна получил широкое и быстрое распространение в Англии, Франции и США и даже в Германии, где до этого пользовались сложным и дорогим способом Мейера-Кларка.

Преимущества «левинштейновского» способа перед способом Гибсона-Попа и способом общества Ронских фабрик заключались в отсутствии дополнительных операций, например операции отделения серы или отгонки растворителя. Правда, при этом приходится мириться с большей продолжительностью реакции и удвоенной против теории затратой серы. Кроме того, сера при продолжительном хранении рано или поздно начинает выделяться в твердое состояние, что создает известные затруднения при практическом применении такого иприта. Наконец, левинштейновский иприт значительно уступает по чистоте продукту, полученному каким-либо иным способом, и обладает поэтому несколько более слабым физиологическим действием. Из уравнения



видно, что даже при отсутствии побочных реакций левинштейновский иприт имеет 83,25% дихлордиэтилсульфида и 16,75% серы. Фактически же дихлордиэтилсульфида в нем содержится лишь около 70%, а 30% — свободной серы, полисульфидов и полихлоридов.

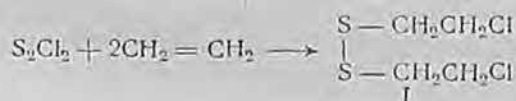


Состав иприта, полученного по Грину-Левинштейну, равно как и механизм реакции этилена с монохлористой серой, несмотря на тщательное изучение, остаются пока окончательно не установленными.

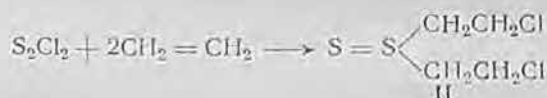
Состав левинштейновского иприта. Продукт реакции, получаемый при взаимодействии монохлористой серы и этилена и проведенный в установленных Грин-Левинштейном условиях, представляет гомогенную систему, а потому можно было бы предполагать, что выделяющаяся в процессе реакции свободная сера находится в растворенном состоянии. Однако, это предположение экспериментально не подтверждается (56): при обыкновенной температуре в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиде растворяется только около 1,5% кристаллической серы, а растворимость аморфной серы даже меньше 0,14%.

Таким образом приходится отказаться от предположения, что левинштейновский иприт является истинным раствором (почти 17%) серы в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиде.

Можно также предполагать, что при температуре левинштейновского процесса сера не освобождается, а остается в химически-связанном состоянии, например, в виде соединений I или II



или



$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилдисульфид (I) был получен Беннетом (см. стр. 193). По своим химическим, физическим и токсическим свойствам он оказался отличным от левинштейновского иприта. Таким образом формула (I) для данного случая должна быть отвергнута.

Формула (II) для левинштейновского иприта предложена Грин-Левинштейном — автором левинштейновского способа. Однако, при ближайшем рассмотрении всех экспериментальных данных она также не подтверждается.

В литературе приведено достаточное количество доказательств, что левинштейновский иприт не является химически однородным веществом, а представляет смесь нескольких соединений.

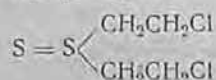
Прежде всего левинштейновский иприт содержит некоторое количество свободной серы, которая медленно выделяется в кристаллическом виде при длительном хранении иприта и может быть быстро осаждена, если иприт сильно разбавить эфиром [Беннет (53)] или пропустить через него влажный аммиак [Фельзинг и Аренсон (54)]. Сера выпадает из иприта также при его замораживании (56) или после нагревания до 100° и последующего охлаждения до комнатной температуры (53). Количество

осаждаемой таким способом серы составляет, примерно, 40—50% теоретического. Следовательно, в левинштейновском иприте содержится около 8% свободной серы. По мнению большинства занимавшихся этим вопросом химиков свободная сера находится в иприте в коллоидном состоянии (16, 52а, 53, 54, 55), что доказывается неизменяемостью точки плавления иприта после удаления из него свободной серы и большой вязкостью левинштейновского иприта по сравнению с чистым  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом (53). Беннет сделал несколько попыток получить искусственно коллоидные растворы серы в чистом дихлордиэтилсульфиде, но его попытки не увенчались успехом.

Кроме свободной серы и дихлордиэтилсульфида в левинштейновском иприте было доказано присутствие полисульфидов.

По данным Конанта, Хартшорна и Ричардсона (52а) при перегонке технического иприта в вакууме остается неперегоняющийся остаток в количестве 15—25% от веса загруженного продукта. Остаток представляет густую темную смолу, не растворяющуюся в эфире, спирте и воде. По анализу, результатам окисления и другим свойствам состав смолы отвечает формуле  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилпентасульфида  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}_5$ . Наличие полисульфидов было показано также Мэнном, Попом и Верноном (18). Эти авторы, в отличие от предыдущих, при тщательной фракционировке остатка под вакуумом выделили однородное вещество с темп. кип.  $146,5^\circ$  при давлении в 5 мм и темп. пл.  $27^\circ$ , оказавшееся  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилтрисульфидом, которому приписано следующее строение:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Никаких других полисульфидов, в том числе и пентасульфида, Мэн, Поп и Вернон не обнаружили.

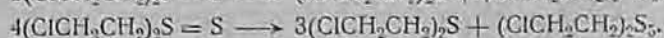
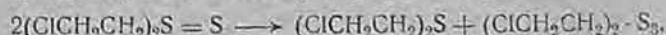
Так как наличие полисульфидов в левинштейновском иприте доказано в результате вакуумной перегонки, т. е. после термического воздействия, то возникают сомнения относительно их происхождения. Можно предположить, что при повышенной температуре гриновский дисульфид



разлагается, и из него образуются дихлордиэтилмоносулфид и дихлордиэтилполисульфиды. Такое объяснение предложено Бурдом и Копом (57), которые полагают возможным превращение гриновского дисульфида по следующему уравнению:



Подобную схему можно предложить и для объяснения образования трисульфида, пентасульфида и др.



Однако против такой точки зрения имеются серьезные возражения, и она также должна быть отвергнута.

Дихлордиэтилсульфид содержится в левинштейновском иприте до термической обработки и не образуется при перегонке в результате разложения гриновского дисульфида. Это доказано Мэном, Попом и Верноном следующим оригинальным опытом. Продукт, полученный при 30° и имеющий темп. пл. +7,0°, был помещен в хорошо эвакуированный и затем запаянный прибор для перегонки. Перегонная колба находилась при комнатной температуре, а приемник был погружен в жидкий воздух. По истечении 19 суток в приемник перешел ββ'-дихлордиэтилсульфид (темп. пл. 12,4°) в количестве 75,8% теоретического.

Неоднородность полученного по Грину-Левинштейну иприта была доказана также Беннетом (53), который однократным замораживанием разделил продукт на две части, сильно отличавшиеся друг от друга своими константами.

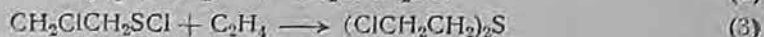
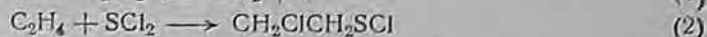
Наконец, Поп и Смит (58) в своей работе показали, что при получении высших гомологов иприта из  $S_2Cl_2$  и некоторых этиленовых углеводородов действительно получают дисульфиды. Полученные при этом дисульфиды Поп и Смит легко выделили в чистом виде вакуумной перегонкой. При вакуумной же перегонке левинштейновского иприта дисульфидов никто до сих пор не обнаружил.

В левинштейновском иприте кроме ββ'-дихлордиэтилсульфида, свободной серы и ββ'-дихлордиэтилполисульфидов имеются еще некоторые побочные продукты. По условиям получения иприта (насыщение хлористой серы этиленом) образующийся сульфид некоторое время находится в контакте с хлористой серой, вследствие чего происходит частичное хлорирование сульфида; при этом образуются полихлориды иприта, а в первую очередь αββ'-трихлордиэтилсульфид (59) и хлористый водород. Последний частично выдувается избытком этилена, а частично остается в продукте. Во время вакуумной перегонки полихлориды разлагаются с образованием летучих хлорвинилсульфидов (60), а поэтому температура плавления многократно перегнанного иприта редко превышает 13—13,5°, тогда как химически чистый дихлордиэтилсульфид плавится при 14,4°.

Таким образом, левинштейновский иприт имеет следующий примерный состав:

ββ'-Дихлордиэтилсульфид	70—75%
Свободная сера	7—8%
Полисульфиды и полихлориды	15—20%
Хлористый водород	небольшое количество

Механизм реакции между этиленом и монохлористой серой. Конант, Хартшорн и Ричардсон (52а) предложили для объяснения взаимодействия этилена с хлористой серой следующую схему:



Кроме того имеет место побочная реакция:



Для доказательства протекания процессов по предложенной схеме Конант, Хартшорн и Ричардсон приводят следующие опытные данные.

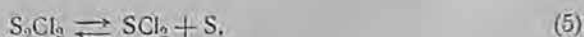
а) Чистая монохлористая сера имеет желтый цвет; при нагревании и кипячении окраска становится красной, что характерно для разбавленных растворов дихлористой серы (ступень 1).

б) Дихлористая сера быстро реагирует с этиленом с образованием малоустойчивого соединения, которое по данным анализа соответствует веществу  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SCl}$  (ступень 2). Это вещество медленно поглощает этилен и превращается в дихлордиэтилсульфид (ступень 3). При нагревании с серой оно образует полисульфиды, аналогичные выделенным из технического иприта (ступень 4).

в) Первые порции поглощенного при реакции этилена расходятся исключительно на образование промежуточного соединения  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SCl}$ . После поглощения реакционной смесью около 20% этилена (от теоретически необходимого количества)  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид еще отсутствует. Лишь после 30%-ного поглощения этилена реакционной смесью концентрация  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCl}$  становится достаточной, и только с этого момента идет образование  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида.

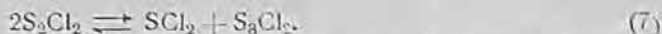
Изложенная схема как будто объясняет образование всех основных составных частей иприта, но вместе с тем экспериментальное обоснование ее нельзя признать убедительным. С положением (а) можно согласиться. Положение (б) вызывает уже некоторое сомнение, так как, судя по фактическому течению реакции, медленному вначале и быстрому в середине, вещество  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCl}$  должно реагировать с этиленом хорошо. Авторы схемы указывают, что выделенный ими промежуточный продукт поглощает этилен медленно. Наконец, положение (в) экспериментально опровергнуто Мэном, Попом и Верноном. При насыщении определенного количества хлористой серы этиленом, взятым в количестве  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{4}$  от теоретически необходимого, т. е. другими словами, при этиленировании хлористой серы на 50 и 25% они во всех случаях доказали образование дихлордиэтилсульфида в количествах, соответствующих поглощенному этилену. Получение же в чистом виде промежуточного вещества  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCl}$  пока еще никому не удалось, и вопрос его образования остается открытым.

Для выяснения механизма образования иприта необходимо учесть возможность диссоциации монохлористой серы в нескольких направлениях:



или непосредственно





Можно предположить образование и более богатых серой хлоридов:



Отсюда вытекает несколько отличное от схемы Конанта и др. объяснение взаимодействия этилена с хлористой серой.  $SCl_2$ , реагируя с этиленом, дает  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид.  $S_2Cl_2$  частично распадается по обратимому уравнению (6), а частично реагирует с этиленом, образуя  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилтрисульфид.

Сера, образующаяся по уравнению (5) или при распаде  $S_2Cl_2$  (по уравнению 6), превращается в молекулярную  $S_8$  и остается в продукте в коллоидном состоянии.

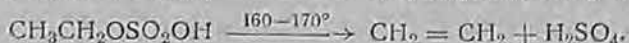
Уравнение (7), которое может рассматриваться как суммарное из уравнений (5) и (6), подтверждается в некоторых случаях почти количественно, как, например, в реакции с параклорфенолом, когда одновременно образуются моносулфид,  $[ClC_6H_3(OH)]_2S$  и трисульфид  $[ClC_6H_3(OH)]_2S_3$  (62).

При некоторых условиях хлористая сера диссоциирует только по уравнению (1), например, при реакции с этиленом в присутствии паров спирта, когда выход иприта достигает 98%.

*Исходные продукты для получения иприта по способам Левинштейна, Гибсона и Попа и французскому*

Исходными продуктами при производстве иприта по способам Левинштейна или Гибсона и Попа являются этилен и монохлористая сера, а при французском способе требуются этилен и дихлористая сера.

**Этилен.** Долгое время этилен получался нагреванием этилового спирта с концентрированной серной или концентрированной фосфорной кислотой. Дегидратация серной кислотой идет при 160—170°, фосфорной кислотой — при более высокой температуре (210—220°). При действии кислот на спирт, сначала происходит образование сложного эфира, который затем под влиянием повышенной температуры разлагается на кислоту и этилен:



Получаемый таким способом этилен сильно загрязнен побочными продуктами реакции (этиловый эфир,  $CO$ ,  $SO_2$  и др.) и требует большое количество кислоты (на 25 весов. частей спирта 150 вес. частей концентрированной  $H_2SO_4$ ). Выход этилена по израсходованному спирту также невысок. Замечено, что прибавка к серной кислоте кварцевого песка, а еще лучше 5% безводного сульфата алюминия значительно облегчает и повышает выход этилена. В последнем случае скорость выделения этилена увеличивается в 3 раза.

Теперь даже в лабораториях, не говоря уже о крупных заводских установках, дегидратацию спирта осуществляют при помощи катализаторов.

Каталитическое разложение этилового спирта с образованием этилена («маслородного газа») при пропускании паров спирта через нагретую докрасна трубку с кусками кремнезема или глинозема было обнаружено впервые еще в 1796 г. голландскими химиками Бондом, Дейманом, Ван-Трооствиком и Лауверенбургом (63). Впоследствии работа этих химиков была забыта, а в 1901 г. Григорьев (64) вновь открыл способ получения этилена из спирта в присутствии глинозема, как катализатора. Вследствие большого практического интереса эта реакция дегидратации спиртов быстро привлекла внимание многих химиков. За короткое время было получено много экспериментальных данных.

Каталитическое разложение спирта идет в основном по двум направлениям: по пути дегидратации и по пути дегидрирования. Дегидратация в свою очередь может идти до этилена или до эфира. Таким образом разложение спирта катализаторами может быть выражено следующими уравнениями:

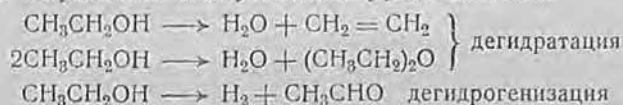


ТАБЛИЦА 17

Сила действия катализаторов и направление распада спирта

Катализатор	Количество образовавшегося газа в мл/1 мин	Состав газа в %	
		этилен	водород
ThO <sub>2</sub>	31	100	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	98,5	1,5
W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57	98,5	1,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	91,0	9,0
SiO <sub>2</sub>	0,9	84	16
TiO <sub>2</sub>	7,0	63	37
BeO	1,0	45	55
ZrO <sub>2</sub>	1,0	45	55
UO <sub>2</sub>	14	24	76
Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	23	77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	14	86
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14	9	91
ZnO	6	5	95
MnO	3,5	0	100
MgO	следы	0	100

Примечание. Все опыты проводились при 340—350° с одинаковым во всех случаях количеством спирта.

Испытано каталитическое действие большого числа окислов и солей многих металлов для разложения спирта на этилен.

Сила действия катализаторов и направление распада спирта даны в табл. 17 (147).

Из таблицы видно, что лучшими дегидратирующими катализаторами являются окислы тория, алюминия и вольфрама.

Хорошими дегидратирующими свойствами обладают различные сорта глин (каолин, формовочная глина) и соли алюминия. Характеристика некоторых из них приводится в табл. 18 (148).

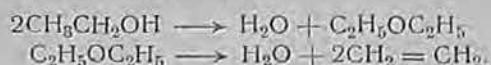
ТАБЛИЦА 18

Характеристика каталитического действия солей алюминия и некоторых глин

Катализатор	Температура начала реакции °C	Скорость выделения газа мл/1 мин		% содержания этилена в газе
		340°	376°	
Фосфат алюминия	20	9	20	99,5
Силикат алюминия	270	54	78	99,8
Глина формовочная	270	52	75	97,8
Сульфат алюминия безводный	265	75	100	99,5
Оксид алюминия осажденный	250	90	120	99,5

В производстве этилена широкое практическое применение получил глинозем (окись алюминия), как наиболее дешевый, доступный и долговременно действующий катализатор. Каталитическая активность глинозема зависит от способа приготовления его. Лучшими свойствами обладает катализатор, приготовленный осаждением гидрата алюминия из азотнокислой соли аммиака и высушенный после тщательной промывки при 300°. Хороший катализатор должен содержать некоторое минимальное количество гидратной воды и по всей вероятности отвечает формуле  $AlO(OH)$ . Прокаленные выше 400°, т. е. сильно обезвоженные образцы окиси алюминия мало пригодны для получения этилена.

Процесс дегидратации спирта до этилена ведется при температуре около 400°. При дегидратации сначала происходит отнятие одной молекулы воды от двух молекул спирта, с образованием этилового эфира, который затем дегидратируется дальше и превращается в этилен.



Реакцию можно задержать на первой стадии при дегидратации спирта в присутствии глинозема в качестве катализатора при температурах 200—300° (65, 66). Дегидратация спирта над  $Al_2O_3$  в зависимости от температуры дана в табл. 19 (65).

Во многих странах во время войны 1914—1918 гг. для производства этилена дегидратацией спирта успешно пользовались в качестве катализатора каолином как таковым, коксом или пемзой, пропитанными фосфорной кислотой (67), а также глиноземом, осажденным на коксе.

Получение этилена по описанному методу требует в качестве исходного сырья этиловый спирт — продукт довольно до-

<sup>1</sup> Различные исследователи, работавшие с разными образцами  $Al_2O_3$ , указывают оптимальную температуру дегидратации от 350 до 450°.

ТАБЛИЦА 19

Характер дегидратации спирта при катализаторе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры

Температура °C	Количество разложившегося спирта в %	Выход эфира в %	Выход этилена в %
200	5	5	—
225	53	52	1
250	64	60,5	3,5
275	66	57	9
300	73	45	28
325	83	24	59
350	100	4	96

рогой. В настоящее время химическая промышленность располагает колоссальным количеством отбросного этилена. В целом ряде процессов, например, при крекинге и пиролизе нефти, коксовании угля, получении дивинила (для синтетического каучука), среди побочных газообразных продуктов имеются значительные количества этилена. Концентрация его

в газе иногда бывает невысокой, но так как количество газов колоссально, то следовательно и количество содержащегося в них этилена настолько велико, что целесообразно использовать его в качестве химического сырья.

Крекинг-процесс сопровождается образованием значительного количества газообразных продуктов. Состав газа и количество его находятся в зависимости от условий процесса (температуры, давления, катализаторов). Особенную ценность представляют газы так называемого парофазного крекинга, когда разложение нефтепродуктов идет при температуре 500—600° и давлении близком к атмосферному. В этих условиях количество образующегося газа составляет около 25—30% от веса нефтепродукта, подвергнутого крекингу. Газ парофазного крекинга содержит 40—55% непредельных углеводородов, из которых приблизительно 80% падает на долю этилена и пропилена. Этилен может быть извлечен из крекинг-газа фракционированным сжижением получаемых газов или путем абсорбции подходящими растворителями. При получении иприта из выделенного таким образом этилена, примесь пропилена, по всей вероятности, не окажет сильного влияния на качество получаемого продукта, так как пропиловый гомолог иприта также обладает большой токсичностью.

Большие количества этилена могут быть добыты из коксовых газов. При коксовании из каждой тонны угля получают 250—300 м³ газа, содержащего 2—2,5% этилена. Концентрированный этилен выделяют из коксового газа методом глубокого охлаждения.

Дивинил по методу акад. С. В. Лебедева получается при разложении этилового спирта над смешанным дегидрирующим и дегидратирующим катализатором ( $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Процесс получения дивинила может быть выражен уравнением:





Реакция в указанном направлении идет лишь с использованием примерно  $\frac{1}{3}$  прореагировавшего спирта. Большая часть спирта образует побочные продукты (этилен, псевдобутилен, уксусный альдегид, этиловый эфир, бутиловый спирт, гексиловый спирт и пр.), среди которых одно из видных мест занимает этилен (5—8%).

Понятно, что этилен, образующийся при крекировании нефти, коксовании угля и получении дивинила, может быть использован в производстве ОВ непосредственно или после переработки его на окись этилена и этилхлоргидрин.

**Физические свойства.** Этилен — бесцветный газ с характерным эфирным запахом. Темп. пл. твердого этилена —  $-169^\circ$ ; темп. кип. жидкого этилена —  $-103,8^\circ$ . Критическая температура  $+9,7^\circ$ , критическое давление 50,9 ат. Плотность этилена по отношению к воздуху 0,97.

Пределы воспламенения смесей с воздухом 3—34% этилена. Упругость паров этилена:

Температура $^\circ\text{C}$	-150	-120	-103,8	-50	-20	-0	+9
Упругость в мм ртутного столба или ат	14,9 мм	260 мм	1 ат	10,4 ат	24,8 ат	40,6 ат	50,6 ат

Растворимость этилена в воде и дихлорэтане следующая (граммы этилена на 100 г растворителя):

Температура $^\circ\text{C}$	0	10	20	30
Растворимость в $\text{H}_2\text{O}$	0,0281	0,020	0,0149	0,0118
Растворимость в $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0,3448	0,1700	0,1171	0,1050

**Химические свойства.** Этилен и его гомологи являются чрезвычайно реакционноспособными веществами, благодаря чему имеется возможность превратить эти соединения в целый ряд важных продуктов, широко употребляющихся во многих отраслях химической промышленности. Среди многообразных превращений этилена главное место занимают реакции, идущие за счет неопределенности его, т. е. реакции присоединения. Этилен способен соединяться со свободными галоидами, галоидоводородами, низшими кислородными кислотами галоидов, общей формулы  $\text{HOX}$  (где X — атом галоида), с хлоридами серы и т. п. Под влиянием различных катализаторов этилен присоединяет кислород, водород, воду, хлорангидриды кислот и др. соединения.

**Хлориды серы.** Сера и хлор образуют ряд соединений:  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  — монохлористая сера,<sup>1</sup>  $\text{SCl}_2$  — дихлористая сера,  $\text{SCl}_4$  — четыреххлористая сера.

Наиболее устойчивыми соединениями, получившими практическое применение, являются  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$ .

<sup>1</sup> Монохлористую серу,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , иногда называют также полухлористой серой.

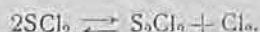
Дихлористая сера,  $\text{SCl}_2$ . Дихлористая сера получается действием хлора на моноклористую серу при температуре ниже  $0^\circ$ :



Эта реакция ускоряется в присутствии небольшого количества иода, активированного угля или хлористой сурьмы.

Дихлористая сера — темнокрасная, дымящаяся на воздухе жидкость с неприятным удушливым запахом. Уд. вес ( $15^\circ$ ) 1,6285, при  $0^\circ$  — 1,6567.

Температура кипения дихлористой серы около  $60^\circ$ , однако, при этой температуре имеет место сильная диссоциация  $\text{SCl}_2$ :



Поэтому в тех случаях, когда необходимо очистить  $\text{SCl}_2$  перегонкой, то таковую производят обычно в токе хлора.

При комнатной температуре дихлористая сера диссоциирована примерно на 16%, чем и объясняется сильное хлорирующее действие  $\text{SCl}_2$ .

Долгое время дихлористую серу считали смесью моноклористой и четыреххлористой серы. Однако, теперь доказано, что дихлористая сера может рассматриваться как индивидуальное, хотя и не очень прочное соединение.

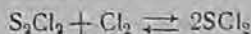
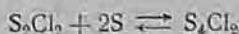
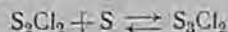
Моноклористая сера,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Моноклористая сера получается хлорированием твердой или расплавленной серы, с последующей разгонкой образующейся жидкости. На практике предпочитают хлорировать серу, растворенную в готовой моноклористой сере.

Чистая моноклористая сера — янтарножелтая жидкость со специфичным, неприятным запахом. Технический или плохо очищенный продукт оказывается часто окрашенным в оранжево-красный цвет. Температура кипения чистой моноклористой серы при атмосферном давлении  $137,6^\circ$ . Темп. пл. —  $81^\circ$ . Удельный вес ( $15^\circ$ ) 1,6892 или при  $0^\circ$  — 1,1106. Скрытая теплота испарения 63,9 кал/г. Теплота образования  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  из ромбической серы и газообразного хлора составляет 14 260 кал.

В интервале от 0 до  $138^\circ$  зависимость упругости пара от температуры выражается формулой (68):

$$\lg p = 7,455 - \frac{1880,1}{T}$$

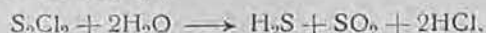
Моноклористая сера хорошо растворяется во многих органических растворителях, например, бензине, бензоле, эфире, четыреххлористом углероде и т. п. Сама  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  хорошо растворяет серу и хлор. При этом после простого растворения происходит химическое взаимодействие:



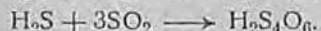
Изучению системы сера—хлор посвящены капитальные исследования Бекмана (70), Атена (71), Траутца (72), а также серия работ лаборатории физической химии Кембриджского университета (73).

Хлористая сера легко вступает в реакцию с водой, образуя хлористый водород, сероводород, сернистый ангидрид, серу и различные полиотионовые кислоты. Образующаяся при реакции соляная кислота задерживает гидролиз хлористой серы так, что даже при большом избытке воды (625 весовых частей воды на 1 весовую часть  $S_2Cl_2$ ) степень гидролиза достигает 93,68% (69).

Вначале при гидролизе образуются сероводород, двуокись серы и хлористый водород:



Затем сероводород и  $SO_2$ , вступая во взаимодействие, образуют серу и полиотионовые кислоты:



При гидролизе монохлористой серы выделяется большое количество тепла — 35 кал/г-моль. В тех случаях, когда количество воды превышает в 30 раз количество  $S_2Cl_2$ , гидролиз протекает по уравнению первого порядка (69).

Водные растворы щелочей и аммиака реагируют с монохлористой серой еще более энергично, чем вода.

С газообразным аммиаком монохлористая сера образует сернистый азот (или азотистую серу) —  $S_4N_4$  — твердое вещество с темп. пл.  $179^\circ$ , взрывающееся при более высоких температурах.

Из иодистого калия в водном растворе монохлористая сера выделяет свободный иод:



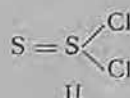
Эта реакция может быть применена для количественного определения  $S_2Cl_2$ , в частности и в левинштейновском иприте (74).

При повышенной температуре монохлористая сера превращает окислы металлов в хлориды, например:



Монохлористая сера энергично реагирует со многими цветными металлами. При повышенной температуре она разъедает также и железо. Свинец устойчив по отношению к  $S_2Cl_2$ .

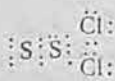
Весьма интересен вопрос о строении монохлористой серы. Классическая теория валентности предлагает для монохлористой серы две структурные формулы



Первая из них легко увязывается с электронно-октетной теорией:



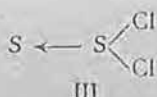
При структуре, выраженной второй формулой, у среднего атома серы должна быть необычная оболочка из десяти электронов:



Правило октета может быть соблюдено лишь в том случае, если предположить наличие координационной связи между атомами серы, т. е. связи, образованной парой электронов, поступивших от одного и того же атома серы. Отсюда возникает третья структурная формула



или

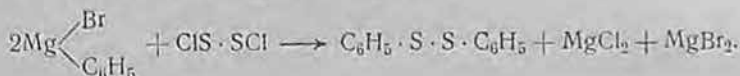


В химическом отношении соединения типа II и III ведут себя одинаково.

Вопрос о структуре монохлористой серы решался как чисто химическими, так и физическими методами, причем оказалось, что ни те, ни другие не дают одного и того же ответа.

В качестве примера химических методов доказательства структуры приведем некоторые реакции монохлористой серы.

С магний-бромфенилом в эфирном растворе монохлористая сера образует дифенилдисульфид (75):



С фенолом,  $\alpha$ -нафтолом и *p*-хлорфенолом в бензольном растворе монохлористая сера дает эфиры гипотетической кислоты  $\text{S}_2(\text{OH})_2$  по общему уравнению (76):



причем с  $\beta$ -нафтолом и *p*-хлорфенолом одновременно образуются односернистые производные:

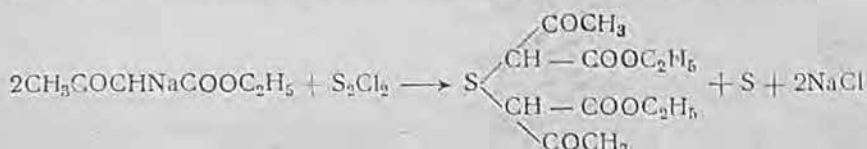


С меркаптанами в эфирном растворе монохлористая сера реагирует с образованием тетрасульфидов, которым приписывают цепное строение (77):





В реакции с натрацетоексусным эфиром моноклористая сера выступает как несимметрично построенное соединение (78):



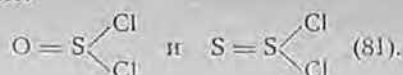
Аналогично реагирует моноклористая сера с бензолом; в присутствии хлористого алюминия реакция идет почти количественно (79):



Из физических методов доказательства строения к моноклористой сере были применены: парахор, спектр поглощения, Раман-спектр, дипольный момент, дифракция электронов.

Парахор, найденный экспериментально, одинаково хорошо согласуется как с I, так и со II структурными формулами (80).

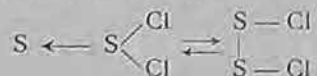
Спектр поглощения моноклористой серы по наблюдениям нескольких исследователей одинаков со спектром поглощения хлористого тионила. Отсюда делается вывод об одинаковой структуре этих соединений:



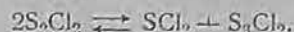
Дипольный момент моноклористой серы еще не может быть вычислен точно, так как отсутствуют надежные измерения диэлектрической постоянной  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . По мнению Спонга приблизительный подсчет дипольного момента указывает, что обычная моноклористая сера представляет смесь I и III форм (82).

Исследование структуры моноклористой серы дифракцией электронов показало, что структурная формула ее соответствует  $\text{ClS} \cdot \text{SCl}$  (83).

Из приведенного материала видно, что вопрос о строении моноклористой серы пока не может быть решен в пользу какой-либо из приведенных выше формул. Возможно, что причиной этого является способность  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  реагировать в двух таутомерных формах, находящихся в равновесии:

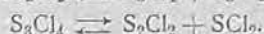
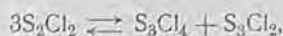


Изучение строения  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  усложняется дополнительно еще и тем, что она, как уже говорилось выше, в процессе реакции иногда диссоциирует по уравнению



и при нагревании или освещении — и по более сложной схеме.

Спонг (82) считает, что под влиянием нагревания или активного света наиболее вероятны следующие направления диссоциации моноклористой серы:



### Физические свойства $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида

Чистый  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид — бесцветная маслянистая жидкость с очень слабым специфичным запахом. Температура плавления зависит от чистоты продукта. Приведенное в литературе наивысшее значение точки плавления чистого иприта  $+14,4^\circ$ . Температура кипения при атмосферном давлении около  $217^\circ$  (с небольшим разложением). При пониженном давлении иприт имеет следующие температуры кипения:

Давление в мм ртутного столба	10	13	15	18	34	37
Темп. кип. $^\circ\text{C}$	97	104,5	107	112	120	122,5

Упругость пара в интервале температур от  $0^\circ$  до  $+60^\circ$  определяется по формуле (84):

$$\lg P = 8,3937 - \frac{2734,5}{T}$$

и имеет следующие значения:

Темп. $^\circ\text{C}$	0	10	15	20	30	40	50	60
Упругость пара $p$ в мм рт. ст.	0,035	0,055	0,075	0,115	0,225	0,45	0,83	1,55

Зависимость упругости пара иприта от температуры иллюстрируется кривой рис. 10.

Удельный вес чистого  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида (темп. пл.  $14,4^\circ$ ) в интервале от  $0^\circ$  (переохлажденная жидкость) до  $25^\circ$  можно вычислить по формуле:

$$d_4^{t^\circ} = 1,2960 - 0,001068 t.$$

Показатель преломления  $n_D$ , поверхностное натяжение  $\sigma$  и вязкость  $\eta$  чистого  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида вычисляется по формулам:

$$n_D^t = 1,5292 - 0,00044(t - 15),$$

$$\sigma_t = 43,3 + 0,12(t - 15) \text{ дин/см},$$

$$\eta_{t^\circ} = \frac{0,00117}{\frac{1}{d_t} - 0,7589} \text{ дин} \cdot \text{сек/см}^2 \text{ (84)}.$$

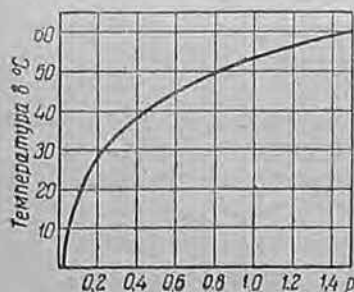


Рис. 10. Зависимость упругости пара  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида от температуры.

Вычисленная летучесть  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида в зависимости от температуры имеет следующие значения:

Темп. $^\circ\text{C}$	0	+10	+15	20	30	40
Летучесть $\text{мг/л}$	0,25	0,49	0,66	1,00	1,89	3,65

Теплота сгорания  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида 743,3 кал. Теплота образования из элементов (ромбической серы, аморфного углерода, газообразного водорода и хлора) 67,9 кал.

Растворимость  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида в воде при 25° составляет 0,0043 моля на литр или около 0,07% (85).

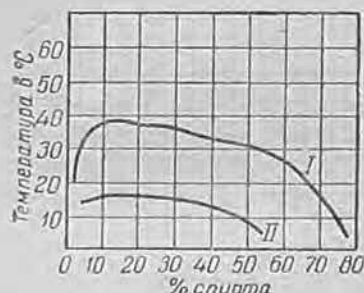


Рис. 11. Взаимная растворимость  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида и спирта.

I — 92,5% спирт; II — абсолютный спирт.

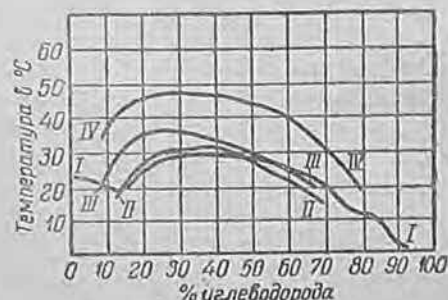


Рис. 12. Взаимная растворимость  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида и различных погонов нефти.

Кривая I — I — для лигроина, с темп. кип. ниже 100°; кривая II — II — для газолитина, с темп. кип. 60—180°; кривая III — III — для керосина, с темп. кип. 160—260°; кривая IV — IV — для легкого масла, с темп. кип. 140—315°.

Растворимость в спирте зависит от концентрации спирта (рис. 11). Критическая температура растворения в абсолютном спирте +15,6, в 92,5-ном спирте +38,6° (86).

Взаимная растворимость  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида и различных погонов нефти представлена графически на рис. 12 (87).

Из кривой III — III видно, что критическая температура растворения в керосине лежит при +25,6°.

Кроме указанных растворителей иприт хорошо растворяется в эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, растительных маслах и многих других органических растворителях.

Коэффициент распределения между ксилолом и водой при 20° составляет приблизительно 200 (88).

Растворимость серы (ромбической и моноклинической) в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиде показана графически на рис. 13.

Ромбическая и моноклиническая сера растворяются в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиде одинаково. Ниже 78° из раствора в виде твердой фазы выпадает ромбическая сера, выше 78° — моноклиническая. Растворимость аморфной серы вплоть до 120° составляет меньше 0,14% (56).

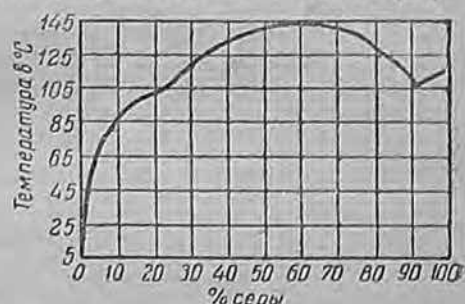
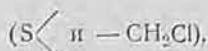


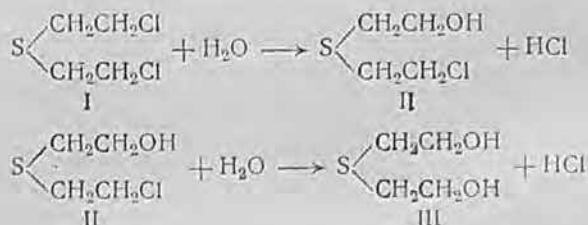
Рис. 13. Растворимость ромбической и моноклинической серы в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиде.

Дихлордиэтилсульфид, являющийся носителем нескольких функциональных групп



Одновременно проявляет большую реакционную способность за счет атома серы и за счет атомов галоида. Кроме того, возможна реакция металеписи, т. е. замещения атомов водорода.

Гидролиз. Реакция между  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом и водой теоретически должна протекать в две стадии:



Однако из продуктов гидролиза промежуточный  $\beta$ -окси- $\beta'$ -хлордиэтилсульфид (II) никому не удалось выделить, равно как не удалось приготовить его синтетически;  $\beta$ -окси- $\beta'$ -хлордиэтилсульфид — малоустойчивое соединение, быстро превращающееся в присутствии большого количества воды в тиодигликоль (III), а в тех случаях, когда концентрация его в растворе оказывается большой — в целый ряд различных соединений (см. стр. 178).

Следует различать гидролиз иприта в гомогенной среде, т. е. полностью растворенного, и гидролиз в гетерогенной среде, т. е. капельно жидкого иприта.

Растворенный в воде  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид гидролизуется довольно быстро. За 1 час при комнатной температуре гидролизуется около 85%. С повышением температуры воды гидролиз протекает в более короткий срок. Методом электропроводности Рона (90) нашли, что гидролиз растворенного иприта идет как мономолекулярная реакция, скорость которой выражается уравнением:

$$\lg \frac{a}{a-x} = kt,$$

где  $a$  — первоначальное количество иприта,  $x$  — гидролизованная часть его,  $t$  — время от начала реакции и  $k$  — константа скорости реакции, оказавшаяся в данном случае равной 0,04298.

Гидролиз растворенного ниприта идет до полного омыления  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида до тиодигликоля.

Однако, как уже было указано, растворимость  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида в воде невелика (0,07% при 25°), поэтому



гидролиз капельно-жидкого иприта требует чрезвычайно длительного времени. Скорость гидролиза в сильной степени зависит от температуры и состояния поверхности жидкого иприта. Особенно велико влияние первого фактора. Гидролиз в кипящей воде проходит в десятки раз быстрее, чем в воде с комнатной температурой.

Время, требуемое для полного гидролиза иприта (1 часть иприта и 200 частей воды) при температурах 20, 50 и 100°, относится как 30:7,5:1 (91). Большое влияние на скорость гидролиза жидкого иприта оказывает также перемешивание. В табл. 20 приводятся приближенные данные влияния температуры и перемешивания на скорость гидролиза (92).

ТАБЛИЦА 20

Влияние температуры и перемешивания на степень гидролиза

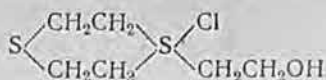
	Температура		
	15°	37,5°	85°
Опыты без перемешивания			
Количество иприта, перешедшего в раствор за 1 час, г/л	0,12	0,4	1,15
Количество гидролизованного за 1 час иприта, г/л	0,06	0,25	1,16
Степень гидролиза за 1 час, %	50,0	62,5	100
Опыты с перемешиванием			
Количество иприта, перешедшего в раствор за 1 час, г/л	1,53	9,58	50
Количество гидролизованного за 1 час иприта, г/л	1,29	8,95	50
Степень гидролиза за 1 час, %	84,3	93,3	100

Прибавка к воде различных слабо щелочных или эмульгирующих веществ, как, например, жидкого стекла, сульфированного кукурузного масла, значительно ускоряет гидролиз иприта.

Так как медленное разложение иприта водой обусловлено небольшой растворимостью, то были изучены многие вещества, способствующие увеличению растворимости иприта в воде (так называемые гидротропные вещества). Было найдено, что 1% лецитина в присутствии 4% бикарбоната натрия увеличивал растворимость и гидролиз в три раза по сравнению с чистой водой; 0,5% обыкновенного мыла в присутствии 0,5% таурохолево-кислого натрия и 4% бикарбоната натрия увеличивали растворимость и гидролиз в два раза (92).

Гидролиз в гетерогенной среде сопровождается образованием продуктов реакции, совершенно отличных от получаемых при

гидролизе в растворе. Когда гидролиз иприта протекает в количестве воды, во много раз превышающем количество сульфида (200—300 г воды на 1 г сульфида), то тиодигликоль является единственным продуктом гидролиза (не считая HCl). Дэвис и Оксфорд (22) показали, что когда взято 2—4 объема воды на 1 объем иприта, то даже при продолжительном кипячении часть дихлордиэтилсульфида остается без изменения, а продуктами реакции являются немного тиодигликоля и главным образом растворимые в воде сульфониевые соединения, содержащие ионизированный хлор. Образующиеся сульфониевые соединения относятся к двум типам: одни при кипячении с концентрированной соляной кислотой превращаются в сульфиды с открытой цепью, другие же таких соединений не образуют. Характер и количество продуктов зависит от количества взятой воды. Точный анализ их затруднителен. При работе с 2,5 объемами воды на 1 объем сульфида Дэвис и Оксфорд выделили из получившейся сиропообразной смеси 1 : 4 дитиан-1-β-гидроксистохлорид

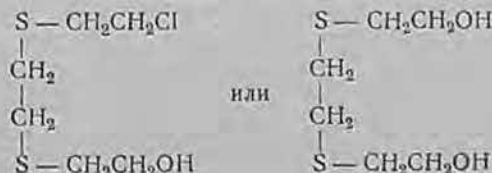


твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 175°, растворимое в спирте и нерастворимое в хлороформе.

Строение выделенного из продуктов гидролиза вещества строго доказано тем, что оно идентично веществу, полученному из дитиана и этиленхлоргидрина. Образование гетероциклического соединения из молекулы ββ'-дихлордиэтилсульфида с открытой цепью отмечалось уже неоднократно. В данном случае оно объясняется рядом последовательных превращений с участием β-окси-β-хлордиэтилсульфида.

Сироп, получаемый кипячением 1 части иприта с 4 частями воды, содержит большое количество тиодигликоля и при обработке концентрированной соляной кислотой дает ββ'-дихлордиэтилсульфид в количестве около 70% от веса сиропа.

Кроме того при этом был выделен этилен-бис-β-хлорэтилсульфид, который вероятно образовался из



Дэвис и Оксфорд иллюстрируют гидролиз иприта помещаемой ниже схемой, на которой невыделенные вещества поставлены в квадратные скобки. Там же приводятся превращения синтезированных отдельно соединений XI, XII, XIII. Ионизирующий хлор сульфониювого соединения присоединен пунктирной линией к соответствующему атому серы.

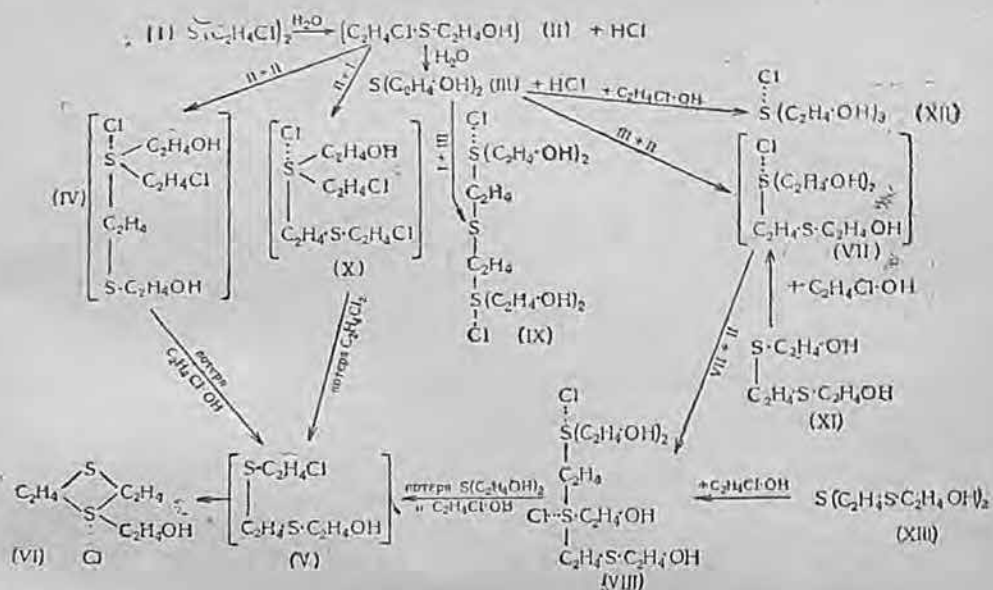
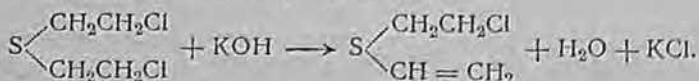


Схема возможных превращений при гидролизе  $\beta\beta'$ -дихлорид-этилсульфида по Дэвису и Оксфорду.

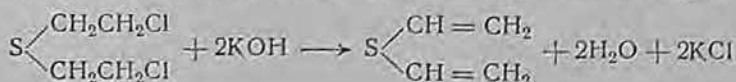
Водные растворы щелочей гидролизуют растворенный иприт быстрее чем чистая вода, но растворимость жидкого иприта в растворах щелочей и образующихся при гидролизе солей меньше, чем в воде.

Едкие щелочи в спирто-водном растворе лишь отчасти действуют на иприт гидролизующим образом. В основном же они отнимают от молекулы иприта одну или две молекулы хлористого водорода. Так, при кипячении  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида с одной молекулой едкого кали, взятого в виде 20% раствора в 80% водном спирте, образуется с небольшим выходом (около 10%) винил- $\beta$ -хлорэтилсульфид (22):



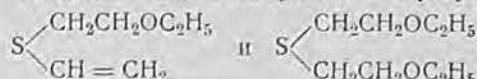
Винил- $\beta$ -хлорэтилсульфид — жидкость с темп. кип. 151,5–152,5° при давлении 764 мм; 71–72° при давлении 50 мм, с хлорамином-Т образует сульфилимин с темп. пл. 101,5–103°. Присоединяет хлористый водород и превращается в  $\alpha\beta$ -дихлордиэтилсульфид, жидкость с пронзительным запахом, с темп. кип. 68–69° при давлении 9 мм.

\* При действии в тех же условиях 4 молекул спирто-водного раствора КОН в качестве главного продукта реакции образуется дивинилсульфид:



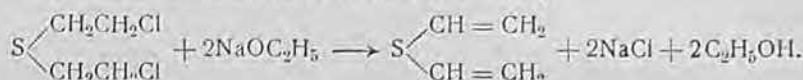
дивинилсульфид — легко полимеризующаяся, сильно и неприятно пахнущая жидкость с темп. кип. 85°; с хлорамином-Т образует сульфилимин с темп. пл. 91—93°; присоединяет HCl и HBr с образованием  $\alpha\alpha'$ -дихлор (или дибром) сульфидов, а также HI с образованием  $\beta\beta'$ -диодидэтилсульфида.

Как побочные продукты при этой реакции образуются:

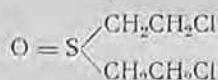


Первый — жидкость с камфарным, едким запахом; темп. кип.  $65^\circ$  при давлении 8 мм, второй — жидкость с эфирным запахом; темп. кип.  $101-102^\circ$  при давлении 4 мм.

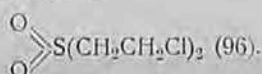
Этилат натрия в спиртовом растворе также легко отщепляет две молекулы хлористого водорода (95):



Окисление. При действии окислителей, например, перекиси водорода, азотной кислоты, гидроперекиси бензоила, перманганата калия, хромового ангидрида и других,  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид присоединяет в зависимости от условий (температуры, количества и природы окислителя) один или два атома кислорода и превращения в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфоксид,



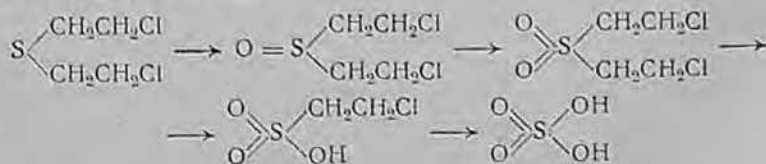
или  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфон,



$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфоксид — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $109,5-110^\circ$ ; не перегоняется даже в вакууме; при нагревании разлагается с образованием  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида; сульфоксид хорошо растворяется в горячей воде, концентрированных минеральных кислотах, спирте, эфире, бензоле и др.; ядовит, но нарывными свойствами не обладает.

$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфон — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $56^\circ$ , темп. кип.  $183^\circ/20$  мм; растворим в горячей и холодной воде, хорошо растворим в горячем спирте; ядовит, обладает нарывными свойствами, в распыленном состоянии раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей.

Окисление  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида в более жестких условиях (например, нагреванием с дымящей  $\text{HNO}_3$  до  $100^\circ$  в течение 10 часов) приводит к  $\beta$ -хлорэтансульфонокислоте,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (13, 53), которая при дальнейшем окислении (при более высокой температуре) дает, наконец, серную кислоту; органическая же часть молекулы при этом сгорает до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом все ступени окисления иприта можно представить следующей схемой:



Хлорирование. Сухой хлор при пропускании его через  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид постепенно замещает атомы водорода на атомы хлора. Реакция протекает с выделением тепла. Если

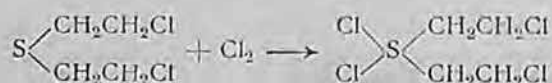


не применять охлаждения и употреблять большой избыток хлора, то конечными продуктами действия хлора на  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид будут прохлорированные осколки молекулы сульфида,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , тетра-, пента- и гексахлорэтан.

При дозировке количества хлора можно получать сульфиды разной степени хлорирования. Многие из них неустойчивы, склонны к самопроизвольному отщеплению хлористого водорода и образованию хлорированных винилсульфидов. Выделено значительное число индивидуальных полихлоридов. Все они не обладают нарывными свойствами, и обработка иприта хлором может поэтому применяться для его обезвреживания (97).

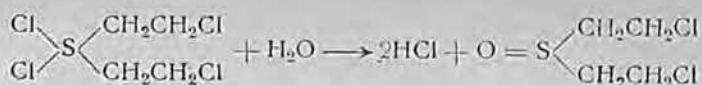
Механизм образования хлоридов довольно сложен и может быть прослежен только на первых стадиях.

При низкой температуре ( $-5$ — $0^\circ$ ) хлор присоединяется к  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиду, давая  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфоний-дихлорид:

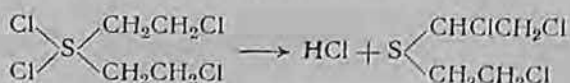


твердое малоустойчивое соединение, нерастворимое в  $\text{CCl}_4$ .

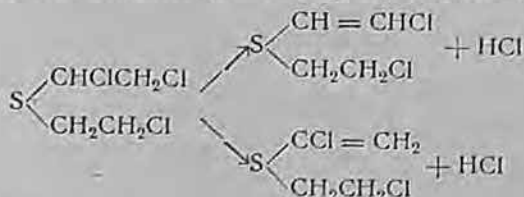
Под влиянием влаги он превращается в  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфоксид:



При комнатной температуре он выделяет хлористый водород и превращается в  $\alpha\beta\beta'$ -трихлордиэтилсульфид:



Последний продукт также мало устойчив, и от него отщепляется частично при комнатной температуре и полностью при длительном нагревании еще одна молекула хлористого водорода. Отщепление  $\text{HCl}$  происходит в разных направлениях. При десятикратной перегонке в вакууме  $\alpha\beta\beta'$ -трихлордиэтилсульфида Лоусон и Доусон выделили  $\beta$ -хлорвинил- $\beta$ -хлорэтилсульфид (тем. кип.  $73,5$ — $74,5^\circ$ ) при давлении 4 мм и  $\alpha$ -хлорвинилхлорэтилсульфид (тем. кип.  $69,5$ — $70,5^\circ$ ) при давлении 4 мм:

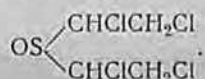


(преимущественно образуется первое соединение).

Аналогичные превращения, очевидно, идут при хлорировании иприта большим количеством хлора. Образовавшиеся хлорвинилхлорэтилсульфиды способны присоединять хлор по двойной связи с образованием изомеров тетрахлорэтилсульфида, который, в свою очередь, может хлорироваться дальше указанным выше путем или присоединять хлор после нового отщепления хлористого водорода.

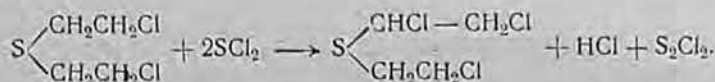
Сухая хлорная известь взаимодействует с  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом очень энергично. Образуется смола и много газообразных продуктов, иногда воспламеняющихся вместе с ипритом от развивающейся при реакции высокой температуры. Среди этих газообразных веществ найдены: пары иприта, углекислота, хлористый водород, хлораль, хлороформ, ацетальдегид, уксусная кислота (98), что указывает на одновременное хлорирование и окисление самого сульфида.

Хлорная известь в виде водного раствора, суспензии или кашицы действует менее энергично. Взаимодействие сводится и здесь к окислению и хлорированию иприта. Точные данные о характере получаемых при этом продуктов отсутствуют, но нужно думать, что действие растворов хлорной извести подобно действию гипохлорита натрия. После обработки иприта водным раствором  $\text{NaOCl}$  было выделено небольшое количество  $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -тетрахлордиэтилсульфоксида (99),



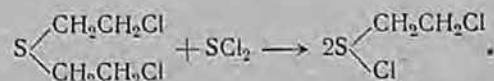
Хлорная известь в сухом состоянии или в виде водного раствора является одним из основных дегазирующих иприт материалов.

Дихлористая сера энергично хлорирует дихлордиэтилсульфид:



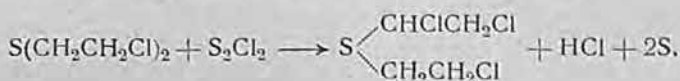
Из продуктов взаимодействия Мэнн и Пол (100) выделили после перегонки в вакууме три- и тетрахлордиэтилсульфиды, которые однако, в соответствии с указанным выше, следует рассматривать как соответствующие хлорвинилсульфиды.

Эти же авторы предполагают, что при действии дихлористой серы на иприт одновременно идет реакция и в ином направлении.



Предположение это высказано на том основании, что после окисления реакционной массы азотной кислотой был выделен хлорангидрид  $\beta$ -хлорэтансульфокислоты,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ .

Монохлористая сера, особенно при нагревании и в присутствии солей железа, тоже оказывает на иприт хлорирующее действие, хотя и более слабое, чем дихлористая сера. При этом образуются полихлориды диэтилсульфида, сера и газообразные вещества, главным образом, хлористый водород. В начальной стадии реакция протекает по уравнению:

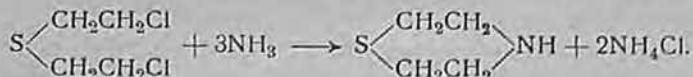


В дальнейшем идет уже более глубокое хлорирование.

Степень хлорирования иприта будет зависеть при этом от количества примешанной хлористой серы. Если иприт, содержащий примесь монохлористой серы, хранить в закрытом сосуде, то образующиеся газообразные продукты создают в сосуде повышенное давление, что может повлечь за собой разрыв сосуда.

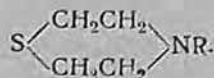
По указанным причинам примесь  $S_2Cl_2$  к иприту (что может иметь место, когда при производстве иприта этилирование  $S_2Cl_2$  не доведено до конца) считается недопустимой. Представление о нарастании давления в зависимости от времени хранения иприта, содержащего  $S_2Cl_2$ , в закрытой таре, дает рис. 14 (94).

Реакции с аммиаком и аминами.  $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид при нагревании его до  $60^\circ$  (в запаянной трубке) со спиртовым раствором аммиака дает 1,4-тиазан (102):



1,4-Тиазан — бесцветная жидкость с запахом пиридина. темп. кип.  $169^\circ$ , сильное основание.

В аналогичных условиях, но в присутствии веществ, связывающих  $HCl$ , первичные амины дают N-замещенные тиазаны (103):



Вторичные амины дают не замкнутые соединения:

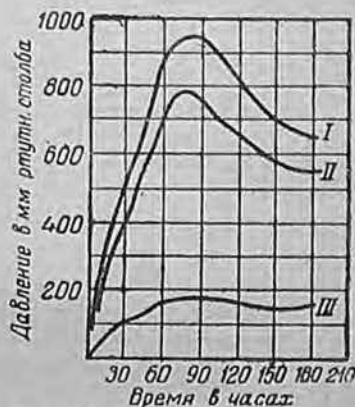
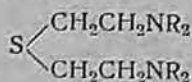
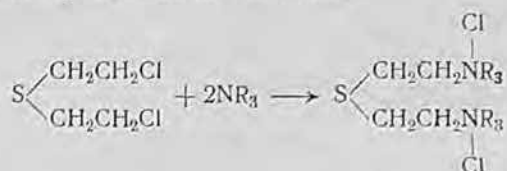


Рис. 14. Давление на стенки сосуда при хранении иприта, содержащего  $S_2Cl_2$ .

I —  $S_2Cl_2$  — 4,76%; иприт — 95,24%;  
 II —  $S_2Cl_2$  — 3,22%; иприт — 96,78%;  
 III —  $S_2Cl_2$  — 1%; иприт — 99%.

Третичные амины присоединяют дихлордиэтилсульфид, образуя замещенные производные аммония:



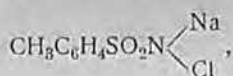
Аминокислоты не реагируют с  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом, но их эфиры в присутствии связывающих HCl веществ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) легко вступают в реакцию (104):



На основании реакций иприта с аминами и эфирами аминокислот предполагают, что нарывное действие иприта является результатом взаимодействия его с аминокислотами клеток живого организма.

Реакции с хлорамидами кислот. Большое значение имеют реакции  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида с хлорамидами кислот, употребляемыми для дегазации, и иногда для характеристики сернистых соединений.

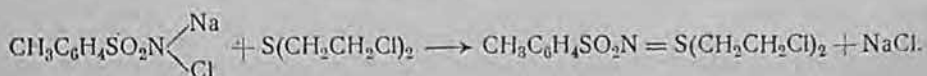
Уже во время войны 1914—1918 гг. были предложены для дезипритажа кожи и дезинфекции ран, так называемые, хлорамин-Т и дихлорамин-Т. Первый препарат является натриевой солью пара-толуолсульфохлорамида,



а второй — дихлорамид пара-толуолсульфокислоты,



Хлорамин-Т при взбалтывании его водного раствора с  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом образует твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $144,5^\circ$  (105):



Аналогично, вероятно, реагирует и хлорамин-Б (натриевая соль бензолсульфохлорамида)

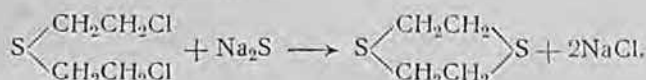


Дихлорамин-Т, употребляемый в растворе хлорированных углеводов и масел, действует, вероятно, главным образом, как хлорирующий агент.



В последнее время для дегазации иприта предлагаются хлорамиды и хлоримиды различных карбоновых кислот, например, уксусной, фталевой, а также хлоруретан (106) в виде 2—10%-ных растворов в четыреххлористом углероде. В данном случае в первую очередь очевидно имеет место реакция окисления сульфида до сульфоксида и сульфона (89).

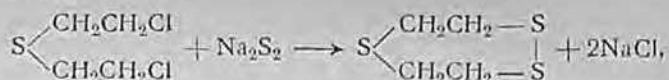
Прочие реакции. С сернистыми щелочами в спиртовом растворе  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид образует дитиан, называемый также диэтилендисульфидом:



В водном растворе реакция идет медленно и неполно. Чистый дитиан — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $110^\circ$ . Из  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида дитиан получается главным образом в виде полимера.

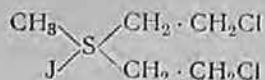
Реакция с сернистым натрием предложена для индикации иприта, однако  $\text{Na}_2\text{S}$  в качестве индикатора мало чувствителен и неспецифичен.

С двусернистым натрием аналогично образуется диэтилентрисульфид (107):

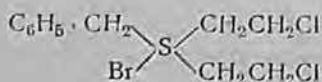


который также может быть получен из сернистого натрия и  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида. Диэтилентрисульфид — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $74-75^\circ$ .

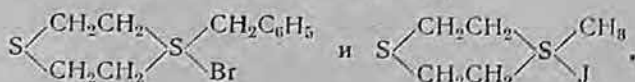
В отличие от обычных сульфидов  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид не дает нормальных сульфониевых соединений. При обработке иодистым метилом и бромистым бензилом вместо



и



образуются производные дитиана (109):



Механизм их образования Неницеску и Скарлатеску объясняют следующим образом: вначале между  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом и иодистым метилом или бромистым бензилом происходит реакция обмена, в результате чего образуются  $\beta\beta'$ -дибром- или  $\beta\beta'$ -дииоддиэтилсульфиды, которые затем легко взаимодей-

ствуют с исходными и получаемыми вновь продуктами, давая серию реакций:

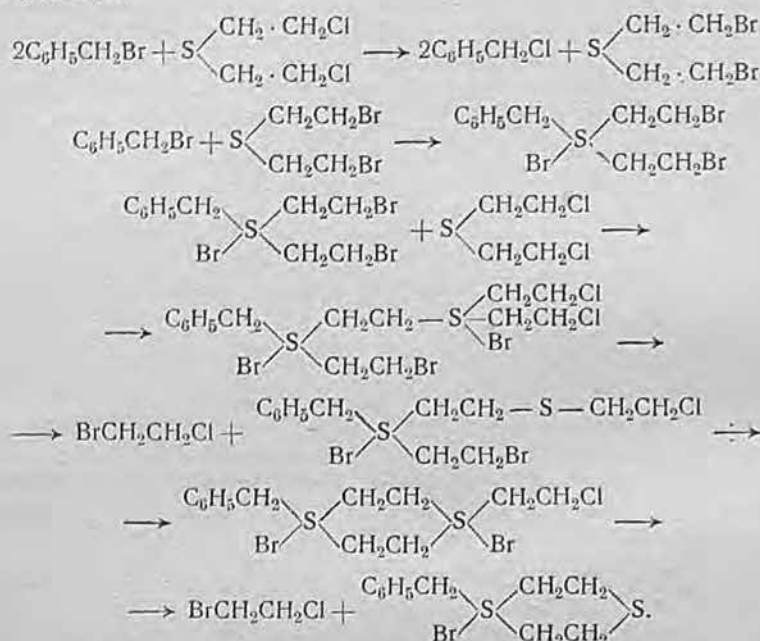
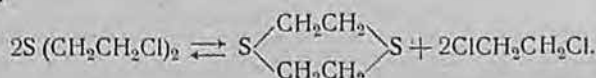


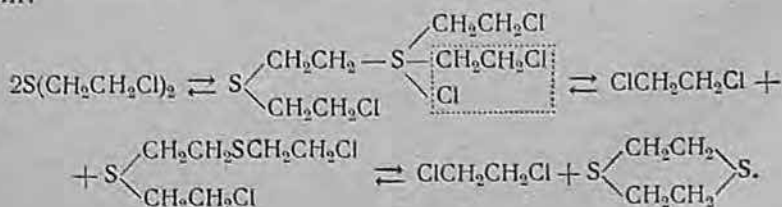
Схема реакции подтверждается тем, что: а) при реакции  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида с иодистым метилом выделен с хорошим выходом  $\beta\beta'$ -дииоддиэтилсульфид, б) при реакции с бромистым бензилом выделен бромхлорэтан и в) аналогичное превращение в дитиановые производные  $\beta\beta'$ -дибром- или  $\beta\beta'$ -дииоддиэтилсульфидов идет очень легко.

При продолжительном нагревании (18 час.) до  $180^\circ$   $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид почти полностью превращается в дитиан и дихлорэтан:



Реакция эта обратима: доказано, что при нагревании дихлорэтана с дитианом образуется  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид (110).

Дитиан содержится и в техническом иприте, причем количество его по мере хранения увеличивается (111). Процесс образования дитиана в нем может быть объяснен следующими реакциями:



С бромистыми и иодистыми солями в спиртовом растворе  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид образует  $\beta\beta'$ -дибром- и соответственно  $\beta\beta'$ -диiodдиэтилсульфид:



Последней реакцией пользуются при качественном определении иприта по Гриньяру (см. ниже).

Реакция обмена имеет место и с иодистоводородной кислотой в уксуснокислом растворе:

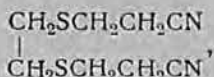


Аналогично реагируют роданистые соли (112):

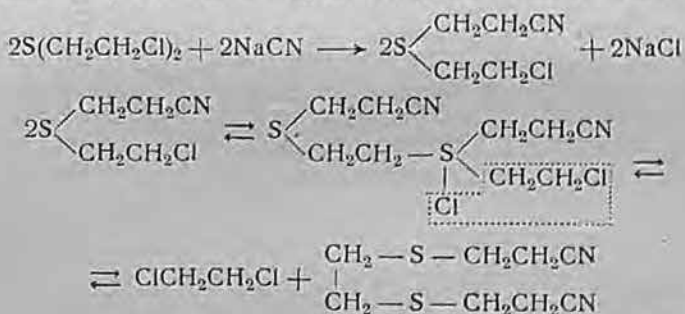


$\beta\beta'$ -Диродандиэтилсульфид — твердое вещество, с темп. пл.  $35^\circ$ ; это соединение почти не действует на кожу.

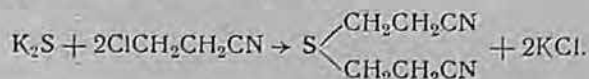
С цианистыми солями реакция обмена не идет. Образуется сложная смесь различных соединений, из которых в чистом виде было выделено только одно



динитрил этилен-бис-этилсульфид- $\omega\omega'$ -дикарбоновой кислоты (102). Получение этого продукта объясняется промежуточным образованием неустойчивых сульфониновых соединений:

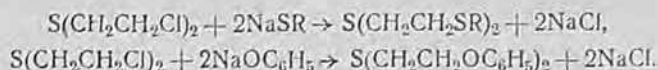


Соответствующий  $\beta\beta'$ -дициандиэтилсульфид,  $S(CH_2CH_2CN)_2$ , был получен косвенным путем — взаимодействием сернистого калия с  $\beta$ -хлорпропионитрилом (113):



$\beta\beta'$ -Дициандиэтилсульфид — твердое вещество с темп. пл.  $24-25^\circ$ , не ядовит, на кожу не действует.

При действии на  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид меркаптидов, фенолятов и тиофенолятов образуются простые эфиры или тио-эфиры тиодигликоля (95):

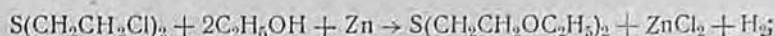


При действии на него уксуснокислого натрия образуется сложный эфир — диацетиловый эфир тиодигликоля (95):

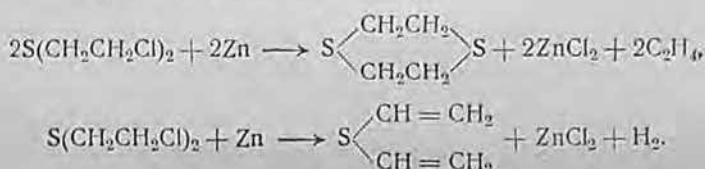


Действие на металлы. Чистый иприт при обыкновенной температуре не оказывает никакого действия на алюминий, свинец, латунь, железо, бронзу, цинк и олово. При 100° иприт не действует на первые три металла, остальные же разрушаются и особенно сильно олово.

Своеобразно действие цинковой пыли в присутствии и отсутствии спирта на ββ'-дихлордиэтилсульфид: в первом случае реакция главным образом идет в сторону образования диэтилового эфира тиогликоля (114):



во втором — протекают следующие реакции:



Одновременно происходит гидрирование как самого иприта, так и образовавшегося дивинил-сульфида.

ββ'-Дихлордиэтилсульфид образует продукты присоединения с галогенидами солями многих металлов, например с  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$  и пр. Некоторые из этих хлоридов предложены для качественного или количественного определения ββ'-дихлордиэтилсульфида.

#### Индикатор ββ'-дихлордиэтилсульфида

Для качественного определения ββ'-дихлордиэтилсульфида предложено несколько реактивов, однако ни один из них нельзя признать вполне удовлетворительным. Конкурс, объявленный в 1929 г. Международным обществом Красного креста, не дал результата, несмотря на обещанную премию (10000 франков). До последнего времени наилучшим из всех официально известных реактивов на иприт считается реактив Гриньяра (115), состоящий из водного раствора иодистого натрия, сернокислой меди и гуммиарабика. В присутствии ββ'-дихлордиэтилсульфида реактив дает муть или осадок, представляющие по мнению Гриньяра ββ'-диоддиэтилсульфид. Соль меди якобы ускоряет реакцию обмена. Однако, теперь установлено, что



образующийся осадок представляет комплексную соль  $\beta\beta'$ -ди-иоддиэтилсульфида и  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ . Гуммиарабик добавляется для создания вязкой среды, в которой образующаяся муть более отчетливо видна.

Реактив Гриньяра готовится следующим образом: к 20 мл концентрированного водного раствора  $\text{NaJ}$  добавляется 40 капель (приблизительно 2 мл) 7,5%-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  и 2 мл 30%-ного раствора гуммиарабика, и вся смесь разбавляется водой до 200 мл. При пропускании через реактив Гриньяра воздуха, содержащего 0,05—0,1 мг/л иприта, замечается через 3—5 минут появление муты.

Предложены и другие рецепты для реактива Гриньяра, будто бы дающие лучшие результаты. Например: 10 г  $\text{NaJ}$  + 75 мл  $\text{H}_2\text{O}$  + + 10 капель 15%-ного раствора  $\text{CuSO}_4$  + 0,75 мл 30%-ного раствора гуммиарабика (Алексеевский) или 10 г  $\text{NaJ}$  + 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$  + + 1 мл  $\text{CuSO}_4$  (Преображенский). Чувствительность реактива Гриньяра можно значительно повысить (приблизительно в 100 раз), если пользоваться микроскопом при наблюдениях за изменением реактива. В присутствии иприта реактив дает характерные удлинённые шестигранные кристаллы, часто образующие крестообразные двойники.

Недавно индикатором на иприт предложено применять раствор хлорного золота или пропитанную этим раствором бумажку: в присутствии иприта в растворе образуется желтая муть, а бумажка приобретает красно-коричневый цвет. Чувствительность этого реактива по литературным данным в 10 раз больше чувствительности реактива Гриньяра (43).

Дегре рекомендует для индикации иприта реактив, состоящий из водного раствора иодистого калия и сулемы с добавлением небольшого количества хлорной платины. В присутствии иприта образуется желтоватая муть, вероятно, комплексного соединения диоддиэтилсульфида и иодной ртути. Реактив Дегре значительно чувствительнее реактива Гриньяра, но менее специфичен.

Аналогичный реактив предложил недавно Буруиана (116), который рекомендует для качественного и количественного определения иприта водный раствор иодистого натрия и иодной ртути (10 г  $\text{NaJ}$  в 70 мл воды + 14 г  $\text{HgJ}_2$ ). По сообщению автора реактив дает с 0,05 мг иприта отчетливо видимый осадок желтого цвета, а с 0,03 мг — через 5 минут характерную муть. Для удобства наблюдения осадка пробирка с реактивом и раствором иприта центрифугируется (5000—6000 оборотов) в течение 5 минут при 30—40°. Количество выпадающего осадка пропорционально количеству иприта. Продукты гидролиза и окисления иприта с этим реактивом осадка не образуют.

Недавно предложен очень простой ламповый метод индикации иприта (93), основанный на разложении паров иприта в пламени спиртовой горелки с образованием  $\text{SO}_2$ . Последний обнаруживается по посинению бумажки, пропитанной раствором крахмала и иодата натрия.

Интересно отметить, что запах иприта обнаруживается при концентрации 0,0007 г/л (117).

Ведутся также работы по применению спектрального анализа для индикации иприта и других ОВ. Каждое ОВ имеет характерный спектр поглощения, по которому можно определить вещество. Если снимать спектр известного ОВ, то можно в воздухе определить ОВ количественно (118).

### Количественное определение иприта

Большинство предложенных для количественного определения иприта методов сводятся к количественному определению хлора или серы, входящих в состав молекулы иприта. Например, иприт, поглощенный из воздуха или извлеченный растворителем из почвы или зараженных предметов, подвергают гидролизу и определяют по Фольгарду содержание иона хлора, по которому затем производят пересчет на иприт. При действии сильных окислителей (перекись натрия, азотная кислота) атом серы иприта может быть окислен до серной кислоты, которую затем определяют обычным весовым методом в виде  $\text{BaSO}_4$ . Можно сжигать иприт в трубке для сжигания и образовавшийся  $\text{SO}_2$  окислять дополнительно перекисью водорода в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Для количественного определения можно использовать молекулярные соединения иприта. По Холлели (116а) воздух, зараженный ипритом, пропускают через поглотители с 10%-ным спиртовым раствором  $\text{HCl}$ . К полученному раствору добавляют свежеприготовленный насыщенный спиртовый раствор  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Выпадает осадок состава  $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , который отфильтровывают, промывают разбавленным спиртом, разлагают серной кислотой и определяют иодометрически содержание меди. Для этого образовавшуюся после разложения сернокислую медь обрабатывают раствором  $\text{KJ}$  и выделившийся по уравнению  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} \rightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$  иод титруют гипосульфитом. По количеству найденной меди вычисляют содержание иприта.

Буруиана (116) рекомендует более быстрый метод. К раствору, содержащему иприт, добавляют реактив, состоящий из  $\text{NaJ}$  и  $\text{HgJ}_2$  (см. выше), и центрифугируют около 15 минут при  $30-40^\circ$  и 5000—6000 оборотов центрифуги. Сравнивая объем осадка со стандартом, полученным в аналогичных условиях при строго определенном количестве иприта, можно сразу измерить количество иприта во взятой пробе.

**Физиологическое действие  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида.**  $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид относят обычно к группе ОВ нарывного действия, однако такая характеристика слишком упрощена и приближительна.  $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид следует рассматривать, как сильный яд, действующий на все клетки живого организма, с которыми он приходит в соприкосновение. Прежде и сильнее всего страдают ткани тех органов, через которые дихлордиэтилсульфид проникает в организм: глаза, кожа, дыхательные пути

(местное действие), во вторую очередь происходит общее поражение клеток организма, выражающееся в длительном изменении тканевого обмена и пониженной сопротивляемости и жизне-способности всех тканей (общее действие). Резко выражена кумулятивность действия. Произведение смертельности (для кошек)  $Ct = 1500$ .

Иприт в концентрации 0,0025—0,05 мг/л при  $1\frac{1}{2}$ —1-часовом воздействии вызывает легкое поражение глаз (конъюнктивит) и нежных участков кожи.

" " " 0,006—0,01 мг/л при 1-часовом воздействии может вызвать серьезное поражение легких.

" " " 0,07 мг/л при 30 минутном воздействии дает смертельное отравление.

В зависимости от длительности воздействия смертельное отравление может произойти при концентрациях, начиная от 0,006 мг/л.

При попадании жидкого  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида на кожу происходит довольно быстрое всасывание его; спустя 1—24 часа (в зависимости от чувствительности кожи, продолжительности действия и количества иприта) появляется краснота, на месте которой через некоторое время образуется волдырь. Через 2—4 дня волдырь прорывается и на коже остается медленно заживающая язва.

**Военное значение  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида.** Несмотря на позднее появление на поле сражения (июль 1917 г.)  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид был правильно оценен как одно из важнейших боевых ОВ (название — «король газов»). Его положительными качествами являются: а) значительная химическая и большая физическая стойкость; б) сильное физиологическое действие, усугубляющееся кумулятивностью действия; в) способность проникать через обычное обмундирование и поражать бойцов, защищенных противогазом, благодаря чему возникает необходимость снабжения армии специальной защитной, противоипритной одеждой; г) затрудненность преодоления зараженных участков и дегазации боевых средств, попавших под заражение; д) сравнительно простое производство в массовых масштабах; е) возможность разнообразного боевого применения — артохимснаряды, мины, авиабомбы, разбрызгивание с самолета и при помощи различных наземных приборов.

Во время войны 1914—1918 гг. было произведено около 12000 т иприта, из них 75% в Германии. К концу войны и в особенности в послевоенное время производственные мощности во всех государствах увеличены во много раз. По мнению военных авторитетов в будущей химической войне иприт найдет самое широкое применение. Это подтверждается опытом войны Италии с Абиссинией, когда Италия<sup>1</sup> широко использовала иприт против в химическом отношении беззащитной абиссинской армии, что ускорило поражение последней.

<sup>1</sup> Италия подписала и ратифицировала Женевский протокол 1925 г. об отказе от применения отравляющих веществ.

Для использования запасов иприта в мирное время имеется ряд предложений (чаще патентного характера) по применению иприта для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в качестве лечебного средства против туберкулеза и рака (119); предлагается также переработка иприта на бактерицидные средства (120), пластмассы (108), красители и т. д. Однако, отсутствуют данные о реальной ценности этих предложений.

#### АНАЛОГИ И ГОМОЛОГИ $\beta\beta'$ -ДИХЛОРДИЭТИЛСУЛЬФИДА

Предполагая найти вещество еще более токсичное, чем  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид, во всех странах усиленно велось исследование физиологического действия различных сульфидов. Просинтезировано колоссальное количество различных сернистых и аналогичных им соединений. Наибольший интерес из них представляют следующие:

$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилселенид  $\text{Se}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . Получен взаимодействием хлористого селена с этиленом:



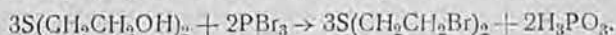
$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилселенид — твердое вещество, с темп. пл.  $25^\circ$ . Обладает нарывным действием наравне с  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом (121, 122). Военного значения очевидно иметь не будет из-за недостатка сырья.

$\beta\beta'$ -Дибромдиэтилсульфид,  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})_2$ . Получен несколькими способами:

Обменной реакцией из хлористого производного в спиртовом растворе (123):



Действием трехбромистого фосфора на тиодигликоль (112):



Действием бромистого водорода или концентрированной бромистоводородной кислоты на тиодигликоль (124):



$\beta\beta'$ -Дибромдиэтилсульфид — твердое вещество с темп. пл.  $31-34^\circ$  и темп. кип.  $115^\circ$  при давлении 1 мм,  $139-142^\circ$  при давлении 17 мм; действует на кожу сильнее, чем  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид. Военного значения не имеет из-за дороговизны брома, трудности получения в заводских условиях и меньшей чем у иприта химической устойчивости.

$\beta$ -Хлор- $\beta'$ -бромдиэтилсульфид. Получен действием бромистого водорода на  $\beta$ -хлор- $\beta'$ -этоксидиэтилсульфид (114):





Твердое вещество с темп. пл.  $24^{\circ}$ , темп. кип.  $125-132^{\circ}$  при давлении 18 мм.

$\beta\beta'$ -Диоддиэтилсульфид  $\text{S} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{J} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{J} \end{smallmatrix}$ . Получен из  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида и иодистого натрия в спиртовом растворе (115, 95)



а также при действии иодистого водорода на  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид (125) и некоторые производные тиодигликоля:



$\beta\beta'$ -Диоддиэтилсульфид — твердое вещество с темп. пл.  $69-70^{\circ}$ . Обладает сильными нарывными свойствами. При хранении довольно быстро разлагается с выделением иода.

$\beta\beta'$ -Дихлордивинилсульфид,  $\text{S}(\text{CH}=\text{CHCl})_2$ . Приготовлен восстановлением  $\beta\beta'$ -дихлордивинилсульфоксида



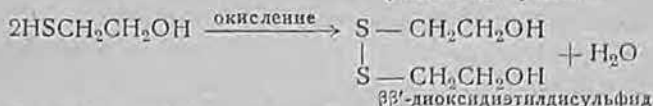
$\beta\beta'$ -Дихлордивинилсульфид — маслянистая жидкость с отвратительным запахом, с темп. кип.  $65-75^{\circ}$  при давлении 14 мм (99).

Это вещество интересно в том отношении, что оно лишено нарывных свойств, хотя по общему принципу с введением кратной связи в молекулу хлорсульфида можно было бы ожидать усиления токсичности.

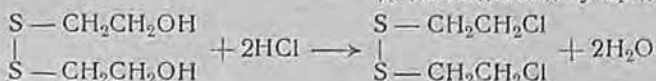
$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилдисульфид,  $\begin{smallmatrix} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ , изомер гипотетического Гриновского дисульфида (см. стр. 161). Получен в результате следующих реакций (126):



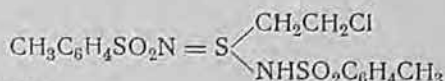
$\beta$ -оксиэтилмеркаптан



$\beta\beta'$ -диоксидиэтилдисульфид

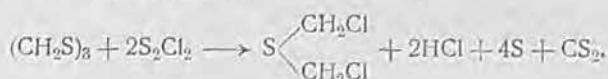


$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид — бесцветная маслянистая жидкость с темп. кип.  $155^{\circ}/30$  мм. Перегоняется в вакууме без разложения. Обладает нарывными свойствами, но действует приблизительно втрое слабее, чем иприт. При действии хлорамина-T происходит разрыв S—S-связи, и образуется кристаллическое соединение



с темп. пл.  $154$  (127).

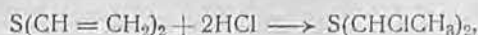
$\alpha\alpha'$ -Дихлордиметилсульфид  $S\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$ . Удобнее всего получается при действии хлористой или двуххлористой серы на тритиоформальдегид (112, 128)



Представляет собою бесцветную жидкость с темп. кип. 156—156,5°. Общая токсичность незначительная, на кожу не действует.

Атомы хлора в дихлордиметилсульфиде очень подвижны, и это соединение довольно легко гидролизуется водой.

$\alpha\alpha'$ -Дихлордиэтилсульфид,  $S(\text{CHClCH}_3)_2$ . Это соединение представляет интерес вследствие близости к иприту по составу, и отличается от последнего только положением атомов хлора. Было получено при действии хлористого водорода на дивинилсульфид (129):



а также при действии монохлористой серы на тиоацетальдегид (130):



$\alpha\alpha'$ -Дихлордиэтилсульфид — жидкость с темп. кип. 59° при давлении 15 мм, обладает резким пронзительным запахом.

По химическим свойствам и физиологическому действию более напоминает  $\alpha\alpha'$ -дихлордиметилсульфид, нежели иприт. На кожу не действует.

$\beta\beta'$ -Дихлордипропилсульфид,  $S(\text{CH}_2\text{CHClCH}_3)_2$ . Синтезирован аналогично  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиду.

Пропиленхлоргидрин реагирует с сернистым натрием с образованием тиодипропиленгликоля (131), (132):



тиодипропиленгликоль — сиропообразная жидкость с темп. кип. 120°/4 мм, легко растворяющаяся в воде. При нагревании с концентрированной соляной кислотой гидроксильные группы замещаются атомами хлора (131), (132):



Монохлористая сера реагирует с пропиленом гораздо легче, чем с этиленом. При реакции образуется  $\beta\beta'$ -дихлордипропилсульфид (выход 80%) (133):

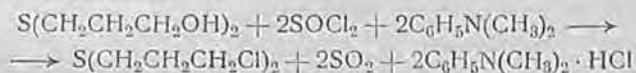


$\beta\beta'$ -Дихлордипропилсульфид — бесцветная маслянистая жидкость с темп. кип. 105—106°/11 мм, 122°/23 мм. Не замерзает и при —8°. Обладает нарывными свойствами.

$\gamma\gamma'$ -Дихлордипропилсульфид,  $S(CH_2CH_2CH_2Cl)_2$ . Синтезирован из  $\gamma\gamma'$ -диоксидипропилсульфида, который в свою очередь был получен взаимодействием сернистого натрия с триметилхлоргидрином (134)



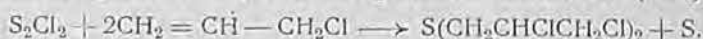
Замещение гидроксильных групп на хлор не удалось осуществить ни соляной кислотой, ни трех- или пятихлористым фосфором. Подходящим средством оказался хлористый тионил в присутствии диметиланилина:



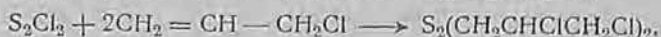
$\gamma\gamma'$ -Дихлордипропилсульфид — бледножелтая маслянистая жидкость с темп. кип. 162°/43 мм. Гидролизуетея спиртовой щелочью приблизительно в 60 раз медленнее, чем  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид.

В отличие от предыдущего соединения на кожу не действует.

$\beta\beta'\gamma\gamma'$ -Тетрахлордипропилсульфид —  $S(CH_2CHClCH_2Cl)_2$ . Этот сульфид получен при нагревании до 100° в запаянной трубке моноклористой серы с хлористым аллилом (135):



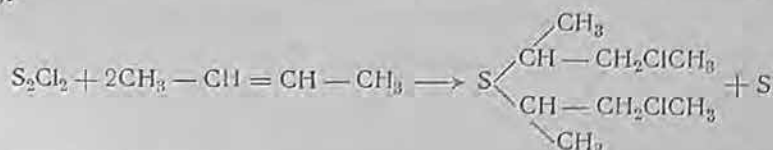
При комнатной температуре реакция идет медленно (10 дней) и образуется  $\beta\beta'\gamma\gamma'$ -тетрахлордипропилдисульфид



Первое соединение (моносульфид) имеет темп. кип. 181—182°/15 мм, а второе (дисульфид) — 190°/11 мм.

Нарывные свойства отсутствуют у обоих веществ.

$\beta\beta'$ -Дихлорди-2-бутилсульфид,  $S(CH(CH_3)CH_2Cl)_2$ . Получен взаимодействием моноклористой серы с псевдобутиленом (133):

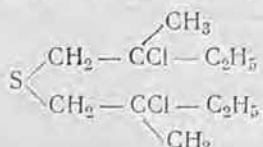


$\beta\beta'$ -Дихлорди-2-бутилсульфид — желтая маслянистая жидкость с темп. кип. 121—122°/11 мм. Нарывными свойствами не обладает.

Попытки синтезировать  $S(CH_2CH_2CH_2CH_2Cl)_2$ ,  $\delta\delta'$ -дихлордибутилсульфид, не увенчались успехом, так как это соединение легко превращается в производные тетрагидротиофена. Получены лишь несимметричные соединения с хлором в  $\delta$ -поло-

жении: метил-, этил- и фенил- $\delta$ -хлорбутилсульфиды, которые химически мало устойчивы, — они легко циклизуются. Нарывными свойствами они не обладают (136).

Получен также бис-( $\beta$ -хлорамил)-сульфид, интересный в том отношении, что хлор в нем занимает третичное положение:



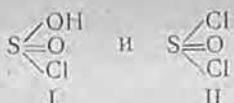
Это вещество получено из соответствующего хлоргидрина и сернистого натрия с последующей обработкой полученного продукта соляной кислотой или треххлористым фосфором. На кожу оно действует очень слабо (137).

Таким образом из всех галоидосульфидов наиболее сильно действующим оказался  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфид и несколько слабее его  $\beta\beta'$ -дихлордипропилсульфид. Различные несимметричные сульфиды обнаруживают нарывные свойства только в тех случаях, когда имеется одна  $\beta$ -хлорэтильная группа.

## ХЛОРАНГИДРИДЫ СЕРНИСТОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРЫ

### Производные сернистой кислоты

Сернистая кислота может образовывать два хлорангидрида: неполный (I) и полный (II):



Неполный хлорангидрид (I) (хлорсульфиновая кислота) в свободном виде не существует.

Полный хлорангидрид (II), называемый также хлористым тионилем, получается при взаимодействии пятихлористого фосфора с сернистым ангидридом:



дихлористой серы с серным ангидридом:



или фосгена с сернистым ангидридом:



Хлористый тионил — бесцветная слегка дымящаяся на воздухе жидкость с удушливым запахом. Темп. кип.  $78,8^\circ$ , уд. вес ( $20^\circ$ ) 1,68. В химическом отношении очень реакционноспособное вещество. Быстро разлагается водой:





Является одним из наиболее удобных средств для замены в органических соединениях гидроксильной группы на атом хлора:

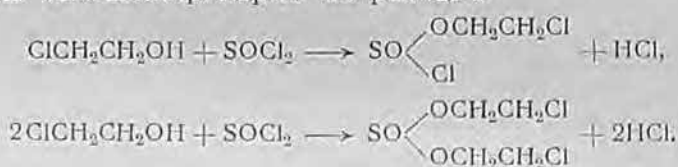


благодаря чему применяется при препаративной лабораторной работе. В частности при синтезе некоторых ОВ, например,  $\gamma\gamma'$ -дихлордипропилсульфида и три( $\beta$ -хлорэтил)амин, хлористый тионил оказался наиболее удобным реагентом для замены гидроксильных групп на атомы хлора.

Хлористый тионил раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, но военного значения не имеет.

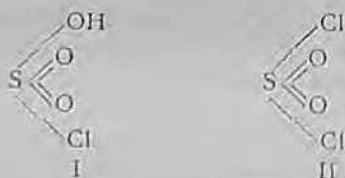
Эфиры сернистой кислоты общей формулы  $\text{ROSOOR}$  известны (144). Получены также эфиры хлорсульфиновой кислоты  $\text{ROSOCl}$ . Все эти соединения вызывают слабое физиологическое действие и интереса не представляют. Введение в радикал в  $\beta$ -положение атома хлора почти не усиливает токсичности. Например,  $\beta$ -хлорэтилхлорсульфит,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OSOCl}$ , раздражает слизистую оболочку глаз, а ди-( $\beta$ -хлорэтил)сульфит,  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}$ , имеет довольно приятный эфирный запах (138).

Оба эти соединения получаются при действии хлористого тионила на этиленхлоргидрин по реакции



### Производные серной кислоты

Серной кислоте отвечают два хлорангидрида: неполный (I) и полный (II):



Неполный хлорангидрид носит название хлорсульфоновой кислоты, полный хлорангидрид называется хлористым сульфурилом.

Хлорсульфоновая кислота получается взаимодействием хлористого водорода с серным ангидридом:



Представляет бесцветную жидкость, сильно дымящую на воздухе. Темп. кип.  $152^\circ$ , уд. вес ( $20^\circ$ ) 1,753. Легко гидролизуется во влажном воздухе, в жидком состоянии реагирует с водой весьма бурно:



Благодаря легкому гидролизу с образованием гигроскопических кислот, хлорсульфоновая кислота является хорошим дымообразователем.

Хлорсульфоновая кислота энергично реагирует со спиртами с образованием неполных эфиров серной кислоты (алкилсульфатов):



Легко реагирует с этиленом, образуя эфир хлорсульфоновой кислоты (этилхлорсульфат)



При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с ароматическими углеводородами образуются сульфокислоты или сульфохлориды, в зависимости от соотношения хлорсульфоновой кислоты и углеводорода:



Хлорсульфоновая кислота в парообразном состоянии действует прижигающим образом на слизистые оболочки; в жидком состоянии действует на кожу как смесь серной и соляной кислоты. В военно-химическом деле она применяется в основном как дымообразователь; употребляется также в производстве хлораминов Т и Б, применяемых как дезинфицирующие и дегазирующие средства.

Хлористый сульфурил получается присоединением хлора к сернистому ангидриду в присутствии активированного угля или камфоры:



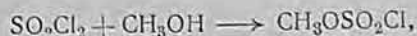
Бесцветная жидкость с острым запахом, напоминающим сернистый ангидрид; темп. кип.  $69,3^\circ$ , уд. вес ( $20^\circ$ ) 1,667. Водой гидролизуется значительно медленнее, чем хлорсульфоновая кислота:



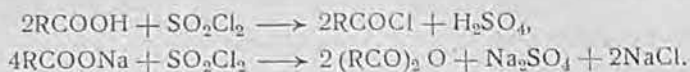
Довольно легко распадается обратно на хлор и сернистый ангидрид, вследствие чего в химических реакциях с органическими и неорганическими соединениями выступает как хлорирующий агент, например:



Легко реагирует со спиртами с образованием эфира хлорсульфоновой кислоты (алкил хлорсульфата), а при избытке спирта с образованием полного эфира серной кислоты (диалкилсульфата).



С органическими кислотами или их солями хлористый сульфурил дает соответственно хлорангидриды или ангидриды кислот



В военно-химической промышленности хлористый сульфурил находит ограниченное применение в качестве дымообразователя.

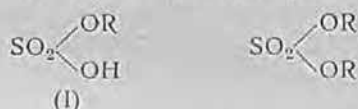
Фторсульфоновая кислота,  $\text{HOSO}_2\text{F}$ , получается при действии фтористого водорода на серный ангидрид:



Практически для реакции берется 60%-ный олеум и плавиковый шпат (141).

Фторсульфоновая кислота — жидкость с темп. кип.  $162,6^\circ$ . Гидролизуется водой значительно труднее хлорсульфоновой кислоты, но тем не менее пригодна в качестве дымообразователя (139).

Эфиры серной кислоты. Серная кислота дает два рода эфиров: неполные (I) и полные (II):



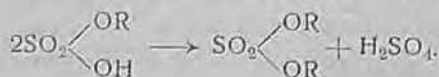
Неполные эфиры (алкилсульфаты или алкилсерные кислоты) (I) образуются при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты со спиртами:



а также при омылении полных эфиров:

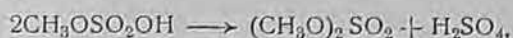


Алкилсульфаты — обычно сиропообразные жидкости. Токсичностью не обладают. При перегонке в вакууме они разлагаются с образованием полного эфира и серной кислоты:



Значительно интереснее низшие представители полных эфиров серной кислоты, особенно диметилсульфат.

Диметилсульфат. Получается многими способами, например, разложением в вакууме неполного эфира при температуре около  $140^\circ$ :



взаимодействием хлористого сульфурила с метиловым спиртом:



взаимодействием метилового эфира с серным ангидридом:



В последнем случае практически можно исходить из метилового спирта и олеума (140).

Диметилсульфат — бесцветная жидкость с очень слабым запахом. Темп. кип.  $188^\circ$  с небольшим разложением; при давлении в 15 мм кипит при  $96^\circ$ . Уд. вес ( $18^\circ$ ) 1,327. Плотность по отношению к воздуху 4,3. Летучесть (при  $20^\circ$ ) 3,3 мг/л.

Диметилсульфат медленно разлагается водой по уравнению:

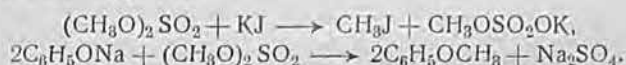


Побочным продуктом при гидролизе образуется метиловый эфир:

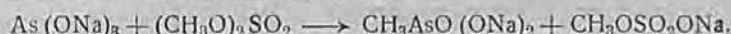


Значительно быстрее разлагают диметилсульфат щелочи и аммиак.

Диметилсульфат является хорошим метилирующим средством, причем в большинстве случаев в реакцию входит только одна метильная группа:



В военно-химическом деле диметилсульфат применяется в производстве метилдихлорарсина:



Диметилсульфат в парообразном состоянии сильно раздражает дыхательные пути, прижигает слизистые оболочки, поражает глаза. Диметилсульфат обладает также общеядовитым действием и поражает главным образом центральную нервную систему. Отравление диметилсульфатом возможно как через дыхательные пути, так и в результате прямого проникновения через кожу. Кожа в местах попадания диметилсульфата омертвевает. Токсические концентрации известны только для животных.

Диметилсульфат при концентрации в 0,4 мг/л при 11-минутной экспозиции вызывает у кошек смерть через  $1\frac{1}{2}$  недели; 0,9 мг/л при той же экспозиции вызывает смерть через несколько дней.

У собак 0,066 мг/л за 20 мин. влечет тяжелое заболевание, а 0,12 мг/л за 40 мин. приводит к смерти через 3 дня.

Во время войны 1914—1918 гг. диметилсульфат применялся французской армией в качестве ОВ. В употреблении находилась смесь, состоящая из 80% диметилсульфата и 20% хлорсульфоновой кислоты («рационит»). Между составными частями «рационита» происходило химическое взаимодействие, с образованием нового токсичного вещества метилхлорсульфата, обладающего сильным раздражающим действием:



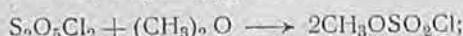


Диэтилсульфат — жидкость с темп. кип.  $113,5^{\circ}$  при давлении в 31 мм. При атмосферном давлении кипит при  $208^{\circ}$  с разложением. Значительно менее ядовит, чем диметилсульфат.

Эфиры хлорсульфоновой кислоты (или алкилхлорсульфаты)  $\text{ROSO}_2\text{Cl}$ . Получаются при взаимодействии: спирта с хлористым сульфуром:



эфира с хлористым пиросульфуром:



хлоругольных эфиров с хлорсульфоновой или алкилсерной кислотой (142):

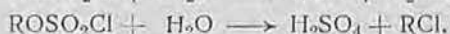


при хлорировании эфиров сернистой кислоты (144):



Алкилхлорсульфаты довольно устойчивы против действия холодной воды, но горячей водой и щелочами хорошо гидролизуются.

Гидролиз идет по уравнениям:



Метилхлорсульфат,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ , жидкость с темп. кип.  $134-135^{\circ}$  при атм. давлении и  $42^{\circ}$  при давлении в 15 мм. Уд. вес ( $15^{\circ}$ ) 1,492. Пары вызывают режущую боль в глазах и носу, а также раздражают легкие. Непереносимая концентрация около 0,05 мг/л. Во время войны 1914—1918 гг. применялся короткое время немцами. Являлся составной частью французского «рационита».

Этилхлорсульфат  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Cl}$  — жидкость с темп. кип. при атм. давлении  $153^{\circ}$  и  $93-95^{\circ}$  при давлении в 100 мм. Уд. вес ( $0^{\circ}$ ) 1,379. Действует аналогично метилхлорсульфату. Непереносимая концентрация 0,05 мг/л.

Известен также метилфторсульфат  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$  (143). Он вызывает сильное затруднение дыхания.

При изучении хлорзамещенных эфиров хлорсульфоновой и серной кислоты было найдено, что первые обладают удушающими и слезоточивыми свойствами; таковы, например, хлорметилхлорсульфат (138),  $\text{ClCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$ , (жидкость с темп. кип.  $49-50^{\circ}$  при давлении в 14 мм, уд. вес 1,63) и  $\beta$ -хлорэтилхлорсульфат,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$  (144), жидкость с темп. кип.  $92^{\circ}$  при давлении 14,5 мм. Уд. вес ( $20^{\circ}$ ) 1,552. Хлорированные полные эфиры большей частью не токсичны, за исключением метилхлорметилсуль-

фата  $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$  (жидкость с темп. кип.  $92^{\circ}$  при давлении в 18 мм,

уд. вес 1,47). Легко разлагается водой. Этот эфир более токсичен, чем диметилсульфат.

Сим. дихлордиметилсульфат,  $\text{SO}_2(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ , жидкость с темп. кип.  $96-97^\circ$  при давлении в 14 мм, уд. веса ( $12^\circ$ ) 1,634. Запаха не имеет, не токсичен.

Бис( $\beta$ -хлорэтил) сульфат,  $\text{SO}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ , жидкость с темп. кип.  $154^\circ$  при давлении в 8 мм, темп. пл.  $11^\circ$ , уд. веса ( $20^\circ$ ) 1,48. Мало токсичен (145).

Эфиры сульфокислот. Эфиры ароматических сульфокислот образуются при действии спирта на сульфохлориды в присутствии едкой щелочи, например:



некоторые из них при попадании на кожу вызывают заболевание ее, сопровождающееся нестерпимым зудом (146).

### Литература

1. Delepine, Eschenbrenner. Bull. (4) 33, 703 (1923).
2. Bennett. Soc. 119, 422 (1921); 121, 2139 (1922).
3. Синтезы органических препаратов, II, 210 (1932).
4. Синтезы органических препаратов, II, 212 (1932).
5. Battegay, Kern. Bull. (4) 41, 34 (1927).
6. С. г. 183, 581, 713 (1926).
7. V. Meyer. Ber. 19, 3259 (1886).
8. Clarke. Soc. 101, 1582 (1912).
9. Desprez. An. chim. 21, 438 (1822).
10. Nie mann. 113, 288 (1860).
11. Guthrie. Ann. 113, 266 (1860); 116, 234 (1860); 119, 90 (1861); 121, 108 (1862).
12. Obermiller. Angew. Ch. 9, 162, 164 (1936); Schröter-Dräger. C. 1937 I, 265.
13. Spring, Lecrenier. Bull. 48, 629 (1887).
14. Аксенов, Боевые отравляющие вещества (1925).
15. Meyers, Stephen. J. Soc. Chem. Ind. 35, 65 T (1920).
16. Gibson, Pope. Soc. 117, 271 (1920); англ. пат. 142 875.
17. Green. J. Soc. Chem. Ind. 38, 469 R (1919).
18. Mann, Pope, Vernon. Soc. 119, 634 (1921).
19. Levinstein. J. Soc. Chem. Ind. 38, 246 T (1919); Green, там же 38, 363 R, 469 R (1919).
20. Паскаль. Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы, Госхимтехиздат; стр. 191 (1932).
21. Meyer. Ber. 19, 3259 (1886); Clarke. Soc. 101, 1583 (1912); Gomborg. Am. Soc. 41, 1414 (1919); Faber, Miller. Chem. Abs. 26, 3484 (1932); Синтезы органических препаратов, III, 68 (1935).
22. Davis. Oxford Soc. 224 (1931).
23. С. г. 200 769 216 (1934).
24. Nenitscescu, Scarlatescu. Ber. 68, 587 (1935); Antigaz 9, 12 (1935).
25. Othmer, Kern. Ind. Eng. Chem. 32, 160 (1940).
26. Ettel, Kohlik. C. 1932 I, 1513.
27. Steinkopf, Herold, Stör. Ber. 53, 1007 (1920).
28. Андре Мейер. Боевые газы.
29. Carius. Ann. 126, 196 (1863).
30. Бутлеров. Ann. 144, 40 (1866).
31. Norris. Ind. Eng. Chem. 11, 817 (1919).
32. Essex, Ward. C. 1926 II, 1693, Шилов. ЖХП 5, 1273 (1928).
33. Gomborg. Am. Soc. 41, 1414 (1919).
- 33а. Яковкин. ЖРХО 32, 673 (1900).
34. Дороганевская, Чураков. Окись этилена, этиленгликоль, этиленхлоргидрин, ОНТИ НКТП (1935).

35. Goldschmidt, Chem. Abstr. 26, 2198 (1932); C. 1933 II, 2053; Irwine, Naworth, C. 1924 II, 1510; Long, Wilson, Wheeler, C. 1927 II, 2850.
36. Frahm, Rec. Pays. Bas. 50, 261 (1931).
- 36a. Зимаков, Гриневич. ПОХ I, 396 (1936).
37. Bancelin, Rivat. Bull. (4) 25, 552 (1919).
38. Irwine Howorth, C. 1924, I, 1510; Западникий. ЖХП 5, 1426 (1928).
39. Ernst, Kaufler, C. 1930 I, 2005.
40. Würtz, An. chim. (3) 69, 317 (1863).
41. Kamm, Waldo, Am. Soc. 43, 2223 (1921).
42. Knorr, Ber. 22, 2092 (1889); Otto, J. pr. Chem. 44 (2), 17 (1891).
43. Lehner, Am. Soc. 53, 3737, 3752 (1931).
44. Frauson, Ch. et Ind. 29, № 6 бис, 689 (1933).
45. Lazier, C. 1933 I, 2607.
46. Maass, Boomer, Am. Soc. 44, 1709 (1922).
47. Nenitscescu, Scărlatescu, Ber. 68, 587 (1935); Fromm u. Jörg, Ber. 58, 304 (1925).
48. Walten Laner, Hill. Am. Soc. 58, 1873 (1936).
49. C. 1931 II, 1353.
50. Deckert, Z. anorg. Ch. 45, 559 (1932); Lubatti, C. 1933 I, 1484; Kercow, Z. analyt. Ch. 108, 249 (1937).
51. Fromm, Ungar. Ber. 56, 2286 (1923).
52. Quihau, Ind. Ch. and ch. Man. 7, 474, 491 (1931), 8, 30, 70 (1932).
- 52a. Conant, Hartshorn, Richardson, Am. Soc. 42, 585 (1920).
53. Bennett, Soc. 119, 418 (1921).
54. Felsing, Arenson, Ind. Eng. Ch. 12, 1065 (1920).
55. Маркевич. Коллоидный журнал, 2, 425 (1936).
56. Wilkinson, Nelson, Wyde, Am. Soc. 42, 1377 (1920).
57. Boord, Cope, Am. Soc. 44, 395 (1922).
58. Pope, Smith, Soc. 121, 1166 (1922).
59. Mann, Pope, Soc. 121, 594 (1922).
60. Delepine, Fleury, Ville, Bull. (4) 29, 539 (1921).
61. Spong, Soc. 485 (1934); Levi, Baroni, C. 1929, II, 1393; Baroni, Z. anorg. Ch. 149, 387 (1925); C. 1932, II, 514; Patrick, Hackermann, J. phys. Chem. 40, 679 (1936); Ruff, Gollia, Z. anorg. Ch. 138, 33 (1924).
62. Richter, Ber. 49, 1024 (1916).
63. An. chim. V, 48 (1797); Чугаев. Сборник „Новые идеи в химии“, вып. 8 (1924).
64. ЖРХО 33, 173 (1901).
65. Pease, Joung, Am. Soc. 46, 390 (1921).
66. Clarke, Graham, Winter, Am. Soc. 47, 2748 (1925).
67. Moser, Monatsh. Ch. 44, 141 (1923).
68. Harvey, Schuette, Am. Soc. 48, 2065 (1926).
69. Баралин, Щербakov. ЖОХ, 8, 1394 (1938).
70. Beckmann, Z. phys. Ch. 65, 289 (1909).
71. Aten, Z. phys. Ch. 54, 55 (1906).
72. Trautz, Z. Elektroch. 35, 110 (1929); C. 1929 I, 3078.
73. Soc. 746 (1927); 1421 (1929); 782, 1005 (1930); 323 (1931); 1547 (1933); 485 (1934).
74. Felsing, Arenson, Ind. Eng. Ch. 12, 1065 (1920).
75. Strecker, Ber. 43, 1131 (1910).
76. Giacomello, Atti R. Ac. Lincei (6) 21, 36 (1935).
77. Gomberg, Ann. 359, 81 (1908); cp. C. 1933 I, 1018.
78. Buchka, Ber. 18, 2090 (1885).
79. Boeseken, Rec. 24, 209 (1905).
80. Sugden, Soc. 127, 1525 (1925); Mumford u. Phillips, Soc. 2112 (1929); Lowry, Jessop, Soc. 1005 (1930).
81. Trivedi, C. 1935 II, 1833; Lorenz, Samuel, Z. phys. Ch. Abt. B, 1 219 (1931).
82. Spong, Soc. 485 (1934).
83. Ackermann, Mayer, J. ch. phys. 4, 377 (1936); Palmer, Am. Soc. 60, 2360 (1938).
84. Mumford, Phillips, Bull. Soc. 580 (1932).

85. Wilson, Fuller, Schur. Am. Soc. 44, 2875 (1922).
86. Thompson, Black, Sohl. Am. Soc. 43, 877 (1921).
87. Thompson, Odeen, J. Eng. Chem. 12, 1057 (1920).
88. Lynch, Smith, Marschall. J. Pharmac. 12, 265 (1919).
89. Петров ЖОХ 9, 1635 (1939); Am. Soc. 42, 1577 (1920).
90. Rona. Z. exper. Med. 13, 16 (1921).
91. Boulin, Simon. C. r. 170, 845 (1920).
92. Zawadski, Przemysl chemiczny, 11—12, 239 (1935).
93. Twiss, Neale. Chem. and Ind. 59, 13 (1940); Edwards, там же, стр. 239
94. Thompson, Kopp. Ind. Eng. Chem. 12, 1056 (1920).
95. Helfrich, Reid, Am. Soc. 42, 1219 (1920).
96. Gibson, Pope. Soc. 117, 271 (1920). Mann, Pope. Soc. 121, 594 (1922); Davis. Soc. 117, 297 (1920); Lewin, J. pr. Ch. 118, 282 (1928); 119, 211 (1928); Steinkopf. Ber. 53, 1007 (1920).
97. Mann, Pope. Soc. 121, 594 (1922); Mumford, Phillips. Soc., 155 (1928); Phillips, Davis, Mumford. Soc. 535 (1929); Lawson, Dawson. Am. Soc. 49, 3125 (1927).
98. Desgrez, Guellemard, Labat. Ch. et Ind. 6, 842 (1923).
99. Müller, Metzger, J. pr. Chem. 114, 123 (1926).
100. Mann, Pope. Soc. 121, 594 (1922).
101. Williams. J. Soc. chem. Ind. 38, 451 R (1919).
102. Davies. Soc. 117, 297 (1920).
103. Clarke. Soc. 101, 1583, 1788 (1912); Lawson, Reid. Am. Soc. 47, 2821 (1925).
104. Cashmore, Mc. Combie. Soc. 123, 2884 (1923).
105. Mann, Pope. Soc. 121, 1052 (1922).
106. C. 1934 I, 987.
107. Fromm, Jorg. Ber. 58, 304 (1925).
108. C. 1938 II, 4136.
109. Nenitzescu, Scarlatescu. Ber. 67, 1142 (1934).
110. Bell, Bennett, Hock. Soc. 188 (1927).
111. Davies, Soc. 117, 299 (1920); Feising, Odeen, Peterson. Ind. Eng. Ch. 12, 1063 (1920).
112. Steinkopf, Herold, Stöhr. Ber. 53, 1007 (1920).
113. Некрасов. J. pr. Chem. (2) 117, 211 (1927); ЖРХО 59, 921 (1927).
114. ЖРХО 61, 2345 (1929).
115. Grignard, Rivat, Scatscard. An. chim. (9), 15, 5 (1921).
116. Buruiană. Z. analyt. Ch. 109, 107 (1937).
- 116a. Holleby. Soc. 117, 898 (1920).
117. Krezil. Schiss- und Sprengstoffwesen, 10, 11 (1935).
118. Mohler, Helv. chim. Acta 22, 235 (1939); 23, 104 (1940).
119. Джексон. Успехи химии. 4, 464 (1935).
120. C. 1937 II, 626.
121. Boord, Cope. Am. Soc. 44, 395 (1922).
122. Bell, Gibson. Soc. 127, 1877 (1925).
123. Helfrich, Reid. Am. Soc. 42, 1208 (1920); Fromm, Ungar. Ber. 56, 2286 (1923).
124. Burrow, Reid, Am. Soc. 56, 1720 (1934).
125. Sierurts, Z. angew. Ch. 34, 4 (1920).
126. Bennett. Soc. 119, 418, 1860 (1921); 121, 2139 (1922).
127. Alexander, Mc. Combie. Soc. 2087 (1932).
128. Bloch, Höhn. Ber. 55, 53 (1922); Mann, Pope. Soc. 123, 1172 (1923); Giron. Bull. 36, 788 (1924).
129. Bales, Nickelson. Soc. 121, 2137 (1922); 123, 2486 (1923).
130. Mann, Pope, Soc. 123, 1172 (1923); Muller. J. pr. Chem. 116, 175 (1927).
131. Coffey. Soc. 119, 94 (1921). Dawson. Am. Soc. 55, 2070 (1933).
132. C. 1923 II, 684.
133. Pope, Smith. Soc. 119, 396 (1921).
134. Bennett, Hock. Soc. 127, 2671 (1925).
135. Pope, Smith. Soc. 121, 1166 (1922).
136. Bennett, Heathcoat. Soc. 2564 (1929).



137. Major. Bull. (4) 41, 634 (1927).
138. Комиссаров ЖОХ 3, 309 (1933).
139. Gasschutz u. Luftschutz 1, 14 (1937).
140. Simon. Bull. 27, 242, 295 (1920); Разумеев, ЖХП № 12, 33 (1912).
141. Ruff, Braun. Ber. 47, 652 (1914); С. 1938 I, 3814.
142. Крафт, Алексеев. ЖПХ, 2, 726 (1932).
143. Meyer, Z. anorg. Chem. 206, 24 (1932).
144. Levailand. С. r. 189, 465 (1929); 190, 54 (1931); 197, 335, 648 (1931).
145. Некрасов, Комиссаров. ЖРХО 61, 1933 (1929).
146. Лазарев, Астраханцев. Химически вредные вещества в промышленности, 1, 305 (1934); Чуйко. Хим. Фарм. Пром. вып. 3, 158 (1935).
147. Sabatier, Mailhe. An. Chim. (8) 20, 341 (1910).
148. Senderens. An. Chim. (8) 25, 449 (1912).

## ГЛАВА VI

### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Данный класс соединений весьма богат высоко-токсическими веществами, но несмотря на это во время прошлой войны только незначительное число их имело применение в качестве отравляющих веществ. Объясняется это тем, что известные в то время ядовитые вещества этого класса в большинстве не удовлетворяли требованиям, предъявленным ОВ. По этой причине, например, не нашли применения алкалоиды. С другой стороны, исследования азотсодержащих соединений во время войны ограничивались почти исключительно работами по синильной кислоте, хлорпикрину и по некоторым другим известным веществам. Только после войны этот класс соединений подвергся широкому исследованию и, повидимому, не безрезультатно; достаточно указать на опубликованное недавно новое нарывное вещество три-( $\beta$ -хлорэтил)амин. Таким образом значение данного класса соединений возрастает, и в будущем отдельные представители найдут применение в качестве боевых ОВ.

Классификация. Органические азотсодержащие соединения в химии ОВ могут быть разделены на следующие группы:

1. Амины и их производные (оксиамины, галоидоамины).
2. Морфолины и тиоморфолины.
3. Уретаны и их замещенные.
4. Нитропроизводные, галоидонитро- и нитрозопроизводные.
5. Цианистые и изоцианистые соединения.
6. Оксимы.<sup>1</sup>

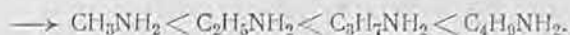
#### АМИНЫ

Подобно аммиаку амины жирного ряда проявляют сравнительно большой физиологический эффект. Проникая в ткани, они вызывают сильное раздражение и прижигание пораженного места (Кравков) (2). Помимо этого пары аминов раздражают

<sup>1</sup> Оксимы рассматриваются при соответствующих кетонах.

слизистую оболочку дыхательных путей и действуют на центральную нервную систему.

По физиологическому действию амины могут быть расположены в ряд, причем с увеличением углеродных атомов в молекуле амина нарастает и их эффективность (Оствальд) (3):



Все же заметный эффект амины оказывают лишь в значительных концентрациях, так что в качестве ОВ вряд ли они найдут применение.

Амины с ненасыщенной связью, хотя и токсичнее жирных аминов, но из известных представителей этого ряда нет ни одного, удовлетворяющего требованиям ОВ.

С заменой водорода у углеродного атома амина на гидроксильную группу, особенно в  $\beta$ -положение к аминной группе, прижигающее действие аминов резко увеличивается. Так, например, этаноламин,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , и пропаноламин,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , обладают заметным действием на кожу.

Значительно больший интерес представляют  $\beta$ -галогидоамины, особенно третичные. Так с заменой водорода метильных групп триэтиламина,



на хлор, токсичность резко увеличивается, и  $\beta\beta'\beta''$ -трихлортриэтиламин,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ , обладает уже сильным кожным действием (1).

Замена водородов аминной группы на хлор также резко увеличивает токсичность аминов. Так метилдихлорамины,  $\text{CH}_3\text{NCl}_2$  значительно токсичнее метиламина,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Первый обладает сильным лакримогенным и удушающим действием.

Таким образом амины представляют интерес с точки зрения возможности синтеза высокотоксичных веществ. Комбинируя замеченные закономерности в части влияния строения и состава аминов на их физиологическое действие, не исключена возможность синтеза боевого отравляющего вещества.<sup>1</sup>

## АМИНОАЛКОГОЛИ

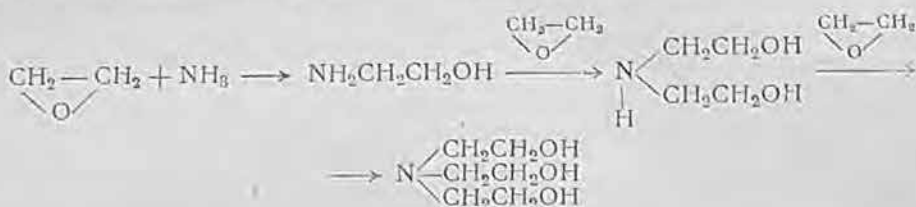
### $\beta$ -Оксиэтиламин

До сих пор единственно удобным методом получения  $\beta$ -оксиэтиламина является обработка окиси этилена аммиаком или соответствующим амином.

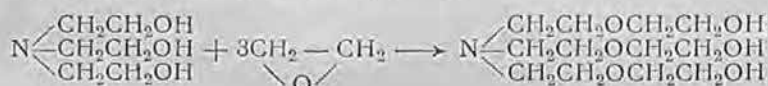
Вюрц (4) впервые изучил реакцию образования  $\beta$ -оксиэтиламина из окиси этилена и аммиака. Красуский (6) и Кнорр (5)

<sup>1</sup> В общих курсах по органической химии простейшие амины изложены довольно подробно, а потому разбор этих соединений дан так кратко.

значительно подробнее и шире исследовали эту реакцию, которая может быть изображена следующей схемой:



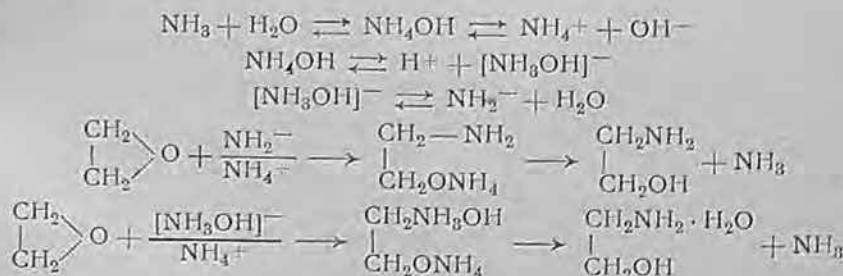
В зависимости от условий — температуры, соотношения реагирующих веществ, метода приведения в соприкосновение реагирующих веществ и др. — реакцию можно направить в сторону преимущественного образования моно- или триэтанол-амина. Избыток окиси вредит реакции, так как создаются условия для образования побочных продуктов — конденсации окиси этилена и этаноламинов. Например:



Полученные эфиры могут дальше реагировать с окисью этилена до образования высокомолекулярных соединений.

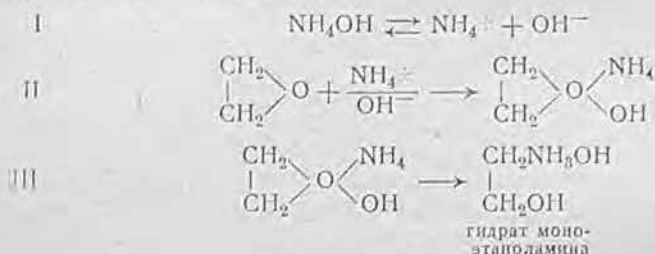
Как показали Кнорр и Красуский, реакция образования этаноламинов протекает только в присутствии хотя бы следов воды.

При смешении безводных окиси этилена и  $\text{NH}_3$  в отсутствии следов воды взаимодействие этих веществ не происходит даже при нагревании. В присутствии даже следов воды реакция между окисью этилена и аммиаком протекает весьма энергично с выделением тепла. Кнорр считает, что в присутствии воды образуются положительные ионы  $\text{NH}_4^+$  и отрицательные ионы  $\text{NH}_2^-$  и  $[\text{NH}_3\text{OH}]^-$  и схему реакции образования этаноламинов можно выразить следующими уравнениями:



Красуский (7) установил, что скорость реакции между аминами и  $\alpha$ -окисями находится в связи с электролитической диссоциацией водных растворов основания. Например константа диссоциации пиперидина  $1,6 \cdot 10^{-3}$ , поэтому он быстрее метиламина

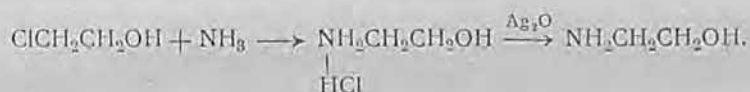
реагирует с окисью этилена. Константа диссоциации метиламина —  $5 \cdot 10^{-4}$ , а этиламина —  $5,6 \cdot 10^{-4}$ , и первый реагирует с окисью этилена быстрее второго амина. Красуский в свою очередь предлагает следующий механизм реакции между окисью этилена и аммиаком.



Некоторые гидраты оксиаминов были выделены Красуским.

Принципиально оба механизма реакции мало отличаются друг от друга и имеют ряд спорных моментов, в частности можно указать хотя бы на то, что этаноламины могут получаться не только в водной среде, но и в спиртовой (по крайней мере в растворе метилового спирта).

Для получения этаноламинов предложены и другие методы. Наиболее известный метод основан на реакции между этиленхлоргидрином и аммиаком или амином:



Этот метод значительно уступает вышеописанному. Предложенные в последнее время другие способы получения этаноламинов (8), (9) основаны на реакции между окисью этилена и аммиаком или амином и отличаются лишь некоторыми изменениями в аппаратурном оформлении процесса и в условиях реакции.

Свойства. Этанолламины представляют собой вязкие жидкости, причем вязкость их значительно возрастает с увеличением числа этанольных групп. Физические свойства сведены в табл. 21.

Кривые упругости паров моно-, ди- и триэтанолламинов (12) даны на рис. 15.

По данным некоторых авторов (9) для моноэтанолamina  $p_n = 11,50$ , для ди- $p_n = 11,75$  и для триэтанолamina  $p_n = 11,30$ .

Сильное поглощение этаноламинами углекислоты дало возможность использовать их в промышленности для очистки газов от  $\text{CO}_2$  (13). С кислотами образуют соли, из которых наиболее важными являются хлористоводородные соли или хлоргидраты. Обычно они получают насыщением спиртовых растворов этаноламинов хлористым водородом (14). Хлоргидраты — белоснежные кристаллы, весьма гигроскопичные.



ТАБЛИЦА 21  
Физические свойства этаноламинов

Название	Формула	Температура кипения	Удельный вес
β-Оксиэтиламин (моноэтаноламин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	172,2°	$d_{20}^{20}$ 1,0180
β-Оксиэтиламин (диэтаноламин)	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	268° при 760 мм и 167—169° при 15 мм	$d_{20}^{20}$ 1,0985
Три β-оксиэтиламин (триэтаноламин)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	194—195° при 10 мм	$d_{20}^{20}$ 1,1239
N-Метилэтаноламин (10)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	159° при 747 мм	$d_{20}^{20}$ 0,937
N-Метилдиэтанол-амин (10)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$	250—255°	$d_{20}^{20}$ 1,0377
N-Диэтилэтаноламин (11)	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ // \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$		$d_{11,6}^{11,6}$ 0,8529

Некоторое практическое значение имеет свойство этаноламинов образовывать кристаллические соединения с пикриновой

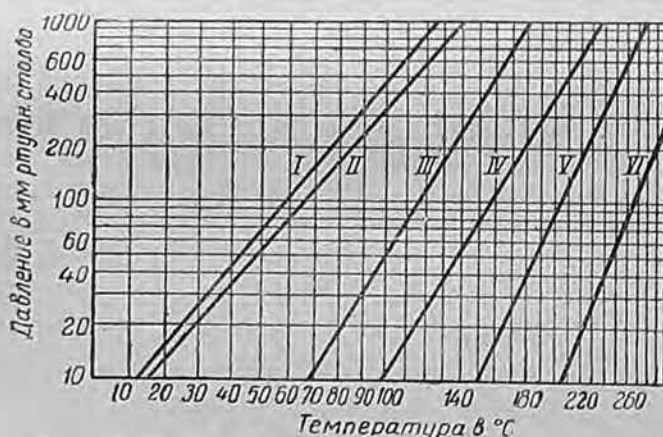


Рис. 15. Упругость паров этаноламинов и морфолинов при различных температурах.

I—метилморфолин; II—морфолин; III—моноэтаноламин; IV—морфолинэтанол; V—диэтаноламин; VI—триэтаноламин.

Схема возможных превращений при гидролизе ββ'-дихлордиэтилсульфида по Дэвису и Оксфорду.

кислотой, а также с хлорной платиной. Полученные пикраты и хлороплатинаты—не гигроскопичные кристаллы, служат для идентификации этаноламинов.

Этаноламины с солями двувалентных металлов образуют кристаллизующиеся соединения. Более детально это явление изучено с триэтаноломином (16), причем оказалось, что триэтанолламин образует два типа соединений:

1) Соединения, получающиеся в результате присоединения одной молекулы соли к двум молекулам основания; их можно рассматривать как продукты присоединения или комплексные продукты.

2) Соединения, состоящие из одного или нескольких атомов металла, замещающих водород спиртовых гидроксидов (сложные галоидопроизводные спиртов).

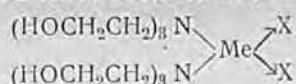
Соединения первого типа были получены при прибавлении к концентрированному водному раствору металлических солей чистого безводного основания в стехиометрических количествах (2 моля основания на 1 моль соли). Таким образом были получены соединения триэтанолламина с хлоридом, бромидом, сульфатом и нитратом никеля, хлоридом кальция, стронция, магния и т. д.

Эти соединения растворяются при обыкновенной температуре в воде, но разлагаются при температуре кипения. Все соединения, полученные таким образом, соответствуют общей формуле



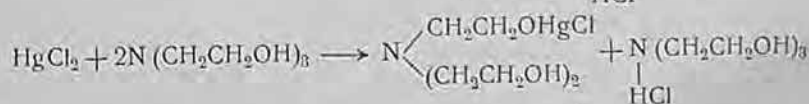
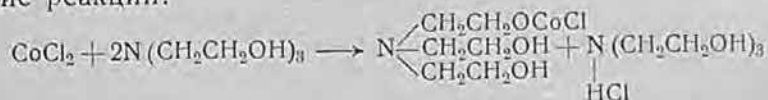
Образование этого типа соединений можно объяснить следующими двумя гипотезами:

1) 6 гидроксильных групп присоединены к металлу соли вторичными валентностями, 2) этаноламины присоединены к атому металла вторичными валентностями азота:

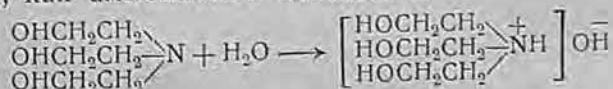


Повидимому, строение этих соединений зависит от металла, входящего в состав соединения.

В качестве примера для второго типа можно привести следующие реакции:

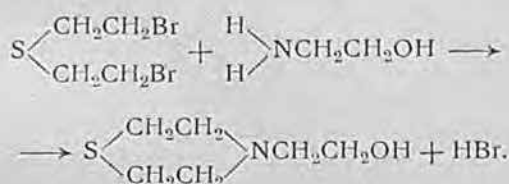


Все эти соединения были получены при работе с водными растворами триэтанолламина. Следовательно, триэтанолламин, который имеет сильнощелочную реакцию, реагирует в присутствии воды, как аммонийное основание:

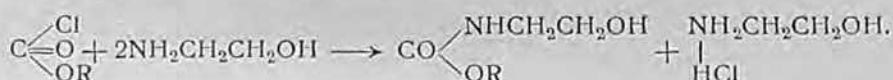


Поэтому при действии, например, хлористого кобальта, основной гидроксил присоединяется к кобальту, замещая атом хлора и образуя молекулу хлорокиси кобальта и молекулу хлоргидрата триэтанолamina. Затем водород спиртового гидроксила другой молекулы триэтанолamina реагирует с гидроксидом хлорокиси кобальта.

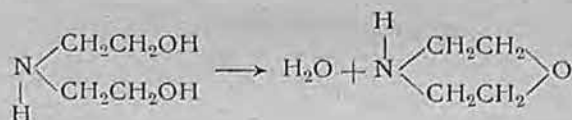
Первичные и вторичные этаноламины способны вступать в различные реакции, идущие с заменой водорода при азоте. Так, например, этаноламин реагирует с бис-β-(хлорэтил)сульфидом и бис-β-(бромэтил)сульфидом (17), образуя оксиэтилтиоморфолин:



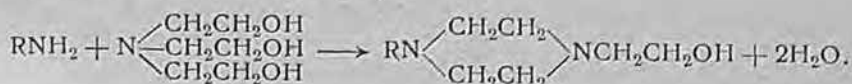
Первичные этаноламины реагируют весьма бурно с галоидангидридами кислот и эфиров, по реакции (18):



Большой интерес представляют реакции, идущие с гидроксильными группами этаноламинов (ди- и триэтаноламинов). Эти соединения весьма легко отщепляют воду с образованием морфолинов:



В присутствии первичных аминов триэтаноламины образуют производные пиперазина (24).



Легкость отщепления воды под влиянием различных факторов (действием серной, соляной кислот и др.; см. стр. 224 и сл.), а также и некоторые другие данные позволяют предполагать, что этанольные группы в ди- и триэтаноламине (в последнем, по крайней мере, две OH-группы) весьма сближены в пространстве.

Благодаря большой реакционной способности этаноламины в настоящее время получили широкое применение в различных

отраслях промышленности (19).<sup>1</sup> Для военных целей этаноламины имеют значение как сырье для синтеза ядовитых веществ (в частности, трихлортриэтиламина), а также и взрывчатых [нитроэтаноламинов (20)].

### Важнейшие гомологи

С увеличением углеродной цепи  $\alpha$ -окисей скорость реакции между ними и аммиаком или аминами значительно снижается. Если реакция между аммиаком и окисью этилена при охлаждении до  $-10^\circ$  протекает весьма быстро, то, как показал Красуский (21), реакция окиси триметилэтилена с 33% аммиаком протекает весьма медленно и только при нагревании до  $100^\circ$ ; даже в этих условиях образуется только первичный амин.

Красуский установил, что при реакции между несимметричной  $\alpha$ -окисью и аммиаком или амином гидроксильная группа преимущественно образуется при наименее гидрогенизированном углеродном атоме (6). Так, например, при реакции между окисью пропилена и аммиаком образуются только 1-амино-2-оксипропиламины:

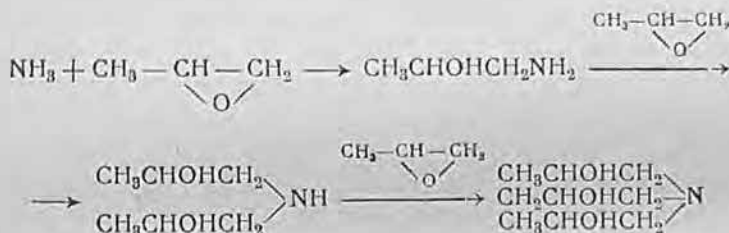


ТАБЛИЦА 22  
Физические константы пропаноламинов (9)

	Удельный вес $d_{20}^{20}$	Темп. кип. при давлении 5 мм в $^\circ\text{C}$	Темп. замерз. в $^\circ\text{C}$	Щелочность $\text{pH}$
$\beta$ -Оксипропиламин	0,981	45	-4	11,4
Бис ( $\beta$ -оксипропил- амин)	1,0089	116	32	11,1
Три ( $\beta$ -оксипропил- амин)	1,0196	144	45	11,2

Химические свойства пропаноламинов (22) сходны со свойствами этаноламинов.

Некоторые физические константы даны в табл. 22.

### АЛОИДОАМИНЫ

Галоидозамещенные амины можно разделить на две группы: 1) амины, галогид которых находится при углеродном атоме; 2) амины, галогид которых находится при азоте.

<sup>1</sup> Например, для поглощения  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , в мыловаренной промышленности, в фотопромышленности и т. д.



## Амины с галоидом при углеродном атоме

Из этой группы соединений наиболее изучены  $\beta$ -галоидозамещенные амины. С токсикологической стороны последние представляют большой интерес. Как показал Уард (1), простейший представитель этого ряда  $\beta$ -хлорэтиламин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  в виде хлоргидрата не обладает наркотическим действием. Соответствующий вторичный амин  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  также физически неактивен,

HCl

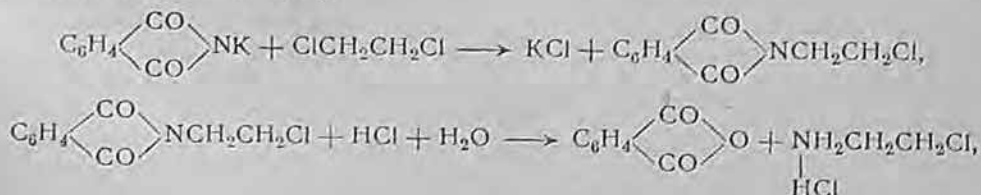
и только третичный амин — три( $\beta$ -хлорэтил)амин в виде хлоргидрата и в свободном состоянии обладает сильным физиологическим эффектом (1). Интересно, что физиологическое действие галоидоаминов находится в тесной связи со стойкостью этих аминов в свободном состоянии. Простейшие первичные ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) и вторичные  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$  галоидоамины в свободном состоянии неизвестны.

После изучения свойств галоидозамещенных аминов представляет интерес более подробно остановиться на этом весьма интересном вопросе.

Простейшие галоидозамещенные амины были впервые подробно изучены Кнорром (33), который описал их свойства и установил, что они в свободном состоянии неустойчивы и легко превращаются в пиперазиновые основания. Изучением этих аминов долгое время никто не занимался, и только в последние годы эти соединения начали привлекать внимание химиков. Последние работы показали, что многие галоидозамещенные амины способны существовать в свободном состоянии: Монмолен и Цоллигер (26) на примере хлорбутиламинов, Гоф и Кинг (34) получили свободный  $\beta$ -хлорэтил-N-диэтиламин и описали некоторые его свойства. Наконец, Уард (1) и Мак Комби (23) и др. синтезировали три( $\beta$ -хлорэтил)амин и описали некоторые его свойства, главным образом, физиологические.

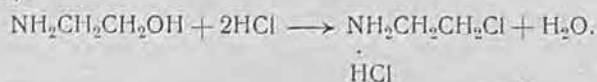
Для получения  $\beta$ -галоидозамещенных аминов существует ряд методов:

1) Действие фталимида калия на дихлорэтан или этиленхлоргидрин, с последующим омылением полученного соединения соляной кислотой (25):

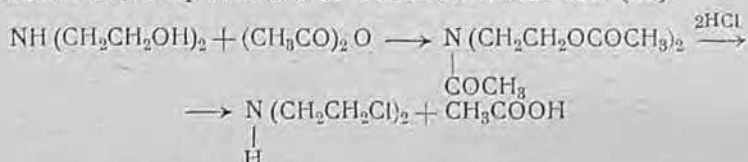


2) Наиболее распространенным методом является замена гидроксильных групп этаноламинов на хлор. Характерно, что замена происходит не с одинаковой легкостью в первичных, вторичных и третичных аминах. В моноэтаноламине ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

гидроксильная группа заменяется на хлор действием соляной кислоты (27):

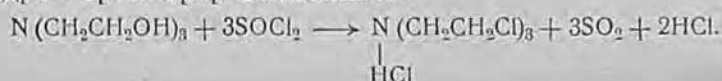


С диэтаноломином эта реакция протекает уже с большим трудом (28) (при высокой температуре и давлении). Удобнее предварительно ацетилировать гидроксильные группы и омылить затем ацетильное производное соляной кислотой (29):

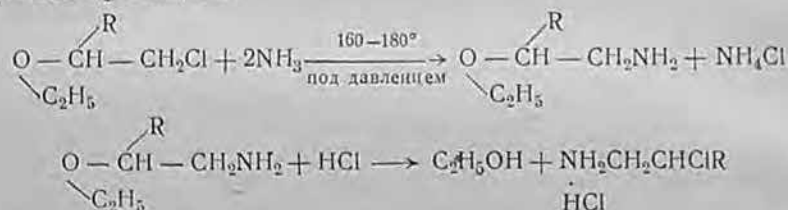


С триэтаноломином эту реакцию до сих пор не удалось осуществить.

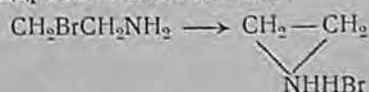
Общим методом получения β-галоидозамещенных аминов является действие хлористого тионила на этаноламины или их хлоргидраты в присутствии растворителя (хлороформ, бензол и т. п.). Так, например, из триэтаноламина легко образуется хлоргидрат трихлортриэтиламина:



3) Довольно оригинальным методом получения галоидоаминов является метод Монмолена и Цоллигера (26), основанный на следующих реакциях:

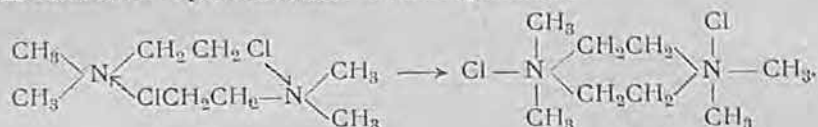


Свойства. До последнего времени галоидозамещенные амины получались только в виде галоидоводородных солей или разбавленных растворов (31). Попытки выделения их в свободном состоянии не увенчались успехом, так как известные в то время амины быстро изменялись. Впервые на это обратил внимание Марквальд (32), который пытался доказать на примере β-бромэтиламина, что свободные галоидоамины быстро превращаются в галоидогидраты этиленимина:



Несколько позже Кнорр (33), детально изучив процесс превращения свободного β-хлорэтил-N-диметиламина, доказал, что

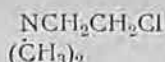
данный амин полимеризуется совершенно иначе, а именно — с образованием производного пиперазина:



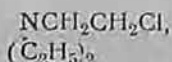
Гоф и Кинг (34), на примере  $\beta$ -хлорэтил-N-диэтиламина, и другие авторы на ряде веществ доказали справедливость Кнорровской схемы полимеризации. Несколько особняком в этом отношении стоит три( $\beta$ -хлорэтил)амин. Он также способен изменяться, но с образованием лишь одного продукта — хлоргидрата этого основания. Понятно, что наряду с хлоргидратом должны образовываться и другие вещества, например, продукты распада свободного амина, поставляющие HCl для образования хлоргидрата. Во всяком случае процесс изменения три( $\beta$ -хлорэтил)амина еще недостаточно изучен.

Скорость изменения амина зависит в значительной степени от состава и строения данного галоидоамина. Простейшие первичные галоидоамины ( $\beta$ -хлорэтил- и  $\beta$ -хлорпропиламины) моментально изменяются;  $\beta$ -хлорбутиламин более стоек: он может несколько дней храниться без изменения.

Таким же образом ведут себя и вторичные галоидоамины. Третичные амины, обычно, значительно устойчивее. Так, например,

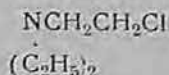


можно выделить в свободном состоянии;  $\beta$ -хлорэтил-N-диэтиламин,



даже перегоняется в вакууме и только при продолжительном хранении, в особенности в присутствии спирта, начинает полимеризоваться; три( $\beta$ -хлорэтил)амин еще более стоек, и т. д.

Выделенные в свободном состоянии галоидоамины представляют собой маслянистые жидкости, обладающие приятным слабым запахом. Термически нестойкие. Обладают слабыми щелочными свойствами, с кислотами образуют соли. Как и большинство аминов, они с пикриновой кислотой образуют пикраты, в виде желтых кристаллов, а с хлорной платиной — хлороплатинаты, чем часто пользуются для идентификации аминов. Галоид в свободных галоидоaminaх довольно подвижен, что сказывается на реакционной способности этих аминов. Некоторые галоидоамины не арсенируются по Мейеру,<sup>1</sup> например



<sup>1</sup> Реакция Мейера будет разобрана при As-соединениях (стр. 294).

(Гоф и Кинг). Температуры кипения и температуры плавления некоторых  $\beta$ -хлораминов даны в табл. 23.

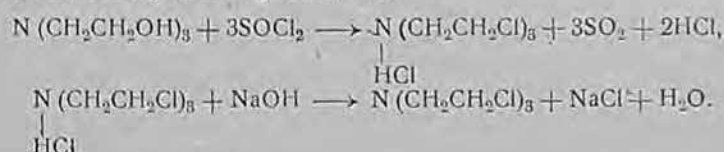
ТАБЛИЦА 23

Температуры кипения и плавления некоторых  $\beta$ -хлораминов и их хлоргидратов

Название амина	Формула	Темп. кип. в °C	Темп. плавления в °C	Темп. плавления хлоргидрата
$\beta$ -Хлорэтиламин	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	разлагается	—	144°
Бис ( $\beta$ -хлорэтил)-амин	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	"	—	216—217°
Три ( $\beta$ -хлорэтил)-амин	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$	137—138°/15 мм и 219°/760 с разлож.	—4°	133°
$\beta$ -Хлорэтил-N-диметил-амин	$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	разлагается (жидкость)	—	200° (40)
$\beta$ -хлорэтил-N-диэтиламин	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	51—52°/16 мм	—	210—211°
Бис ( $\beta$ -хлорбутил)амин	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{CH}_3)_2$	91°/11 мм	—	—
Тетра ( $\beta$ -хлорэтил)-этилендиамин (186)	$[(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2-]_2$	полимеризуется	—	—

### Три ( $\beta$ -хлорэтил) амины (1), (23), (60), (61)

Три( $\beta$ -хлорэтил)амин получается действием хлористого тиофила или  $\text{PCl}_5$  на триэтаноламин или его хлоргидрат в присутствии растворителя (хлороформ, бензол и т. п.) с последующим выделением свободного амина щелочью. Схема получения основана на следующих реакциях:



В чистом виде свободный амин — бесцветная маслянистая жидкость (см. табл. 18, стр. 167), которая мутнеет при стоянии, образуя затем кристаллический осадок — хлоргидрат этого амина. При нагревании выше 150° три( $\beta$ -хлорэтил)амин начинает разлагаться; из продуктов разложения его выделен хлоргидрат амина. В воде он трудно растворим, но легко растворяется в органических растворителях; с кислотами образует соли, например, с соляной кислотой — белоснежные кристаллы с темп. пл. 133°, а с хлорной платиной — хлороплатинат в виде иголок, разлагающихся при нагревании. Реакция гидролиза трихлорэтиламина не

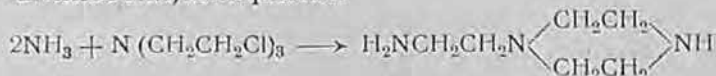


изучена. Факт же получения свободного амина с хорошим выходом в присутствии крепкой щелочи указывает, что свободный амин гидролизуетс я щелочью слабо.

Ван Альфен (59) недавно изучил реакции между трихлортриэтиламином и аммиаком и первичными аминами. Оказалось, что конечными продуктами реакции являются производные пиперазина:



Спиртовой раствор три(β-хлорэтил)амин образует с аммиаком 1-(2'-аминоэтил)пиперазин:



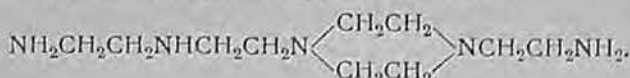
в виде вязкой желтой маслянистой жидкости с темп. кип. 260—280°. <sup>1</sup>

Пикрат этого основания имеет темп. пл. 208°.

С метиламином три(β-хлорэтил)амин образует 1-(2'-метиламиноэтил) пиперазин:  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{NCH}_3$  (темп. кип. 240—260°).

С анилином образует 1-(2'-фениламиноэтил)-4-фенилпиперазин,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$  — кристаллы с темп. пл. 60°, легко растворимые в спирте, эфире, бензоле, но не растворимые в воде. С кислотами он образует соли.

Трихлортриэтиламин с этилендиамином образует маслянистую жидкость с темп. кип. 235° при давлении в 38 мм. Строение этого вещества, повидимому, следующее:



Физиологическое действие (1), (23). Три(β-хлорэтил)амин обладает сильными нарывными свойствами, а также действует на органы зрения. Вопрос о механизме действия этого амина на организм представляет большой интерес. Известно, что хлоргидраты β-хлорэтиламина и бис(β-хлорэтил)амин не действуют на организм, только третичный амин в свободном состоянии или в виде хлоргидрата оказывает физиологический эффект. С другой стороны, первые два амина в свободном состоянии не существуют.

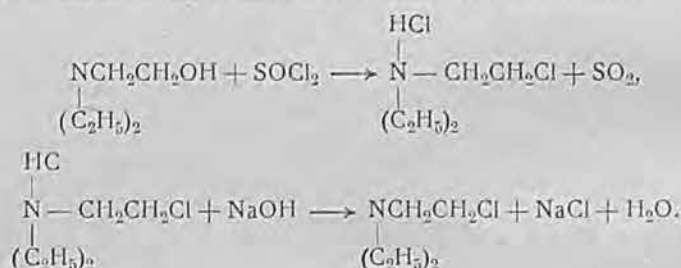
Поэтому можно полагать, что: а) действие галоидозамещенных аминов тесным образом связано с их устойчивостью в сво-

<sup>1</sup> Автор получил небольшое количество этого вещества, а потому он не уверен в правильности определения температуры кипения.

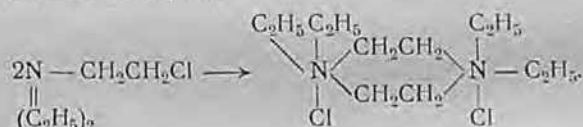
бодном состоянии; б) на клетки организма воздействуют только свободные амины; в) механизм физиологического эффекта частично основан на реакции между амином и аминокислотами клеток, так как весьма легко реагирует три(β-хлорэтил)амин с амино-группой (см. выше).

### β-Хлорэтил-N-диэтиламин (34), (35)

β-Хлорэтил-N-диэтиламин получается обычным методом — действием хлористого тионила на β-оксиэтил-N-диэтиламин с последующим выделением свободного амина щелочью:



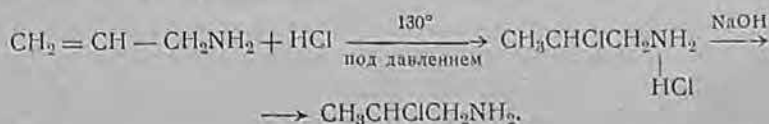
Свободный амин представляет собою масло (константы см. табл. 24, стр. 220). В спиртовом растворе превращается в 1-4-тетраэтилпиперазиндихлорид:



Физиологическое действие амина в литературе не освещено.

### β-Хлорпропиламин

Этот амин интересен тем, что он содержит асимметрический атом углерода. Получается присоединением хлористого водорода к аллиламину с последующим разложением щелочью образующегося хлоргидрата:



Оптически деятельные антиподы ввиду малой стойкости β-хлорпропиламина получались из эфирных растворов. Из этого амина Абдергальдену (31) удалось получить ряд весьма интересных, оптически деятельных соединений: α-1-окси-2-аминопропан, d- и l-окись пропилен, масляную кислоту и др. К сожалению, автор не исследовал физиологическое действие оптических антиподов галондоамина β-хлорпропиламина, физиологи-

ческая же активность вещества часто связана с оптической деятельностью и зависит от направления вращения антиподов.

Таким образом из опубликованных галоидоаминов в военнo-химическом отношении может иметь значение лишь три(β-хлор-этил)амин, который требует еще ряд дополнительных исследований, так как свойства его недостаточно изучены.

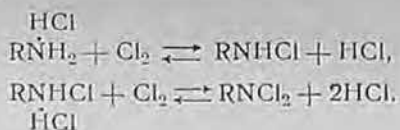
### N-Галоидоамины

Среди данного ряда соединений еще не найдено достаточно токсичного вещества, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к ОВ. Все же эта группа соединений важна, так как почти все они обладают сильным удушающим и слезоточивым действием, а поэтому могут представить некоторый интерес.

N-Хлорамины можно рассматривать, как производные хлористого азота ( $\text{NCl}_3$ ), у которого один или два атома хлора замещены радикалами:



N-Хлорамины жирного ряда получают довольно просто — действием хлора, или лучше, хлорной извести на водный раствор хлоргидрата амина:



Эта реакция обратима.

Коллеман (36) для получения N-галоидоаминов предложил другой метод — присоединение хлористого азота к непредельным углеводородам:



На основании ряда весьма интересных работ Коллеман установил следующие закономерности при этой реакции:

1. Скорость реакции между хлористым азотом и олефинами резко увеличивается с удлинением цепи углеродных атомов.

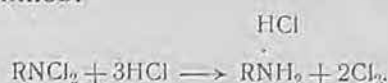
2. Реакция хлористого азота с несимметричными олефинами протекает таким образом, что группа  $\text{NCl}_2$  присоединяется к наименее гидрогенизированному, а галоид — к наиболее гидрогенизированному атому углерода. Например, при реакции с 1-бутеном образуется только один продукт — 1-хлоро-2-дихлораминобутан:



Таким образом на основании правила Марковникова можно сделать вывод, что один атом хлора в  $\text{NCl}_3$  электроположителен.

Свойства. N-Хлорамины представляют собою окрашенные в желтый цвет жидкости, обладающие пронзительным запахом. Термически маслостойкие; разлагаются при нагревании со взры-

вом. Концентрированная соляная кислота разлагает хлорамины с образованием аминов:



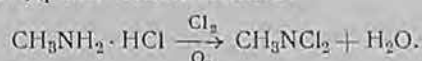
Некоторые физические константы N-галогидоаминов даны в табл. 24.

ТАБЛИЦА 24  
Некоторые физические константы N-галогидоаминов

Название амина	Формула	Цвет	Температура кипения в °C	Удельный вес
Метилхлорамин (37)	$\text{CH}_3\text{NHCl}$	—	разлагается	—
Метилдихлорамин (38)	$\text{CH}_3\text{NCl}_2$	золотисто-желтый	59—60°	—
Диметилхлорамин (39)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	желтоватый	46°	$d_4^{20} = 0,989$
Этилхлорамин (40)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCl}$	—	разлагается	$d_4^{20} = 1,067$
Этилдихлорамин (41)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$	—	88—89°	$d_4^{20} = 1,2300$
Диэтилхлорамин (42)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl}$	—	91°	$d_4^{20} = 0,943$
N, N, N', N'-тетрахлорэтилендиамин (43)	$\text{Cl}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCl}_2$	желтый	116° при 50 мм	—
Метилдибромамин (45)	$\text{CH}_3\text{NBr}_2$	•	64—66°	—
Этилдибромамин (44)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr}_2$	•	—	—

#### Метилдихлорамин (38)

Метилдихлорамин образуется при действии хлорной извести на раствор хлоргидрата метиламина:

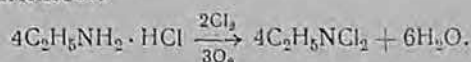


Свойства. Золотисто-желтая жидкость с пронизывающим запахом. Темп. кип. 59—60°. При нагревании разлагается с обильным выделением синильной кислоты.

Обладает сильным слезоточивым и удушающим действием.

#### Этилдихлорамин (41)

Этилдихлорамин получается при пропускании хлора в водный раствор этиламина или при взаимодействии гипохлорита кальция с этиламино:



Свойства. Желтоватая с острым запахом жидкость (см. табл. 18). Пары при нагревании детонируют. При хранении рас-



падает на  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , хлороформ, ацетонитрил и ацетилхлорид (46). Действует на организм аналогично метилдихлорамину.

### $\text{N, N, N', N'}$ -тетрахлорэтилендиамин (43)

Получается аналогично этилдихлорамину — действием хлора или гипохлорита кальция на этилендиамин. Жидкость (см. табл. 24) с острым запахом. По свойствам напоминает этилдихлорамин.

### УРЕТАНЫ

Уретанами называют эфиры карбаминовой кислоты:



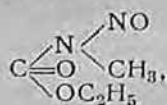
При замещении атомов водорода при азоте на радикалы получают N-замещенные уретанов:



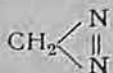
Уретаны физиологически активные вещества; действие их главным образом снотворное, но с увеличением количества вводимого вещества в организм простейшие уретаны могут оказать и наркотическое действие (55).

Физиологически действующие концентрации простейших уретанов весьма велики, что делает сомнительным возможность их применения в качестве ОВ.

С заменой водорода у азота моно-N-замещенного уретана на нитрозогруппу, токсичность вещества резко увеличивается. Так, например, N-нитрозометилуретан,



обладает кожным и общеядовитым действием. Повидимому, это связано с распадом в организме нитрозоуретана с образованием высокотоксичного диазометана (56):

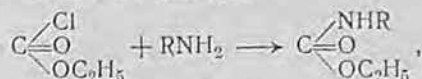


Присутствие галоида у атома азота уретанов также сильно увеличивает их токсичность. N-Галоидуретаны обладают значительным действием на кожу, например, N-хлоруретан,



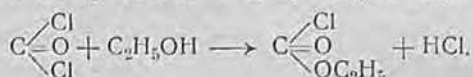
Из краткой токсикологической характеристики группы эфиров карбаминовой кислоты видно, что эфиры эти представляют известный интерес при изучении высокотоксических веществ.

Уретаны получают из эфиров хлоругольной кислоты действием на них аммиака или аминов:

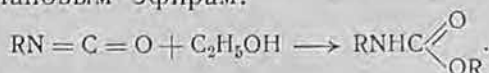


где R — атом водорода или радикал.

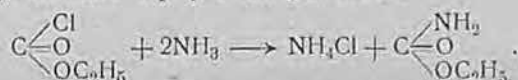
Необходимый для этой реакции эфир хлоругольной кислоты легко образуется из фосгена и спирта (см. стр. 114):



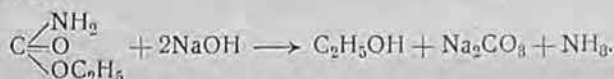
N-замещенные уретаны получают также присоединением спирта к изоциановым эфирам:



Уретан,  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , образуется при действии аммиака на угольные или хлоругольные эфиры по реакции:



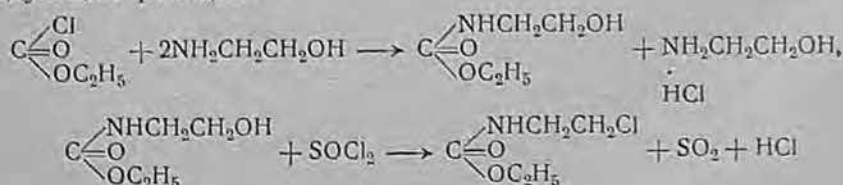
Свойства. Бесцветные кристаллы с темп. пл.  $48^\circ$  и темп. кип.  $180^\circ$ . Растворим в воде и спирте. При кипячении со щелочами, как и все уретаны, распадается на спирт, угольный ангидрид и аммиак:



### β-Хлорэтилуретан (18)

β-Хлорэтилуретан,  $\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$  был лишь недавно получен и исследован. О физиологическом действии, к сожалению, указаний в литературе не имеется, но возможно, что он представляет некоторый интерес, так как часто при введении его в состав молекулы β-хлорэтильной группы увеличивается токсичность вещества.

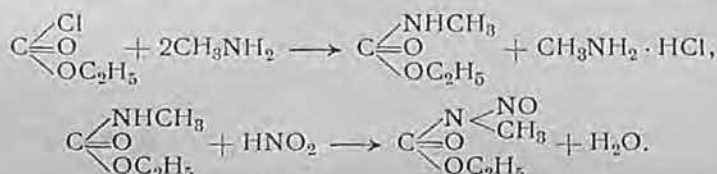
β-Хлорэтилуретан получается обычным методом на основе следующих реакций:



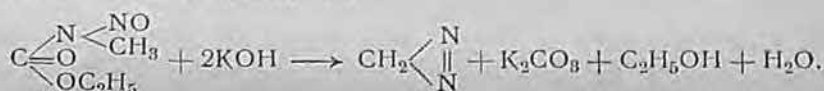
Свойства.  $\beta$ -Хлорэтилуретан — бесцветная, легко подвижная жидкость с острым запахом. Перегоняется без разложения при 128—130° при давлении в 13 мм. Не растворяется в воде, но легко в спирте и эфире. При действии  $\text{PCl}_5$  образуется  $\beta$ -хлорэтилизоцианат,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , — жидкость с темп. кип. 135°, разлагающаяся водой с выделением  $\text{CO}_2$ .

#### N-Нитрозометилуретан (56)

Нитрозометилуретан,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{NO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , по литературным данным применялся в качестве ОВ в первой империалистической войне (57). N-Нитрозометилуретан может быть получен по следующим реакциям:



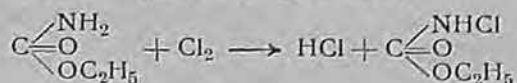
Нитрозометилуретан — бесцветная, легко подвижная жидкость с темп. кип. 67° при давлении в 14 мм; уд. вес (19°) 1,14. Не растворяется в воде, но хорошо — в обычных органических растворителях. При действии щелочей разлагается с образованием диазометана и др. продуктов:



Нитрозометилуретан действует на кожу, дыхательные пути и органы зрения.

#### N-Галоидоуретаны (62)

N-Хлоруретан,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHCl} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Получается при пропускании на холоду хлора в водный раствор уретана:

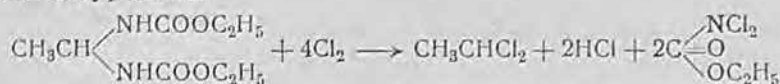


При этой реакции избегают избытка хлора, так как наряду с моноклоруретаном может образоваться и дихлоропроизводное. Моноклоруретан — жидкость с темп. кип. 101—102° при давлении в 30 мм. Обладает резким запахом.

В воде плохо растворим. Смешивается со спиртом, эфиром и хлороформом.

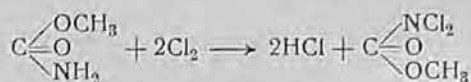
При попадании на кожу в очень небольших количествах вызывает трудно излечимые гнойные раны.

N-Дихлоруретан,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NCl}_2 \\ \searrow \text{O} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , может быть получен хлорированием уретана или пропусканием хлора в водную суспензию этилидендиуретана:



Дихлоруретан — дымящая на воздухе маслянистая жидкость с удушливым запахом, уд. веса (30°) 1,304;  $n_D^{20}$  равно 1,454. Оказывает сильное действие на кожу.

N-Дихлоруретилан,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NCl}_2 \\ \searrow \text{O} \\ \searrow \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ , получается хлорированием водного раствора уретилана в присутствии мрамора и при охлаждении:

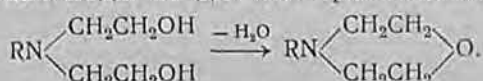


Тяжелая маслянистая жидкость с удушливым запахом. Темп. кип. 56—57° при давлении в 21 мм. При нагревании разлагается.

### МОРФОЛИНЫ

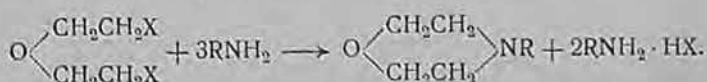
Эта группа занимает особое место в ряду азотсодержащих соединений, так как принадлежит к гетероциклическим соединениям. В последнее время производным морфолина уделяют большое внимание при синтезе лекарственных веществ, так как найдено, что ряд производных морфолина обладает местноанестезирующим действием. Среди этой группы соединений еще не найдено достаточно токсического вещества, удовлетворяющего требованиям к ОВ. Морфолины могут быть получены двумя методами:

1. Отщеплением воды от ди- или триэтаноламина:



Отщепление воды обычно производят крепкими растворами серной кислоты.

2. Отщеплением элементов галоидоводородной кислоты от бис(β-галоидэтил)эфира аммиаком или первичными аминами:



Последний способ применяется реже первого.

### Морфолин

Морфолин,  $\text{NH} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{O}$  впервые был получен Кнорром (10), который вначале не сумел его выделить в чистом виде. Позже

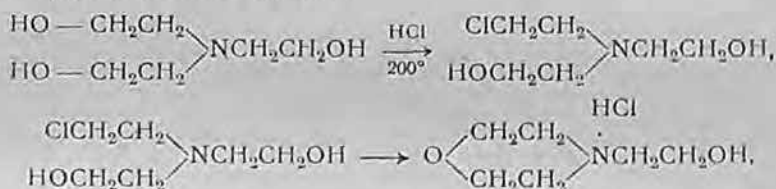


он был получен в чистом виде многими химиками (48). Он легко образуется по одному из описанных выше методов.

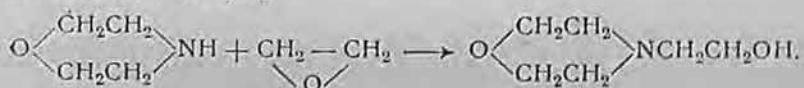
Свойства. Морфолин (49) — бесцветная легко подвижная жидкость с темп. кип.  $128,9^\circ$  и темп. пл.  $-4,9$ ,  $n_D^{20} = 1,4545$ ,  $d_4^{20} = 0,9994$ . Растворим в воде; из водных растворов он высаливается твердой щелочью. Легко растворим в обычных органических растворителях. Обладает щелочными свойствами, образуя с кислотами соли.

### $\beta$ -Оксиэтилморфолин (этанолморфолин)

$\beta$ -Оксиэтилморфолин  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix} \text{O}$  Кнорр (50) получил обычным методом — отщеплением воды от триэтанолamina серной кислотой. В последнее время (47) найдено, что значительно удобнее получается этот морфолин нагреванием хлоргидрата триэтанолamina при  $200^\circ$ , с последующей обработкой щелочью. Реакция протекает по схеме:



Этанолморфолин образуется также при действии окиси этилена на морфолин (51):



Свойства. Бесцветная маслянистая жидкость с запахом пиридина; темп. кип.  $118-120^\circ$  при давлении  $24 \text{ мм}$ ,  $d_{25}^{25} = 1,0712$  и  $d_4^{25} = 1,0681$ ;  $n_D^{25} = 1,4770$ . Химические свойства аналогичны морфолину. Обладает местно анестезирующим действием.

### $\beta$ -Хлорэтилморфолин

$\beta$ -Хлорэтилморфолин,  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , образуется при взаимодействии оксиэтилморфолина и хлористого тионила (30) по реакции:

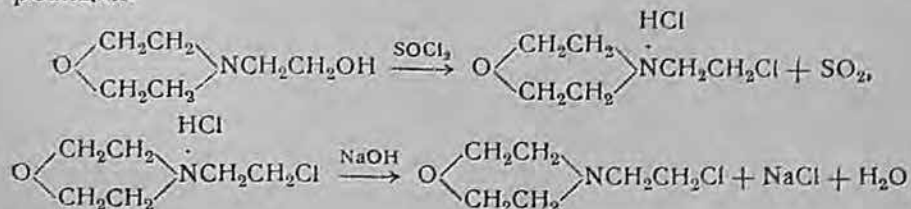
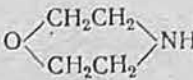
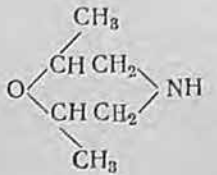
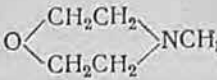
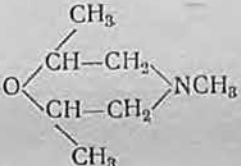
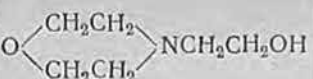
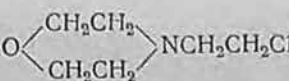
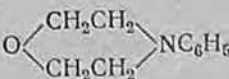
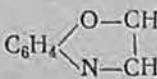
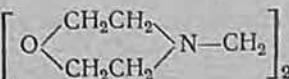
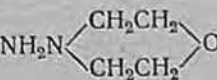


ТАБЛИЦА 25

## Некоторые константы морфолинов

Название	Формула	Темп. кип. в °C	Темп. пл. в °C	Уд. вес
Морфолин		128,9	— 4,9	$d_4^{20} = 0,9994$
Диметилморфолин (6)		144°	—	$d_0^{20} = 0,9350$
N-Метилморфолин (10)		117°	—	$d_4^{20} = 0,9051$
N-Метил-диметилморфолин (52)		110°	—	—
Этапоморфолин		118—120° /24 мм	—	$d_4^{20} = 1,0681$
β-Хлорэтилморфолин		93—94°/ 12 мм	—	—
Фенилморфолин (10)		270°	53°	—
Фенморфолин		268°	—	—
Этилендиморфолин (53)		153— 154°/9 мм	74°	—
Морфолингидразин (54)		188— 190°/25 мм	—	—

Представляет собою жидкость с темп. кип. 93—94° при давлении в 12 мм. При стоянии полимеризуется. Физиологическое действие этого вещества не изучалось.

Некоторые константы морфолинов даны в табл. 25.

### НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРНОГО РЯДА

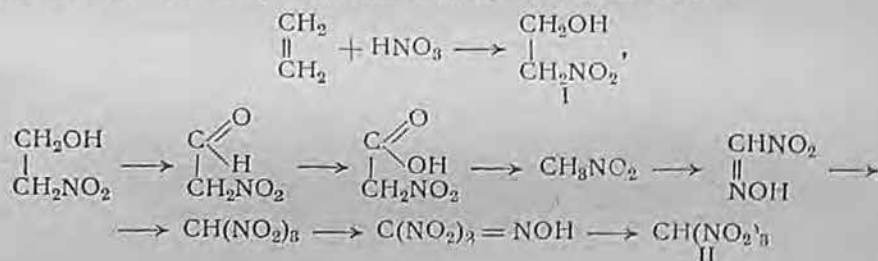
Большинство нитропроизводных предельных углеводов, хотя и токсичны, но не в достаточной степени для ОВ. С введением непредельной связи, как правило, токсичность резко увеличивается и в особенности лакримогенное действие. Простейший представитель — нитроэтилен,  $\text{CH}_2 = \text{CHNO}_2$ , обладает сильным лакримогенным действием.

#### Нитроэтилен (63)

Нитроэтилен  $\text{CH}_2 = \text{CHNO}_2$  получается при действии водоотнимающих средств на  $\beta$ -нитроэтиловый спирт,  $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , или на  $\beta$ -нитроэтилнитрат,  $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ :



Необходимый для реакции  $\beta$ -нитроэтиловый спирт получается весьма трудно, а именно — действием азотной кислоты на этилен. Азотная кислота бурно реагирует с олефинами, при этом последние окисляются, но в случае этилена удалось выделить два продукта —  $\beta$ -нитроэтанол (I) и нитроформ (II). Схема реакции по Мак Ки (64) следующая:

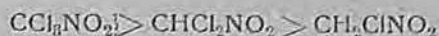


Нитроэтилен — малоустойчивая жидкость, с темп. кип. 98,5°. Сильный лакриматор. Свойства его мало изучены.

Был исследован также и ряд других непредельных нитропроизводных, например, нитропропилен,  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHNO}_2$  (65), этилнитроацетилен,  $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CNO}_2$  (66), и др., но все эти соединения весьма неустойчивы, склонны к полимеризации и трудно доступны, а потому они не нашли военно-химического применения.

#### Галоидонитросоединения

Токсичность нитросоединения жирного ряда резко возрастает при замене водородов его радикала на галоид. Так, например, при замене в нитрометане водородов на галоид, получаемые соединения по возрастанию токсичности можно расположить в ряд:



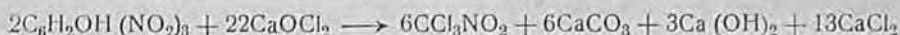
Максимум достигается при введении трех галоидов, т. е. в трихлорнитрометане (хлорпикрине), который благодаря своей сравнительно высокой токсичности применялся как отравляющее вещество в первой империалистической войне.

### Хлорпикрин (трихлорнитрометан, нитрохлороформ)

Хлорпикрин был впервые получен Стенгаузем (67), который и обнаружил его сильное физиологическое действие.

Имеется ряд методов получения хлорпикрина. Важнейшие из них следующие:

1. Действие хлорной извести на пикриновую кислоту. Суммарно процесс можно выразить следующим уравнением:



2. Хлорирование пикриновой кислоты или ее солей (69), (70) (пикратов).

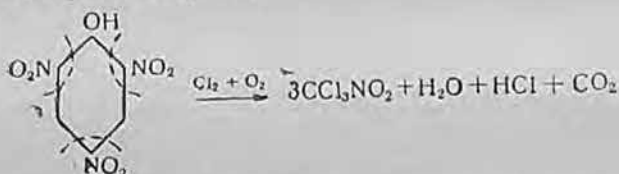
Эта реакция может быть суммарно выражена следующим уравнением:



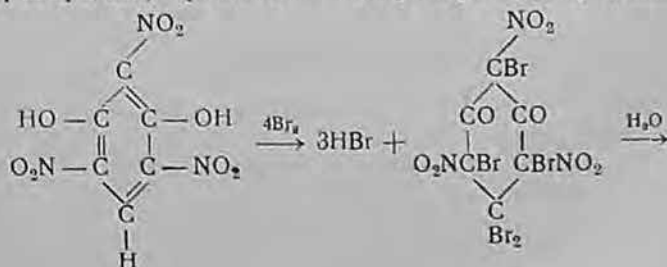
или



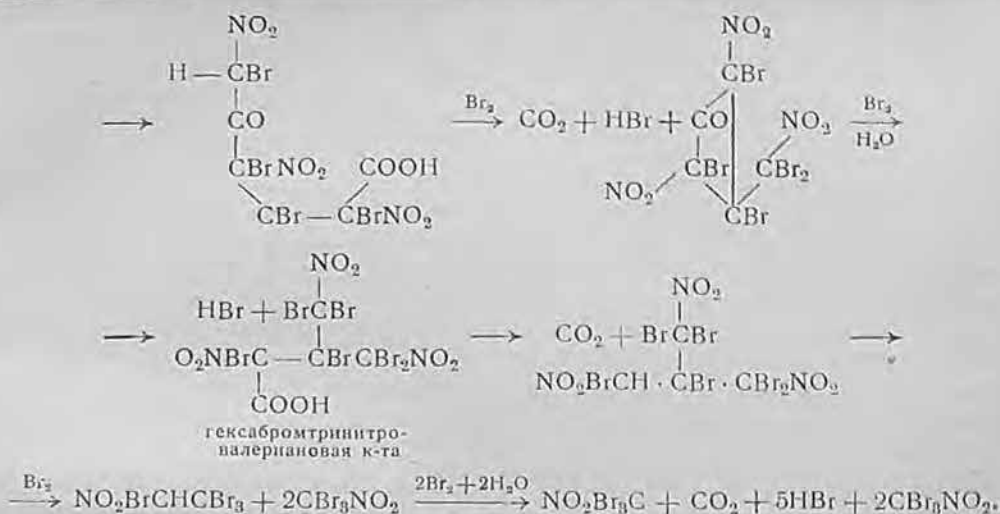
Механизм реакции еще не выяснен в достаточной степени. Реакция протекает с полным разрушением бензольного ядра, причем содержащие нитрогруппу углероды присоединяют галоиды и образуют хлорпикрин:



Промежуточные фазы реакции не обнаружены, но при аналогичной реакции — действие брома на тринитрорезорцин — удалось выделить гексабромнитровалериановую кислоту, которая при дальнейшем действии брома и воды образует бромпикрин. Виланд (68), на основе полученных продуктов бромирования тринитрорезорцина, предложил следующую схему реакции:







Действие хлора на полинитрофенолы, по мнению Виланда, протекает очень быстро, и образуемые промежуточные продукты уловимы.

### 3. Действие «царской водки» на ацетон (71):



4. Хлорирование метана с последующим нитрованием образовавшегося хлороформа (72):



5. Хлорирование и окисление нитрофенолов (73) или нитронафталина.

Основными способами получения хлорпикрина являются первые два. Кроме перечисленных способов известны и многие другие.

**Физические свойства.** Хлорпикрин — бесцветная жидкость, желтеющая при стоянии, после чего трудно обесцвечивается даже перегонкой. Температура кипения чистого хлорпикрина 112°.

Упругость пара хлорпикрина в зависимости от температуры приведена в табл. 26.

Изменение упругости пара хлорпикрина

ТАБЛИЦА 26  
Упругость пара хлорпикрина в зависимости от температуры

Темп. в °С	Упругость паров в мм рт. столба	Темп. в °С	Упругость паров в мм рт. столба
0	5,77	98	502,1
10	10,5	100	532
15	13,9	102	564,4
20	18,3	103	567,6
30	30,8	104	583,0
79	103	105	597

в зависимости от температуры может быть выражено формулой (74):

$$\lg p = 8,2424 - \frac{2045}{273 + t}.$$

Удельный вес хлорпикрина (45) при  $0^\circ$  — 1,6923,  $10^\circ$  — 1,6751,  $20^\circ$  — 1,6576,  $30^\circ$  — 1,6399 и  $40^\circ$  — 1,6211. Коэффициент преломления при  $22,8^\circ$  — 1,46075. Растворимость хлорпикрина в воде незначительна: в 1 л воды при  $0^\circ$  растворяются 2,272 г хлорпикрина; с увеличением температуры растворимость падает. Вода в хлорпикрине также мало растворима, причем растворимость возрастает с температурой (75). 100 г хлорпикрина при  $32^\circ$  растворяют 0,1003 г воды, при  $55^\circ$  — 0,2265 г. В обычных органических растворителях хлорпикрин хорошо растворим, а с многими из них дает азеотропные смеси, например, с этиловым спиртом (76) (35% хлорпикрина), смесь кипит при 77,4%. Хлорпикрин хорошо адсорбируется поверхностно активными веществами (77).

Химические свойства. По отношению к многим химическим реагентам хлорпикрин весьма стоек. Гидролизруется слабо водой и водными щелочами. Как показал Алексеевский (78), степень гидролиза заметно увеличивается при освещении, и в продуктах гидролиза обнаружены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Образование этих продуктов объясняется тем, что под действием света хлорпикрин распадается на фосген и хлористый нитрозил:



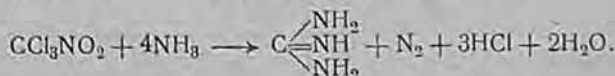
которые, как известно, при действии воды дают  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Вероятность такого течения реакции подтверждается ранее проведенными работами Пиутти (79), который показал, что под влиянием света безводный хлорпикрин распадается на фосген и хлористый нитрозил.

Спиртовой раствор щелочи заметно разлагает хлорпикрин с образованием азотно- и азотистокислых, а также углекислых щелочей (80).

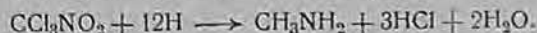
Алкоголяты образуют с хорошим выходом ортоугольные эфиры (81)



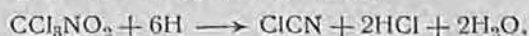
Хлорпикрин при нагревании со спиртовым раствором аммиака при  $100^\circ$  под давлением образует гуанидин (82):



Хлорпикрин при действии восстановителей образует ряд продуктов, характер которых зависит от природы восстановителя. Железо (опилки) или олово в солянокислом растворе восстанавливают хлорпикрин до метиламина (83):



Хлористое олово в присутствии соляной кислоты восстанавливает хлорпикрин до хлорциана (84):

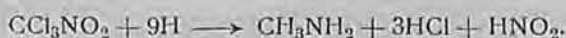


Металлический кальций в воде частично восстанавливает хлорпикрин до азотистой кислоты. Алексеевский (85), используя реакцию Грисса-Илосвая<sup>1</sup> на азотистую кислоту, предложил реакцию с металлическим кальцием для качественного определения хлорпикрина. Реакция эта малочувствительна и не специфична.

Чистый и сухой хлорпикрин не действует на железо, свинец, олово и латунь.

Влажный хлорпикрин при продолжительном хранении в железной таре разлагается с образованием метиламина.

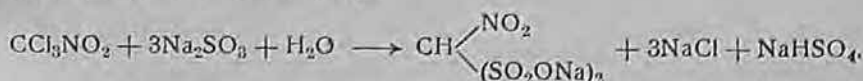
Повидимому, влага, содержащаяся в хлорпикрине, при длительном воздействии гидролизует хлорпикрин, при этом образуется хлористый водород, который с железом дает водород в момент выделения. Последний восстанавливает хлорпикрин до метиламина:



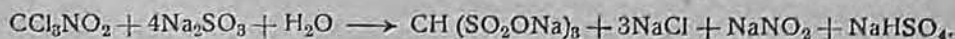
Водноспиртовые растворы цианистых солей бурно реагируют с хлорпикрином, в результате чего образуется ряд продуктов. Так при реакции с KCN удалось (86) выделить  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KCl,  $\text{KNO}_2$ ,  $(\text{COOK})_2$ , хлорциан, дициан, нитрил нитрохлормалоновой кислоты и др. Схема реакции не выяснена в достаточной степени, но образование некоторых продуктов можно предвидеть, например, нитрилхлормалоновой кислоты, которая может образоваться по реакции:



При нагревании спиртового раствора сульфита или бисульфита натрия с хлорпикрином образуется натриевая соль нитрометандисульфокислоты (87):



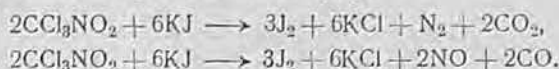
При нагревании до 160—180° (под давлением) нитрогруппа последнего соединения также заменяется на сульфогруппу; в результате образуется натриевая соль метантрисульфокислоты:



Хлорпикрин во многих реакциях выступает как окислитель.

<sup>1</sup> Реактив Грисса-Илосвая на азотистую кислоту состоит из уксуснокислого раствора  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты.

Иодистый калий в водноспиртовом растворе окисляется хлорпикрином до элементарного иода (88):

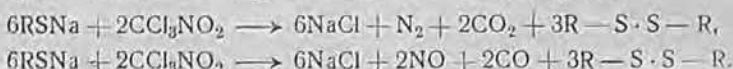


Повидимому, эта реакция частично может протекать и в сторону образования  $\text{CJ}_4$  (89):

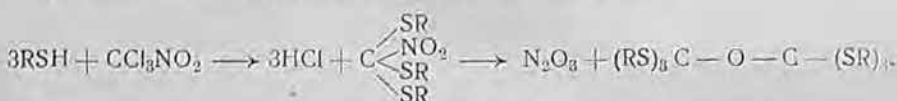


Четырехиодистый углерод легко окисляется с образованием  $\text{J}_2$ . В качестве окислителя при синтезе хинолина вместо нитробензола может быть применен хлорпикрин (90).

В противоположность Раю (92), Мельников (91) показал, что хлорпикрин окисляет меркаптаны до дисульфидов:

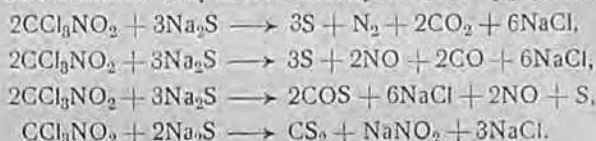


По Раю же эта реакция протекает по схеме:



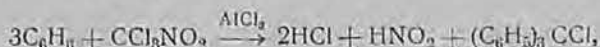
Так как в результате реакции образуются кристаллические осадки, то Рай предложил использовать эту реакцию для качественного определения меркаптанов, а Мельников — для качественного определения хлорпикрина (93).

Хлорпикрин с сернистыми щелочами реагирует как окислитель (88). В результате реакции образуется ряд продуктов. Схему реакции можно выразить следующими уравнениями:



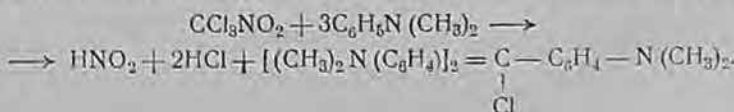
При этих реакциях атомы хлора хлорпикрина количественно связываются в виде  $\text{NaCl}$ , поэтому эта реакция предложена для количественного определения хлорпикрина (94).

Хлорпикрин в присутствии хлористого алюминия реагирует (95) с бензолом, образуя сначала трифенилхлорметан:



который, как известно, легко омыляется до трифенилкарбинола.

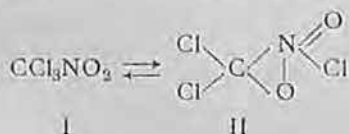
Хлорпикрин реагирует с диметиланилином (96) с образованием кристаллиолета (краситель трифенилметанового ряда):





Эта реакция предложена для качественного определения хлорпикрина (80), но она мало чувствительна.

Хлорпикрин при воздействии ультрафиолетовых лучей распадается на фосген и хлористый нитрозил. При действии серной кислоты, а еще лучше олеума (97), хлорпикрин образует те же продукты. Нагревание хлорпикрина до 170° при давлении 60—200 мм также приводит к этим продуктам, что и дало основание некоторым химикам (108) считать возможным существование хлорпикрина в двух таутомерных формах I и II:



При обычных условиях преобладает форма I. Вторая же форма в заметных количествах образуется лишь при повышенной температуре, освещении, или при воздействии на хлорпикрин каких-либо реагентов: серной кислоты и др., которые смещают равновесие в сторону образования нестойкого продукта (II) (108).

Все же химическими методами наличие формы II твердо не доказано и существование этой формы не обнаружено до сих пор и физическими методами (98).

В полевых условиях хлорпикрин определялся следующим методом: воздушная смесь пропусклась через раскаленную трубку и, по охлаждении, через раствор иодистого калия с крахмалом. При наличии в воздухе хлорпикрина раствор окрашивался в синий цвет. Метод основан на термическом распаде хлорпикрина с образованием хлора. Этот метод не специфичен, так как фосген, хлор и многие органические хлор- и бромсодержащие вещества дают в этих условиях такой же эффект.

Хлорпикрин может быть обнаружен по осадку, образующемуся в результате реакции с щелочным раствором тиофенола (см. стр. 232). Чувствительность этой реакции — 0,01 г хлорпикрина в 1 л воздуха.

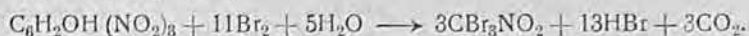
**Количественное определение.** Хлорпикрин количественно определяется по реакции с KI по выделившемуся иоду, а также по реакции с Na<sub>2</sub>S по выделившемуся NaCl (титрование по Фольгардту). Все эти реакции разобраны выше (см. стр. 232).

**Физиологическое действие.** Хлорпикрин обладает слезоточивым, удушающим и общедовитым действием. Непереносимая концентрация — 0,43 мг/л. Смертельная концентрация — 0,8 мг/л при экспозиции в течение 30 минут и 2,4 мг/л при экспозиции в течение 1 минуты.

**Применение.** Во время первой империалистической войны имел широкое применение в качестве ОВ. В настоящее время применяется как дезинфекционное средство, а также для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Имеет некоторое применение в качестве тренировочного ОВ.

## Бромпикрин

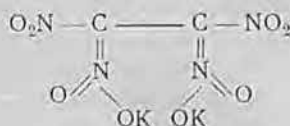
Из аналогов хлорпикрина известен бромпикрин  $\text{CBr}_3\text{NO}_2$ . Он получается бромированием пикриновой кислоты или лучше ее солей (пикратов) (99):



Бромпикрин подобно хлорпикрину может быть получен бромированием различных полифенолов.

**Свойства.** Бромпикрин — жидкость с темп. кип.  $127^\circ$ , при давлении 18 мм и темп. пл.  $+10^\circ$ ,  $d^{18} = 2,78$ .

Химические свойства его сходны с хлорпикрином, но некоторые реакции отличаются от последнего, например, при действии  $\text{KOH}$  на бромпикрин образуется калиевая соль аси-формы тетранитроэтана:

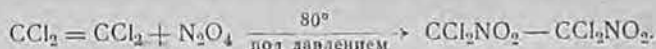


При хранении бромпикрин неустойчив и выделяет бром. Физиологические свойства сходны с хлорпикрином.

## Тетрахлординитроэтан

Из гомологов хлорпикрина заслуживает внимания тетрахлординитроэтан,  $\text{NO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{NO}_2$ .

Получается он довольно трудным путем, а именно: присоединением сухого азотноватого ангидрида к тетрахлорэтилену (100):



**Свойства.** Тетрахлординитроэтан — бесцветные кристаллы с темп. пл.  $142-145^\circ$  с разложением. По физиологическому действию значительно превосходит хлорпикрин.

Известен ряд галоидонитропроизводных этой группы, которые обладают значительным физиологическим эффектом, но трудность их получения делает пока невозможным применение этих веществ в качестве ОВ.

## Фторнитрат

Одно время большое внимание иностранной прессой уделялось открытому Кади (101)  $\text{FNO}_3$ . Он получил это соединение пропусканием газообразного фтора через 3 н. раствор азотной кислоты.

По данным Руффа (102) реакция протекает лучше и без взрыва, если применить концентрированную азотную кислоту. При  $-35^\circ$  реакция количественно протекает по уравнению:



Свойства. Бесцветный газ с неприятным запахом и темп. кип.  $-45,9^\circ$ . Упругость пара  $p$  в интервале от  $-128^\circ$  до  $-68^\circ$  определяется по формуле:

$$\lg p = -1044,9 \frac{1}{T} + 7,478,$$

где  $T$  — абсолютная температура.

Удельный вес жидкого  $\text{FNO}_3$  при  $-175^\circ$  равен 1,909 и при  $-45,9^\circ$  — 1,507. При нагревании и при ударе взрывается с образованием белого дыма и окислов азота.

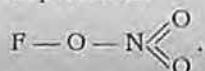
С водой реагирует с образованием  $\text{F}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ , а также  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ . Со слабыми растворами щелочей (2%) реагирует по схеме:



Крепкие растворы щелочей (20%) реагируют с  $\text{FNO}_3$  по той же схеме, но образовавшаяся окись фтора  $\text{F}_2\text{O}$  разлагается с выделением кислорода.

С глицерином, ацетоном и ледяной уксусной кислотой не реагирует. При соприкосновении со спиртом, эфиром и анилином взрывает. С некоторыми хлоридами металлов ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) образует неустойчивые комплексы, разлагающиеся даже влагой воздуха. Устойчив по отношению к некоторым металлам (медь, бронза, железо).

Руфф, на основании легкого отщепления  $\text{F}_2\text{O}$  водой или щелочами, установил, что  $\text{FNO}_3$  является производным оксифторида и имеет следующее строение:



Такое строение подтверждается и вычислением параволя (105).

Физиологическое действие. Вдыхание паров  $\text{FNO}_3$  (по данным Руффа) через 20 минут вызывает затруднение дыхания, которое продолжается в течение нескольких часов. Помимо этого  $\text{FNO}_3$  раздражает носовую полость и вызывает головную боль.

Физические и химические свойства  $\text{FNO}_3$  — низкая температура кипения, быстрое разложение водой, легкий распад под влиянием механических воздействий и пр. — указывают на малую пригодность этого вещества как ОВ.

Физиологическое действие этого вещества также полностью не выяснено, а по опубликованным предварительно сообщениям весьма трудно сделать какой-либо положительный вывод.

### Галоидонитрозосоединения

Эти соединения были получены только в последние годы и еще до сих пор недостаточно исследованы. Но даже по первым работам можно судить об их высокой токсичности.

### Трифторнитрозометан (103)

Трифторнитрозометан получается фторированием смеси  $\text{AgCN}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Наряду с трифторнитрозометаном при этой реакции образуется  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  и др.

Свойства. Трифторнитрозометан в жидком состоянии имеет темносинюю окраску, подобную цвету концентрированных растворов медных солей. Характерно, что окраска сохраняется и в газообразном состоянии. Вдыхание паров трифторнитрозометана вызывает головную боль и болезненное состояние всего организма.

### Трихлорнитрозометан (104)

Трихлорнитрозометан образуется при действии азотной кислоты на соль трихлорметилсульфиновой кислоты:



Необходимая для реакции сульфоновая кислота получается действием царской водки на сероуглерод с последующим восстановлением образовавшегося хлорангида трихлорметансульфокислоты сероводородом:

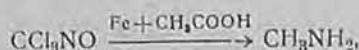


Свойства. Трихлорнитрозометан — синяя жидкость с темп. кип.  $+5^\circ$  при давлении 70 мм,  $d_4^{20} = 1,50$ . Растворим в обычных органических растворителях и нерастворим в воде. Водой гидролизуется весьма медленно. Легко окисляется до хлорпикрина:



При окислении может также образоваться гексахлорэтан:  $\text{CCl}_3\text{CCl}_3$ .

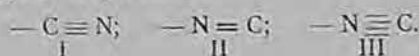
В зависимости от условий трихлорнитрозометан восстанавливается до метиламина или до фосгеноксида:



Физиологическое действие. Трихлорнитрозометан действует аналогично хлорпикрину. Более подробных указаний в литературе не имеется.

### ЦИАНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Класс цианистых соединений характеризуется присутствием группы —CN. По структурной теории для циан-группы возможны три формулы строения:





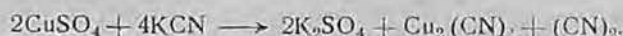
Последняя формула (III) противоречит всем свойствам цианистых соединений, а потому в настоящее время от нее отказались. Формула (I) соответствует нитрильной, а II — изонитрильной форме. Изонитрильные соединения значительно токсичнее нитрильных (109), так как являются, благодаря наличию ненасыщенного углеродного атома, весьма реакционноспособными веществами, но и нитрильные соединения довольно токсичны. Физиологическое действие последних может быть объяснено присутствием атома азота с переменной валентностью, что и обуславливает значительную реакционную способность данных соединений.

### Циан

Циан является простейшим представителем рассматриваемой группы соединений. В свободном состоянии неизвестен: в момент получения он переходит в димер  $(CN)_2$  или полимер  $(CN)_x$ .

Для получения дициана существует несколько методов:

1. Взаимодействие цианистого калия и сульфата меди при  $50^\circ$ :



2. Диссоциация цианистого серебра при  $330-380^\circ$  (110).

3. Нагревание цианистой ртути,  $Hg(CN)_2$ .

4. Действие хлорного железа на цианистую медь,  $Cu(CN)_2$ .

Последние три способа дают совершенно чистый продукт (111).

Свойства. Дициан — газ, темп. кип. —  $21,17^\circ$ ; уд. вес при темп. кип. = 0,9537. Упругость пара  $p$  в пределах от  $-22,9^\circ$  до  $-14,4^\circ$  может быть вычислена по формуле:

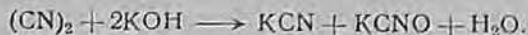
$$\lg p = \frac{-1818,554}{T} - 5,0183 \lg T + 22,3008 \quad (112), (113),$$

где  $T$  — абсолютная температура.

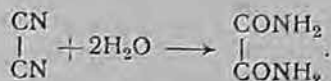
Дициан горит пурпурным пламенем.

В воде растворяется, но водный раствор не прочен и разлагается с образованием азульмовой кислоты, щавелевокислого аммония, углекислого аммония, синильной кислоты и мочевины.

Щелочи действуют на дициан с образованием цианистых и циановых солей:



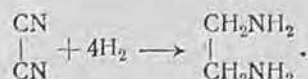
В присутствии концентрированной соляной кислоты и перекиси водорода дициан присоединяет воду с образованием амида щавелевой кислоты:



Эта реакция может служить доказательством нормального (нитрильной формы) строения дициана.

При продолжительном нагревании дициан переходит в аморфный порошок — парацан  $(\text{CN})_x$ . При высокой температуре парацан деполимеризуется в дициан.

Водород в момент выделения переводит дициан в этилендиамин.

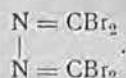


**Физиологическое действие.** Дициан — ядовитый газ; по характеру действия на организм он сходен с синильной кислотой (см. ниже), но действует значительно слабее (113).

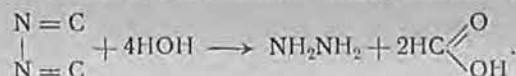
**Строение.** Дициан по своим химическим и физическим свойствам должен иметь нормальное строение:



Интересна попытка получения дициана с изостроением  $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$  действием щелочи на изоциантетрабромид:



В результате образуется газообразное вещество весьма ядовитое с довольно сильным изонитрильным запахом (114). Полученный газ при гидролизе образует муравьиную кислоту и гидразин, что может быть объяснено следующей схемой реакции:



На основе этой реакции можно полагать, что таким образом полученный дициан имеет строение изонитрила.

Низкая температура кипения, растворимость в воде, сравнительно невысокая токсичность делают маловероятным применение дициана в качестве ОВ.

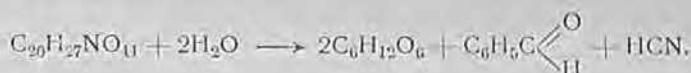
### Синильная кислота

Значительно больший интерес представляет синильная кислота. Ядовитость синильной кислоты известна давно, поэтому в прошлой войне были произведены многочисленные попытки применения этого вещества в качестве ОВ. Как известно, плотность паров синильной кислоты по отношению к воздуху меньше единицы, поэтому все попытки образования стабильного ядовитого облака ОВ не увенчались успехом. Так же безуспешно закончилась попытка применения синильной кислоты с «утяжелителями». Смесь состояла из хлористого мышьяка, хлороформа и синильной кислоты и называлась «венсенитом».

Несмотря на неудачи в прошлом, мысль о применении синильной кислоты далеко не оставлена капиталистическими дер-

жавами. Это видно хотя бы из того, что научно-исследовательские работы в области синтеза HCN, а также производство цианидов, даже по опубликованным данным, чрезвычайно выросли и продолжают широко развиваться. Особое внимание, которое уделяется за границей синильной кислоте, объясняется некоторыми особенностями ее физиологического действия. Синильная кислота при сравнительно высоких концентрациях порядка 0,3 мл/л оказывает молниеносное действие. Правда, более низкие концентрации даже при длительной экспозиции часто не оказывают никакого действия на человека. Другой особенностью синильной кислоты является то, что ее пары сравнительно плохо поглощаются активированным углем, а поэтому для эффективной защиты необходимо ввести в патрон противогаса дополнительный химпоглотитель, например, соли серебра. Поэтому на изучение свойств синильной кислоты и методов защиты от нее следует обращать должное внимание.

Синильная кислота имеет в природе довольно широкое распространение, главным образом в виде глюкозидов: в горьких миндалях, косточках вишен, персиков, слив, абрикосов, яблок, груш и т. д. находится глюкозид амигдалин  $C_{20}H_{27}O_{11}$ . При кипячении со слабой соляной кислотой или при обработке ферментом эмульсином, находящимся в растениях вместе с амигдалином, последний распадается на сахар, бензойный альдегид и синильную кислоту:



По гипотезе Трейба (115) синильная кислота является первичным продуктом ассимиляции азота растениями. Таким образом по этой теории синильная кислота должна присутствовать во всех растениях.

Розенталер (116) проверял эту гипотезу; он обследовал 88 растений, причем следы синильной кислоты им были открыты у 56 растений. Таким образом теория Трейба получила значительное подтверждение.

Для получения синильной кислоты в производственных масштабах существует ряд методов: почти все эти способы основаны на предварительном получении солей синильной кислоты (цианидов) и последующей обработке их серной кислотой:

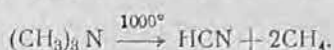
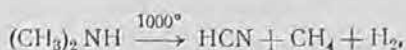


Последняя реакция легко осуществима, а поэтому весь вопрос сводится к получению цианидов.

Наиболее важные промышленные способы получения синильной кислоты являются следующие:

1. Получение из паточной барды (отбросов сахарного производства). Метод основан на том, что находящиеся в этих отбросах бетаиновые основания при прокаливании образуют

амины, которые при 1000° превращаются в синильную кислоту (117):



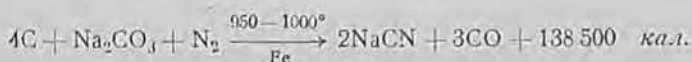
Помимо этих продуктов, при данном процессе образуется и ряд других:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и пр. Получаемая синильная кислота весьма разбавлена, а поэтому после ряда очисток ее поглощают щелочью.

2. Из аммиака и окиси углерода (118) (по Бредигу) при пропускании этих газов над катализатором:

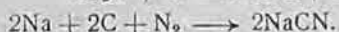


В качестве катализаторов для этой реакции испытаны были окислы различных металлов: алюминия, тория, урана, магния, церия и др.

3. Весьма интересным является метод, предложенный Бечером, по которому пропускают азот через прокаленную смесь угля и соды в присутствии железа в качестве катализатора:



На самом деле этот процесс протекает по значительно более сложной схеме и может быть выражен следующим рядом уравнений (119):



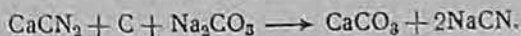
4. Опубликовано значительное количество патентов по получению  $\text{HCN}$  из углеводородов и азота или аммиака (120, 121, 122). Образование синильной кислоты из углеводородов и азота (или аммиака) может быть представлено следующей схемой:



С повышением температуры увеличивается выход синильной кислоты, так как она является эндотермическим соединением (теплота образования газообразной  $\text{HCN}$  из элементов равна 29980 кал на 1 г-мол).

При проведении этих реакций предложены различные катализаторы.

5. Синильная кислота получается также при прокаливании кальций-цианамид с углем и содой (123):





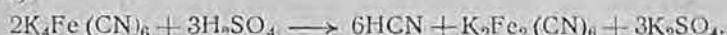
6. Кастнер (124) для получения чистого цианида предложил пропускать аммиак над расплавленным металлическим натрием



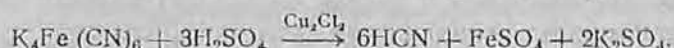
и образуемый амид натрия нагревать с углем



7. Для лабораторных целей синильная кислота получается действием разбавленной серной кислоты на желтую кровавую соль (125):



Образование эверитовой соли,  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ , можно избежать, применяя в качестве катализатора полухлористую медь:



Физические свойства. Синильная кислота — бесцветная жидкость с характерным запахом горьких миндалей (этот запах не всеми воспринимается). Темп. кип. =  $+25,65^\circ$ . По данным различных авторов темп. пл. колеблется в пределах от  $-13,4^\circ$  до  $-14,86^\circ$ . Наиболее точной величиной следует считать темп. пл.  $-14,86^\circ$ , приведенную в работе Перри и Портера (126).

Упругость синильной кислоты может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p = 9,333902 - \frac{1864,8}{T} \text{ для твердой HCN}$$

$$\lg p = 9,944603 - \frac{1453,063}{T} \text{ для жидкой HCN}$$

Упругость пара HCN в зависимости от температуры приведена в табл. 27 (126).

Удельный вес HCN  $d_4^{10} = 0,7017$ ;  $d_4^{20} = 0,6884$ .

Синильная кислота смешивается с водой во всех отношениях. В спирте, хлороформе, бензоле, эфире и в др. органических растворителях хорошо растворима.

HCN весьма слабая кислота: даже углекислота и сероводород вытесняют синильную кислоту из ее солей.

ТАБЛИЦА 27

Упругость пара синильной кислоты в зависимости от температуры

Температура в $^\circ\text{C}$	Давление в мм рт. столба	
	найдено	вычислено
Твердая HCN	*	
— 29,40	50,24	48,66
— 19,70	95,49	95,49
— 15,15	128,75	128,75
Жидкая HCN		
— 8,02	183,08	183,26
0,00	264,39	265,42
12,20	448,93	448,20
16,67	538,35	537,14
25,57	757,27	757,78
25,65	—	760,00
27,32	807,88	808,90

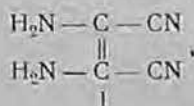
**Химические свойства.** Безводная химически чистая синильная кислота является довольно устойчивым веществом. В присутствии же следов влаги, а главным образом, аммиака, щелочей и кислорода, как уже давно указывалось Мидлоном, Вигерманом, Жираром и др. (127), способна к полимеризации, в результате чего синильная кислота превращается в темноокрашенную твердую массу. Наряду с этим выделяются и газообразные продукты ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и др.). Процесс полимеризации протекает с выделением тепла и часто сопровождается разрывом даже стальной оболочки.

Для стабилизации синильной кислоты предложено много способов, которые можно разделить на три группы: а) с металлическими порошками, б) с помощью адсорбентов и в) с помощью кислот, хлорангидридов и ангидридов кислот.

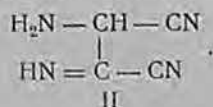
Наиболее распространенным является последний метод, так как он обеспечивает связывание аммиака, который, видимо, является основным фактором полимеризации. В качестве стабилизатора применяют серную, сернистую, соляную кислоты, которые добавляются к синильной кислоте в небольшом количестве — около 0,01—0,02%, а из органических кислот — шавелевую, муравьиную и уксусную кислоты.

В последнее время в США наибольшее применение получил метод стабилизации синильной кислоты хлорцианом, добавляемым в количестве 8—15%.

Исследованию продуктов полимеризации уделялось большое внимание, но до сих пор состав и строение еще не выяснены. Установлено, что при обработке полимеризационной массы органическим растворителем извлекается небольшое количество вещества, которое после очистки имеет темп. пл.  $180^\circ$  (с разложением). Вещество по составу соответствует тетрамеру синильной кислоты  $(\text{HCN})_4$ . Состав остальной массы полимеризованного продукта не выяснен. Гришкиевич-Трохимовский (177) на основании некоторых реакций считает, что тетрамер является динитрилом диамино-малеиновой кислоты (I):

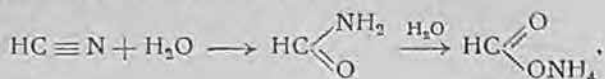


английские же химики Хинкель, Рихардс и Томас (178) — динитрилом аминокимантарной кислоты (II):

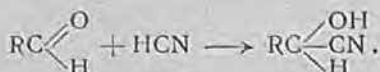


Синильная кислота реагирует с различными соединениями по двум направлениям: а) присоединение по тройной связи группы  $-\text{C} \equiv \text{N}$  (см. стр. 238) и б) замещение водорода  $\text{HCN}$  на различные атомы или радикалы.

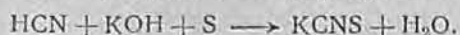
Синильная кислота может присоединить воду, образуя аммониевую соль муравьиной кислоты:



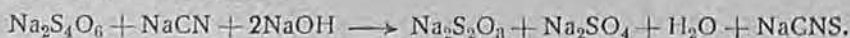
HCN присоединяется к альдегидам и кетонам, образуя оксинитрилы. Более легко эта реакция протекает в присутствии щелочей (128, 129):



Синильная кислота в присутствии щелочей присоединяет серу, образуя при этом соль роданистоводородной кислоты:



Эту реакцию использовали в качестве противоядия при отравлении синильной кислотой (или цианидами), так как образовавшаяся соль роданистой кислоты почти безвредная. В настоящее время найдено, что для этой цели более эффективно действуют соли полиотионовых кислот (130). В этом случае реакция идет по схеме:



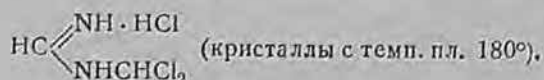
Найдено, что с пентатионатом скорость реакции в 5 раз больше, чем с тетрагионатом.

Водородом в момент выделения восстанавливаем синильную кислоту до метиламина (131):



При пропускании сухого хлористого водорода (по Готье) (133) при температуре не выше  $+10^\circ$  в безводную синильную кислоту до насыщения и последующем нагревании в запаянной трубке до  $35-40^\circ$  образуется с небольшим выходом продукт присоединения состава  $\text{HCN} \cdot \text{HCl}$ .

Как показал Прандтль (134), в известных условиях реакция синильной кислоты с хлористым водородом идет главным образом в сторону образования солянокислого дихлорметилформамида:



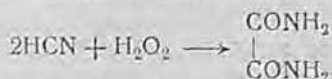
Бромистый водород также присоединяется к синильной кислоте, образуя продукты присоединения  $\text{HCN} \cdot \text{HBr}$ . С иодистым водородом образуется  $\text{HCN} \cdot \text{HI}$ . Оба эти вещества неустойчивы.

С диазометаном синильная кислота образует ацетонитрил и метилизонитрил (135):



Синильная кислота со щелочами образует соли, из которых наиболее важными и широко применяемыми в мирной промышленности являются NaCN и KCN.

Перекись водорода окисляет HCN до оксамиды (132):

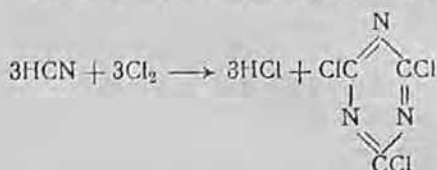


Оксамид — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $417^\circ$  (с разложением). В воде мало растворим.

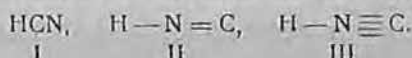
При действии хлора на водный раствор синильной кислоты образуется хлорциан (136):



Действие хлора на HCN на солнечном свете в отсутствии воды приводит к образованию хлористого цианура:

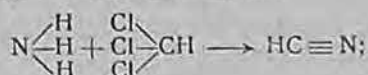


Строение синильной кислоты. По теории строения для синильной кислоты возможны три формы:



Последняя форма по ряду соображений в настоящее время отвергнута. Наличие первых двух структурных форм (I и II) для синильной кислоты подтверждено большим количеством фактов.

Нормальное строение HCN (I) доказывается следующими реакциями: образованием синильной кислоты при взаимодействии аммиака и хлороформа под давлением:



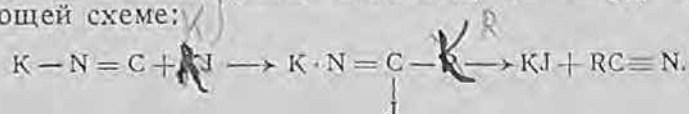
восстановлением и омылением синильной кислоты; образованием HCN из муравьинокислого аммония и др.

С другой стороны, реакция с диазометаном (см. стр. 243) указывает на существование двух форм, в результате которой образуется смесь нитрила и изонитрила. Смесь нитрилов и изонитрилов образуется также при взаимодействии солей синильной кислоты с галоидалкилами: щелочные соли образуют главным образом нитрилы, а соли серебра — главным образом изонитрилы (138). Неф (137) считает, что структурная формула HCN соответствует изонитрильной форме (II), так как синильная кислота весьма ядовита (что свойственно только веществам



с изонитрильной формой) и с нею очень легко протекают реакции присоединения.

Образование нитрилов при взаимодействии между цианистыми солями и галогенными алкилами, по Нефу, происходит по следующей схеме:



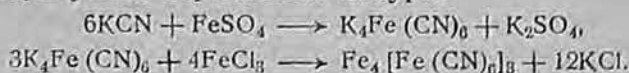
Исследование теплосмкости парообразной HCN показало, что она является смесью двух таутомерных форм — нормальной и изоформы (139). При комнатной температуре содержание изоформы незначительно (десятые доли процента), а с повышением температуры содержание изоформы увеличивается (140).

Раман-спектр (141) безводной синильной кислоты показывает самую сильную линию  $2094 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую нормальной форме, более слабая линия —  $3220 \text{ см}^{-1}$  соответствует связи между Н и группой —CN, а самая слабая линия  $2062 \text{ см}^{-1}$  обусловлена присутствием очень небольшого количества изонитрильной формы. На основании этого считают, что безводная синильная кислота состоит из 99,5% нормальной формы и только 0,5% — изоформы.

Таким образом физические методы исследования строения синильной кислоты твердо установили, что она состоит из таутомерной смеси обеих форм, причем изоформа при нормальных условиях присутствует в небольшом количестве.

#### Качественное определение синильной кислоты

Реакция образования берлинской лазури. При взаимодействии синильной кислоты (цианидов) с солями окиси и закиси железа<sup>1</sup> с последующим подкислением реакционной смеси образуется берлинская лазурь:

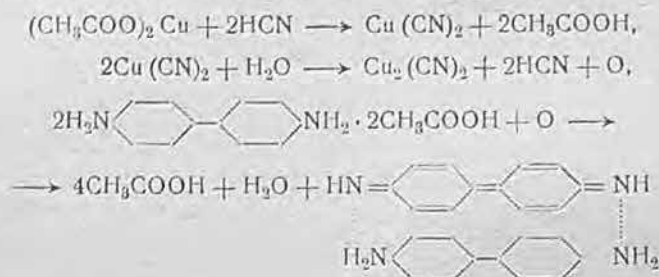


Реакция специфичная и довольно чувствительная, так как при содержании HCN в количестве  $0,006 \text{ г/л}$  мгновенно образуется осадок. При малых концентрациях образуется зеленовато-синяя окраска.

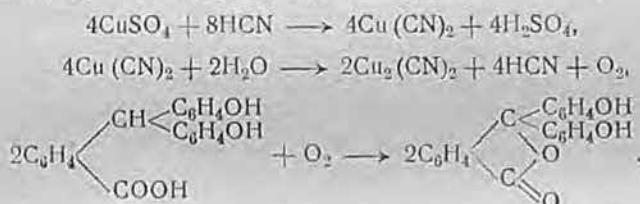
Бензидиновая реакция. Синильная кислота легко открывается бумажкой, смоченной уксусномедной солью и серно-кислым бензидином (142). Такая бумажка окрашивается в интенсивный синий цвет при содержании HCN  $0,007 \text{ г/м}^3$ ; слабое окрашивание получается еще при содержании HCN  $0,0015$ — $0,0020 \text{ г/м}^3$ . Реакция не специфична (146).

<sup>1</sup> Для этой реакции можно применить одну только закисную соль, так как она содержит небольшое количество окисной соли.

Реакция основана на том, что окисная соль меди при взаимодействии с синильной кислотой образует закисную соль с выделением при этом кислорода. Выделившийся кислород окисляет бензидин в окрашенное в синий цвет мерихиноидное производное. Реакция может быть выражена следующей схемой:



Фенолфталениновая реакция. Бумажка, смоченная щелочным раствором фенолфталена (продукта восстановления фенолфталейна) и раствором медного купороса, в присутствии синильной кислоты окрашивается в розовый или красный цвет в результате окисления фенолфталейна до фенолфталейна. Схема протекающих при этом реакций следующая:



Образовавшийся фенолфталейн окрашивает бумажку вследствие наличия щелочи.

Реакция весьма чувствительна и дает эффект при концентрации 1 мг HCN в 1 м³ воздуха, но не специфична (в частности, сероводород дает такой же эффект). Поэтому перед реакцией на HCN надо убедиться в отсутствии сероводорода или удалить его, пропуская газовую смесь через раствор уксуснокислого свинца.

Синильную кислоту можно определить и путем перевода ее в родановое железо посредством тетратионовокислого натрия (143) или сернистого аммония и хлорного железа. Реакция весьма чувствительна и дает эффект при концентрации HCN 0,5 мг/м³.

С пикриновой кислотой (вернее, пикратом натрия) синильная кислота дает красное окрашивание вследствие образования изопурпуровой кислоты (144). Чувствительность реакции с достаточной точностью не определена.

Помимо указанных реакций для качественного определения синильной кислоты предложен ряд других, не представляющих большого интереса.

## Количественное определение синильной кислоты

Весьма часто применяют способ Либиха, основанный на взаимодействии солей синильной кислоты с  $\text{AgNO}_3$ . При этом вначале выпадает осадок  $\text{AgCN}$ :



образующийся осадок при встряхивании исчезает, так как он растворяется в избытке  $\text{KCN}$ :



Конец реакции узнается по образованию исчезающей мути, вследствие дальнейшего взаимодействия комплексного соединения  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  с  $\text{AgNO}_3$ :



Конец титрования легче обнаруживается при добавлении к титруемому раствору нескольких капель раствора  $\text{KJ}$  (145). В этом случае образуется желтый осадок  $\text{AgJ}$



Другим способом количественного определения синильной кислоты является метод Фордос-Гелис (180), измененный Виландом. По этому методу синильная кислота улавливается раствором бикарбоната натрия, а затем определяется по количеству израсходованного иода, на основе реакции:



Существует несколько колориметрических способов определения синильной кислоты, из которых наиболее важными являются следующие:

1. Способ Каца и Лугфаллоу, основанный на изменении окраски фенолфталеиновой и пикратной индикаторных бумажек. Интенсивность окраски этих бумажек в присутствии синильной кислоты зависит от концентрации  $\text{HCN}$  в воздухе. Сравнивая цвет реактивных бумажек после воздействия на них содержащей  $\text{HCN}$  газовой смеси со стандартами, легко определить концентрацию  $\text{HCN}$  в воздухе.

2. Ю. Мейер (181) видоизменил способ Линка и Меккеля (182) по определению синильной кислоты родановой реакцией. Способ Мейера основывается на образовании при пропускании синильной кислоты в раствор двусернистого натрия соли роданистоводородной кислоты:



После подкисления полученной реакционной смеси туда добавляют раствор азотнокислого железа, в результате чего образуется окрашенное в интенсивно красный цвет роданистое железо,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Густота окраски полученного раствора колори-

метрически сравнивается с известным раствором роданистого железа, после чего легко вычислить содержание синильной кислоты. Реакция очень чувствительна: ею можно определить HCN с достаточной точностью при содержании ее около 0,001 мг в 1 л воздуха.

**Физиологическое действие.** Синильная кислота является сильным ядом для высших, а также и для низших существ животного и растительного царства, а потому обладает значительными антисептическими свойствами: она задерживает и прекращает процессы брожения и гниения. Достаточно ввести в организм одну каплю HCN (0,05 г), чтобы убить человека, причем особенностью синильной кислоты является ее молниеносное физиологическое действие при летальных концентрациях.

Действие синильной кислоты приближается к действию общих наркотических веществ. Все эти вещества образуют с живой материей обратимые комплексы.

Синильная кислота обладает менее выраженным общим действием. Она вступает в соединение только с некоторыми элементами активной поверхности клетки: с минеральными атомами, играющими роль катализаторов в окислительных процессах.

Из всех каталитических процессов клетки синильная кислота парализует только окисление, приводя ткани в условия анаэробной жизни.

Образующиеся соединения также обратимы. Они могут разлагаться. Протоплазма снова оживает, если действие яда не было слишком долгим, и в зависимости от природы вещества яд выделяется легкими или почками как таковой или в связанном виде.

Степень отравления зависит от некоторого состояния равновесия и может прогрессировать только в том случае, если скорость образования комплекса адсорбции больше скорости его диссоциации, т. е. если концентрация яда во внеклеточной среде достаточно велика (Эдере и Истэн).

**Применение.** Во время первой империалистической войны были произведены попытки применения синильной кислоты в качестве ОВ. Эти попытки не увенчались успехом; повидимому, это связано с трудностью создания стабильной концентрации паров HCN в воздухе; как уже указывалось, плотность паров синильной кислоты по отношению к воздуху меньше единицы. Такой же успех имело применение смеси под названием «венсенит», которая состоит из синильной кислоты, хлороформа, хлористого мышьяка и хлористого олова.

В будущем вряд ли будут оставлены попытки применения синильной кислоты в качестве ОВ, учитывая ее токсичность, молниеносное действие и затрудненность защиты обычным противогазом.

Синильная кислота и ее соли имеют большое применение в народном хозяйстве; значительное количество ее потребляет сельское хозяйство (в особенности в США) в качестве фунгисидного средства; с успехом она применяется для дезинфекционных



целей; во многих отраслях промышленности — при флотации, в гальванопластике, при закалке стали, в химической промышленности для различных синтезов и во многих других отраслях.

### Галоидоцианы

С заменой водорода HCN на галоид токсичность галоидоциана падает, но появляется новое действие — слезоточивое.

В табл. 28 даны важнейшие моменты физиологического действия хлор- и бромцианов на человека и крупных животных в зависимости от экспозиции и концентрации (183).

ТАБЛИЦА 28

Физиологическое действие галоидоцианов в зависимости от экспозиции и концентрации

Химическое вещество	Время	Концентрация мг/м <sup>3</sup>	Получающийся эффект
Хлорциан	Несколько минут	2,5	Раздражение глаз (у людей)
	Несколько минут	5	Раздражение глаз и дыхательных путей (у людей)
	4 часа	120	Смерть крупных животных от легочного отека (удушающее действие)
Бромциан	7—8 минут	400—500	Быстрая смерть крупных животных
	Несколько секунд	35	Непереносимая для человека. Вызывает слезотечение и кашель.
	2—3 минуты	750	Заболевание дыхательных органов (бронхит, воспаление легких, отек) у человека и крупных животных

В прошлой войне в качестве ОВ применялись хлорциан и бромциан (главным образом в смесях).

### Хлорциан

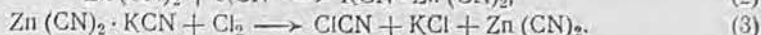
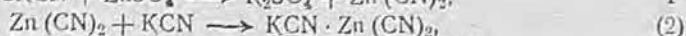
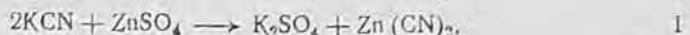
Для получения хлорциана применяются следующие способы:  
1) Хлорирование водных растворов цианидов:



Однако, если вести процесс по схеме этой реакции, то образовавшийся галоидоциан реагирует с цианистой солью и дает парациан:



Для предотвращения этой реакции прибавляют к реакционной смеси сернокислый цинк, и тогда реакция протекает по следующей схеме:



Выделяющийся  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  опять образует по уравнению (2) комплекс с KCN и снова взаимодействует с хлором, а под конец реакции начнет хлорироваться и  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ :



Таким образом по этой схеме хлорируется комплексное соединение цианистого калия и цинка, неспособное реагировать с образовавшимся галоидоцианом.

2) Хлорирование водных растворов цианидов в кислой среде (лучше в солянокислой):



Физические свойства (149). Хлорциан — бесцветная жидкость с темп. кип.  $+12,6^\circ$  и темп. пл.  $-6,5^\circ$ ; уд. вес при  $0^\circ$  — 1,2220; при  $4^\circ$  — 1,2180 и при  $12,6^\circ$  — 1,963.

Вычисленная летучесть хлорциана при  $15,5^\circ$  равна 2 600 000 мг/м<sup>3</sup>. Упругость паров хлорциана ( $p$ ) в миллиметрах ртутного столба при различных температурах ( $t$ ) следующая:

$t$	-30	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60
$p$	68,30	148,21	270,51	441,10	681,92	1001,87	1427,43	1987,96	2719,29	3664,24

Теплота образования (150) жидкого хлорциана из элементов равна — 14,500 кал, а газообразного — 23,300 кал на 1 г-мол.

Для реакции  $\text{CN} + \text{Cl}$  соответственно — 17,700 и — 26,500 кал. Хлорциан заметно растворяется в воде; так в 100 мл воды при  $15^\circ$  растворяются 7 г хлорциана. Значительно лучше растворяется в органических растворителях (в спирте 40%, в эфире 16%).

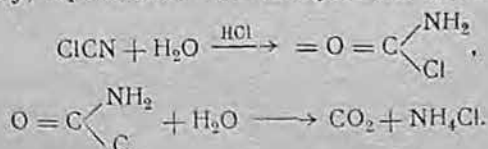
Химические свойства. Группа циан, как уже отмечалось, имеет большое сходство с галоидом, а поэтому называется псевдогалоидом. В хлорциане это сходство выступает весьма рельефно. Гидролиз хлорциана водой протекает медленно, в результате чего образуются хлористоводородная и циановая кислоты:



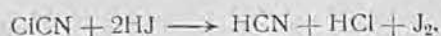
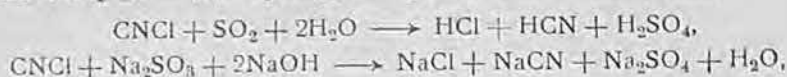
Со щелочами реакция протекает значительно быстрее (151):



В солянокислом растворе гидролиз протекает по другой схеме; в результате образуются хлористый аммоний и  $\text{CO}_2$ . Реакция, повидимому, протекает по следующей схеме:



Аналогично галоидам хлорциан способен к реакциям окисления, так, например, он окисляет сернистую кислоту до серной, сульфит натрия — до сульфата (152),  $\text{HJ}$  — до иода:



Последнюю реакцию можно использовать для количественного определения хлорциана.

Весьма важной реакцией является образование цианамиды при взаимодействии аммиака и хлорциана (153):

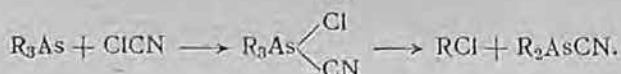
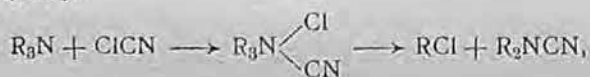


С первичными аминами хлорциан в зависимости от условий образует цианамиды или гуанидины:



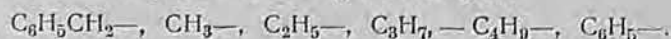
В США эту реакцию используют для получения ускорителей при вулканизации каучука. В качестве ускорителей применяют дифенилгуанидин и дитолилгуанидин.

Третичные амины, как и третичные арсины, присоединяются к галоидоцианам. Продукт присоединения легко отщепляет галоидалкил (154):



Применяя для этой реакции арсины или амины с различными радикалами, можно определить так называемую сродствоёмкость радикалов (155). Чем слабее связан радикал с центральным атомом (N или As), тем легче он отщепляется в виде RCl (или, применяя BrCN, — RBr).

В результате получается следующий ряд:

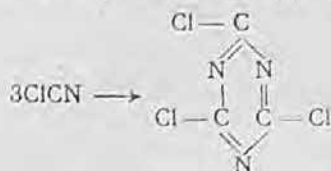


При действии магниевых галоидалкилов на хлорциан (156), в зависимости от условий реакции, образуются хлористые алкилы или нитрилы:



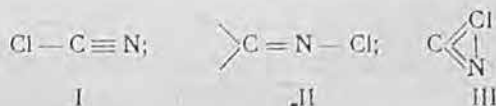
Хлорциан на холоду слабо действует на металлы за исключением меди. При нагревании разъедает все металлы.

При продолжительном хранении или в присутствии  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{AlCl}_3$  полимеризуется в хлористый цианур (157):



Хлористый цианур — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $145^\circ$ , темп. кип.  $190^\circ$ .

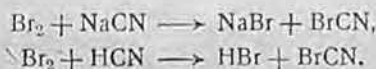
Строение. Из трех возможных для хлорциана конфигураций



хлорциан, повидимому, имеет (I). Химические и некоторые физические свойства подтверждают нормальное строение (184). Исключением является только несколько реакций, не согласующихся с нормальным строением хлорциана. В частности, хлорциан не образует берлинской лазури с солями окиси и закиси железа. На основании этого Цаппи и Элорца (158) предполагают, что хлорциан имеет изостроение, хотя других фактов, подтверждающих это, не имеется.<sup>1</sup>

### Бромциан

Бромистый циан может быть получен аналогично хлористому — бромированием водных растворов цианидов или синильной кислоты (159):



В технике для полного использования брома прибегают к другому методу, сущность которого ясна из уравнения реакции:



В качестве окислителя можно применить и бромистую соль ( $\text{NaBrO}_3$ ), и процесс получения бромциана выразится тогда следующим уравнением (160):



Свойства. Бромциан кристаллизуется в виде бесцветных весьма летучих кристаллов с темп. пл.  $51,3^\circ$ , темп. кип.  $61,3^\circ$  и уд. веса при темп. кип. 1,8633.

<sup>1</sup> Некоторые физические методы определения строения указывают на наличие небольших количеств галогенциана структуры  $\text{XN}=\text{C}$ . См. работы West, Farusworth, J. chem Phys. 1, 40 2 (1933); Beach, Turkewich, Am. Soc. 61, 299 (1939).



Летучесть бромистого циана (найденная) при  $20^{\circ}$  — 286 000 мг/м<sup>3</sup>. Упругость паров бромистого циана ( $p$ ) в миллиметрах ртутного столба при различных температурах ( $t$ ) следующая.

$t$	-17,3	-15	0	15	25	35
$p$	5,9	6,3	21,2	63,3	119,5	223,5

В воде растворим слабо, хорошо — в эфире. Химические свойства бромциана аналогичны свойствам хлорциана, только стойкость его при хранении меньше, особенно при нагревании бромциан легко отщепляет бром.

Полимеризуется до бромистого цианура, представляющего собой белый аморфный порошок с темп. пл. выше  $300^{\circ}$ . По физиологическому действию бромциан сильнее хлорциана, но по характеру действия одинаков.

### Иодциан

Получается действием иода на водный раствор синильной кислоты (161):



Иодциан представляет собою весьма летучие кристаллы с темп. пл.  $146^{\circ}$  (в запаянном капилляре). Растворим в эфире и спирте. В воде нерастворим. Малостойкое вещество — при хранении на холоду выделяет иод.

Физиологическое действие сходно с другими галоидцианами, но более резко выражено.

### Фторциан

Был получен недавно (162) обменной реакцией между фтористым серебром и иодистым цианом:



Попытка получения фторциана из бромистого циана и  $\text{AgF}$  не увенчалась успехом. В результате реакции получилось кирпично-красное вещество, замерзающее в жидком воздухе, но фторциан не образовался.

Свойства. Фторциан — бесцветный газ, сильно действующий на глаза и обладающий резким запахом. При низких температурах фторциан — белый порошок, возгоняющийся при  $-72^{\circ}$ . Жидкая фаза не получена. В воде нерастворим. Химические и физические свойства пока еще мало исследованы.

В прошлом из галоидоцианов в качестве ОВ применялись хлор- и бромциан. Галоидоцианы в мирное время имеют применение для дезинфекционных целей и в качестве исходных продуктов для некоторых синтезов.

С заменой водорода  $H - CN$  на радикал образуются нитрилы. Нитрилы, как правило, малотоксичные вещества, но по характеру действия на организм они сходны с синильной кислотой. Ароматические нитрилы действуют слабее алифатических. С введением галоида в боковую цепь жирноароматического нитрила, в частности, в цианистом бензиле —  $C_6H_5CH_2CN$  — физиологическое действие сильно возрастает, появляется новое резко выраженное действие — слезоточивое. Например, бромбензилцианид  $C_6H_5CHBrCN$  обладает столь сильным слезоточивым действием, что он предложен в качестве боевого отравляющего вещества.<sup>1</sup>

## Бромбензилцианид

Бромбензилцианид хотя известен давно, но в качестве ОВ он в прошлом не применялся. Послевоенные исследования этого вещества показали, что оно заслуживает большого внимания.

Бромбензилцианид впервые был получен Реймером (163) в 1881 г. бромированием цианистого бензила:

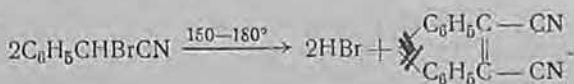


В чистом виде Реймеру все же не удалось получить бромбензилцианид.

Бромирование цианистого бензила сопровождается побочными реакциями. Образующийся при реакции бромистый водород при известных условиях присоединяется к бромбензилцианиду с образованием фенилбромацетимидбромид (кристаллы с темп. пл.  $200^\circ$  (с разложением), нерастворимые в большинстве органических растворителей):



Помимо образования такого имида, бромирование при повышенной температуре приводит к образованию дицианстильбена:



Для предотвращения образования побочных продуктов, бромирование производят парами брома в смеси с воздухом при температуре  $100-110^\circ$ . При этом образующийся бромистый водород удаляется из сферы реакции.

Характерно, что при бромировании цианистого бензила на холоду даже в присутствии катализаторов иода или железа происходит замещение водорода на галоид только в боковой

<sup>1</sup> Так как для военных целей в качестве ОВ имеют значение только замещенные нитрилы жирноароматического ряда, то другие нитрилы не будут рассмотрены, тем более, что они в достаточной мере освещены в общих курсах органической химии.

цепи. В результате, хотя и медленно, но образуется бромбензилцианид,  $C_6H_5CHBrCN$  (164).

Бромбензилцианид может быть получен и другими методами, хотя и менее удобными:

1) Действием синильной кислоты на бензойный альдегид с последующей заменой гидроксильной группы образовавшегося оксинитрила на бром обработкой полученного продукта  $PBr_3$  (165):



2) Действием бромциана на цианистый бензил в присутствии этилата натрия (166):



**Физические свойства.** Бромбензилцианид — твердое вещество, кристаллизующееся в виде бесцветных кристаллов с темп. пл.  $29^\circ$ , темп. кип.  $242-247^\circ$  с полным разложением и  $132-134^\circ$  при давлении в 12 мм. Удельный вес при  $20^\circ = 1,5160$ .

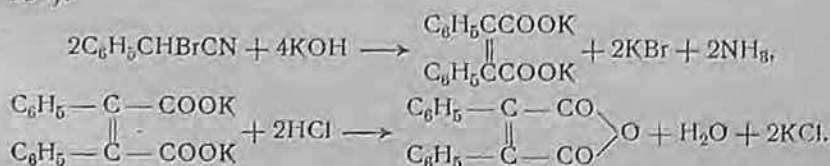
Упругость пара ( $p$ ) при различных температурах ( $t$ ) имеет следующие величины:

$t$	0	10	20	30	40	50	60	65
$p$ в мм рт. ст.	0,0019	0,0050	0,0122	0,0281	0,0615	0,1280	0,2547	0,3540

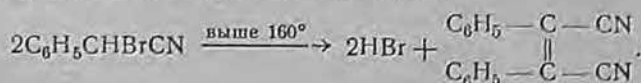
Летучесть (найденная) при  $20^\circ$  равна  $50 \text{ мг/м}^3$ . Персистентность при  $20^\circ$  (жидкий) 307.

Бромбензилцианид в воде мало растворим, хорошо — в органических растворителях. Растворим во многих ОВ. Это имеет практическое применение, например, хлорпикрин растворяют в бромбензилцианиде для понижения температуры плавления последнего.

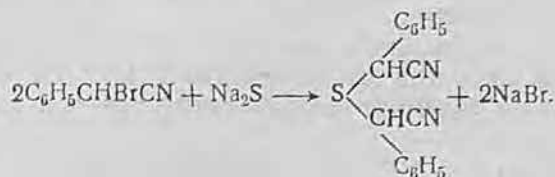
**Химические свойства.** Бромбензилцианид гидролизуются водой весьма медленно. Водные растворы щелочей также медленно гидролизуют его. Только спиртовой раствор едкого кали при кипячении реагирует с бромбензилцианидом с образованием соли дифенилмалеиновой кислоты, которая выделяется при подкислении реакционной смеси в виде ангидрида (темпл.  $153^\circ$ ).



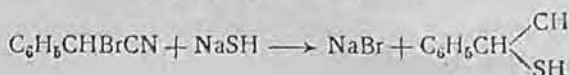
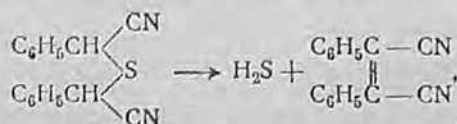
Бромбензилцианид термически неустоек; при нагревании выше  $160^\circ$  он превращается в дицианстильбен:



При смешении спиртовых растворов сернистого натрия и бромбензилцианида образуется дифенилдиациетонитрилсульфид (167):



В качестве побочных продуктов при этой реакции образуется дицианстильбен и фенилдиациетонитрилмеркаптан:



Полученные продукты не обладают слезоточивым действием, а поэтому спиртовой раствор сернистого натрия можно применить для дегазации бромбензилцианида.

Бромбензилцианид действует на большинство металлов.

Бромбензилцианид легко восстанавливается водородом в момент выделения до фенилэтиламина:



Эта реакция предложена для качественного определения бромбензилцианида (185). Осуществление этой реакции в полевых условиях, повидимому, представит большие трудности.

**Физиологические свойства.** Бромбензилцианид является сильнейшим лакриматором. Минимальная концентрация, вызывающая слезотечение, составляет 0,2—0,3 мг/м³ (168), непереносимая концентрация составляет, по новейшим данным (169), 5 мг/м³. На кожу не действует. Общеядовитое действие сравнительно небольшое.

### Хлорбензилцианид

Хлорбензилцианид — жидкость с темп. кип. 103° при давлении в 5 мм, уд. вес его 1,7. Получается хлорированием нагретого цианистого бензила (170). Обладает сильным слезоточивым действием, но слабее бромбензилцианида.

### Дихлорбензилцианид

Дихлорбензилцианид,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CN}$ , получается действием хлористого сульфурла на цианистый бензил (171). Сильный лакриматор.



## ИЗОНИТРИЛЫ

Изонитрилы значительно токсичнее нитрилов. Метилизонитрил  $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}$  по токсическим свойствам превосходит даже синильную кислоту.

Изонитрилы, имея ненасыщенный углеродный атом, весьма реакционноспособны: очень легко протекают реакции присоединения, например с серой они образуют изородановые эфиры:



при осторожном окислении образуются изоциановые эфиры:



с хлором дают хлоризонитрилы или карбиламинхлориды:



кислотами омыляются, образуя при этом соответствующий амин и муравьиную кислоту:



Высокая реакционноспособность изонитрилов весьма затрудняет применение их в качестве ОВ. Более устойчивыми являются производные изонитрилов, например, карбиламинхлориды,  $\text{RNCCl}_2$ .

Понятно, что с присоединением хлора к изонитрилу токсичность его должна понизиться, но у некоторых производных она остается достаточно высокой, как, например, у фенилкарбиламина, который применялся в первой империалистической войне в качестве ОВ.

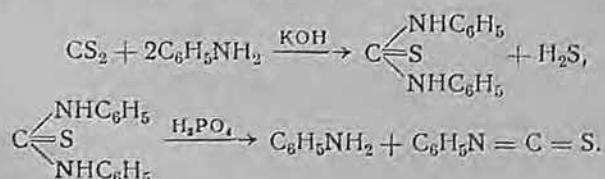
### Фенилкарбиламинхлорид

Фенилкарбиламинхлорид легко получается хлорированием фенилгорчичного масла (фенилизотиоцианата) (172):

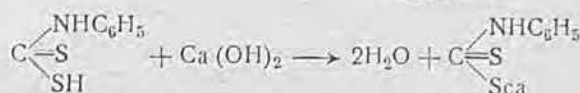
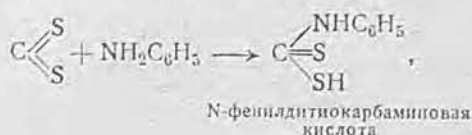


Необходимый для реакции фенилизотиоцианат синтезируется несколькими способами:

1) Действием анилина на сероуглерод в спиртовом растворе с последующим нагреванием выделившейся дифенилтиомочевины с кислотой, например, фосфорной:

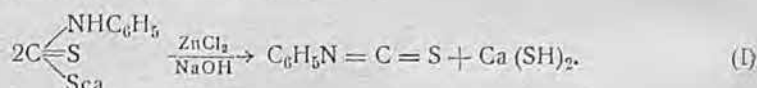


2) Действием анилина на сероуглерод в присутствии гашеной извести (173) (I) или аммиака (II) (174):

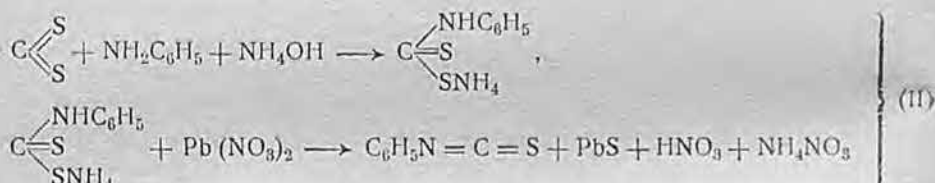


где са — эквивалент Са.

Если же на кальциевую соль N-фенилдитиокарбаминовой кислоты подействовать щелочью или хлористым цинком, то образуется фенилгорчичное масло:



При действии же аммиака сначала образуется аммонийная соль N-фенилдитиокарбаминовой кислоты, которая с  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  образует фенилгорчичное масло:



Фенилгорчичное масло — жидкость с темп. кип.  $222^\circ$ . Обладает неприятным запахом и вызывает образование волдырей на коже.

Фенилкарбиламинхлорид может быть получен также действием хлора на фенилкарбиламин (фенилизонитрил):

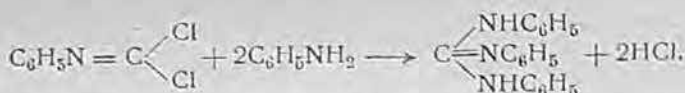


**Физические свойства.** Фенилкарбиламинхлорид — желтоватая с неприятным запахом маслянистая жидкость, темп. кип. которой  $210^\circ$  и при давлении в 30 мм  $108^\circ$ , темп. пл.  $-19,5^\circ$ . Удельный вес при  $0^\circ$  равен 1,29. Летучесть фенилкарбиламинхлорида равна 2100 мг/м<sup>3</sup>. Он нерастворим в воде, но растворим в большинстве органических растворителей.

**Химические свойства.** Вода на фенилкарбиламинхлорид действует слабо. Присутствие едких щелочей заметно ускоряет гидролиз.

Уксусная кислота образует ацетанилид,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ .

С анилином реакция протекает бурно (после предварительного слабого нагревания), причем образуется трифенилгуанидин (175):



Химически чистый фенилкарбиламинхлорид при хранении довольно устойчив и не действует на металлы, но наличие в нем двуххлористой серы уменьшает стабильность продукта.<sup>1</sup> Фенилкарбиламинхлорид не очень ядовит, но действует на кожу.

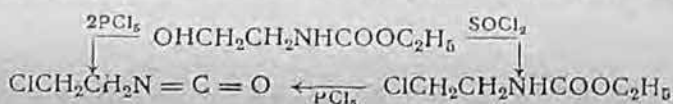
Из аналогов фенилкарбиламинхлорида заслуживает внимания трихлорметилкарбиламин (134)  $\text{CCl}_3\text{N}=\text{C}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ , представляющий собою жидкость с темп. кип.  $170^\circ$  и удельным весом  $d_4^{20}$  1,698. Обладает раздражающим и общедовитым действием.

### ЭФИРЫ ИЗОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

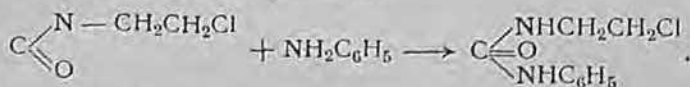
Эфиры изоциановой кислоты оказывают значительно более пониженное физиологическое действие по сравнению с изонитрилами. Химически они малостойки, при действии воды легко отщепляют  $\text{CO}_2$ . Наиболее важным соединением этой группы является  $\beta$ -хлорэтилизоцианат.

#### $\beta$ -Хлорэтилизоцианат, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (176)

Образуется при действии двух молекул пятихлористого фосфора на  $N$ - $\beta$ -оксиэтилуретан, или при действии хлористого тионила на  $N$ - $\beta$ -оксиэтилуретан, с последующей обработкой полученного  $N$ - $\beta$ -хлорэтилуретана пятихлористым фосфором. Схема этой реакции по Венкеры следующая:



$\beta$ -Хлорэтилизоцианат — бесцветная подвижная жидкость (тяжелее воды) с темп. кип.  $135^\circ$ . При действии воды легко разлагается с выделением углекислого газа. С анилином образует  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -( $\beta$ -хлорэтил)мочевину (кристаллы, с темп. пл.  $124^\circ$ ) по реакции:



$\beta$ -Хлоризоцианат обладает неприятным запахом; пары его сильно раздражают глаза.

### Литература

1. Kyle Ward. Am. Soc. 57, 914 (1935); Mohler, Hapouerd. Helv. chim. Acta 23, 1211 (1940).
2. Кравков. Основы фармакологии, т. I, стр. 195. Ленинград.
3. Oswald. Chemische Konstitution und pharmakol. Wirkung, Berlin (1924), стр. 276.
4. Wurtz. An. 114, 51 (1860).
5. Knorr. Ber. 30, 209 (1897); Ber. 32, 729 (1899).

<sup>1</sup> В продукте, полученном из фенилгорчичного масла, весьма часто присутствует двуххлористая сера.

6. Красуский И. Диссертация. Взаимодействие  $\alpha$ -окисей и аммиака и аминов. Киев (1911).
7. Красуский И. J. pr. Chem. 115, 315 (1927).
8. Reid a. Lewis. Chem. Abs. 27, 3222 (1933); Chem. Abs. 23, 3232 (1929); Chem. Abs. 27, 2756 (1930).
9. Horne a. Schrade. Am. Soc. 54, 2925 (1932).
10. Knorr. Ber. 22, 2081 (1889).
11. Ladenburg. Ber. 14, 1878 (1881).
12. Wilsen. Ind. Eng. Chem. 27, 867 (1935).
13. Chem. Abs. 25, 4671 (1931); 26, 4157 (1932) и др.
14. Frank, German, Knight. Am. Soc. 55, 4150 (1933).
15. Chemical Age 10, 374 (1935).
16. Carelli. L'industrie chimique 263 (1935).
17. Burrow, Reid. Am. Soc. 56, 1720 (1934).
18. Wenker. Am. Soc. 58, 2608 (1935).
19. Дубянский (о зор). ПОХ 2 (№ 23) 571 (1936).
20. Chem. Abs. 25, 2739, 3362, 2853 (1931); 24, 4397 (1930).
21. Красуский. ЖРХО 36, 1061 (1907).
22. Красуский. ЖОХ 68 (3), 461 (1936).
23. Mc. Combie. Soc. 1217 (1935).
24. Kremer. Am. Soc. 58, 378 (1936).
25. Gabriel. Ber. 21, 1049 и 2-64 (1888); 28, 2929 (1895).
26. Montmolin et Zölliger. Helv. chim. Acta 12, 610 (1929).
27. Knorr. Ber. 37, 3509 (1904).
28. Prelag et Dritz. Coll. trav. chim. Tchechos. III (12), 578 (1931).
29. Mann. Soc. 461 (1934).
30. C. 1936 II, 4255; Mason, Block. Am. Soc. 62, 1443 (1940).
31. Abderhalden u. Eichwald. Ber. 51, 1312 (1918).
32. Markwald. Ber. 34, 3544 (1901).
33. Knorr. Ber. 37, 3507 (1904).
34. Gough a. King. Soc. 2436 (1928).
35. Griszkievicz, Trochimowsky (Грицкевич и Трохимовский). C. 1938 II, 306.
36. Coleman a. Noyes. Am. Soc. 43, 2213 (1921); Coleman и сотрудники. Am. Soc. 45, 3084 (1923); 49, 2593 (1927); 50, 1816 (1928); 50, 2739 (1928); 51, 937 (1929) и др.
37. Черняк. Ber. 9, 146 (1876); Berg. An. chim. [7] 3, 318 (1894).
38. Bamberger Renold. Ber. 28, 1653 (1895).
39. Berg. An. chim. [7] 3, 319 (1894).
40. Ingold. Soc. 722 (1935).
41. Черняк. B. 9, 146 (1876).
42. Berg. An. chim. [7] 3, 320, 337, 341 (1894).
43. Chattaway. Soc. 87, 381 (1905).
44. Кюнер, ЖРХО 31, 1045 (1899).
45. Willstätter u. Hottenroth. Ber. 37, 1783 (1904).
46. Köhler. Ber. 12 (1879).
47. Gardner a. Hoenni. Am. Soc. 53, 2763 (1931).
48. Mumford a. Phillips. Soc. 2112 (1924); Am. Soc. 59, 444 (1937); Me-dard. Bull. [5] 3, 1338 (1936).
49. Am. Soc. 59, 1149 (1937).
50. Knorr. An. 301, 9 (1898).
51. Knorr. An. 301, 5 (1898).
52. Красуский. ЖОХ 68 (3), 460 (1936).
53. Knorr. Ber. 35, 4770 (1902).
54. Knorr. Ber. 35, 4474 (1902).
55. Кравков. Основы фармакологии 1, 166 (1928).
56. Peschman. Ber. 28, 855 (1895).
57. Чугаев. Химические основы газового и противогазового дела, стр. 96 (1898).
58. Chancel. Bull. [3] 13, 125 (1895).
59. Van Alphen. Rec. 56, 1007 (1937).



60. Mason a. Gosch. Am. Soc. 60, 2816 (1938).
61. Mohler. Protar № 4, 57 (1941).
62. Datta, Gupta. Am. Soc. 36, 383 (1913); Datta, Chatterjee. Am. Soc. 44, 1538 (1922); Houben u. Kühling. J. pr. Chem. (2) 105, 18 (1922); Traube. Ber. 56, 387 (1923).
63. Wieland, Sakellarios. Ber. 52, 899 (1919); 53, 201 (1920).
64. Mc Kie. Soc. 362 (1927).
65. Schmidt, Ruiz. Ber. 61, 2142 (1928).
66. Loevenich, Koch. Pucknat. Ber. 63, 636 (1930).
67. Stenhouse. An. 66, 241 (1848).
68. Wieland, Jung. An. 445, 82 (1925).
69. Orton Mc Kie. Soc. 119, 29 (1921).
70. Frahm. Rec. 50, 1125 (1931).
71. Datta, Chatterjee. Am. Soc. 37, 567 (1915); Secarrano. Bull. 41, 630 (1927).
72. C. 1934 II, 2133.
73. Seyewetz. Bull. 41, 196 (1927).
74. Batter, Wilson. Am. Soc. 42, 1386 (1920).
75. Thomson a. Black. Ind. Eng. Chem. 12, 1067 (1920).
76. Orton. Soc. 119, 29 (1921).
77. Кирби Джексон (обзор). Chem. Rev. 14, 251 (1934).
78. Алексеевский. ЖОХ 2, 341 (1932).
79. Piutti. C. 1924.
80. Мельников. Военная химия № 5, 7 (1934).
81. Basset. An. 132, 56 (1864); Harter. Ber. 60, 1841 (1927).
82. Hoffmann. Ber. 1, 145 (1868).
83. Frankland, Challenger, Hucholls. Soc. 115, 159 (1919).
84. Raschig. Ber. 18, 3326 (1885).
85. Алексеевский. ЖХП 20, 50 (1931).
86. Basset. Soc. 19, 352 (1866); Jahresbericht 495 (1866).
87. Rathke. An. 161, 153 (1872); 167, 220 (1873).
88. Мельников. ЖОХ 2, 202 (1932).
89. Сычев. ЖХП 7, 1168 (1930).
90. Gardner, Williams. Анг. пат. 198 462 от 13/V 1922.
91. Мельников. ЖРХО 61, 2049 (1929); Ber. 62, 2091 (1929).
92. Ray. Soc. 115, 1188 (1919); 121, 323 (1922).
93. Лаб. практ. 9, 28 (1929).
94. ЖОХ 1 (63), 419 (1931).
95. Bedtke. Bull. [4] 3, 727 (1908).
96. Trumbled, Evans. Амер. пат. 1 402 195 (1922).
97. Gardner a. Fox. Soc. 115, 1188 (1919).
98. Auwers, Harres. Ber. 62, 2287 (1929).
99. Hunter. Soc. 123, 543 (1923).
100. Biltz. Ber. 35, 1529 (1902); Argo, James Donnelly. J. phys. Chem. 23, 578 (1919).
101. Cady. Am. Soc. 56, 2625 (1934); Lost. Ind. Eng. Chem. 57, 782 (1935).
102. Ruff, Kwasnik. Angew. Ch. 48, 238 (1935).
103. Ruff, Giese. Ber. 69, 600 (1936); Ber. 69, 684 (1936).
104. Prandtl, Sennewald. Ber. 62, 1754 (1929).
105. Hill, Bigelow. Am. Soc. 59, 2127 (1937).
106. Steacie Smith. J. ch. phys. 6, 145 (1938).
107. Vedder. Med. Asp. of Chem. Warfare 81—83 (1925).
108. Мельников. Военная химия (5), 10 (1934).
109. Nef. An. 270, 268 (1892); 280, 291, 287, 265 (1895).
110. Cook, Robinson. Soc. 1001 (1935).
111. Noir, Tchong-Datchang. C. r. 87, 126 (1928).
112. Regnault. Mem. Acad. Roy. Sci. Fr. 26, 339 (1862).
113. Хлопин. Военно-санитарные основы противогазового дела, стр. 48 (1928).
114. Thieb. Ber. 26, 2645 (1893); An. 303, 71 (1898).
115. Дж. Бьюкенен. Цианистые соединения и их анализ, стр. 13. Госхимтехиздат (1933).

116. Rosenthaler. *Bioch. Z.* 134, 215 (1922).
117. Wartz. *An. chim.* 30, 454 (1850).
118. Зимаков. *ЖХП* 15, 771 (1928); Bredig. *Eiöd. Z. Elektroch.* 36, 1003. 1007 (1930); Fuchs Verbeck. *Ind. Eng. Chem.* 27, 410 (1935).
119. Guernsly, Chermann. *Am. Soc.* 47, 1932 (1925).
120. Fischer. *Z. phys. Ch.* 141, 180 (1929); *Brennst.-Ch.* 10, 441 (1929); 12, 268 (1931).
121. Meyer, Küster. *Brennst.-Ch.* 12, 122 (1931).
122. С. 1936 I, 4989; С. 1936 I, 2189 и др.
123. Erlewein. *Angew. Ch.* 25, 1268 (1900).
124. Большое количество патентов, например, германские 90 999 (1894 г.); Casinier. С. 1897 I, 1191; 148 046 (1903 г.); С. 1904 I, 64; 223 027 (1910 г.); С. 1910 II 346 и др.
125. Gattermann. *An.* 357 (1907); Фрицман. *ЖРХО* 52, 227 (1920).
126. Perry, Porter. *Am. Soc.* 48, 299 (1926).
127. С. г. 83, 341 (1876); *Ber.* 59, 874 (1926).
128. Lapwort. *Soc.* 83, 995 (1903); *Soc.* 85, 1206 (1904).
129. Ullie. *Ber.* 39, 1856 (1906).
130. Foresti. *Z. anorg. Ch.* 6, 217, 33 (1934).
131. Meudius. *An.* 121, 139 (1862).
132. Radziszewski. *Ber.* 18, 356 (1885).
133. Gautier. *An. chim.* (4) 17, 129 (1869).
134. Prandtl, Sennewald. *Ber.* 62, 1754 (1929).
135. Pechmann. *Ber.* 28, 857 (1895).
136. Gutman. *Ber.* 42, 3626 (1909).
137. Nef. *An.* 287, 267, 351 (1895).
138. Kauffler, Pomeranz. *Monatsh. Ch.* 23, 492 (1901).
139. Usherwood. *Soc.* 121, 1604 (1922).
140. Kurt Meyer, Hopff. *Ber.* 54, 1709 (1921).
141. Dadieu. *Ber.* 64, 358 (1931); *Naturwissenschaft* 18, 895 (1930).
142. Lieverts Hermsdorf. *Angew. Ch.* 34, 3 (1921).
143. Kolthoff. *Z. analyt. Ch.* 63, 188 (1924).
144. Guignard. *C. r.* 142, 545 (1906).
145. Erdward Sauiger. С. 1930 II, 2284.
146. Sieverts, Rehm. *Angew. Ch.* 3, 88 (1936); *Studinger. Ch. et Ind.* 56, 225 (1937). Ср. Файгль. Капельный анализ, стр. 348. ОНТИ, Москва (1937).
147. Nef. *An.* 287, 327 (1895).
148. Mauguin Simon. *An. chim.* [9] 15, 18 (1921).
149. Cook, Robinson. *Soc.* 1001 (1935).
150. Бергло. *Jahresb.* 79 (1871); 11 (1874).
151. Nef. *An.* 287, 316 (1895).
152. Gutmann. *Ber.* 42, 3626 (1909).
153. Cannizarro. *An.* 78, 229 (1861).
154. Steinkopf. *Ber.* 53, 1013 (1920).
155. Braun, Moldaenke. *Ber.* 58, 2165 (1925).
156. Гриньяр. *Bull.* 29, 215 (1921).
157. Hanz Mai. *Ber.* 28, 2471 (1895); *Nef. An.* 287, 314, 358 (1895).
158. Zappi et Elohza. *Bull.* 47, 453, 537 (1930).
159. Langlois. *An. chim.* [3] 61, 482 (1861); *Scholl. Ber.* 29, 1823 (1896).
160. Görner. *Angew. Ch.* 355 (1901); *Evan. Ind. Soc.* 25, 1130 (1906).
161. Schubart, Pollard. *Ber.* 23, 1063 (1890); Гриньяр. *Bull.* 29, 215 (1921).
162. Vernon Ellis Cosslett. *Z. anorg. Ch.* 75 (1931).
163. Reimer. *Ber.* 14, 1797 (1881).
164. Opolski, Weinbaum. *Ber.* 47, 1560 (1914).
165. Michael. *Ber.* 28, 1679 (1892).
166. Braun. *Ber.* 36, 2652 (1903).
167. *ЖРХО* 61, 1975 (1929).
168. Mielenz. *Gassch. u. Luftsch.* 2, 10 (1932).
169. Ferri Madesani. *Gassch. u. Luftsch.* 6, 165 (1936).
170. Michael. *Ber.* 25, 1679 (1892).
171. Claisen. *Ber.* 12, 626 (1879).

172. Wippermann. Ber. 7, 667 (1874); Mauguin Simon. An. chim. [9] 15, 18 (1921).
173. Norris. Ind. Eng. Chem. II, 817 (1919).
174. Organische Synthese VI, стр. 72 (1926).
175. Nef, An. 270, 268 (1892); 287, 265 (1895).
176. Wenker. Am. Soc. 58, 2608 (1936).
177. Griszkiwicz-Trochimowsky. Roczn. Ch. 8, 165 (1928).
178. Hinkel, Richards, Thomas. Soc. 1432 (1937); Hinkel. Soc. 492 (1939).
179. Gautier. C. r. 65, 410 (1867).
180. Fördos, Gélis. J. pr. Chem. 59, 255 (1853).
181. Julius Meyer, Hsue Wen Fan. Gasmasken II, 17 (1939).
182. Link, Mückel. Z. analyt. Ch. 17, 455 (1878).
183. Эдере и Истэн. Химическое оружие и его токсическое действие. Сокр. перевод, Москва, стр. 224 (1939).
184. Badger, Woo. Am. Soc. 53, 2572 (1931).
185. Beck. Protar 5, 40 (1939).
186. Шерлин, Берлин, Рабинович. ЖОХ 11 (73), 305 (1941).

## ГЛАВА VII

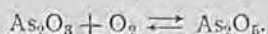
### МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Токсичность мышьяксо­дер­жащих соединений известна давно. В прошлом столетии были произведены попытки применения их в качестве боевых веществ, но они окончились неудачей, вследствие слабо развитой техники вообще и химической промышленности в частности. Только в первой империалистической войне 1914—1918 гг. мышьяковистые производные в огромных количествах нашли применение как ОВ. Послевоенные же исследования показали, что данный класс соединений в недостаточной степени использован во время этой войны и что он таит в себе еще ряд веществ, могущих быть широко использованными в будущем, как, например, адамсит и люизит. Следует подчеркнуть, что ни один класс органических соединений не имеет столько высокотоксичных, сравнительно легко доступных веществ, которые применялись или могут быть применены в качестве ОВ, как класс органических мышьяковистых соединений.

Не все органические мышьяковые соединения обладают одинаковой токсичностью. Органические соединения с трехвалентным атомом мышьяка значительно токсичнее соединений с пятивалентным мышьяком. Часто при восстановлении соединений с  $As^V$  до  $As^{III}$  токсичность этого вещества увеличивается в десятки тысяч раз. Поэтому в качестве ОВ применяли обычно вещества с  $As^{III}$ .

Характер действия на организм у разных групп мышьяковых производных бывает различный, так, например, галоидоарсины обладают раздражающим действием, а этилхлорарсин и  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсин ( $\alpha$ -люизит) помимо этого обладают также кожным действием, а цианарсины жирного ряда действуют уже парализующим образом и т. д. Кроме того, все мышьяк­со­дер­жащие соединения обладают общим действием на организм, связанным, главным образом, с раздражением пищеварительного

тракта и параличом дыхательного центра и сердца (Кравков). Однородность этого действия связана с частичным разрушением в организме органического As-содержащего соединения до  $As_2O_3$ . Имеется несколько теорий для объяснения механизма действия  $As_2O_3$  на организм, из которых наиболее близкой к истине, по-видимому, является теория Бинца-Шульце. Известно, что  $As_2O_3$  легко окисляется до  $As_2O_5$  и обратно,  $As_2O_5$  легко восстанавливается до  $As_2O_3$ :



$As_2O_3$ , попадая в организм, легко превращается в  $As_2O_5$  и обратно, вследствие чего клетки организма непрерывно подвергаются воздействию атомарного кислорода, благодаря чему они и разрушаются.

Действие на организм органических мышьяксодержащих соединений, конечно, значительно сложнее, но данная теория объясняет одно из многих направлений физиологического действия.

Из многочисленных соединений мышьяка в качестве ОВ в прошлом имели значение галоидоарсины жирного и ароматического рядов. Применение неорганических соединений мышьяка в качестве ОВ не имело успеха. Несмотря на это, некоторые неорганические производные имеют огромное значение для военно-химического производства, являясь основными исходными продуктами для синтеза ряда боевых ОВ.

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

### Мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк)

Мышьяковистый ангидрид,  $As_2O_3$ , является основным продуктом для синтеза всех мышьяксодержащих ОВ.

Мышьяковистый ангидрид или белый мышьяк получается при обжиге мышьяксодержащих руд. В природе встречаются следующие руды: реальгар,  $As_2S_3$ , аурипигмент,  $As_2S_3$ , мышьяковый колчедан (арсенопирит),  $FeS_2 \cdot FeAs_2$  и др.

Помимо этого мышьяк находится в небольшом количестве в цинковых и других рудах и при доменной плавке металла уносится в виде дыма. За последние годы процесс обезвреживания и утилизации отходящих газов весьма развился, и при огромной выплавке металлов, естественно, утилизируется значительное количество отходящих продуктов, улавливаемых в виде коттрелевой пыли, а из последней без особого труда извлекается  $As_2O_3$ . Этот метод является весьма важным, значительно расширяющим сырьевую базу для производства мышьяксодержащих соединений.

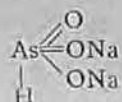
Свойства. В аморфном состоянии белый мышьяк — прозрачная стеклообразная масса; это состояние устойчиво лишь в отсутствии влажного воздуха, в присутствии же влаги масса делается мутной, непрозрачной, а затем — белой, рассыпающейся в порошок. Удельный вес — 3,71.



Молекулярный вес мышьяковистого ангидрида был определен впервые Бильцем (1) и оказался равным 396, что отвечает формуле  $As_4O_6$ .

В воде  $As_2O_3$  очень трудно растворим. По некоторым данным при  $18^\circ$  в 100 мл воды растворяется 0,8507 г  $As_2O_3$ , по другим — даже 4 г. Это противоречие объясняется, повидимому, тем, что различные модификации  $As_2O_3$  обладают неодинаковой растворимостью. Присутствие кислот (серной или соляной) значительно увеличивает растворимость  $As_2O_3$  в воде.

$As_2O_3$  является ангидридом неизвестной в свободном состоянии мышьяковистой кислоты; соли же этой кислоты известны, и они получаются при растворении  $As_2O_3$  в щелочах. Характерно, что при титровании  $As_2O_3$  щелочью с одновременным определением электропроводности перегиб кривой наблюдается при образовании монометаллической соли (2). Правда, известна и двуметаллическая соль, но триметаллическая соль не образуется даже при избытке щелочи.<sup>1</sup> Эти данные указывают, что атомы водорода в мышьяковистой кислоте неравноценны и по аналогии с фосфористой кислотой можно предположить, что в щелочных солях мышьяковистой кислоты атом мышьяка пятивалентный. Тогда строение соли будет:



Мышьяковистый ангидрид самостоятельного значения как ОВ не имеет.

### Хлористый мышьяк

Хлористый мышьяк получается посредством ряда методов, основанных на следующей обратимой реакции (3):



При применении соляной кислоты для получения  $AsCl_3$  вместе с хлористым водородом добавляется крепкая серная кислота. Часто хлористый мышьяк получается действием серной кислоты на  $NaCl$  и  $As_2O_3$ .

Хлористый мышьяк получается также при взаимодействии хлористой серы на  $As_2O_3$ , по реакции (4):



В военное время этот способ ввиду дефицитности хлористой серы вряд ли будет применен.

Хлористый мышьяк легко образуется и из элементов:



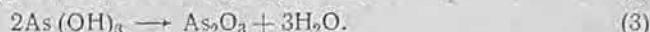
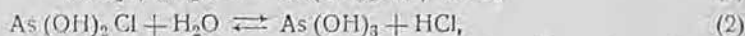
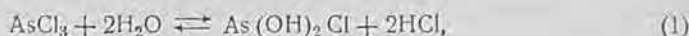
Этот способ имеет лишь теоретический интерес.

<sup>1</sup> Известна только одна триметаллическая соль  $Ag_3AsO_3$ .

Свойства. Хлористый мышьяк — бесцветная жидкость с темп. кип.  $130,5^\circ$ , темп. пл.  $-18^\circ$  и  $d_{40}^{20} = 2,177$ .

Растворим в органических растворителях. Водой быстро гидролизуется, разлагается даже под влиянием влажного воздуха.

В результате реакции образуется ряд продуктов:



Небольшие количества воды реагируют с хлористым мышьяком по реакции (1). Избыток воды, особенно при нагревании, реагирует по (2) и (3) уравнениям.

Водные растворы щелочей быстро реагируют с хлористым мышьяком, образуя при этом хлористые и мышьяковистые соли.

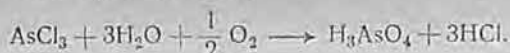
С сухим газообразным аммиаком хлористый мышьяк реагирует с образованием амида и имида мышьяковистой кислоты (3):



При восстановлении раствора хлористого мышьяка водородом в момент выделения образуется мышьяковистый водород:



Окислители в присутствии воды превращают хлористый мышьяк в мышьяковую кислоту:



При действии хлора образуется неустойчивое соединение, пятихлористый мышьяк (жидкость, которая затвердевает при  $-40^\circ$ ):



Хлористый мышьяк ядовит и действует на кожу, но значительно слабее известных галондоарсинов. Это свойство, а также легкость гидролиза  $\text{AsCl}_3$  не позволяет применять хлористый мышьяк в качестве ОБ. В прошлом он применялся в смеси с синильной кислотой, а также в качестве компонента для получения ядовито-дымной смеси. Хлористый мышьяк является исходным продуктом при синтезе льонизита, адамсита и некоторых других As-содержащих ОБ.

Бромистый, иодистый и фтористый мышьяк

Из аналогов хлористого мышьяка заслуживает внимания бромистый мышьяк —  $\text{AsBr}_3$  (кристаллы с темп. пл.  $31^\circ$  и темп. кип.  $221^\circ$ ), образующийся действием брома на мышьяк.

Получен также действием иода на мышьяк — иодистый мышьяк (кристаллы с темп. пл.  $146^{\circ}$ ).

Фтористый мышьяк,  $\text{AsF}_3$ , получен действием плавикового шпата и серной кислоты на мышьяковистый ангидрид:



Фтористый мышьяк — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость с темп. кип.  $63^{\circ}$ , уд. веса 2,73.  $\text{AsF}_3$  сильно действует на кожу, но мало устойчив.

### Мышьяковистый водород

$\text{AsH}_3$  — сильнейший яд. При попадании в организм оказывает сильное действие на кровь. Помимо этого,  $\text{AsH}_3$  действует на центральную нервную систему, что приводит к наркозу и параличу (Флори и Церник).

Несмотря на сравнительно высокую токсичность,  $\text{AsH}_3$  в прошлом не применялся в качестве ОВ, так как он неустойчив, что сильно затрудняет транспортировку и хранение.

Образуется мышьяковистый водород при различных восстановительных процессах, идущих в присутствии мышьяксодержащих соединений.

Лучше всего  $\text{AsH}_3$  получается действием воды или кислоты на сплавы металлов с мышьяком: ( $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\text{AlAs}$  и др.):

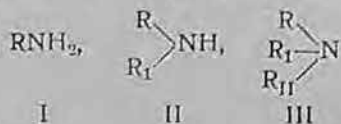


**Свойства.** Мышьяковистый водород — газ с чесночным запахом. Темп. кип. —  $55^{\circ}$ , трудно сжижается.  $\text{AsH}_3$  — соединение эндотермическое, а поэтому и неустойчивое. При нагревании распадается, иногда со взрывом.

Таким образом из краткого обзора неорганических соединений мышьяка видно, что в качестве ОВ они не могут быть применимы, но некоторые из них играют огромную роль, как исходные продукты для синтеза As-содержащих ОВ.

### ОРГАНИЧЕСКИЕ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

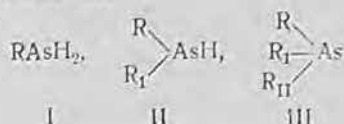
**Классификация.** Как известно, в аммиаке можно заменить на радикалы один, два и три атома водорода и получить, таким образом, соединения следующих трех типов:



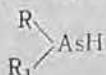
Соединения типа (I) с одним радикалом называются первичными аминами, соединения (II) — вторичными и соединения (III) — третичными.

По аналогии, арсинами называются соединения, которые могут быть произведены от  $\text{AsH}_3$  замещением в нем водородных

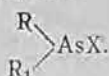
атомов на углеродные радикалы. Если заместить в  $\text{AsH}_3$  водороды на радикалы, то получаются соединения следующих трех типов, аналогичных аминам:



Эти соединения называются арсинами. Соединения типа (I) называются первичными, типа (II) — вторичными и типа (III) — третичными. Замена в соединениях (I) и (II) водородов на галоид приводит к образованию галоидоарсинов. Так, например, первичный арсин,  $\text{RAsH}_2$  образует первичный галоидоарсин  $\text{RASX}_2$  (где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{J}$ ), вторичный арсин,



образует вторичный галоидоарсин



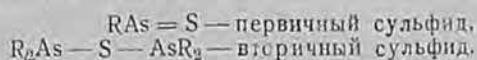
Замена водородов (I и II) группой циана приводит к образованию цианарсинов ( $\text{RAs}(\text{CN})_2$  и  $\text{R}_2\text{AsCN}$ ).

Из соединения с трехвалентным атомом мышьяка имеют еще значение:

1) Окиси арсинов, которые являются ангидридами неизвестных в свободном состоянии мышьяковистых кислот.

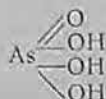
В зависимости от количества присоединенных к атому мышьяка радикалов получаются первичные,  $\text{RAs}=\text{O}$ , и вторичные,  $\text{R}_2\text{As}-\text{O}-\text{AsR}_2$ , окиси.

2) Сульфиды арсинов — производные окисей, у которых кислород заменен серой:

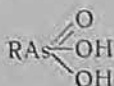


Из соединений с пятивалентным мышьяком имеют значение:

1) Органические мышьяксодержащие кислоты, которые могут рассматриваться, как производные мышьяковой кислоты

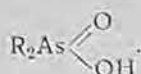


у которой гидроксильные группы заменены радикалами. При замене одной гидроксильной группы на радикал образуется первичная кислота



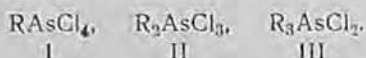


а при замене двух гидроксильных групп — вторичная кислота



В американской литературе первичные As-содержащие кислоты называются арсоновыми кислотами, а вторичные — арсиновыми кислотами.

2) Галоидоарсины типа:



Все разобранные типы мышьяксодержащих соединений делятся на три группы: а) жирного ряда, б) ароматического ряда и в) гетероциклического ряда.

В рассмотренную классификацию не вошли некоторые типы соединений, как, например, арсеносоединения и др., но они, как ОВ, имеют второстепенное значение.

### Предельные мышьяксодержащие соединения жирного ряда

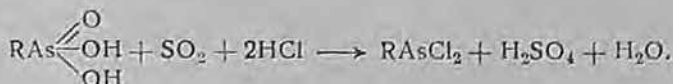
#### Первичные галоидоарсины

Из этой группы соединений в прошлом в качестве ОВ применялись метилдихлорарсин,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , и этилдихлорарсин,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ .

Все галоидоарсины обладают резко выраженным раздражающим слизистые оболочки действием. В небольших концентрациях, начиная иногда от сотых долей миллиграмма на 1 м<sup>3</sup> воздуха, они вызывают неудержимое чихание, почему они иногда и называются чихательными веществами. Помимо раздражающего они обладают еще общеядовитым действием, а некоторые из них и кожным. Не наблюдается резких изменений в физиологическом действии первичных галоидоарсинов жирного ряда с удлинением цепи радикала, присоединенного к мышьяку. Только с введением неопредельной связи и галоида в β-положении к атому мышьяка, резко увеличивается токсичность соединения, а главное — кожное действие.

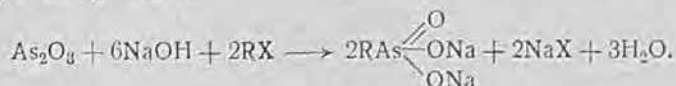
#### Методы получения первичных галоидоарсинов жирного ряда.

Важнейшим методом получения этих соединений является восстановление первичных мышьяковых кислот в присутствии соляной кислоты по реакции:

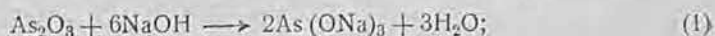


Таким образом основным является получение соответствующих кислот, так как восстановление их осуществляется весьма

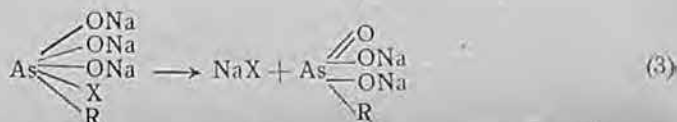
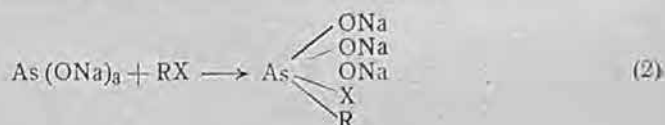
просто. Мышьяковые кислоты жирного ряда получают по общему методу Мейера (7) действием галоидопроизводных на щелочной раствор  $As_2O_3$ :



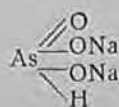
Механизм этой реакции можно представить следующим образом: мышьяковистый ангидрид реагирует со щелочью, образуя тринатриевую соль мышьяковистой кислоты по уравнению:



галоидный алкил присоединяется по уравнению (2) к трехвалентному атому мышьяка образовавшейся соли, а затем от этого вновь образованного соединения отщепляется  $NaX$  и получается динатриевая соль алкилмышьяковой кислоты (3):

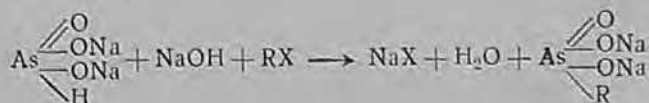


Эта схема справедлива лишь в том случае, если мышьяковистая кислота трехосновна (с трехвалентным мышьяком). В действительности, как указывалось выше, мышьяковистая кислота соответствует больше по своим свойствам двуосновной кислоте, а тогда натриевая соль мышьяковистой кислоты будет иметь другую структуру, где мышьяк пятивалентен:



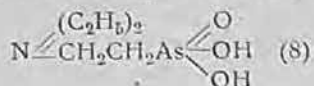
В этом случае приведенный выше механизм реакции Мейера не отвечает действительности.

Если представить механизм реакции Мейера, как обменное разложение, то более удовлетворительной будет следующая схема реакции (7a):



По реакции Мейера можно получить различные мышьяковистые кислоты жирного ряда, а из них галоидоарсины. Правда,

некоторые кислоты по этой реакции не удалось получить, например, диэтиламино-этилмышьяковую кислоту



и некоторые другие азотсодержащие мышьяковые кислоты, но все же реакция Мейера имеет очень большое распространение.

Из других общих методов получения галоидоарсинов заслуживает внимания старый способ получения, основанный на применении ртутьорганических соединений. Реакцию образования галоидоарсинов для этого случая можно выразить следующим уравнением:



Другие известные методы большого значения не имеют, а потому они самостоятельно не разбираются.

Свойства первичных галоидоарсинов жирного ряда. Простейшие галоидоарсины — жидкости с острым раздражающим слизистые оболочки запахом. В воде трудно растворимы, но легко в органических растворителях.

Водой на холоду разлагаются медленно. При нагревании гидролиз ускоряется.

Щелочи быстро и нацело разлагают галоидоарсины, превращая их в соответствующие окиси, по реакции:



Окиси можно рассматривать, как ангидриды несуществующих в свободном состоянии мышьяковистых кислот. Они в воде нерастворимы, в щелочах растворяются с образованием солей алкил-мышьяковистых кислот. Раздражают в парообразном или аэрозольном состоянии слизистые оболочки носа.

Окислители (перекись водорода, азотная кислота, перманганат и др.) быстро окисляют галоидоарсины до соответствующих мышьяковых кислот.

Первичные кислоты — кристаллические тела, растворимые в воде и спирте. Обладают амфотерными свойствами, образуя с кислотами и щелочами соли.

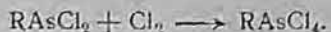
При действии в присутствии воды сероводорода на галоидоарсины образуются кристаллические осадки соответствующих сульфидов:



Эта реакция весьма чувствительна, а потому и предложена для качественного определения галоидоарсинов (9).

Галоидоарсины легко реагируют с сухим аммиаком, образуя полимерные соединения (10)  $(\text{RAs}=\text{NH})_x$ .

Хлор присоединяется к первичным галоидоарсином по реакции



Образующиеся при этом тетрахлоралкиларсины неустойчивы и при нагревании разлагаются на хлоралкил и хлористый мышьяк:

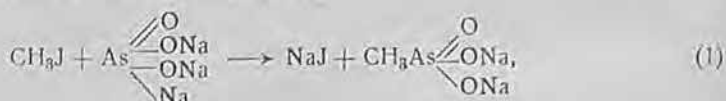


### Метилдихлорарсин

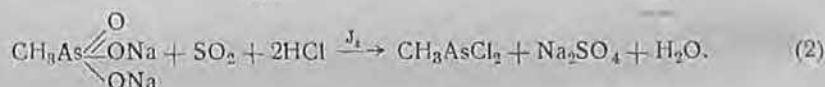
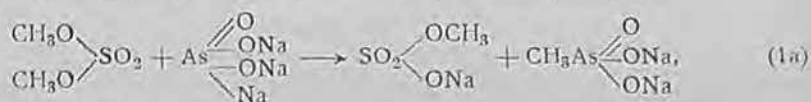
Метилдихлорарсин  $CH_3AsCl_2$  получается следующими способами:

1) Восстановлением динатриевой соли метилмышьяковой кислоты в солянокислом растворе. Необходимая для реакции динатриевая соль метилмышьяковой кислоты получается по реакции Мейера.

Все стадии получения метилдихлорарсина могут быть изображены следующей схемой (11), (12):

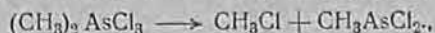


или, при применении более дешевого диметилсульфата:

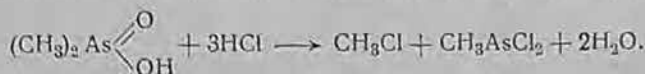


Восстановление метилмышьяковой кислоты лучше всего протекает в присутствии кристаллика иода или  $KJ$ . Повидимому, иод участвует в реакции, восстанавливаясь  $SO_2$  до  $HJ$  (в присутствии воды). Иодистый водород восстанавливает метилмышьяковую кислоту, при этом сам он окисляется до  $J_2$ ; последний с  $SO_2$  дает опять  $HJ$  и т. д. Таким образом небольшие количества иода восстанавливают весь  $As^V$  до  $As^{III}$ .

Кроме этого основного способа метилдихлорарсин может быть получен перегонкой диметилтрихлорарсина (13):



или нагреванием какодиловой кислоты с соляной (14):



Последние два метода являются менее удобными.

Физические свойства (10). Метилдихлорарсин — бесцветная жидкость с темп. кип. при нормальном давлении  $+132,5^\circ$ ,  $89,1^\circ$  при давлении в 200 мм и  $55,5^\circ$  при давлении в 50 мм; уд. вес его при  $20^\circ = 1,8358$ , а летучесть при  $20^\circ = 74\,440$  мг/м<sup>3</sup>.



В воде слабо растворим, но хорошо растворяется в органических растворителях.

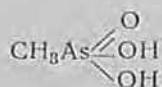
Химические свойства. Вода на холоду медленно гидролизует метилдихлорарсин:



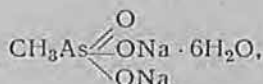
Щелочи быстро и количественно превращают метилдихлорарсин в окись. Реакция со щелочью может быть использована для количественного определения (по выделившемуся  $\text{NaCl}$ , определяемому титрованием по Фольгардту).

Окись метиларсина — кристаллическое вещество с темп. пл.  $95^\circ$ . Обладает неприятным запахом и сильными токсическими свойствами.

При действии сильных окислителей образуется метилмышьяковая кислота



кристаллы с темп. пл.  $161^\circ$ ; динатриевая соль ее,



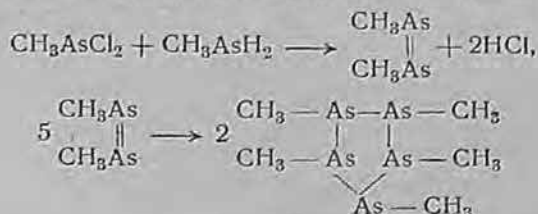
под названием «арреналь» применяется в медицине.

Реакция окисления имеет также и практический интерес, так как при действии окислителей (в частности, хлорной извести) метилдихлорарсин превращается в не обладающую раздражающим действием кислоту, чем отчасти достигается дегазация (метилмышьяковая кислота и ее соли ядовиты). Дегазация облегчается благодаря растворимости в воде метилмышьяковой кислоты и ее солей.

В отсутствии воздуха (в атмосфере инертного газа,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) водород в момент выделения превращает метилдихлорарсин в метиларсин:

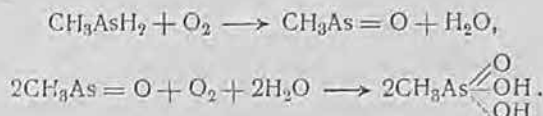


Выход метиларсина по этой реакции небольшой, так как образовавшийся метиларсин частично реагирует с метилдихлорарсином, при этом образуется полимер метилмышьяка:



Метиларсин (11) — газ с неприятным чесночным запахом, темп. кип. которого  $2^\circ$  при давлении в 755 мм и  $17^\circ$  при давлении в 1,5 ат. Метиларсин моментально окисляется кислородом воздуха (иногда с пламенем)

до пентаметилпентаарсина (красный аморфный порошок). При осторожном окислении, метиларсин может быть последовательно переведен в окись и кислоту:



В противоположность аминам метиларсин не обладает основными свойствами.

При действии сухих галоидов на метиларсин образуется метилдихлорарсин:



Метиларсин чрезвычайно ядовит и в этом отношении действует аналогично мышьяковистому водороду.

С хлором при низкой температуре ( $-10^\circ$ ) метилдихлорарсин дает нестойкое соединение — метилтетрахлорарсин —  $\text{CH}_3\text{AsCl}_4$ . Последний при более высокой температуре разлагается с образованием хлористого мышьяка и хлористого метила:



С сухим аммиаком, как и все галоидоарсины, метилдихлорарсин образует полимер метиларсинимида,  $(\text{CH}_3\text{As}=\text{NH})_x$ .

Физиологическое действие. Метилдихлорарсин обладает сильнейшим раздражающим действием на слизистые оболочки. Наибольшая концентрация метилдихлорарсина, переносимая в течение одной минуты, составляет  $25 \text{ мг/м}^3$ . Порог действия —  $2 \text{ мг/м}^3$ . Помимо раздражающего действия, метилдихлорарсин обладает слабым наркотическим действием, а также, как и все мышьяковые соединения, — общеядовитым действием.

### Метилдиiodарсин

Метилдиiodарсин (17, 18) — кристаллическое вещество с темп. пл.  $30^\circ$ , получается из метилдихлорарсина и  $\text{NaI}$  в ацетонном растворе, или действием иодистоводородной кислоты на окись метиларсина (13):

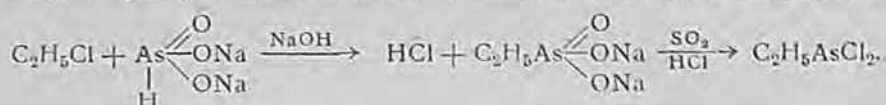


### Этилдихлорарсин (ДИК) и его аналоги и гомологи

Этилдихлорарсин имел в прошлом довольно широкое применение и даже большее, чем метилдихлорарсин, так как наркотическое действие его значительно сильнее.

Этилдихлорарсин получается по общим способам, известным для галоидоарсинов. Промышленное значение в прошлом имел способ (19), по которому сначала получали соль этилмышьяко-

вой кислоты (по Мейеру), а затем восстановлением полученной соли  $\text{SO}_2$  в присутствии соляной кислоты — этилдихлорарсин:



**Свойства.** Этилдихлорарсин — бесцветная жидкость, температура кипения которой разная по данным разных исследователей: по Косту  $156^\circ$ , по Штейнкорфу  $145\text{—}150^\circ$ , по Гибсону и Джонсону  $155,3^\circ$ .  $d_4^{20} = 1,6595$ . Довольно хорошо растворим в воде. Со спиртом, эфиром и бензолом смешивается во всех отношениях. Химические свойства этилдихлорарсина аналогичны свойствам метилдихлорарсина.

Оксид этиларсина —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{As}=\text{O}$ , получается действием щелочи на этилдихлорарсин. Представляет собою густую маслянистую жидкость со слабым и неприятным запахом, темп. кип.  $158^\circ$  при давлении в 10 мм и  $170^\circ$  при давлении в 13 мм; уд. вес ее при  $11^\circ$  — 1,802.

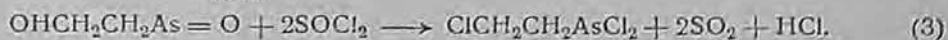
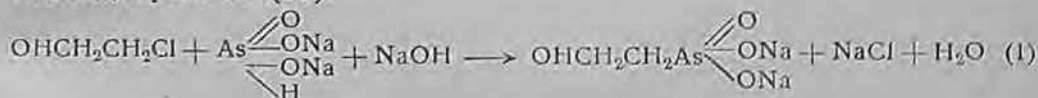
Этилмышьяковая кислота. Получается при окислении этилдихлорарсина. Этилмышьяковая кислота — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $99^\circ$ . Легко растворима в воде, обладает, как и все первичные кислоты, амфотерными свойствами.

Этилдибромарсин и этилдиiodарсин. Ближайшими аналогами этилдихлорарсина являются этилдибромарсин —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsBr}_2$  (20) (жидкость с темп. кип.  $192^\circ$ ), и этилдиiodарсин — жидкость с темп. кип.  $122,7^\circ$  при давлении в 11 мм.

$\beta$ -Хлорэтилдихлорарсин (23), (24). Синтез этого соединения осуществлен сравнительно недавно. Как уже неоднократно упоминалось, токсичность вещества и, особенно, его кожное действие часто резко увеличивается при замене в нем водорода на хлор в  $\beta$ -положении.

Это положение подтвердилось и в данном случае: при замене водорода метильной группы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{AsCl}_2$  на хлор кожное действие увеличилось (22), но химическая стойкость вещества уменьшилась.

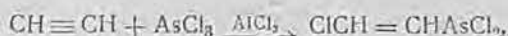
$\beta$ -Хлорэтилдихлорарсин получается обычным методом для галоидоарсинов (18):



$\beta$ -Хлорэтилдихлорарсин может быть получен и другим путем, но с гораздо худшим выходом, а именно: действием этилена на хлористый мышьяк в присутствии хлористого алюминия:



Эта реакция сходна с известной реакцией получения льюзита ( $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина). Последний получается по реакции (см. стр. 283)



**Свойства.**  $\beta$ -Хлорэтилдихлорарсин — бесцветная жидкость с темп. кип.  $94-95^\circ$  при давлении в 14 мм. Обладает всеми свойствами галоидоарсинов жирного ряда. Отличается от них только реакцией со щелочами, которые полностью разлагают  $\beta$ -хлорэтилдихлорарсин с выделением этилена:



По исследованию Ферралоро (22)  $\beta$ -хлорэтилдихлорарсин (капельно-жидкий), попадая на кожу человека и животных, оказывает очень сильное нарывное действие и приводит также и к общему отравлению организма (действует на печень, селезенку, почки). В парообразном состоянии кожным действием не обладает.

Из хлорзамещенных первичных арсинов заслуживают внимания  $\gamma$ -хлорпропилдихлорарсин,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsCl}_2$ , полученный Гофом и Кингом (25). Жидкость с темп. кип.  $120-122^\circ$  при давлении в 16 мм.

О физиологическом действии его указаний в литературе не дано.

## Производные вторичных арсинов жирного ряда

### Какодилы и соединения

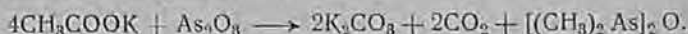
Под названием «какодил» принимают радикал  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-$ .

Раньше считали, что этот радикал может существовать в свободном состоянии, но впоследствии выяснилось, что собственно какодил имеет удвоенный молекулярный вес, а потому он должен иметь следующую структурную формулу:



Основным продуктом для получения простейших какодиловых соединений является жидкость Кадэ, полученная впервые в 1760 г.

Жидкость Кадэ получается прокаливанием уксуснокалиевой соли с мышьяковистым ангидридом. Бунзен (26) дал классическое уравнение реакции получения какодила, объясняющее только главное направление:

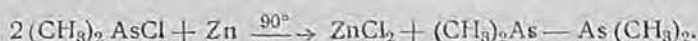


Параллельно с этой реакцией идут и побочные, в частности, восстановительные процессы, при которых часть окиси какодила  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  восстанавливается до какодила, образуется метан и даже металлический мышьяк. Состав жидкости Кадэ, примерно, следующий: 55,9% какодила, 40% окиси какодила, 2,6% триметиларсина и немного различных полимеров.



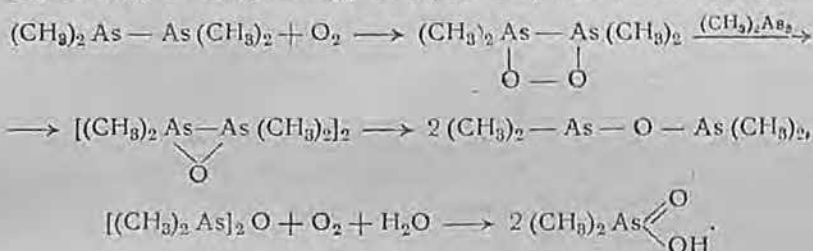
Жидкость Кадэ — тяжелая маслянистая, желтого цвета, с отвратительным запахом, самовозгорающаяся на воздухе, вследствие наличия в ней тетраметилдиарсина.

Тетраметилдиарсин (какодил). Получается, как и все тетраалкилдиарсины, действием цинка на галоидоарсин (27):

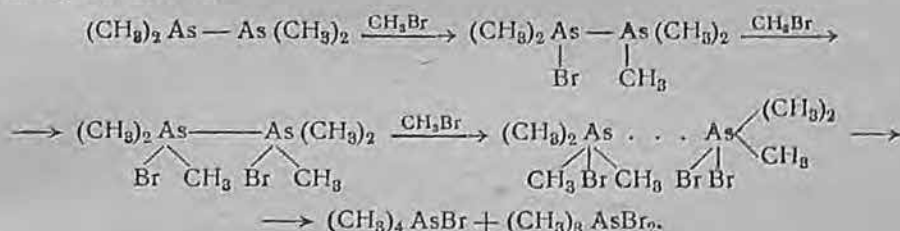


Его можно также получить восстановлением какодиловой кислоты фосфорноватистой кислотой (28).

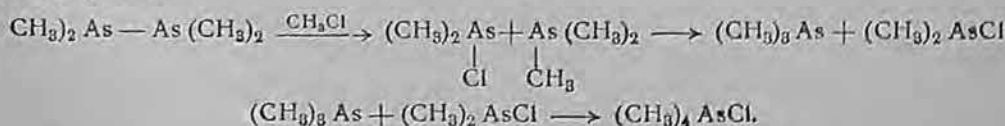
Тетраметилдиарсин — бесцветная, светопреломляющая жидкость. Тетраметилдиарсин — тяжелее воды, в которой он слабо растворим; темп. кип.  $170^\circ$ , темп. пл.  $-6^\circ$ , разлагается при  $400-500^\circ$ . На воздухе самовозгорается. В отсутствии избытка кислорода превращается в окись какодила и какодиловую кислоту, переходя, повидимому, стадию перекиси по схеме:



Присоединяет серу, галоиды и галоидоалкилы. Последняя реакция протекает своеобразно, в зависимости от галоидоалкила и от молекулярных соотношений реагирующих веществ (29). Так, например, с бромистым метилом реакция протекает, вероятно, по схеме:



С хлористым метилом образует диметилхлорарсин и тетраметилхлорарсин:



Эти реакции свойственны всем тетраалкилдиарсинам.

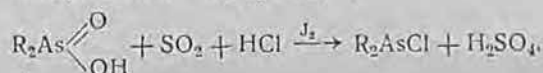
Главные составные части жидкости Кадэ (окись какодила и какодил) прежде в отдельности не применялись, хотя имеются

указания, что в 1854 г. английскому военному министерству были предложены химические бомбы, снаряженные жидкостью Кадэ, и по некоторым данным, английский адмирал рекомендовал применить эти бомбы при осаде Севастополя (Ганслиан). В прошлой войне жидкость Кадэ не применялась. Найдет ли она применение в будущем — трудно сказать, так как наряду с отрицательными сторонами этой смеси, она имеет и положительные — сильную ядовитость и самозагорание на воздухе.

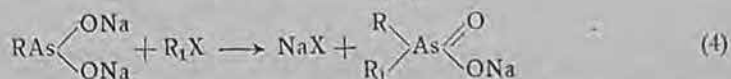
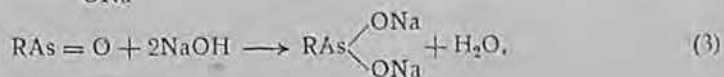
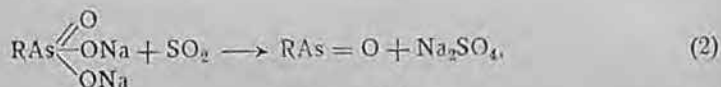
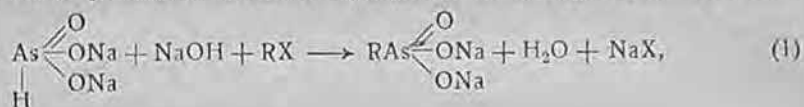
### Вторичные галоидоарсины жирного ряда

Эта группа соединений отличается неустойчивостью по отношению к окислительным (даже воздуха) и гидролизующим агентам; вследствие этого они не применялись в империалистической войне 1914—1918 гг. и, повидимому, вряд ли будут иметь самостоятельное значение, как ОВ, и в будущем. Они могут играть некоторую роль в качестве промежуточных соединений для синтеза галоидоцианов и др. веществ. Общая же токсичность и раздражающее действие вторичных галоидоарсинов весьма велики.

Способы получения. Вторичные галоидоарсины получают восстановлением вторичных кислот  $\text{SO}_2$ , с последующим воздействием хлористого водорода:



Вторичные кислоты получают по общему способу Мейера. В общем виде реакцию можно представить следующей схемой:



Эта весьма важная реакция, так как этим путем можно получить различные кислоты, а из последних по приведенной выше схеме — галоидоарсины.

Менее важными способами являются действие галоидоводородной кислоты на вторичные арсины:

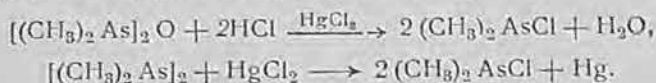


или по реакции Фитига:

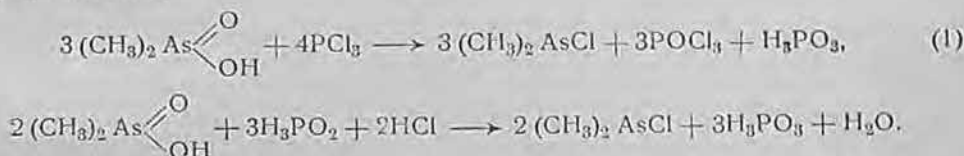


## Диметилхлорарсин (хлористый какодил)

Может быть получен всеми общими способами, но лучше всего он получается действием сулемы,  $\text{HgCl}_2$ , на окись какодила или на жидкость Кадэ в солянокислой среде:



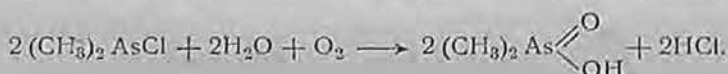
Хлористый какодил легко получается также действием треххлористого фосфора или фосфорноватистой кислоты на какодиловую кислоту:



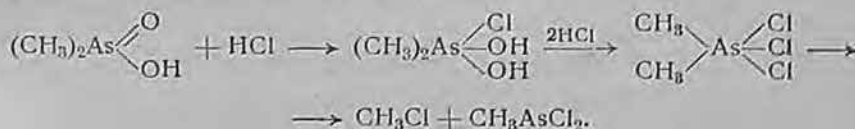
Хлористый какодил — бесцветная, при нагревании на воздухе воспламеняющаяся жидкость, темп. кип. которой  $106,5-107^\circ$ , и не затвердевающая при  $-45^\circ$ ;  $d^{20} = 1,504$ . Обладает резким, неприятным запахом. Нерастворим в воде и эфире. Смешивается во всех отношениях со спиртом.

Хлористый какодил — неустойчивое соединение, легко окисляется кислородом воздуха, в присутствии влаги выпадают при этом игольчатые кристаллы гидрата какодилоксихлорида (30),  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , имеющие темп. пл.  $92^\circ$ .

Окислителями превращается в какодиловую кислоту (33):



Какодиловая кислота (31) — кристаллическое вещество с темп. пл.  $200^\circ$ , легко растворимое в воде и спирте: не разлагается даже при действии царской водки и др. сильных окислителей. Водородом в момент выделения восстанавливается до диметиларсина (темп. кип.  $35,6^\circ$  при давлении  $747 \text{ мм}$ ,  $d^{20} = 1,213$ ; на воздухе горит). При кипячении какодиловой кислоты с соляной образуется метилхлорарсин (32):



Соли какодиловой кислоты применяются в медицине.

Хлористый какодил легко присоединяет галоиды, образуя неустойчивые соединения. Например, с хлором образуется диметилтрихлорарсин —  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$ , который при нагревании отщепляет хлористый метил и дает метилдихлорарсин (34):



При кипячении хлористого какодила с хлористым мышьяком также образуется метилдихлорарсин:



Последние две реакции являются общими, и посредством их можно осуществить переход от вторичного галоидоарсина к первичному.

Хлористый какодил в водном растворе с сероводородом, как и все жирные арсины, образует не растворимый в воде сульфид:



При действии водорода в момент выделения ( $\text{Zn} + \text{соляная кислота}$ ) хлористый какодил переходит в диметиларсин:



Хлористый какодил с некоторыми солями ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$  и др.) образует двойные соединения.

### Диметилбромарсин

Диметилбромарсин получается действием бромистого водорода на окись какодила или обменной реакцией:



Диметилбромарсин — жидкость с темп. кип.  $128-129^\circ$  (в атмосфере  $\text{CO}_2$ ). По свойствам весьма сходен с хлористым какодилом.

### Диметилиодарсин

Диметилиодарсин — жидкость с темп. кип.  $160^\circ$ . Образуется при действии  $\text{KI}$  на хлористый какодил:



### Диметилфторарсин (35)

Диметилфторарсин,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$ , получается действием  $\text{HF}$  на окись какодила. Диметилфторарсин — жидкость, не растворимая в воде, но, повидному, разлагающаяся ею.

### Диэтилхлорарсин (36)

Диэтилхлорарсин — жидкость с темп. кип.  $155^\circ$ ,  $d^{18}_4=1,348$ .

### Диэтилиодарсин

Диэтилиодарсин — жидкость с темп. кип.  $70^\circ$  при давлении в 10 мм.

### Цианарсины

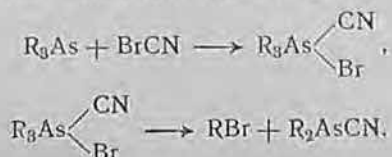
В империалистической войне 1914—1918 гг. цианарсины не применялись. Исследования последнего времени показали, что они, в особенности вторичные, помимо общетоксического и раздражающего действия обладают еще сильным действием на



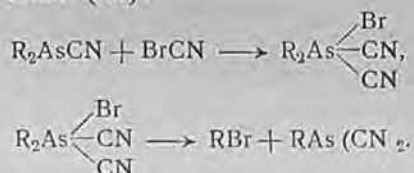
нервную систему, вызывая паралич. Поэтому некоторые авторы предполагают (37), что в будущем возможно применить диметилцианарсин в качестве ОВ.

### Первичные цианарсины

До сих пор первичные цианарсины жирного ряда не получались при непосредственной замене галоида первичного галоидоарсина на группу «CN» действием NaCN. Для их получения Штейнкопф (38) предложил способ, основанный на присоединении BrCN к третичным арсинам с последующим отщеплением от полученного продукта присоединения галоидалкила:



Присоединение BrCN к вторичному цианарсину,  $R_2AsCN$ , и последующее отщепление галоидоалкила приводит к образованию первичного цианарсина (39):



Первичные цианарсины мало стойкие соединения. Они легко подвергаются воздействию влаги, при котором протекает следующая реакция:

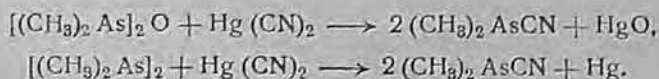


Метилдицианарсин  $CH_3As(CN)_2$  — кристаллическое вещество с темп. плавл. 115,5—116,5°. Метилдицианарсин мало устойчив — при 118° уже разлагается. Вода быстро омыляет его до окиси метиларсина.

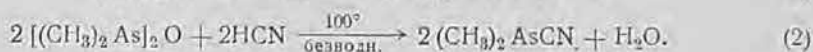
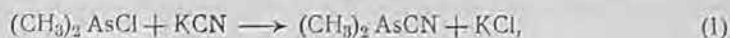
### Вторичные цианарсины

Вторичные цианарсины значительно устойчивее первичных. Для их получения можно воспользоваться реакцией Штейнкопфа (см. выше).

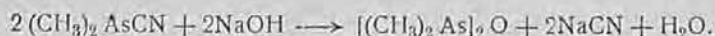
Диметилцианарсин. Простейший представитель вторичных цианарсинов — диметилцианарсин — значительно удобнее получается при взаимодействии цианистой ртути и жидкости Кадэ:



Диметилцианарсин можно получить также и по следующей реакции:



Диметилцианарсин  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$ , — кристаллическое вещество с темп. пл.  $33^\circ$  и темп. кип.  $140^\circ$ . Легко возгоняется при обычной температуре. В воде трудно растворим, но легко в спирте и эфире. При нагревании на воздухе загорается. Вода действует на него слабо. Водные растворы щелочей гидролизуют диметилцианарсин:



При кипячении диметилцианарсина с разбавленной серной кислотой образуется диметиларсинкарбоновая кислота —  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCOOH}$ .

Диметилцианарсин чрезвычайно ядовит. Невыносимая концентрация —  $0,01 \text{ мг/л}$ .

Диэтилцианарсин. Диэтилцианарсин (41)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCN}$  — жидкость с темп. кип.  $74^\circ$  при давлении в  $12 \text{ мм}$  со специфическим какодиловым запахом.

### Непредельные мышьяксодержащие соединения жирного ряда

Как уже неоднократно указывалось, для многих соединений введение непредельной связи в мышьяксодержащие соединения жирного ряда также резко увеличивает токсичность вещества.

Наиболее важным представителем разбираемой группы является  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсин  $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ .

Это вещество как ОВ еще не применялось, но свойства его указывает, что оно может иметь широкое применение в будущем, и что оно явится одним из важнейших ОВ нарывного действия.

Ньюланд (42) еще в 1904 г., изучая реакцию этилена с хлоридами металлов, установил, что при взаимодействии ацетилен с хлористым мышьяком в присутствии хлористого алюминия образуется темная масса. Автором эта масса ввиду ее большой токсичности не была исследована.

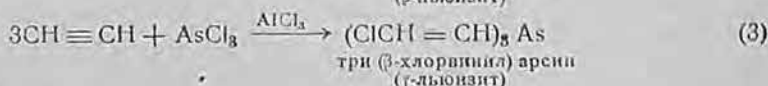
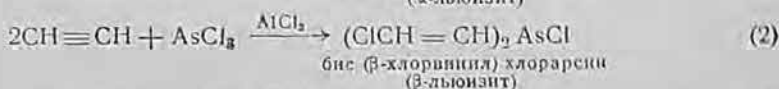
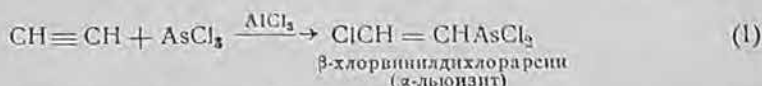
Фишер (43), исследовавший взаимодействие между кислотами ацетиленового ряда и хлористым мышьяком, установил, что последний присоединяется по месту тройной связи.

Грин и Прайс (44) в 1921 г. детально изучили реакцию между хлористым мышьяком и ацетиленом в присутствии катализатора хлористого алюминия, и они выделили и охарактеризовали полученные соединения.

Наконец, в 1923 г. была опубликована работа Льюиса (45), по имени которого и называют смесь хлорвиниларсинов — льюизитом. В своих работах Льюис и его сотрудники (46) установили, что хлористый мышьяк присоединяется к ацетилену только

в присутствии катализаторов — хлоридов металлов, — из которых наилучшим оказался хлористый алюминий.

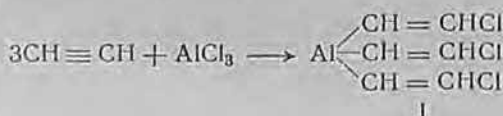
В общем виде эту реакцию можно выразить следующей схемой:



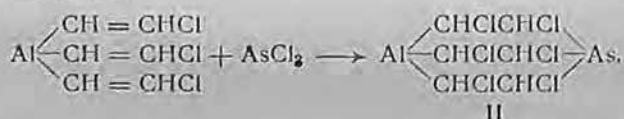
В результате взаимодействия образуется смесь трех арсинов, с преобладающим количеством третичного, причем, как уже указано, реакция в отсутствие катализатора не протекает.

Для объяснения роли катализатора, в частности, безводного хлористого алюминия, Льюис и Стинглер (46) предложили следующую схему для этой реакции.

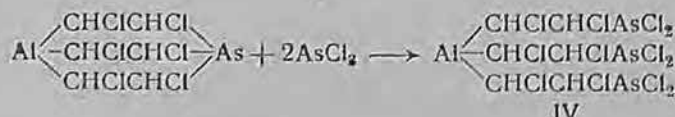
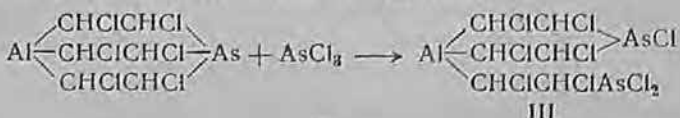
Хлористый алюминий присоединяется по месту тройной связи ацетилен:



К полученному соединению присоединяется одна молекула хлористого мышьяка:

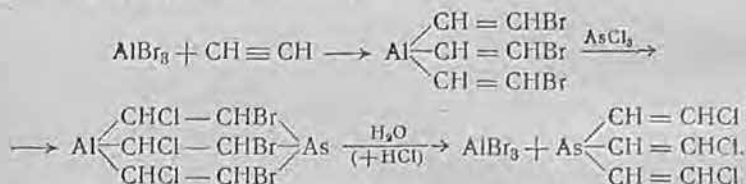


Последнее же соединение при действии избытка хлористого мышьяка образует следующие продукты:



При разложении полученных продуктов (лучше всего водной соляной кислотой) из II образуется γ-льюзит  $\text{As} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CHCl} \\ \text{CH}=\text{CHCl} \\ \text{CH}=\text{CHCl} \end{array}$ , из III—β-льюзит  $(\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{AsCl}$  и α-льюзит  $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$  и наконец, из IV — γ-льюзит  $(\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{As}$ .

Предложенный механизм реакции не может считаться твердо установленным, так как промежуточные продукты в чистом виде не выделены, но он с достаточной убедительностью объясняет факт преимущественного образования  $\gamma$ -льюизита, а также и образования (47а)  $\beta$ -хлорвиниларсинов при применении хлористого мышьяка и бромистого алюминия в качестве катализаторов, и бромвиниларсинов при бромистом мышьяке и хлористом или бромистом алюминии. Галоидная соль алюминия присоединяется к ацетилену таким образом, что галоид становится в  $\beta$ -положение к алюминию, а галоид хлористого или бромистого мышьяка присоединяется в  $\alpha$ -положении к алюминию. При гидролизе продукта присоединения алюминий и галоид отходят от разных углеродных атомов, например:



Некоторые авторы (47) возражают против предложенной Льюисом и Стинглером схемы. Возражения сводятся к следующим основным пунктам:

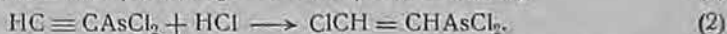
1) Механизм Льюиса и Стинглера не объясняет факта образования  $\beta$ -хлорэтилдихлорарсина по реакции:



Если по аналогии с механизмом реакции получения  $\beta$ -хлорвиниларсинов по Льюису принять образование продукта присоединения  $\text{AlCl}_3$  к этилену, т. е.  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ , то присоединение хлористого мышьяка к такому продукту уже становится невозможным из-за отсутствия в нем неопределенных связей.

2) Реакция между фенилацетиленом и хлористым мышьяком проходит в отсутствие катализатора.

В свою очередь Некрасов предлагает (47) следующий механизм реакции образования хлорвиниларсинов из ацетилена и хлористого мышьяка в присутствии  $\text{AlCl}_3$ :



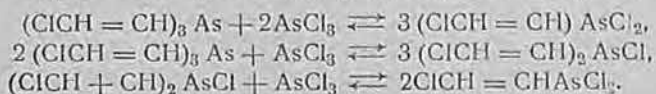
Дальнейшее присоединение одной или двух молекул ацетилена дает соответственно вторичный и третичный льюизиты. Роль хлористого алюминия, согласно этой гипотезе, сводится к удержанию в реакционной смеси газообразного углеводорода.

Эта схема реакции не может считаться правильной, так как не объясняет образования некоторых продуктов. Например, по схеме Некрасова можно ожидать преимущественного образования первичного хлорвиниларсина, а между тем получается, главным образом, третичный, в то время как присоединение ацети-



лена к  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсину протекает с большим трудом. Схема же Льюиса и Стинглера объясняет эту сторону реакции. Высказанные же возражения против гипотезы Льюиса и Стинглера не могут опровергнуть ее, так как она касается лишь механизма реакции между ацетиленом и хлористым мышьяком в присутствии хлористого алюминия.

В результате реакции между ацетиленом и хлористым мышьяком в присутствии хлористого алюминия, главным образом, образуется малоценное ОВ, третичный арсин —  $\gamma$ -льюизит. Перевод  $\gamma$ -льюизита и  $\beta$ -льюизита в наиболее ценный  $\alpha$ -льюизит осуществляется нагреванием  $\gamma$ - и  $\beta$ -льюизитов с треххлористым мышьяком. При этом протекает ряд обратимых реакций:



Проведение реакции под давлением (в автоклаве) при избытке хлористого мышьяка приводит к образованию главным образом  $\alpha$ -льюизита. Присутствие металлического железа, цинка, алюминия и олова ускоряет наступление равновесия.

#### $\beta$ -Хлорвинилдихлорарсин ( $\alpha$ -льюизит) $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$

**Физические свойства.**  $\beta$ -Хлорвинилдихлорарсин — бесцветная жидкость, которая при наличии даже следов  $\text{AsCl}_3$  приобретает фиолетовую окраску. Эта жидкость обладает специфическим, сильно раздражающим слизистые оболочки запахом; в разбавленных растворах или газовых смесях напоминает запах герани.

Температура кипения  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина:  $90^\circ$  при нормальном давлении (с некоторым разложением),  $98^\circ$  — при давлении в 30 мм,  $79^\circ$  — при давлении в 15 мм, по Гибсону  $76,1^\circ$  — при давлении в 10 мм (48), а по Льюису  $72,0^\circ$  — при том же давлении (45). Темп. пл. —  $13^\circ$  (49) и удельный вес его  $d_4^{20} = 1,8880$ .

Упругость пара  $p$  может быть вычислена по уравнению (45):

$$\log p = 9,123 - \frac{2781}{T}.$$

Летучесть  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина в зависимости от температуры следующая:

при	$0^\circ$	—	1000	мг/м <sup>3</sup>
	$+20^\circ$	—	2300	
	$+40^\circ$	—	15600	

Персистентность  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина при различных температурах следующая:

— $10^\circ$	— 96	+ $10^\circ$	— 19,6
— $5^\circ$	— 63,1	+ $15^\circ$	— 13,6
0°	— 42,1	+ $20^\circ$	— 9,6
+ $5^\circ$	— 28,5		

По этим данным видно, что для заражения почвы льюизит удобнее применять при более низких температурах.

Показатель преломления (50):

$$n_D^{10,6} = 1,6153; \quad n_D^{23,7} = 1,6092.$$

$\beta$ -Хлорвинилдихлорарсин смешивается во всех отношениях с абсолютным спиртом, бензолом, керосином и большинством органических растворителей. Он нерастворим в холодной воде.

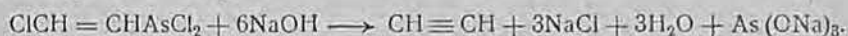
Химические свойства. С водой на холоду  $\alpha$ -льюизит реагирует слабо, но при нагревании довольно быстро гидролизуются:



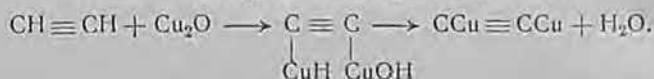
Спиртовый раствор льюизита быстро гидролизуются водой (51). Слабые растворы щелочей также легко гидролизуют льюизит.

Образовавшаяся при этих реакциях окись  $\beta$ -хлорвиниларсина представляет собою белое кристаллическое вещество с темп. пл.  $143^\circ$ , мало растворимое в воде.

$\alpha$ -Льюизит полностью разлагается на холоду концентрированными растворами щелочей (15—18%), образуя при этом ацетилен и арсенит натрия:

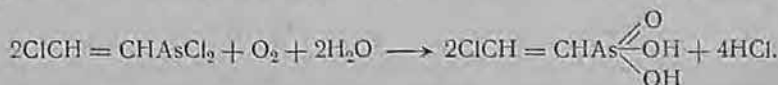


Эта реакция применяется для качественного и количественного определения  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина: при пропускании выделяющегося при этой реакции ацетилена через аммиачный раствор окиси меди или серебра образуются цветные осадки ацетиленистой меди или серебра:



Определяют объем выделившегося ацетилена и по полученным данным вычисляют содержание  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина.

При действии окислителей (перекиси водорода, азотной кислоты)  $\alpha$ -льюизит образует  $\beta$ -хлорвинилмышьяковую кислоту (47):



$\beta$ -Хлорвинилмышьяковая кислота — кристаллическое вещество с темп. пл.  $130^\circ$ , натриевая же соль имеет темп. пл.  $163^\circ$  (с разложением); при нагревании до  $110$ — $115^\circ$  она теряет молекулы воды и образует соответствующий ангидрид (47)  $\text{ClCH} = \text{CHAsO}_2$ , разлагающийся при  $242^\circ$ .

При действии галогенов образуется ряд продуктов. Некоторые из них удалось выделить. Например, при действии хлора на

$\alpha$ -льюизит образуется сначала 1,2-дихлорэтилен, а затем тетра-хлорэтан (45):



Аналогично действует и бром: сначала образуется 1-хлор-2-бромэтил, а затем 1-хлор-трибромэтан. Этой реакцией доказыва-ется наличие в  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсине двойной связи. По-мимо этих продуктов образуются также продукты присоеди-нения галоидов к атому мышьяка.

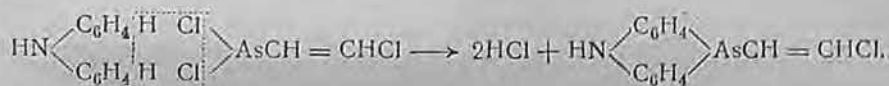
Как и со всеми жирными галоидоарсинами сероводород при взаимодействии с  $\alpha$ -льюизитом образует соответствующий суль-фид (52):



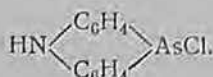
Сульфид — желтое кристаллическое вещество с темп. пл.  $115^\circ$ , обла-дает слабым запахом. Под действием солнечного света кристаллы окраши-ваются в оранжевый цвет.

Этой реакцией можно пользоваться для качественного опре-деления льюизита. Правда, она не специфичная, но довольно чувствительная и легко осуществимая.

Льюис (46), исследуя реакцию взаимодействия между  $\beta$ -хлор-винилдихлорарсином и дифениламином, получил вещество, ко-торое он принял за 10- $\beta$ -хлорвинил-5,10-дигидрофенарсазин. Он ошибочно считал, что реакция протекает по схеме:



Буртон и Гибсон (53) в проведенных ими работах показали, что полученное в результате этой реакции вещество представляет собою 10-хлор-5, 10-дигидрофенарсазин:



Впоследствии и Льюис (54) признал ошибочность своих вы-водов.

**Физиологическое действие.**  $\beta$ -Хлорвинилдихлор-арсин оказывает сильное действие на кожу. В отличие от иприта, действие жидкого хлорвинилдихлорарсина сказывается почти сразу после попадания его на кожу. В парообразном со-стоянии кожное действие значительно слабее. Помимо кожного действия  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсин обладает еще сильным обще-токсическим действием — поражает центральную нервную си-стему. Кроме того он действует раздражающим образом на сли-зистые оболочки и дыхательные пути.

Бис-(β-хлорвинил) хлорарсин (β-льюизит)<sup>1</sup>

По сравнению с α-льюизитом β-льюизит обладает более слабым кожным действием, а поэтому значение его как ОВ небольшое. Повидимому, он может применяться в смеси с α-льюизитом, так как 100% перевод β-хлорвиниларсинов, получающихся по реакции Льюиса и Перкинса, в наиболее ценный β-хлорвинилди-хлорарсин затруднителен.

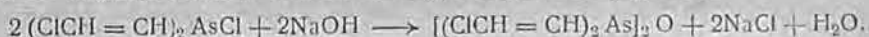
Физические свойства. β-Льюизит — бесцветная жидкость, нерастворимая в воде и разбавленных кислотах, смешивающаяся во всех отношениях с большинством органических растворителей. Температура кипения β-льюизита в зависимости от давления следующая:

Давление в мм рт. столба	Температура кипения в °C
760	230 (с разложением)
30	136
17	120—121
15	117
11	113
10	111—112

Удельный вес:

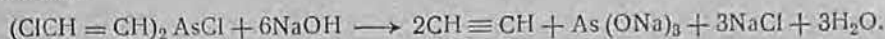
$$d_4'' = 1,7047; \quad d_4^{20} = 1,7020 \quad \text{и} \quad n_D^{20} = 1,6096.$$

Химические свойства. Водой β-льюизит разлагается медленно. Разбавленные растворы щелочей быстро разлагают его с образованием окиси бис-(β-хлорвинил)арсиана:



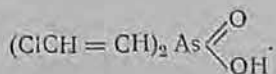
Окись β-льюизита кристаллизуется в бесцветные кристаллы с темп. пл. 62—63°, растворимые в эфире и в горячем спирте, но нерастворимые в воде.

При нагревании с концентрированными растворами щелочей (18—20%) β-льюизит полностью разлагается с выделением ацетиленов:



Эта реакция может быть использована для качественного и количественного определения β-льюизита.

При окислении сильными окислителями (перекисью водорода, азотной кислотой) β-льюизит образует бис-(β-хлорвинил)-мышьяковую кислоту



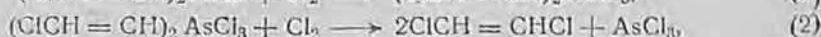
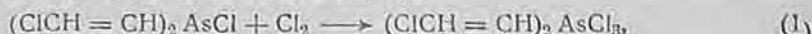
Бис-(β-хлорвинил)мышьяковая кислота — твердое вещество, кристаллизующееся в бесцветные кристаллы с темп. пл.

<sup>1</sup> Получение β-льюизита см. стр. 283.



114—115° (46). Как и все мышьяковые кислоты жирного ряда бис-(β-хлорвинил)-мышьяковая кислота обладает амфотерными свойствами.

β-Льюизит при действии на него галоидов сначала образует продукт присоединения (47), например, с хлором получается бис-(β-хлорвинил)-трихлорарсин,  $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{AsCl}_3$ ; при дальнейшем же действии галоида, в частности, с хлором образуется дихлорэтилен, а затем тетрахлорэтан (45):



При прибавлении к спиртовому раствору β-льюизита водного раствора цианистого калия образуется бис-(β-хлорвинил)цианарсин (46):

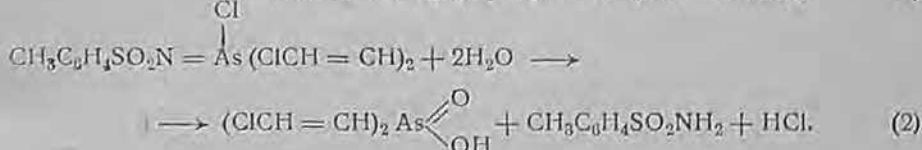
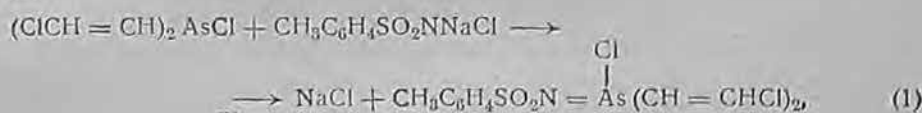


который представляет собою бесцветную, сильно ядовитую маслянистую жидкость, почти лишенную запаха.

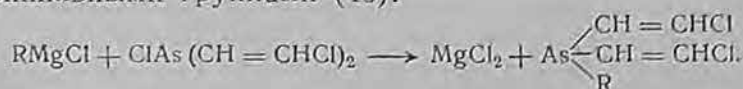
Как и все галоидоарсины жирного ряда с сероводородом, β-льюизит реагирует с образованием соответствующего сульфида:



При кипячении смеси эквивалентных количеств хлорамина-Т и β-льюизита образуется прозрачный раствор, из которого удается выделить только бис-(β-хлорвинил)мышьяковую кислоту и *p*-толуолсульфамид (47). По аналогии с реакцией между хлораминот-Т, ββ'-дихлордиэтилсульфидом и γ-льюизитом образование этих продуктов можно объяснить, исходя из следующей схемы:



β-Льюизит вступает в реакцию Гриньяра и этим путем могут быть синтезированы различные третичные арсины с двумя β-хлорвинильными группами (46):



Физиологическое действие. Как уже указано было выше, бис-(β-хлорвинил)хлорарсин обладает нарывными свой-

ствами, но в значительно меньшей степени, чем  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсин. Раздражающее действие на дыхательные органы значительно выше, чем у первичного льюизита.

### Три( $\beta$ -хлорвинил)арсин ( $\gamma$ -льюизит)<sup>1</sup>

Физические свойства.  $\gamma$ -Льюизит — бесцветная маслянистая жидкость, имеющая следующие температуры кипения и зависимости от давления:

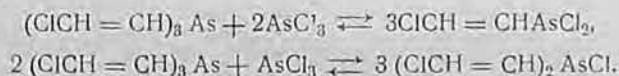
Давление в мм рт. столба	Темп. кип. в °C
760	260 (с разложением)
30	162
18	145—146
15	144
10	136

темп. пл. 18°; удельный вес —  $d_4^{20}$  1,5720.

В воде не растворяется. В отличие от других хлорвиниларсинов нерастворим в спирте. В обычных других органических растворителях растворим.

Химические свойства. Наиболее важной реакцией  $\gamma$ -льюизита является взаимодействие его с треххлористым мышьяком. Как известно,  $\gamma$ -льюизит в военном деле не имеет самостоятельного значения, так как он почти полностью лишен нарывных свойств. Однако, при взаимодействии с хлористым мышьяком он может быть превращен в  $\alpha$ -льюизит, обладающий сильнейшим нарывным действием.

Реакцию с  $\text{AsCl}_3$  проводят при 200—220°; в результате получается смесь  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина и бис-( $\beta$ -хлорвинил)-хлорарсина:



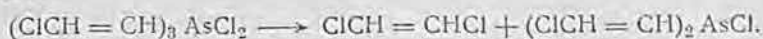
Выход зависит от взятых количеств  $\text{AsCl}_3$  и трихлорвиниларсина. Если соотношение между количествами взятых веществ соответственно составляет 45,3:54,7, то получается 33,55%  $\beta$ -хлорвинилдихлорарсина и 41,34% бис-( $\beta$ -хлорвинил)хлорарсина (25,11%  $\text{AsCl}_3$  остаются непрореагированными); если же соотношение  $\text{AsCl}_3$  и третичного арсина составляет 58,24:41,76, то в полученном продукте отношение первичного и вторичного арсинов равно 48,16:16,25 (35,59%  $\text{AsCl}_3$  остаются непрореагированными) (44).

При действии хлора на  $\gamma$ -льюизит образуется неустойчивый продукт присоединения с  $\text{AsV}$ :



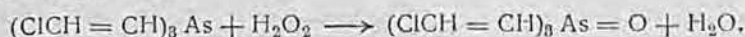
<sup>1</sup> Способы получения см. стр. 283.

который при нагревании отщепляет дихлорэтилен и образует  $\beta$ -льюизит:



Теоретически по этой реакции может быть осуществлен переход от третичного льюизита к первичному или вторичному. Практически же для этой цели реакцией нельзя воспользоваться, так как весьма трудно получить вторичный и первичный льюизиты с хорошим выходом. Получаемые в результате этой реакции продукты далее реагируют с хлором (см. стр. 283).

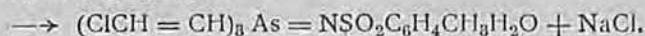
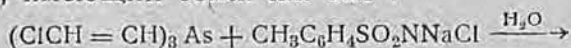
$\gamma$ -Льюизит при действии окислителей образует окись три- $\beta$ -хлорвиниларсина:



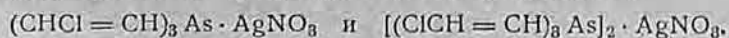
Окись три- $\beta$ -хлорвиниларсина — твердое вещество, кристаллизующееся в бесцветные игольчатые кристаллы с темп. пл.  $154^\circ$  (с разложением).

При нагревании  $\gamma$ -льюизита с концентрированной азотной кислотой образуется нитрат- $\beta\beta',\beta''$ -трихлорвинилоксиарсина:  $(\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{As}(\text{OH})\text{NO}_3$  (кристаллы с темп. пл.  $103^\circ$ ) (52). При действии щелочи на нитрат последний образует окись трихлорвиниларсина.

С хлорамином-Т  $\gamma$ -льюизит образует кристаллический продукт, имеющий темп. пл.  $124^\circ$ .



$\gamma$ -Льюизит с некоторыми солями образует двойные соединения. Так, например, при сливании растворов  $\text{AgNO}_3$  и арсина в абсолютном спирте сразу же выпадает обильный осадок длинных шелковистых игл (с темп. пл.  $144^\circ$ ) состава:



Таким же путем образуются двойные соли с хлорным золотом:  $(\text{CHCl}=\text{CH})_3\text{As} \cdot \text{AuCl}$  (темп. пл.  $123^\circ$ ), с хлористым палладием:  $(\text{CHCl}=\text{CH})_3\text{As} \cdot \text{PdCl}_2$  (темп. пл.  $196^\circ$ ), с платинохлористоводородной кислотой  $[(\text{CHCl}=\text{CH})_3\text{As}]_2\text{Pt}(\text{ClCH}=\text{CH})_2$  (темп. пл.  $198^\circ$ ) и др.

Некоторые двойные соединения окрашены (с  $\text{PdCl}_2$  и др.), а потому иногда применяют эту реакцию для обнаружения третичного хлорвиниларсина.

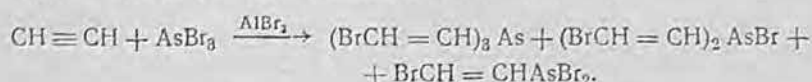
Физиологическое действие. Три( $\beta$ -хлорвинил)арсин почти не обладает кожным действием, но обладает довольно сильным раздражающим действием на слизистые оболочки носа.

Самостоятельного значения как ОВ не имеет, но весьма важен как промежуточный продукт при получении первичного арсина.

#### Аналоги и гомологи льюизита

Достаточно подробно изучены также аналоги и некоторые гомологи льюизита.

При действии в присутствии хлористого или лучше бромистого алюминия (46) ацетилен на бромистый мышьяк образуется смесь  $\beta$ -бромвиниларсинов, по схеме:



Бромвинилдибромарсин,  $\text{BrCH}=\text{CHAsBr}_2$ , жидкость с темп. кип.  $140-143^\circ$ , при давлении в 16 мм.

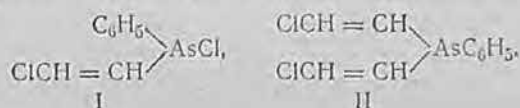
Бис( $\beta$ -бромвинил)бромарсин,  $(\text{BrCH}=\text{CH})_2\text{AsBr}$ , жидкость с темп. кип.  $155-165^\circ$  при давлении в 16 мм.

Три( $\beta$ -бромвинил)арсин,  $(\text{BrCH}=\text{CH})_3\text{As}$ , кристаллическое вещество с темп. пл.  $65,5-67^\circ$  (55).

Физиологическое действие этих соединений подробно не изучалось.

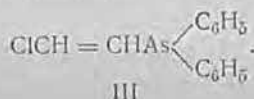
Заслуживает внимания реакция между фенилдихлорарсином и ацетиленом.

Реакция эта впервые изучалась Хэнтом и Тэрнером (56), которым удалось выделить из продуктов реакции только фенил- $\beta$ -хлорвинилхлорарсин (I) и фенил-бис(хлорвинил)арсин (II)



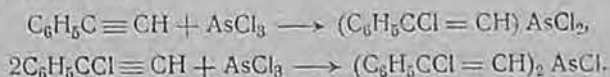
Реакция проводилась в присутствии хлористого алюминия.

В последнее время индусские химики (57) повторили эту реакцию и им удалось выделить еще один продукт —  $\beta$ -хлорвинилдифениларсин (III) и хлористый мышьяк:



Все полученные продукты — жидкости:  $\beta$ -хлорвинилфенилхлорарсин (I) — темп. кип.  $135-145^\circ$  при давлении в 4 мм, бис( $\beta$ -хлорвинил)-фениларсин (II) — темп. кип.  $170-178^\circ$  при давлении в 5 мм,  $\beta$ -хлорвинилдифениларсин (III) — темп. кип.  $190-195^\circ$  при давлении в 5 мм.

Интерес представляет также реакция между фенилацетиленом и хлористым мышьяком. Реакция эта протекает в отсутствии хлористого алюминия, причем получается первичный и вторичный хлорарсин (56):



Полученные соединения являются неустойчивыми и вряд ли будут иметь значение как ОВ.

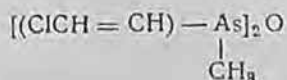
Кроме того в последнее время (58) изучена реакция между метилдихлорарсином и ацетиленом в присутствии безводного



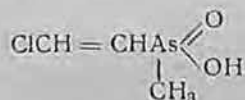
хлористого алюминия. В результате реакции образуются β-хлорвинилметилхлорарсин  $\text{ClCH}=\text{CHAs} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  (жидкость с темп. кип. 112—115° при давлении в 10 мм) и бис-(β-хлорвинил) метиларсин  $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{AsCH}_3$  (жидкость с темп. кип. 140—145° при давлении в 10 мм).

Эти соединения обладают меньшим раздражающим действием на слизистую оболочку носа, чем льюзит. О кожном действии этих соединений отсутствуют указания в литературе.

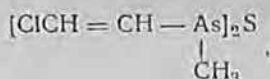
Атом хлора у β-хлорвинилметилхлорарсина так же подвижен, как и во всех галоидоарсинах жирного ряда. Он легко вступает в реакцию, в результате которой образуются такие производные, как оксид (шелковистые иглы),



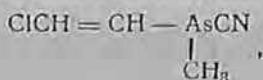
кислота (темп. пл. 149—150°),



сульфид (желтая маслянистая жидкость),



цианид (бесцветная маслянистая жидкость),



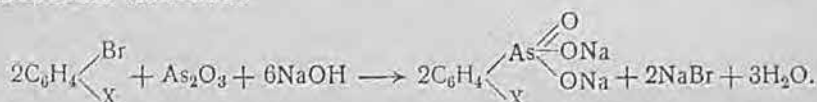
двойные соединения и пр. Все эти вещества получают обычными методами. Физиологическое действие этих соединений не изучено.

### Ароматические мышьякосодежащие соединения

Из этого класса соединений наиболее важными как ОВ является группа галоидоарсинов  $\text{ArAsCl}_2$  и  $\text{Ar}_2\text{AsCl}$ . Характер действия арилгалоидоарсинов на организм сходен с действием алкилгалоидоарсинов, но сила раздражающего действия, особенно у вторичных арилгалоидоарсинов, во много раз превышает то же действие жирных галоидоарсинов. Наоборот, кожное действие почти отсутствует у арилгалоидоарсинов.

Методы введения мышьяка в соединения ароматического ряда. В соединения ароматического ряда нельзя ввести мышьяк некоторыми методами, которые оказались пригодными при получении мышьякосодежащих соединений жирного ряда.

Как известно, наиболее распространенная для соединений жирного ряда реакция Мейера основана на взаимодействии галоидалкила с арсенитом натрия. Но, как правило, галоид, связанный с углеродом бензольного ядра ароматического соединения, мало подвижен, а потому реакция Мейера практически не протекает с соединениями ароматического ряда. Правда, отдельные подобного рода реакции описаны в литературе. Например, некоторые замещенные бромбензола при нагревании с мышьяковистым натрием под давлением образуют замещенные фенилмышьяковые кислоты:



Однако, при этих реакциях получаются очень небольшие выходы (59).

Наиболее важные методы введения мышьяка (арсенирование) в соединения ароматического ряда следующие:

1. Взаимодействие органических соединений ртути с хлористым мышьяком (60);



Помимо вторичных галоидоарсинов образуются при этом также и первичные:

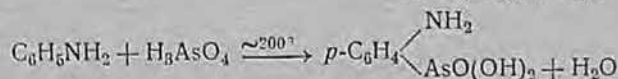
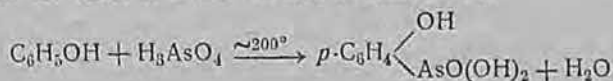


Галоидоарсины получают также, если применяются соединения ртути типа  $RHgCl$ :

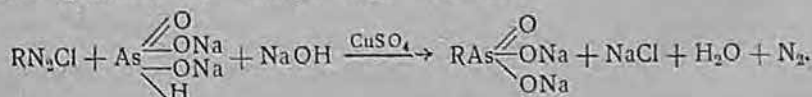


В настоящее время эта реакция имеет ограниченное применение.

2. Реакция Бешана (61). Эта реакция основана на образовании замещенных арилмышьяковых кислот при нагревании фенолов и аминов с мышьяковой кислотой:



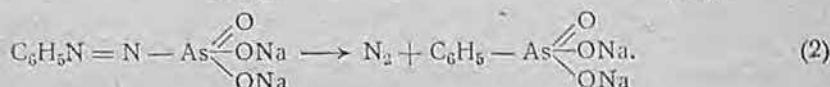
3. Реакция Барта (62). Она является наиболее распространенной при синтезе мышьякорганических соединений ароматического ряда. Реакция основана на взаимодействии диазосоединений с солями мышьяковистой кислоты в присутствии в качестве катализатора солей меди. В общем виде схему реакции можно представить следующим образом:



В действительности реакция Барта протекает по более сложной схеме. Например, при получении фенилмышьяковой кислоты образуется в качестве побочного продукта дифенил-4-мышьяковая кислота (71),

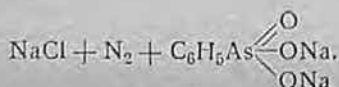
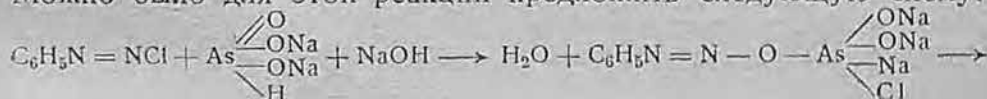


Автор этого синтеза предложил довольно простую схему реакции, а именно:



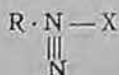
В действительности же схема реакции должна быть более сложной: строение соли мышьяковистой кислоты, как известно, не может быть представлено формулой  $\text{As} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \diagup \\ \text{ONa} \\ \diagdown \\ \text{ONa} \end{array}$  (см. стр. 270).

Можно было для этой реакции предложить следующую схему:

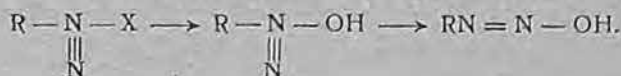


Но и эта схема является весьма упрощенной. Несомненно, что механизм реакции связан со строением исходного диазосоединения.

Как известно, в растворе соли арилдиазония обнаруживают полное сходство с солями аммония, а поэтому их считают производными пятиатомного азота:



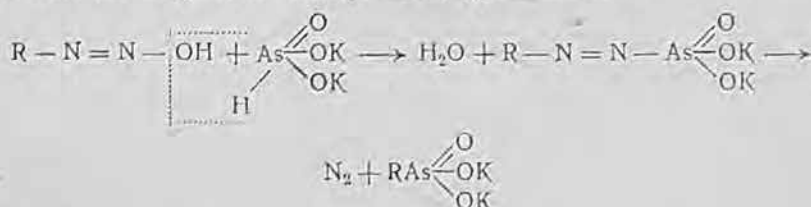
Так как арсенирование обычно проводят в слабо щелочной среде, то в этих условиях легко образуется диазогидрат:



По Гантшу диазогидраты могут существовать в двух формах:



В слабо щелочной среде преимущественно образуется малоустойчивая, реакционноспособная син-форма, которая, повидимому, принимает участие в реакции Барта. Тогда схему реакции Барта можно выразить следующим уравнением:

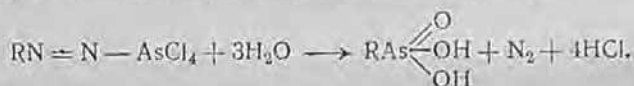


Остается невыясненным влияние солей меди, а также и возможность успешного проведения второго купелирования (для получения вторичных As-производных) в кислой среде. Известно, что второе купелирование проходит с одинаковым успехом в щелочной и в кислой среде.

4. Реакция Шеллера—Фельди (63). Эта реакция заслуживает внимания, так как ее осуществление в особенности в лабораторной практике не представляет большого труда. Реакция основана на взаимодействии диазосоединений с хлористым мышьяком в безводной среде (применяют следующие растворители: метиловый спирт, уксусную кислоту и т. д.) и в присутствии в качестве катализатора солей меди. В результате взаимодействия образуется  $\text{RN}_2\text{AsCl}_4$ :



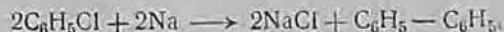
Это соединение при обработке его водяным паром разлагается с образованием арилмышьяковой кислоты:



5. Реакция Фиттига—Вюрца. Михаэлис (64) использовал реакцию Фиттига—Вюрца для получения арилмышьяковых соединений. Так, например, при взаимодействии хлорбензола, хлористого мышьяка и металлического натрия образуется трифениларсин:



Побочным продуктом наряду с трифениларсином образуется бифенил:

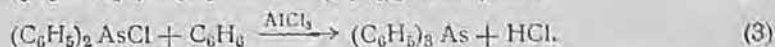
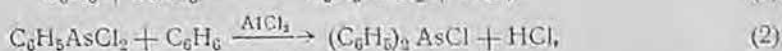
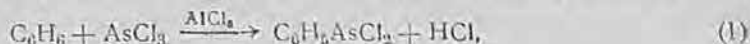


В зависимости от условий (соотношение реагирующих компонентов, температура) меняется процентное соотношение получаемых продуктов реакции.

6. Реакция Фриделя и Крафта. Виланд (65) впервые применил эту реакцию для введения мышьяка в соединения ароматического ряда. Исходным продуктом им был взят бензол и хлористый мышьяк, а катализатором — безводный хлористый



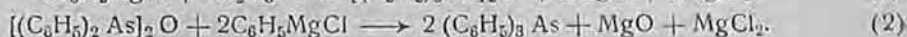
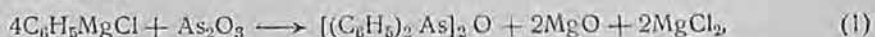
алюминий. В результате реакции получается смесь, состоящая из трифениларсина, дифенилхлорарсина и фенилдихлорарсина:



7. Реакция Гриньяра (66). Эта реакция также может быть использована для введения мышьяка в соединения ароматического ряда. Так, например, трифениларсин легко получается при взаимодействии магнийхлорфенила и хлористого мышьяка:



Иногда вместо хлористого мышьяка применяют мышьяковистый ангидрид:



Помимо разобранных методов арсенирования известны и другие (67), но все они не имеют практического значения.

В империалистической войне 1914—1918 гг. в качестве боевых ОВ довольно широко применялись галоидоарсины ароматического ряда, главным образом, вторичные и в частности дифенилхлорарсин.

#### Ароматические галоидоарсины

Они получают различными способами. Наиболее распространенным методом их получения является восстановление соответствующих мышьяковых кислот в присутствии концентрированной соляной кислоты:

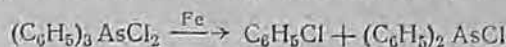


Необходимые для этой реакции кислоты получают по способу Барта, Шеллера или Бешана (см. стр. 294, 296).

Галоидоарсины получают также по реакции Михаэлиса хлорированием трифениларсина:

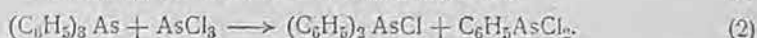
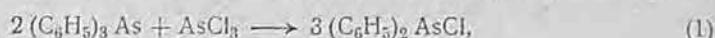


с последующим разложением полученного трифенилдихлорарсина:



или нагреванием трифениларсина с хлористым мышьяком. В зависимости от соотношения реагирующих веществ и от условий этой реакции (температура и давление) могут образоваться

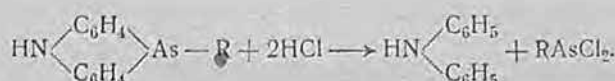
первичный или вторичный галоидоарсины, а чаще всего их смесь (68). Реакция может быть выражена следующей схемой:



Обычно реакция проводится при атмосферном давлении и нагревании до  $360^\circ$  или при повышенном давлении и температуре  $260^\circ$ .

Неудобство двух последних методов (из трифениларсина) заключается в том, что полученный таким образом дифенилхлорарсин трудно полностью очистить от примесей. Поэтому он имеет пониженную температуру плавления (при обыкновенной температуре — жидкость), что затрудняет применение его в шашках.

Обычными методами некоторые галоидоарсины получаются трудно и с малыми выходами. Для получения таких галоидоарсинов можно воспользоваться методом (69), по которому производные дигидрофенарсазина обрабатываются хлористым водородом под давлением:



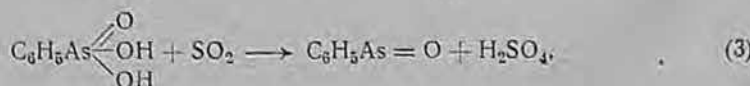
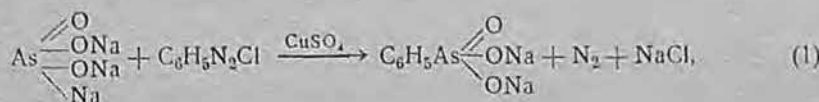
Необходимые для этой реакции производные дигидрофенарсазина весьма доступны.<sup>1</sup>

В настоящее время получение галоидоарсинов из ртуторганических соединений имеет только теоретический интерес.

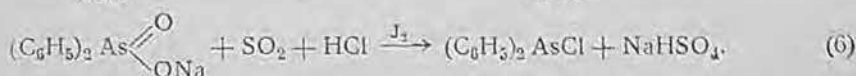
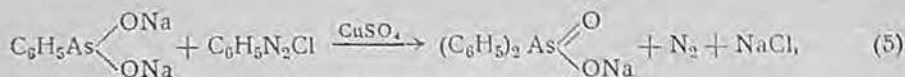
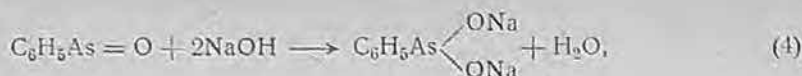
### Дифенилхлорарсин

Из группы чихательных и раздражающих веществ, примененных в империалистической войне 1914—1918 гг., дифенилхлорарсин является основным ОВ.

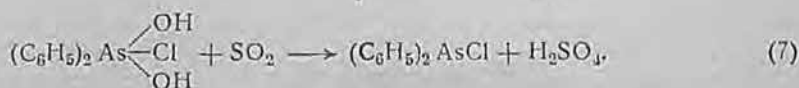
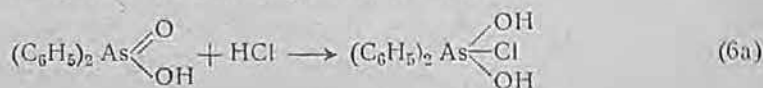
В производственном масштабе он получался по способу Барта по следующим реакциям:



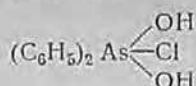
<sup>1</sup> Они получают действием магний-галогенидов на 10-хлор-5-10-дигидрофенарсазин. Подробнее эта реакция будет разобрана при изучении свойств адамсита.



Каппельмейер (70), изучавший механизм последней фазы реакции (6), установил, что восстановление дифенилмышьяковой кислоты в солянокислом растворе не протекает через стадию образования окиси дифениларсина, а по схеме:



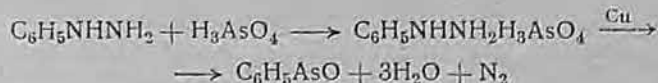
Каппельмейер обосновывает свою схему восстановления тем, что дифенилмышьяковая кислота, обладая амфотерными свойствами, реагирует с соляной кислотой с образованием кристаллических соединений, в частности



(темпл. пл. 134°).

Наряду с методом Барта, дифенилхлорарсин в довольно значительных количествах получался и по реакции Михаэлиса, исходя из трифениларсина.

Шерлин и Браз (91) для получения дифенилхлорарсина предложили оригинальный метод. Он состоит в том, что на фенилгидразин действуют мышьяковой кислотой в присутствии медной бронзы. В результате реакции образуется смесь окисей ариларсинов, из которых после обработки их соляной кислотой удастся выделить основной продукт — дифенилхлорарсин наряду с фенилдихлорарсином и трифениларсином. Механизм этой реакции пока не установлен, но образование одного из продуктов реакции — окиси фениларсина — можно представить следующей схемой:



Этот метод заслуживает внимания, главным образом, потому, что позволяет получать вторичный галоидоарсин при одном арсенировании.

**Физические свойства.** Дифенилхлорарсин — твердое вещество, кристаллизующееся бесцветными кристаллами. Суще-

ствует в двух формах: лабильная с темп. пл.  $18,2-18,4^{\circ}$ , легко переходящая с выделением тепла в стабильную с темп. пл.  $38,9^{\circ}$ . Температура кипения  $333^{\circ}$  с разложением. Температура кипения в зависимости от давления следующая:

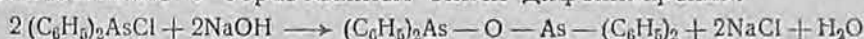
$p$ в мм рт. столба	10	17	20	30	42	55	102	139
$t$ в $^{\circ}\text{C}$	180	189	193	205	214	224	245	253

Удельный вес:  $d^{40} = 1,3530$  и  $d^{15} = 1,4220$ .

Летучесть дифенилхлорарсина незначительная и составляет  $0,1 \text{ мг/м}^3$  при  $20^{\circ}$  и  $894 \text{ мг/м}^3$  при  $98^{\circ}$ , потому он и применялся в виде дыма.

Дифенилхлорарсин в воде мало растворим ( $0,2 \text{ г}$  на  $100 \text{ мл}$  воды), значительно лучше растворим в спирте ( $20 \text{ г}$  на  $100 \text{ мл}$  спирта), а еще лучше — в керосине ( $50 \text{ г}$  в  $100 \text{ мл}$ ), бензоле ( $100 \text{ г}$  в  $100 \text{ мл}$ ) и в четыреххлористом углероде. Растворим в фосгене и хлорпикрине.

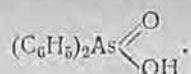
Химические свойства. Дифенилхлорарсин довольно устойчивое вещество. Вода на холоду реагирует с ним слабо. Гидролиз в присутствии щелочей резко увеличивается. При взаимодействии дифенилхлорарсина со щелочами реакция протекает количественно с образованием окиси дифениларсина:



Окись дифениларсина — кристаллическое твердое вещество с темп. пл.  $92,5-93,5^{\circ}$ . Она является ангидридом неизвестной в свободном состоянии дифенилмышьяковистой кислоты:



и легко окисляется до дифенилмышьяковой кислоты:



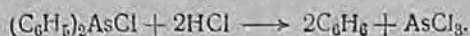
Окись очень ядовита и обладает раздражающим действием.

Дифенилхлорарсин с алкоголями образует эфиры мышьяковистой кислоты:



Часто эту реакцию, в частности с алкоголем этилового спирта, применяют для количественного определения хлора в дифенилхлорарсине. Образующиеся эфиры  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsOR}$  — малоустойчивые жидкости, которые более токсичны, чем дифенилхлорарсин.

При нагревании дифенилхлорарсина с хлористым водородом под давлением, а еще лучше в присутствии хлористого алюминия, образуется бензол и хлористый мышьяк:

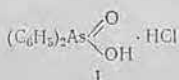


При действии окислителей (перекиси водорода, перманганата, хлорной извести, азотной кислоты и др.) образуется дифенилмышьяковая кислота:

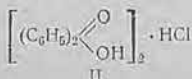




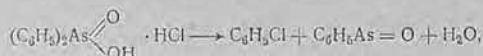
Дифенилмышьяковая кислота — твердое вещество, кристаллизующееся игольчатыми кристаллами с темп. пл.  $175^\circ$ . В холодной воде слабо растворима, лучше в горячей. Со щелочами образует растворимые в воде соли. Растворяется также в кислотах с образованием соответствующих соединений; с концентрированной соляной кислотой образует кристаллы (темп. пл.  $134^\circ$ ) состава



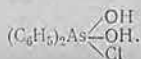
а с разбавленной кислотой — кристаллы (темп. пл.  $111^\circ$ )



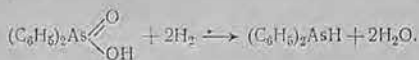
Эти соединения неустойчивы и при кипячении с водой разлагаются на исходные компоненты: дифенилмышьяковую и соляную кислоты. Продукт (I) при нагревании его выше точки плавления разлагается по схеме:



на основе чего соединению приписывают следующее строение:



Дифенилмышьяковая кислота легко восстанавливается в кислой среде амальгамированной цинковой пылью (водородом в момент выделения) до дифениларсина:



Дифениларсин — жидкость с темп. кип.  $174^\circ$  при давлении в 25 мм, которая легко окисляется кислородом воздуха.

При нагревании дифенилмышьяковой кислоты выше  $200^\circ$  наряду с другими продуктами образуется ее ангидрид.

Дифенилхлорарсин присоединяет хлор с образованием дифенилтрихлорарсина:



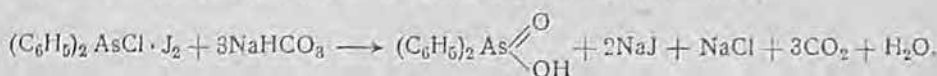
Дифенилтрихлорарсин — мало устойчивое, твердое, кристаллическое вещество с темп. пл.  $174^\circ$ , которое при нагревании разлагается. Распад этот протекает быстрее в присутствии железа:



При действии иода (78) на дифенилхлорарсин образуется продукт присоединения

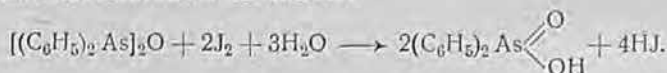


который в присутствии раствора бикарбоната натрия количественно превращается в дифениларсиновую кислоту



Эта реакция может быть использована для количественного определения дифенилхлорарсина.

Образование дифениларсиноксида при действии бикарбоната натрия на дифенилхлорарсин не влияет на количественное определение, так как и окись в этих условиях полностью окисляется до дифенилмышьяковой кислоты:



Атом хлора дифенилхлорарсина легкоподвижен и вступает в различные реакции обмена. Так, например, с иодистым натрием в ацетоновом растворе образует дифенилиодарсин (72) (твердое, кристаллическое вещество с темп. пл. 45°).

При действии сернистого натрия или сероводорода на дифенилхлорарсин в спиртовом растворе образуется тетрафенилдиарсинсульфид (64):



Этот сульфид — белое кристаллическое вещество с темп. пл. 64°.

При действии сухого аммиака на дифенилхлорарсин в бензольном растворе образуется дифениларсинамид, весьма нестойкое вещество, обладающее довольно сильным раздражающим действием.

**Физиологическое действие.** Дифенилхлорарсин в парообразном или аэрозольном состоянии весьма сильно раздражает дыхательные пути и слизистые оболочки носа, вызывая обильное чихание. По мнению большинства исследователей, дифенилхлорарсин не обладает кожным действием. Другие же указывают, что он в парообразном состоянии и в концентрированных растворах оказывает кожное действие.

Непереносимая концентрация — 0,0015—0,0025 мг/л. Применен в империалистической войне 1914—1918 гг. в арснарядах и шашках.

### Дифенилбромарсин

Получается дифенилбромарсин,  $(C_6H_5)_2 AsBr$ , аналогично дифенилхлорарсину действием бромистоводородной кислоты на окись дифениларсина (73) или при нагревании трифениларсина с трехбромистым мышьяком (74).

Дифенилбромарсин — твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 54°. По свойствам весьма напоминает дифенилхлорарсин.

## Дифенилиодарсин

$(C_6H_5)_2AsI$  получается из дифенилхлорарсина и иодистых солей или нагреванием окиси дифениларсина с иодистоводородной кислотой (73, 74). Дифенилиодарсин — неустойчивое кристаллическое вещество с темп. пл.  $45^\circ$  и темп. кип.  $204-218^\circ$  при давлении в 18 мм.

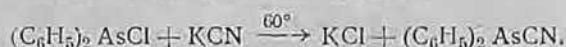
## Дифенилцианарсин

С заменой атома хлора дифенилхлорарсина на группу «CN», раздражающее действие полученного<sup>1</sup> дифенилцианарсина,  $(C_6H_5)_2AsCN$ , возрастает примерно в десять раз. Химическая стойкость особенно по отношению к гидролизующим агентам у дифенилцианарсина меньше, чем у дифенилхлорарсина, что несколько обесценивает его как ОВ.

В империалистической войне 1914—1918 гг. дифенилцианарсин применялся под названием Кларк II.

Дифенилцианарсин может быть получен несколькими способами (75), (72), из которых наиболее важными являются:

1. Действие KCN на дифенилхлорарсин:



2. Действие окиси дифениларсина на синильную кислоту под давлением:

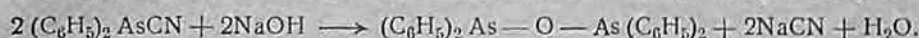


С в о й с т в а. Дифенилцианарсин — твердое, кристаллическое вещество с темп. пл.  $35^\circ$ <sup>1</sup> и темп. кип.  $191^\circ$  при давлении в 10 мм. Почти нерастворим в воде, но растворим в органических растворителях.

При действии воды особенно при нагревании гидролизуется, гидролиз значительно быстрее протекает в присутствии щелочей.

В зависимости от условий реакции и применяемых реагентов гидролиз протекает в двух направлениях:

1. При действии щелочей выделяется окись дифениларсина:



2. При осторожном действии перекиси водорода с последующим добавлением щелочи образуется дифениларсинформамид:



который осторожным омылением превращается в дифениларсин-

карбоновую кислоту (89)  $(C_6H_5)_2AsC \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ .

При действии сильных окислителей на дифенилцианарсин образуется дифенилмышьяковая кислота. Хлор так же, как и с дифенилхлорарсином, дает неустойчивый продукт присоединения  $(C_6H_5)_2AsCN \cdot Cl_2$  (твердое вещество с темп. пл.  $130-133^\circ$ ).

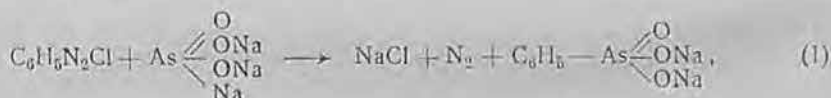
<sup>1</sup> По Штейнкопфу  $31,5^\circ$ .

**Физиологическое действие.** Дифенилцианарсин главным образом оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки. Из всех известных As-содержащих соединений он является наиболее сильным. Концентрация дифенилцианарсина в 0,25 мг/м<sup>3</sup> воздуха вызывает через 5—10 секунд сильное раздражение, которое переносимо только в течение 1—2 минут. Концентрация 1 мг/м<sup>3</sup> непереносима при 1/2-минутной экспозиции (Флори). Несмотря на его высокую токсичность, широкому применению, повидимому, будет мешать трудность его получения и сравнительно легкий гидролиз.

### Фенилдихлорарсин

Из многочисленных известных гомологов дифенилхлорарсина заслуживает внимания низший гомолог — фенилдихлорарсин,  $C_6H_5AsCl_2$ , который в империалистической войне 1914—1918 гг. применялся в качестве ОВ. По силе раздражающего действия он уступает дифенилхлорарсину: агрегатное состояние его при нормальных условиях (жидкость) суживает масштаб применения как раздражающего вещества, так как его нельзя использовать в шапках.

Фенилдихлорарсин получается всеми общими способами, известными для галоидоарсинов ароматического ряда. Чаще всего его синтезируют по способу Барта:



**Свойства.** Фенилдихлорарсин — жидкость с темп. кип. 252—259° с разложением и 131° при давлении в 14 мм;  $d^{20}_4 = 1,652$ . Летучесть при 20° — 404 мг/м<sup>3</sup>. В воде практически нерастворим. Растворим в органических растворителях. По химическим свойствам напоминает дифенилхлорарсин. Так, например, растворы щелочей количественно переводят фенилдихлорарсин в окись:



Окись фениларсина — твердое вещество, кристаллизующееся в виде бесцветных кристаллов с темп. пл. 119—120°.

В последние годы опубликован ряд работ, в которых доказывается, что окись фениларсина, полученная восстановлением фенилмышьяковой кислоты посредством  $SO_2$ , не является индивидуальным веществом.

Штейнкоф (87) с сотрудниками показали, что продукт восстановления фенилмышьяковой кислоты можно разделить на два индивидуальных вещества, из которых одно (70% получаемой смеси) растворимо в бензоле, а другое (30% смеси) не растворимо в органических растворителях. Первое вещество имеет темп. пл. 142—145°, которое эти исследователи и считают

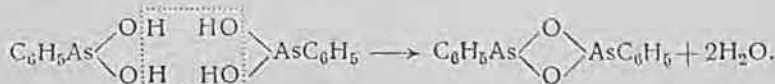


окисью фениларсина. Вещество со сходной темп. пл. (145—147°) получили Блайк и Пуэрс (88) омылением фенилдинодарсина.

Второе же вещество имеет темп. пл. 210—220°. Штейнкопф считает, что строение этого вещества соответствует формуле:



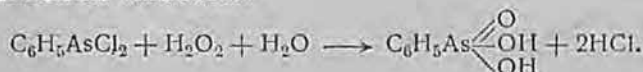
По его мнению оно образуется по схеме:



Таким образом получаемая окись фениларсина с темп. пл. 119—120° является смесью мономера и димера.

При нагревании окиси фениларсина выше ее температуры плавления она разлагается с образованием трифениларсина и  $\text{As}_2\text{O}_3$ . С галоидоводородными кислотами образует соответствующий галоидоарсин. Легко окисляется до фенилмышьяковой кислоты. В мелко распыленном состоянии вызывает сильное раздражение слизистых оболочек носа.

Фенилдихлорарсин сильными окислителями (перекисью водорода, перманганатом, хлорной известью и др.) окисляется до фенилмышьяковой кислоты:

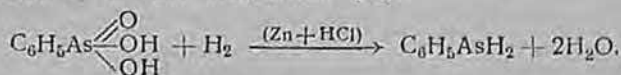


Фенилмышьяковая кислота — кристаллическое вещество с темп. пл. 158°. Обладает, как и почти все органические мышьяковые кислоты, амфотерными свойствами. Не обладает раздражающим действием, но ядовита. Поэтому дегазация фенилдихлорарсина, как и всех других галоидарсинов, действием сильных окислителей, приводит к уничтожению основного токсического свойства галоидарсина — чихательного действия; общеядовитое же действие, хотя и в ослабленном виде, в продуктах дегазации сохраняется.

Водородом в момент выделения фенилдихлорарсин восстанавливается до фениларсина:

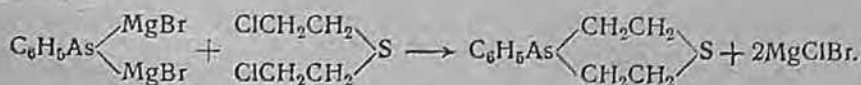


Фениларсин удобнее получать восстановлением фенилмышьяковой кислоты водородом в момент выделения (76)

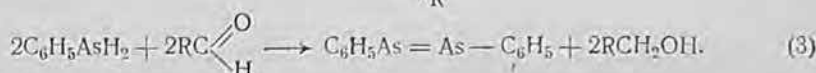
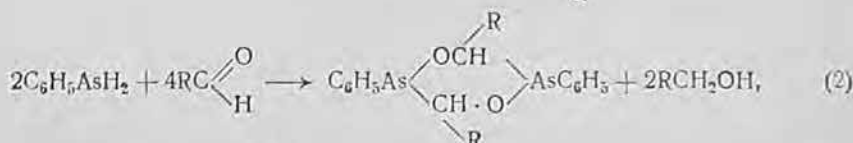
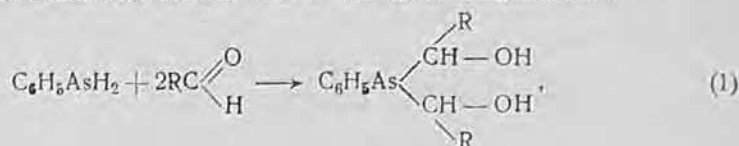


Фениларсин — бесцветная жидкость с темп. кип. 93° при давлении в 70 мм. На воздухе быстро окисляется, причем в зависимости от условий образуется с преимущественным выходом окись фениларсина, фенилмышьяковая кислота или арсенобензол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{As} = \text{AsC}_6\text{H}_5$ ).

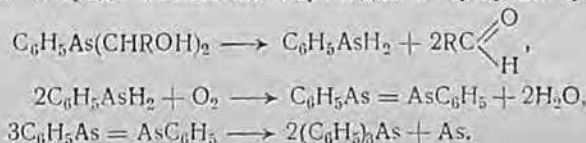
Фениларсин вступает в реакцию с магнием-органическими соединениями с замещением обоих водородов фениларсина. Магний-органическое соединение фениларсина в свою очередь легко вступает в различные реакции, в результате которых образуются иногда циклические соединения. Например, с  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфидом (77) магний-органическое соединение фениларсина образует фенилтиарсин — твердое вещество, которое мало исследовано:



Весьма интересные продукты образуются в результате конденсации фениларсина (ариларсинов вообще) с альдегидами жирного или ароматического ряда. Конденсация может пойти по трем направлениям:



С алифатическими альдегидами конденсация идет при комнатной температуре в присутствии концентрированного раствора HCl, причем реакция протекает по уравнению (1). В случае ароматических альдегидов эта реакция протекает при наличии растворителя или без него и при пропускании сухого HCl. Продукты конденсации при нагревании разрушаются, образуя альдегид и фениларсин. Последний окисляется на воздухе в арсенобензол, который в свою очередь полностью переходит в трифениларсин и As:



Фениларсин весьма ядовит, но ввиду его неустойчивости ценность его как ОВ невелика.

Фенилдихлорарсин обладает значительным раздражающим действием, но слабее примерно в десять раз дифенилхлорарсина. В империалистической войне 1914—1918 гг. он применялся в смеси с дифенилхлорарсином под названием «стернит».

### Фенилдифторарсин

Фенилдифторарсин,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsF}_2$ , получается действием фтористоводородной кислоты на окись фениларсина:



Фенилдифторарсин — кристаллическое твердое вещество с темп. пл.  $37^\circ$  и темп. кип.  $213^\circ$ . Фенилдифторарсин весьма мало исследован. Имеются указания, что он более токсичен и более прочен, нежели фенилдихлорарсин.

### Фенилдибромарсин

Фенилдибромарсин,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBr}_2$ , жидкость с темп. кип.  $285^\circ$ ;  $d_{20}^{20} = 2,098$ . По свойствам напоминает фенилдихлорарсин.

### Фенилдиiodарсин

Фенилдиiodарсин,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsI}_2$ , кристаллическое, твердое вещество, окрашенное в светложелтый цвет, с темп. пл.  $15^\circ$  и темп. кип.  $190^\circ$  при давлении в 12 мм и  $185^\circ$  при давлении в 10 мм.

Высшие гомологи фенилдихлорарсина и дифенилхлорарсина не имеют большого значения. Некоторые физические свойства их приведены в табл. 29.

ТАБЛИЦА 29  
Высшие гомологи фенилхлорарсина и дифенилхлорарсина

Название галогидарсина	Формула	Температура в °C		Примечание
		плавления	кипения	
2-Метилфенилдихлорарсин (79)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$	—	264°	Бесцветная жидкость
3-Метилфенилдихлорарсин (80)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$	—	270°	Бесцветная жидкость
4-Метилфенилдихлорарсин (81)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$	31°	267°	Бесцветные кристаллы, имеющие форму пластинок
3-Нафтилдихлорарсин (82)	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AsCl}_2$	69°	—	Кристаллы, имеющие форму игл
2-Нитрофенилдихлорарсин (83)	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$	—	—	Желто-коричневые кристаллы
4-Аминофенилдихлорарсин-гидрохлорид (84)	$\text{HCINH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$	139—140	340—345°	Белые кристаллы
Ди-( <i>p</i> -толил) хлорарсин (85)	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$	45°	—	Бесцветные кристаллы
Ди-(3-нитрофенил) хлорарсин (86)	$(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$	112°	—	Желтые кристаллы
Ди-(3-аминофенил) хлорарсин-гидрохлорид	$(\text{HCINH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$	—	—	Бесцветная жидкость
3-Аминодифенилхлорарсин-гидрохлорид	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \text{ (10)} \\ \text{AsCl} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	173—175	—	—

Все перечисленные в табл. 29 вещества обладают сильным физиологическим действием, но, повидимому, уступают дифенилхлорарсину, и тем более дифенилцианарсину.

#### Гетероциклические мышьяксоодержащие соединения

Эта группа соединений представляет большой интерес, так как одним из его представителей является весьма важное ОВ — 10-хлор-5,10-дигидрофенарсазин или адамсит.

Гетероциклические мышьяксоодержащие соединения могут быть разделены на следующие подгруппы:

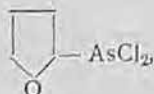
1. Соединения, содержащие гетероциклические ядра, связанные с атомом мышьяка.

2. Соединения с атомом мышьяка в цикле.

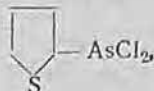
Эти подгруппы в свою очередь могут быть разделены на моноциклические и полициклические.

### Соединения, содержащие гетероциклические ядра, связанные с атомом мышьяка

К этой группе соединений относятся фуриларсины, например, фурилдихлорарсин,



тиэниларсины, например тиэнилдихлорарсины,



As-производные пиридина, карбазола и др.

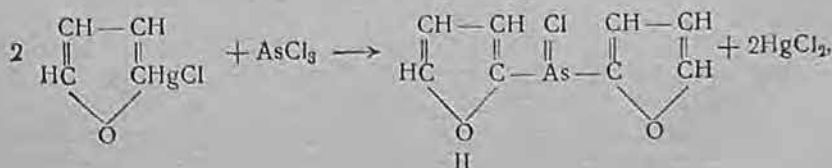
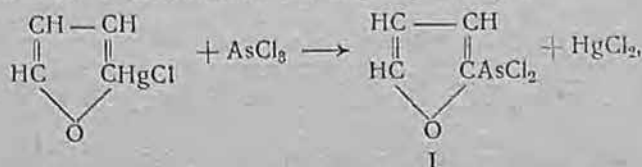
Для получения этих соединений применяют часто обычные методы введения мышьяка в органическую молекулу.

### Фуриларсины (92)

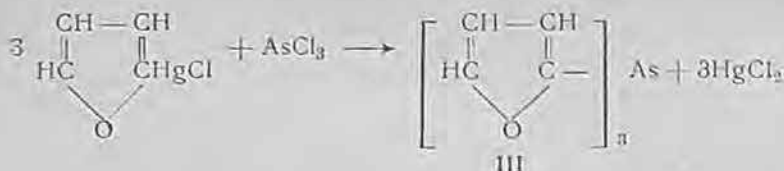
Производным фурана в химической литературе уделяется большое внимание, но, несмотря на это, мышьяковые производные изучены недостаточно. Повидимому, это связано с их малой доступностью. В последнее время (92) все же удалось получить ряд производных фуриларсина.

Для синтеза фуриларсинов реакция Барта вряд ли применима, так как арсины этого ряда, а в особенности их галоидо-производные, весьма чувствительны к влаге. Вообще же для реакции Барта необходим соответствующий амин, но 2-аминфуран до сих пор не получен (93). Поэтому получение 2-мышьяк-производных фурана по реакции Барта неосуществимо.

Мышьяковые производные фурана были получены действием треххлористого мышьяка на 2-хлормеркурфуран:







В результате реакции образуется фурилдихлорарсин (I), дифурилхлорарсин (II) и трифуридарсин (III).

Выделение получаемых соединений весьма затруднено, так как даже перегонка в вакууме при давлении в 10 мм ведет к бурному разложению, вследствие дальнейшего взаимодействия при нагревании продуктов реакции с непрореагировавшим хлористым мышьяком. Только после отгонки хлористого мышьяка при комнатной температуре и вакууме с остаточным давлением в 0,1—1 мм, удается разогнать при этом же вакууме продукты реакции.

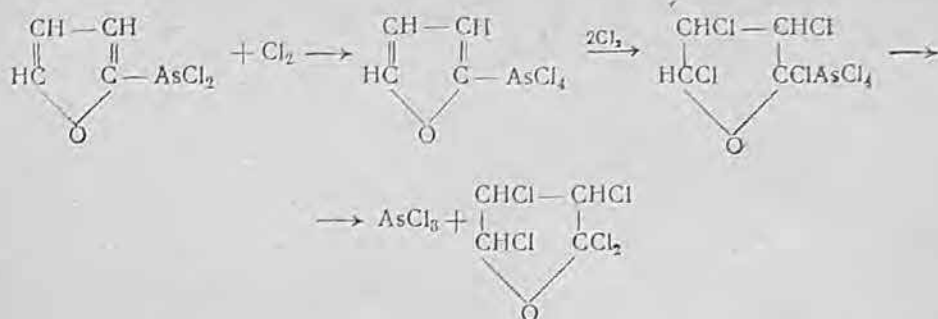
Связь C—As—у фуриларсинов весьма слаба и при многих реакциях (действием воды, спирта) разрывается с образованием фурана. Только трифуриларсин сравнительно стоек. Необычная активность связи C—As—у фуриларсинов зависит от «сверхароматических» свойств фурана, подробно изученным Джильманом с сотрудниками.

**Фурилдихлорарсин.** Получен разгонкой смеси фуриларсинов в вакууме. Это — бесцветная жидкость, которая при соприкосновении с воздухом зеленеет и осмоляется. Пары фурилдихлорарсина обладают сильным лакримогенным и кожным действием. При действии горячей воды на фурилдихлорарсин образуется фуран и другие продукты ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , HCl и др.).

**Дифурилхлорарсин.** Дифурилхлорарсин — бесцветная маслянистая жидкость, постепенно темнеющая, но не осмоляющаяся даже при длительном стоянии на открытом воздухе. На кожу действует медленно, но более болезненно, чем фурилдихлорарсин, так как до наступления гидролиза проникает значительно глубже. Довольно медленно образует фуран при действии горячей воды и спирта.

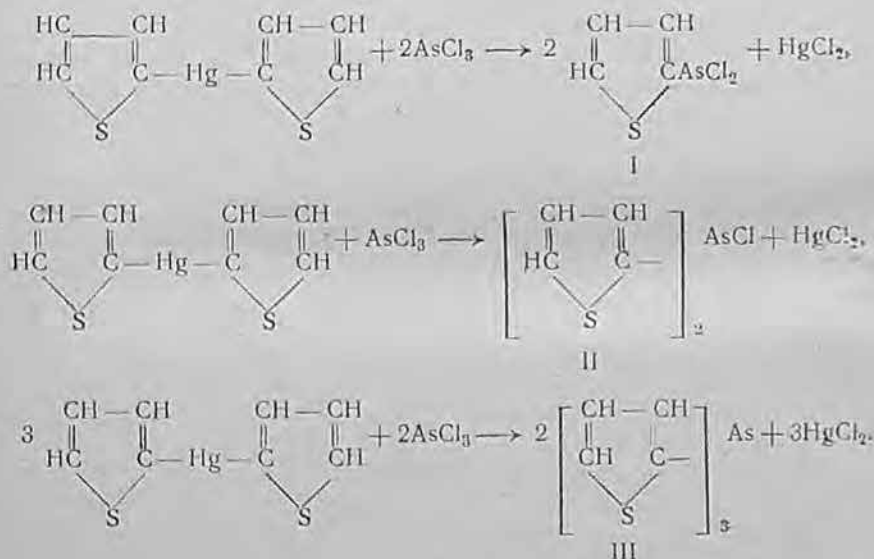
**Трифуриларсин.** Трифуриларсин получен перегонкой в вакууме из смеси фуриларсинов. Весьма стойкое вещество, которое не разлагается даже при перегонке с водяным паром. Трифуриларсин — твердое вещество, кристаллизующееся в виде пластинок, с темп. пл.  $35^\circ$  и растворим в обычных органических растворителях.

При действии хлора на фурилдихлорарсин, дифурилхлорарсин и трифуриларсин образуется один и тот же продукт — 2-хлорфурантетрахлорид. При процессе хлорирования, повидимому, раньше всего происходит окисление мышьяка, а затем насыщение фуранового ядра и, наконец, разрыв связи между мышьяком и углеродом. Схема реакции может быть изображена следующим образом:



Вследствие легкого распада фуриларсинов, они вряд ли будут применены в качестве ОВ.

**Тиэниларсины.** Тиэниларсины, как и фуриларсины, не могут быть получены по реакции Бешана или Барта (94) из аминопроизводных тиафена. Они, как и фуриларсины, получают из соответствующих ртутных производных тиафена (95) по схеме:



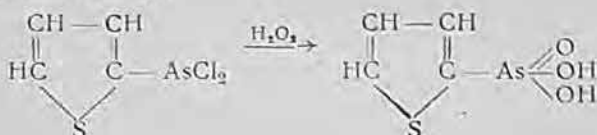
Тиэнилдихлорарсин (I) — слабо коричневая жидкость, обладающая неприятным запахом, темп. кип. которой 118—122° при давлении в 11 мм.

Дитиэнилхлорарсин (II) — коричневая жидкость с неприятным запахом, темп. кип. которой 219—232° при давлении в 13 мм.

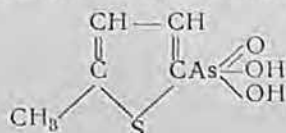
Тритиэниларсин (III) — желтовато-зеленая, довольно вязкая жидкость с темп. кип. 199° при давлении в 0,5 мм.

Тиэнилхлорарсины, подобно галоидарсидам жирного и ароматического рядов, окисляются сильными окислителями до соответствующих первичных арсиновых кислот.

Так, например, тиэнилдихлорарсин при окислении дает тиэниларсиновую кислоту:



Полученная 5-метилтиэнил-2-арсиновая кислота (96)



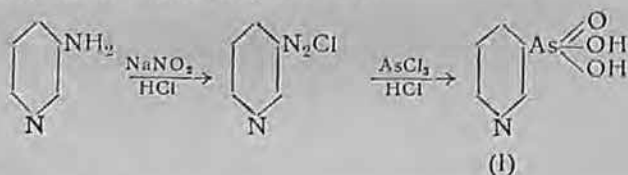
твердое кристаллическое вещество с темп. пл. 132°.

Физиологическое действие тиэнилхлорарсинов в достаточной степени не исследовано.

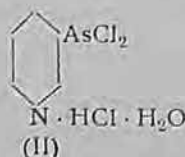
### Мышьякпроизводные пиридина

Соединения этой группы могут быть получены по реакции Барта. Так, например, этой реакцией была получена (121) пиридин-3-мышьяковая кислота (I) из 3-аминопиридина. Эта же кислота может быть синтезирована дегалоидированием 2-хлорпиридин-3-мышьяковой кислоты (122). В обоих случаях выходы кислоты небольшие.

Более высокий выход получается по видоизмененному методу Шеллера (124) из 3-аминопиридина:



При этом методе наряду с соединением (I) образуется в небольших количествах и хлоргидрат пиридин-3-арсиндихлорида (II):

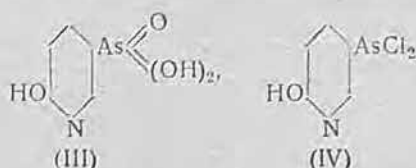


Хлоргидрат (II) легко образуется из пиридин-3-мышьяковой кислоты (I) обычным методом восстановления мышьяковых кислот (сернистым газом в солянокислой среде в присутствии J<sub>2</sub>).

Химические и физические свойства этих соединений мало изучены. Весьма интересные данные были получены по физиологическому действию этих соединений (123). Как кислота (I), так и

хлорарсин (II) обладают довольно значительным токсическим эффектом.

Введение гидроксильной группы значительно ослабляет токсичность этих веществ. Так, например, соединения (I) и (II) примерно в 60 раз токсичнее соответствующих соединений (III) и (IV)

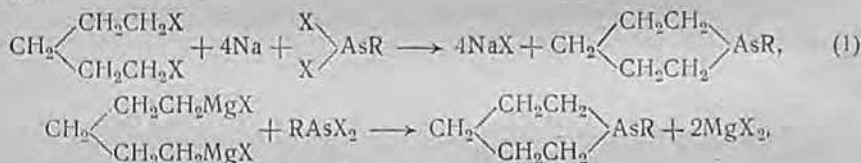


С другой стороны, и в данном случае производные (II) и (IV) значительно токсичнее производных (I) и (III).

#### Полиметиленовые моноциклические мышьяксодержащие соединения

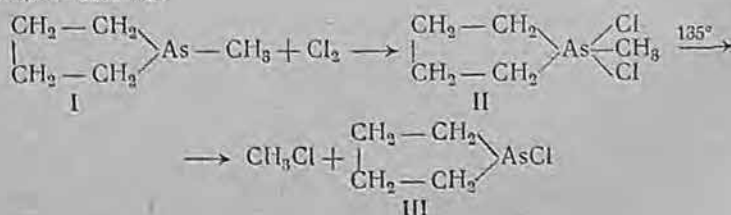
Соединения этой подгруппы, как и все As-соединения, обладают известным физиологическим эффектом, но, как правило, они являются веществами мало устойчивыми, легко подвергаются окислению, а потому как ОВ мало пригодны.

Получаются они конденсацией дигалоидарсинов с соответствующими дигалоидпроизводными жирного ряда (1,4 или 1,5) по реакции Фиттига-Вюрца (1). Реакция Гриньяра (2) также может быть использована для синтеза соединений этой подгруппы:



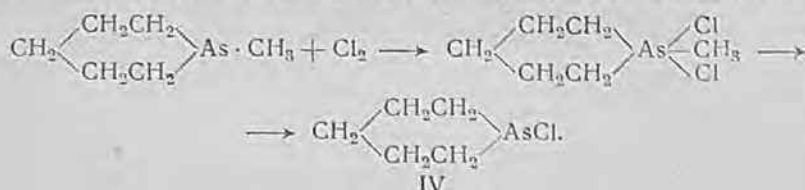
где X — какой-либо галоид.

Недавно получены также и вторичные полиметиленовые мышьяковистые соединения. Синтез их произведен следующим образом: при пропускании хлора в раствор метилциклотетраметиленаарсина (I) образуются кристаллы метилциклотетраметиленаарсинхлорида (II) (тем. пл. 112—115°); при нагревании в вакууме выше 135° соединение (II) разлагается с выделением хлористого метила и образованием тетраметиленхлорарсина (III) (жидкость с темп. кип. 77° при давлении в 18 мм). Реакции протекают по следующей схеме:





Таким же образом был получен и хлор-арсенидин (IV):



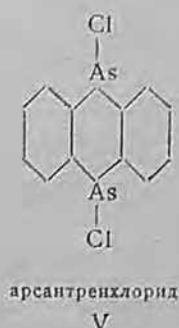
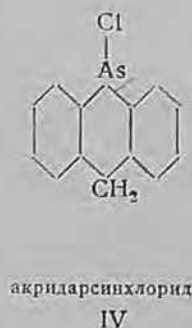
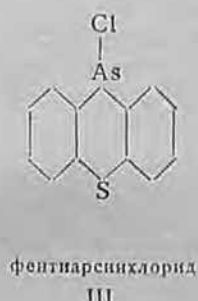
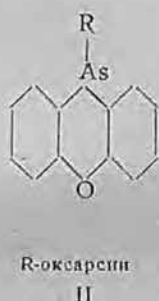
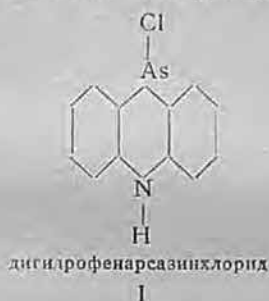
В настоящее время известны некоторые производные третичных арсенидинов. Физиологическое действие их мало изучено.

Попытки получения арсазиновых производных не увенчались успехом.

Значительно больший интерес представляют гетероциклические соединения с конденсированными ядрами, ввиду их сильного физиологического действия и легкой доступности некоторых представителей.

### Гетероциклические соединения с конденсированными ядрами

Из известных соединений этой группы наибольший интерес представляют следующие:

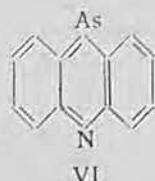


### Фенарсазины

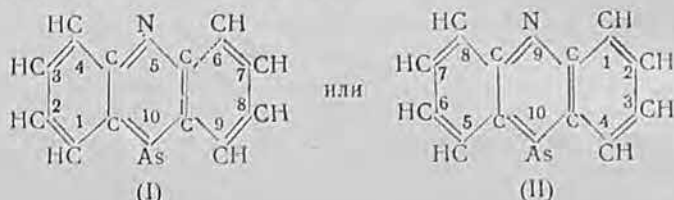
В послевоенное время широко исследовались производные фенарсазина. Это объясняется тем, что к этой группе соединений относится вещество, предложенное к концу империали-

стической войны 1914—1918 гг. в качестве ОВ американским химиком Адамсом и носящее в честь его название «адамсит».

Простейшим представителем этой группы соединений является фенарсазин:

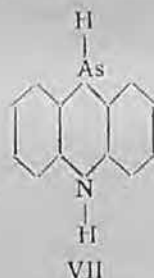


Для обозначения положения заместителей атомы фенарсазина нумеруются следующим образом:

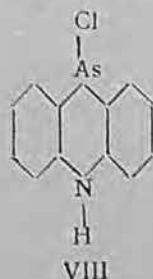


В английской литературе принята нумерация (I), в немецкой и американской — нумерация (II).

Присоединение атомов водорода к атомам азота и мышьяка приводит к дигидрофенарсазину



Замена в дигидрофенарсазине (VII) атома водорода при мышьяке на атом хлора приводит к соединению (VIII) — 10-хлор-5, 10-дигидрофенарсазину или адамситу



## 10-Хлор-5,10-дигидрофенарсазин (адамсит)

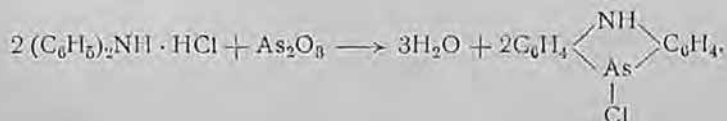
Адамсит принадлежит к числу еще не испытанных в боевой обстановке ОВ.

Обширные исследования, произведенные в послевоенное время, показали, что адамсит по своим физиологическим, химическим и физическим свойствам может быть отнесен к числу важнейших ОВ.

Сравнительно простые методы получения адамсита в значительной мере расширяют возможности массового применения его. Адамсит при возгонке образует стабильный дым, что упрощает технику его применения. Поэтому при применении ОВ во время боевых операций адамсит может сыграть весьма большую роль в качестве боевого ОВ.

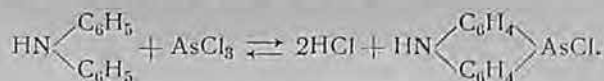
Получение. Адамсит может быть получен следующими способами:

1. По Контарди (97). По этому методу адамсит получается при взаимодействии хлористоводородной соли дифениламина с мышьяковистым ангидридом при нагревании:



По этой реакции получается очень хороший выход адамсита.

2. По Виланду (98). Адамсит в этом случае получается при взаимодействии дифениламина с хлористым мышьяком при нагревании реакционной смеси до 200°:

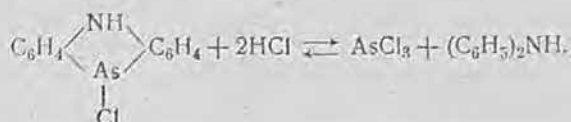


Как показали последние исследования Пузена и Хрустановича эта реакция протекает в две фазы. Если растворить дифениламин в хлористом мышьяке без нагревания, то образуется почти бесцветный раствор, из которого при охлаждении выделяются бесцветные кристаллы. Уже при незначительном нагревании раствор окрашивается в синезеленый цвет: начинается химическая реакция образования адамсита. Авторы этих исследований (125) установили, что хлористый мышьяк и дифениламин образуют эквимолекулярное соединение с темп. пл. 76°.

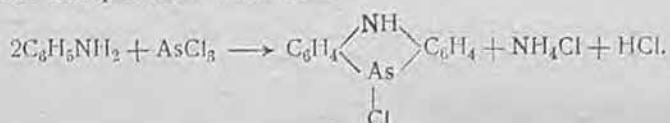
Таким образом установлено, что образование адамсита из дифениламина протекает в две фазы; вначале взятые для реакции компоненты дают эквимолекулярное соединение, а затем при нагревании реакционной смеси до 100° очень медленно, но при 200° значительно быстрее образуется адамсит.

Реакция образования адамсита из хлористого мышьяка и дифениламина обратима; при действии хлористого водорода на

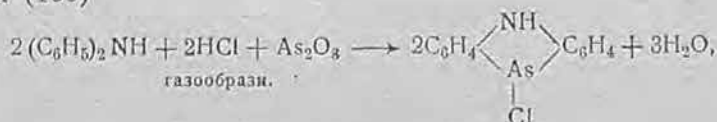
адамсит под давлением образуется хлористый мышьяк и дифениламин:



3. По Шмидту (99). Реакция образования адамсита по этому способу происходит при непосредственном взаимодействии анилина на хлористый мышьяк:



В литературе описан ряд других методов получения адамсита, но по существу вносятся лишь незначительные изменения в разобранные способы. Например, американский метод основан на реакции (100)



или по Контарди, но в присутствии  $\text{AlCl}_3$  (101).

Другие методы получения имеют только теоретический интерес (103). Ниже некоторые из этих методов будут разобраны в связи с изучением строения адамсита.

**Физические свойства.** 10-Хлор-5,10-дигидрофенарозин (адамсит) — твердое кристаллическое вещество канареечно-желтого цвета. Технический адамсит окрашен в зеленый цвет. Температура плавления адамсита  $193^\circ$ .

Фишер (102) нашел, что адамсит кристаллизуется в трех формах: стабильная модификация образует орторомбические кристаллы, плавящиеся при  $195^\circ$ ; метастабильная форма образует моноклинические кристаллы с темп. пл.  $186^\circ$ ; кроме того, известны кристаллы, принадлежащие к триклинической системе с темп. пл.  $182^\circ$ .

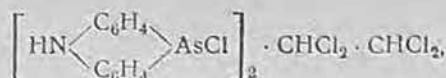
Температура кипения адамсита  $410^\circ$  при нормальном атмосферном давлении с разложением. Удельный вес  $20^\circ$  — 1,6766. В воде практически нерастворим. В органических растворителях на холоду растворяется слабо, но растворимость в них резко увеличивается с повышением температуры, чем пользуются для перекристаллизации. Обычно адамсит кристаллизуют из толуола, ксилола и четыреххлористого углерода.

**Химические свойства.** Адамсит с многими растворителями образует молекулярные соединения: с уксусной кислотой получается:





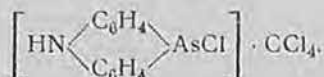
с тетрахлорэтаном:



с ацетоном:



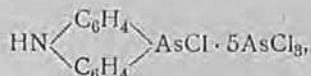
с четыреххлористым углеродом:



На воздухе эти соединения медленно разлагаются на исходные продукты, а при 110° этот распад протекает быстро.

Адамсит легко растворим в хлористом мышьяке с образованием темнозеленого раствора.

При охлаждении концентрированного раствора адамсита в хлористом мышьяке выделяются яркокрасные пластинчатые кристаллы состава

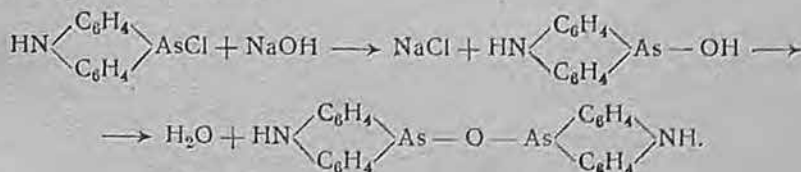


которые при соприкосновении с воздухом и при промывании растворителем дают обратно исходный хлорарсин (104).

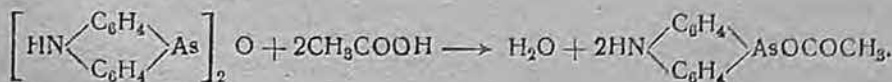
Образование продукта присоединения хлористого мышьяка к адамситу подтверждено и другими химиками (125), причем установлено, что это соединение может существовать лишь при температурах ниже 38°. Выше этой температуры соединение распадается на исходные компоненты.

Адамсит довольно стойкое вещество: даже при нагревании вода оказывает на него слабое действие.

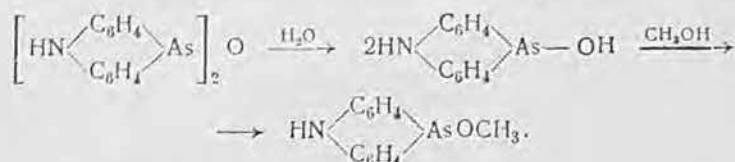
Водные щелочи количественно превращают адамсит в окись фенарсазина. Эта реакция значительно лучше протекает в присутствии растворителя:



10,10'-Окси-бис-5,10-дигидрофенарсазин (98) — твердое вещество, кристаллизующееся в бесцветные кристаллы, нерастворимые в обычных органических растворителях. Эта окись растворима в пиридине и нитробензоле, она плавится выше 300° с разложением. При нагревании с уксусной кислотой образует ацетат:



При кипячении с метиловым спиртом окись образует метиловый эфир:



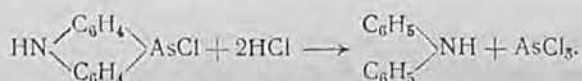
Окись фенарсазина в распыленном состоянии обладает раздражающим действием.

При пропускании аммиака через раствор адамсита в сухом кипящем ксилоле, образуются кристаллы, повидимому, трифенарсазинамина:



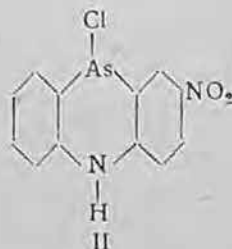
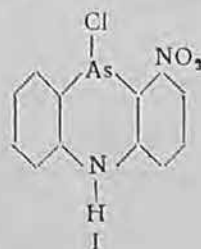
в виде плохо растворимого осадка, плавящегося с разложением при 295—300° (98).

10-Хлор-5,10-дигидрофенарсазин с соляной кислотой при кипячении или при нагревании с хлористым водородом под давлением образует дифениламин и треххлористый мышьяк:



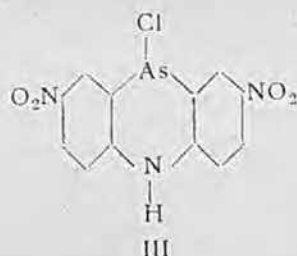
Адамсит растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием темновинного раствора. Состав и строение образовавшегося продукта в достаточной степени не установлены. Реакция может быть использована для качественного определения адамсита.

При осторожном действии дымящей азотной кислоты на раствор адамсита в ледяной уксусной кислоте (98) удается удерживать мышьяк в трехвалентном состоянии и получить орто- (I) и паранитрофенарсазинхлориды (II):



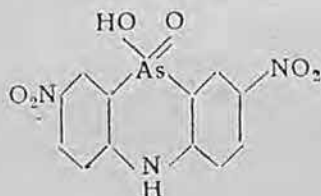
Ортонитрофенарсазинхлорид (I) — твердое вещество с темп. пл. 165°, и пара- (II) — твердое вещество, кристаллизующееся в зеленые пластинки с темп. пл. 276—278°.

Помимо этих двух соединений образуется еще *p,p'*-динитрофенарсазинхлорид (III):

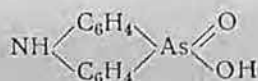


*p,p'*-Динитрофенарсазинхлорид — твердое вещество, кристаллизующееся в бледножелтые иглы с темп. пл. 300°.

Концентрированная азотная кислота при нагревании ее с фенарсазинхлоридом (адамситом) помимо нитрующего действия оказывает и окисляющее, в результате чего образуется 1-8-динитрофенарсазиновая кислота (105):

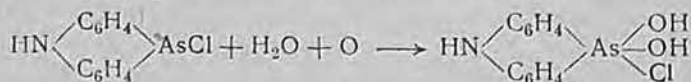


Сильные окислители, как то: перекись водорода, хлорная известь, хлорамин-Т и др. окисляют адамсит до фенарсазиновой кислоты



В растворе тетралина при 110—120° адамсит легко окисляется даже кислородом воздуха с образованием хлоргидрата фенарсазиновой кислоты (бесцветные иглы с темп. пл. 207—208°).

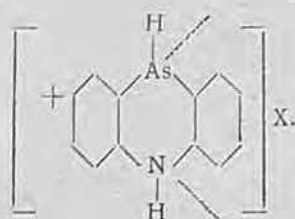
Реакцию можно выразить следующей схемой



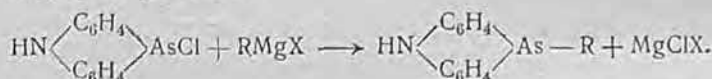
Фенарсазиновая кислота — твердое вещество, кристаллизующееся в бесцветные игольчатые кристаллы с темп. пл. выше 300° с разложением. В воде слабо растворима. Обладает всеми свойствами арил- и алкилмышьяковых кислот (амфотерность и т. п.).

Муравьиная кислота, при нагревании с адамситом образует окрашенный в темномалиновый цвет раствор. При охлаждении окраска исчезает, но опять появляется при повторном нагревании; этот опыт можно провести несколько раз. Данное свойство используется для качественного определения адамсита.

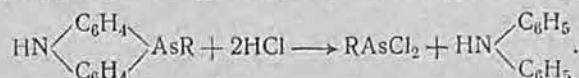
Некоторые исследователи объясняют появление окраски образованием так называемых «мерихиноидных» производных фенарсазина, образующих солеобразные соединения с одним эквивалентом кислоты:



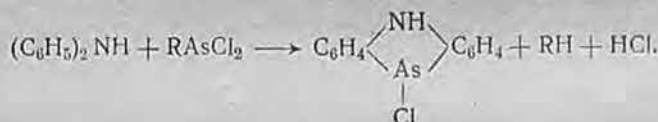
Адамсит вступает в реакцию с Mg-органическими соединениями, в результате чего образуются As-замещенные производные дигидрофенарсазина:



Как и сам адамсит, As-замещенные его при действии хлористого водорода при нагревании разлагаются по уравнению:

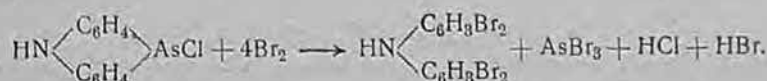


Данная реакция необратима, так как попытки получения замещенных дигидрофенарсазина из  $\text{RAsCl}_2$  и дифениламина приводят лишь к образованию 10-хлор-5-10-дигидрофенарсазина:



Mg-органический синтез часто применяют для получения трудно доступных галоидоарсинов (106).

При действии на адамсит галоидов они не присоединяются к нему, а расщепляют его с образованием тетрагалоиддифениламина и  $\text{AsX}_3$ , например с бромом<sup>1</sup> реакция протекает по уравнению:



Фенарсазинхлорид (адамсит) с метилатом натрия образует соответствующий метиловый эфир:

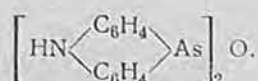


<sup>1</sup> Некоторые авторы (107) считают, что бром присоединяется к адамситу с образованием неустойчивого соединения.

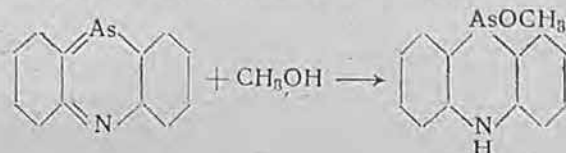


Метилловый эфир фенарсазина, а также и ацетат при нагревании в токе  $\text{CO}_2$  (98) легко превращается в фенарсазин.

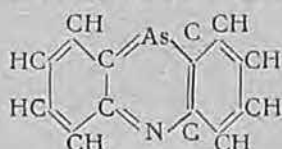
Фенарсазин — твердое вещество, кристаллизующееся в желтые кристаллы с темп. пл.  $310^\circ$ . Весьма реакционноспособное вещество, очень чувствителен к воде; даже влагой воздуха обесцвечивается, переходя при этом в окись фенарсазина:



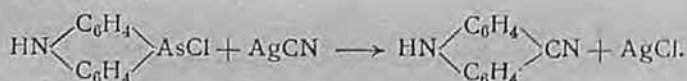
Фенарсазин стоек к действию кислорода. Он исключительно быстро присоединяет спирты, фенолы, ледяную уксусную кислоту, амины, а также хлористый водород, причем присоединяющиеся вещества вступают в реакцию с одной молекулой фенарсазина, например,



Виланд (98) с достоверностью установил строение фенарсазина и определил для него следующую структурную формулу:



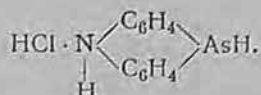
При действии на адамсит цианистого серебра образуется фенарсазинцианид (108):



Цианистые соли щелочных металлов не образуют с адамситом цианида, так как омыляют адамсит с образованием окиси фенарсазина.

Фенарсазинцианид — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $223-224^\circ$  (109). Водой легко гидролизруется до окиси фенарсазина и  $\text{HCN}$ . Очень ядовит.

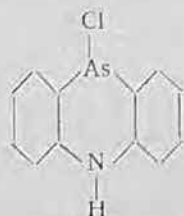
При действии цинковой пыли на уксуснокислый раствор адамсита образуется продукт восстановления — солянокислый дигидрофенарсазин (110):



Из разобранных химических свойств адамсита видно, что многие из них напоминают свойства вторичных галоидоарсинов ароматического ряда, в частности дифенилхлорарсина. Все же имеется ряд отличных реакций, частично объясняемых присут-

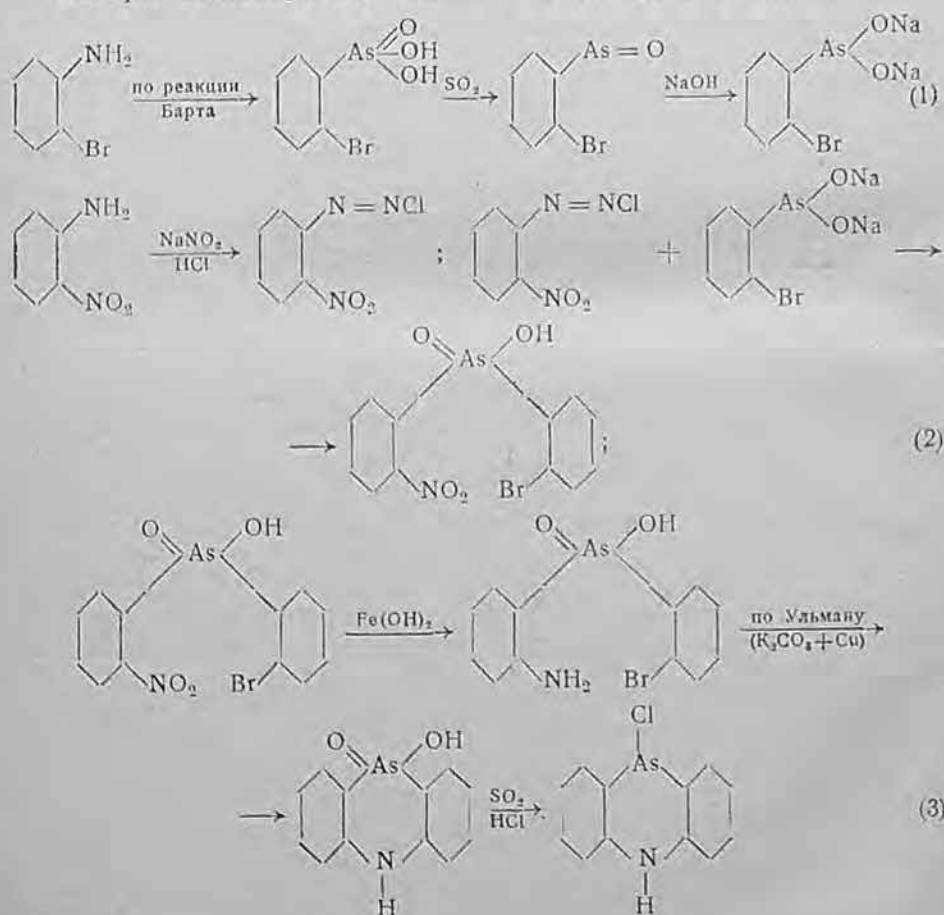
ствием As в гетероцикле и вообще принадлежностью адамсита к гетероциклическому ряду.

Строение. При выяснении строения адамсита Виланд и Ренгеймер (98), на основании известных химических и физических свойств этого вещества, из нескольких возможных формул остановились на формуле строения производного дигидрофенарсазина:



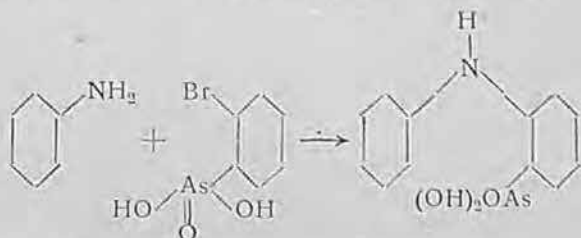
Работы Гибсона с сотрудниками как бы подтвердили правильность предложенного Виландом строения адамсита, исходя из синтеза его из веществ известного строения.

Авторы синтезировали адамсит по следующей схеме:

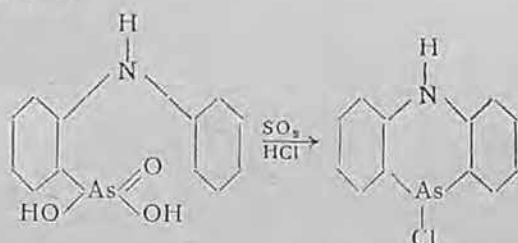


Гибсон с сотрудниками получали как адамсит, так и его производные также и следующим методом.

Анилин конденсировался с о-броммышьяковой кислотой по Ульману (кипячением с  $K_2CO_3$  в присутствии порошка меди):



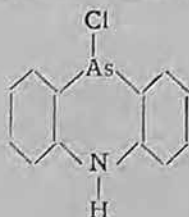
Полученная дифениламин-2-мышьяковая кислота при восстановлении сернистым газом в солянокислой среде переводится в фенарсазинхлорид:



Эти синтезы с достоверностью показали, что в молекуле адамсита атомы азота и мышьяка находятся в орто-положении. Считать же, что по ходу синтезов строение результативных продуктов не менялось, весьма рискованно: дигидрофенарсазиновая кислота и дифениламин-2-мышьяковая кислота бесцветны и только после их обработки  $SO_2$  в присутствии  $HCl$ , в результате чего и получается адамсит, появляется продукт (адамсит) окрашенный.

Этот момент, а также и ряд других, которые будут разобраны ниже, заставили Гибсона с сотрудниками впоследствии отказаться от сделанных ими в первых работах выводов о строении адамсита, как производного дигидрофенарсазина.

Капельмейер (111) при анализе вопроса о строении адамсита указывает, что весьма большое число фактов противоречит придаваемому ему строению производного дигидрофенарсазина:

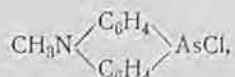


Из этих фактов больше всего заслуживают внимания следующие:

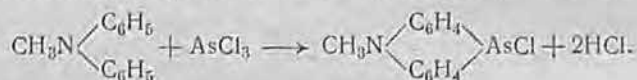
1. Адамсит окрашен; окраска его очень сходна с окраской фенарсазина, имеющего хиноидную структуру.

2. У замещенных адамсита как при атоме мышьяка (112), так и у ацильных производных при атоме азота (113) окраска отсутствует. Это указывает, что эти соединения имеют отличное от адамсита строение.

3. N-алкильные производные адамсита до сих пор не получены, не считая Виландовского N-метилфенарсазинхлорида



полученного по его данным (98) в ничтожных количествах, конденсацией N-метилдифениламина с хлористым мышьяком:



Но все попытки получения этого вещества другими химиками не увенчались успехом.

Таким образом у адамсита как бы отсутствует водород у азота.

4. В большинстве случаев адамсит окисляется труднее дифенилхлорарсина. Так, например, на холоду адамсит не окисляется действием на него концентрированной азотной кислоты, а нитруется; между тем все галоидарсины (в частности, дифенилхлорарсин) при этом легко окисляются. Некоторые другие сильные окислители только при особых условиях окисляют адамсит (например, гипохлорит кальция и др.), а другие же галоидарсины легко переводятся этими окислителями при любых условиях в соответствующую кислоту.

Несколько особняком стоит реакция окисления тетралинного раствора адамсита кислородом воздуха в присутствии влаги, но этот вопрос требует дополнительных исследований: возможно, что вначале образуется окись, которая уже легко окисляется. Таким образом, трудность окисления, возможно, зависит от присутствия в молекуле адамсита пентавалентного атома мышьяка, неспособного к окислению. Только после перевода адамсита в окись фенарсазина, имеющую нормальное строение производного дигидрофенарсазина (с  $\text{As}^{\text{III}}$ ), происходит при действии различных окислителей легкое образование фенарсазиновой кислоты.

5. Адамсит, в противоположность дифенилхлорарсину, плохо растворим на холоду в органических растворителях.

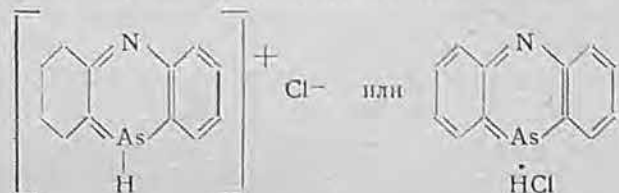
6. Адамсит не дает достаточно стойкого продукта присоединения галоида к мышьяку. При действии брома конечным продуктом реакции являются продукты распада молекулы адамсита:





В этих условиях дифенилхлорарсин образует продукт присоединения галоида к атому мышьяка.

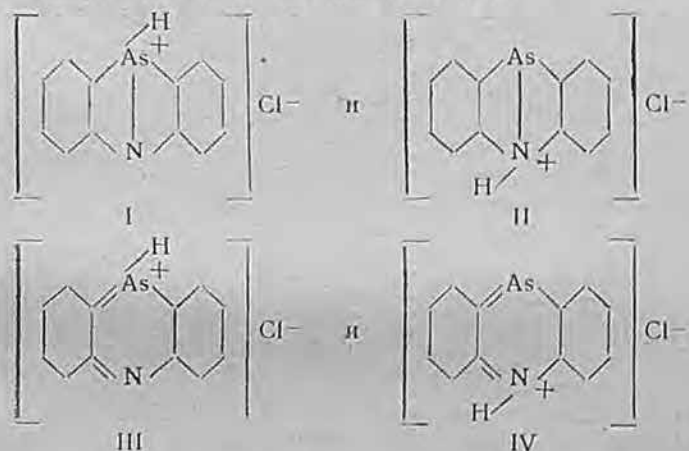
На основе этих фактов Каппельмейер предложил для адасита формулу строения производного фенарсазина:



Такая формула строения объясняет ряд свойств адасита, отличных от дифенилхлорарсина и других галоидоарсинов.

Гибсон с сотрудниками, как указывалось выше, при изучении строения адасита сначала придавали ему структуру хлорарсина.

Дальнейшие же работы (111) заставили их отказаться от этой структуры и дать адаситу строение с трансциклической связью (I, II) или структуру ортохиноида (III, IV):



Гибсон и его сотрудники считают, что из этих формул строения наиболее вероятны I и III. Формула III совпадает со строением адасита по Каппельмейеру. Каппельмейер справедливо указывает на то, что структура (I и II) весьма проблематична. Кроме того эти исследователи предполагают наличие у адасита таутомерии, но до сих пор неизвестны случаи равновесия двух форм для веществ в твердом состоянии.

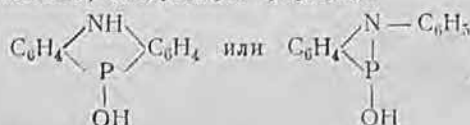
Формула (IV) не согласовывается со свойствами адасита, так как она соответствует обычной хлористоводородной соли амина. Таким образом, наиболее вероятной остается III формула, идентичная с формулой Каппельмейера.

**Физиологическое действие.** Адасит обладает сильным раздражающим слизистые оболочки действием, не уступающим действию дифенилхлорарсина. Непереносимая концентрация составляет 3 мг/м<sup>3</sup>. Помимо раздражающего действия

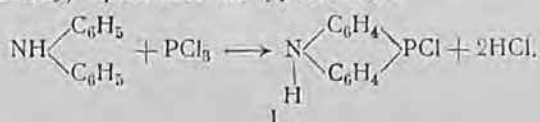
выдыхание паров или мелкораспыленного адамсита вызывает сильное стеснение в груди, затрудняющее дыхание. Как и все галоидоарсины, адамсит обладает общетоксическим действием.

Применение. В империалистической войне 1914—1918 гг. адамсит не применялся, но свойства его таковы, что, повидимому, он может иметь широкое применение. Сравнительно хорошая термическая стойкость адамсита позволяет его применить в шашках, артахимснарядах и пр.

Производные 5,10-дигидроФенфосфазина (126). При нагревании дифениламина с треххлористым фосфором с последующей обработкой водой Михаэлис получил соединение состава:  $C_{12}H_{10}ONP \cdot H_2O$ , имеющее, по его мнению, следующую формулу:

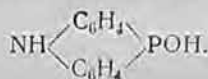


В недавно опубликованной работе исследование Михаэлиса было повторено и несколько расширено. В результате этих опытов выяснилось, что дифениламин вступает в реакцию с  $\text{PCl}_5$  при темп. 200—220°. При этом реакция, по видимому, протекает по уравнению:

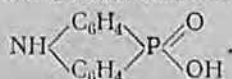


Основной продукт этой реакции (1) в чистом виде не был выделен. Охарактеризованы только продукты превращения.

Так, например, при действии воды на продукт конденсации (I) образуется соединение состава  $C_{12}H_{10}ONP$ , строение которого эти исследователи считают следующим:

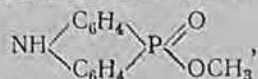


Последнее в тетралиновом растворе, подобно адамситу, легко окисляется кислородом воздуха до фенофосфазиновой кислоты,



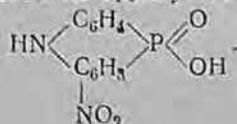
Это — твердое вещество, кристаллизующееся в бесцветные пластинки, не плавящиеся до 250°.

Метилловый эфир фенфосфазиновой кислоты,



Также кристаллическое вещество с темп. пл. 112—114°; кристаллы же этилового эфира имеют темп. пл. 99°.

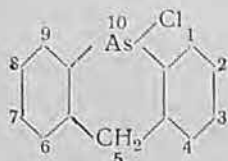
Фенарсазиновая кислота, подобно фенарсазиновой, нитруется, причем один водород ядра заменяется на группу  $\text{NO}_2$ ;



Физиологическое действие этих соединений не исследовано. Повидимому, исследования соединений этого ряда будут продолжены, так как до последнего времени еще твердо не установлено строение полученных соединений.

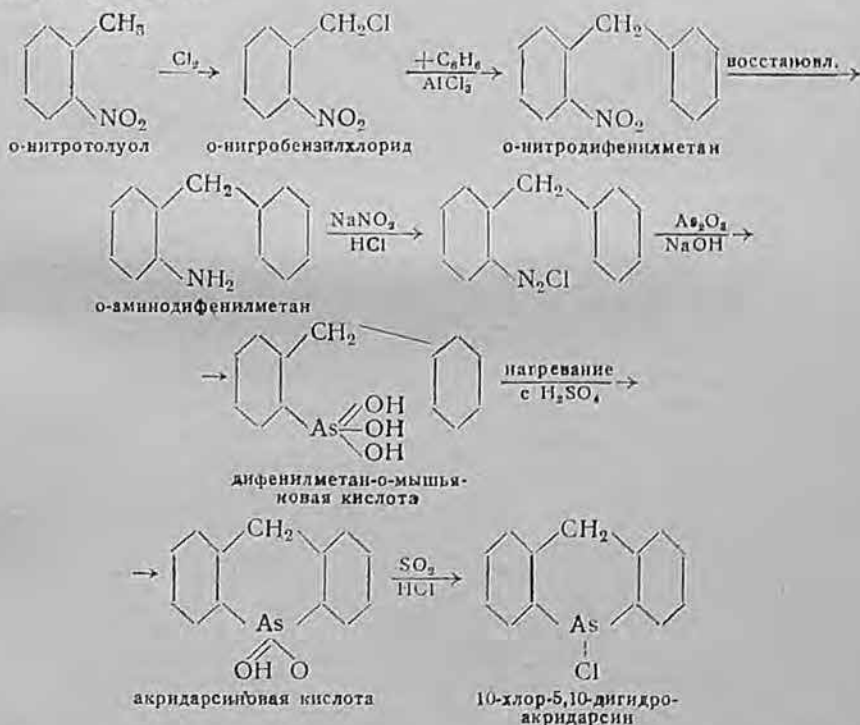
### 10-Хлор-5,10-дигидроакридарсин

Из близких к адамситу соединений достоин внимания полученный в последнее время Гумпом и Штольценбергом (115) акридарсинхлорид.



По данным этих исследователей это соединение обладает сильным раздражающим действием. Оно действует также на кожу.

10-Хлор-5,10-дигидроакридарсин получается в результате следующих реакций:



Акридарсинхлорид — твердое вещество, кристаллизующееся в виде красивых желтых игл с темп. пл. 114—115°. Растворяется в обычных органических растворителях. По химическим свойствам напоминает галоидоарсины ароматического ряда. Так, например, со щелочами образует соответствующую окись, с серо-

водородом — сульфид и т. д. Оба вещества — кристаллические тела. При действии окислителей образует акридарсиновую кислоту, вещество, кристаллизующееся в виде бесцветных кристаллов с темп. пл. 230—235°, почти нерастворимое в воде.

В распыленном состоянии или в виде дыма обладает сильным раздражающим действием.

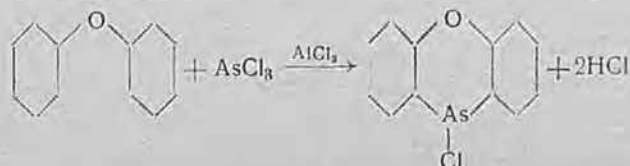
Более подробно физиологическое действие не исследовано.

### Производные феноксиарсина (116), (117), (118)

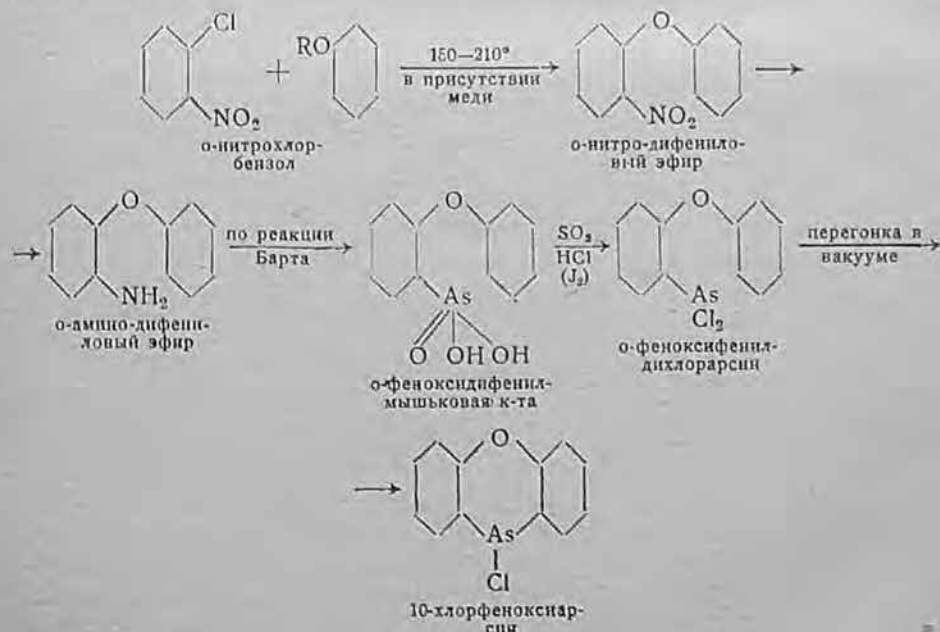
Из этого типа соединений получены производные с галоидом, а также с радикалами жирного ряда у атома мышьяка. Галоидное производное обладает заметными раздражающими свойствами.

10-Хлор-феноксиарсин. Это соединение может быть получено несколькими способами:

1. При постепенном нагревании до 200° смеси дифенилового эфира и хлористого мышьяка в присутствии хлористого алюминия в качестве катализатора:

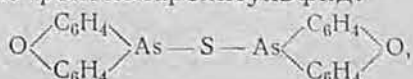


2. На основе следующих реакций, доказывающих строение феноксиарсина:





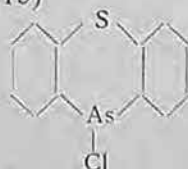
10-Хлорфеноксиарсин — твердое вещество, кристаллизующееся бесцветными призмами с темп. пл. 122°, легко растворимое в бензоле, ацетоне, хлороформе, умеренно в спирте и эфире и слабо в петролейном эфире. Устойчив даже при нагревании к воде и водным растворам щелочей. При действии сероводорода образуется 10-феноксиарсинсульфид:



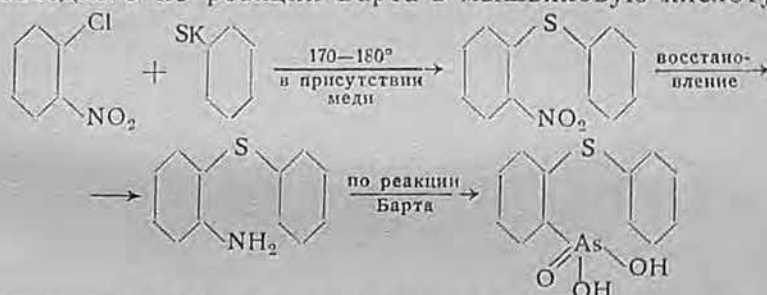
вещество, кристаллизующееся в соломенно-желтые иглы с темп. пл. 161°, нерастворимые в обычных растворителях.

### Производные фентиарсина

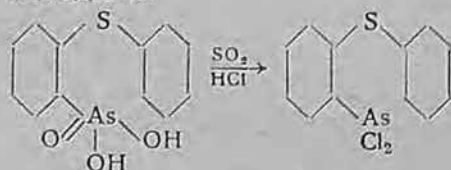
#### 10-Хлор-фентиарсин (119)



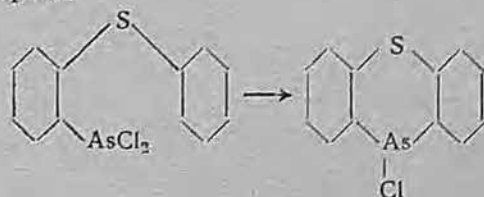
Получается это соединение аналогично 10-хлорфеноксиарсину, исходя из *o*-нитрохлорбензола и тиофенола с последующим восстановлением полученного нитросоединения с превращением последнего по реакции Барта в мышьяковую кислоту:



Полученная же кислота легко может быть превращена в хлорарсин обычными методами:



Последний нагреванием до 200° в токе CO<sub>2</sub> превращается в 10-хлорфентиарсин



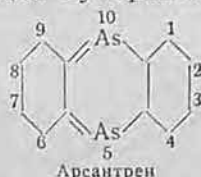
10-Хлорфентиарсин — твердое вещество, кристаллизующееся в серо-желтые кристаллы с темп. пл. 129—130°.

Физиологическое действие его подробно не исследовано.

### Производные арсантрена (120)

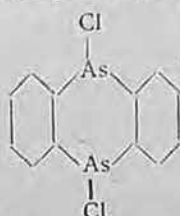
Довольно интересные гетероциклические соединения, содержащие в цикле два атома мышьяка, получил Кальб, назвав их арсантеновыми соединениями.

Для обозначения заместителей в арсантеновых соединениях придерживаются следующей нумерации:

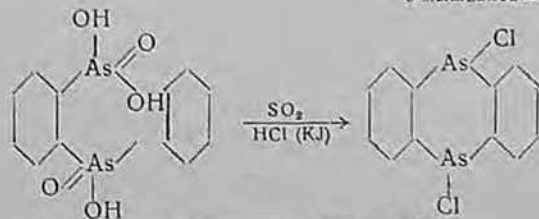
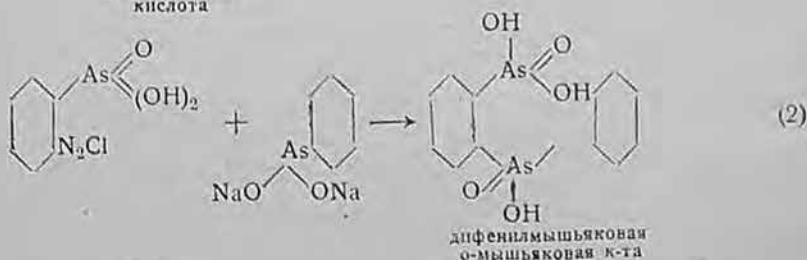
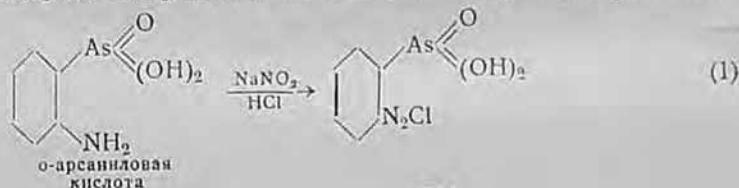


Арсантрен

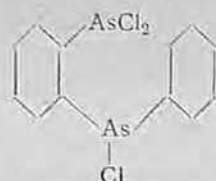
### 5-10-Дихлор-5-10-дигидроарсантрен (арсантренхлорид)



Арсантренхлорид получается на основе следующих реакций:



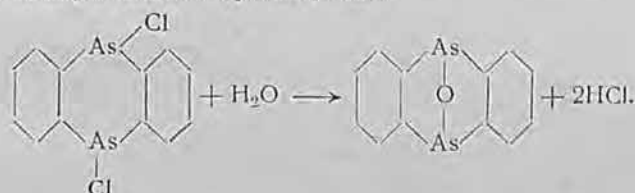
и побочный продукт (с темп. пл. 153—155°):



дифенилхлорарсин-  
о-дихлорарсин

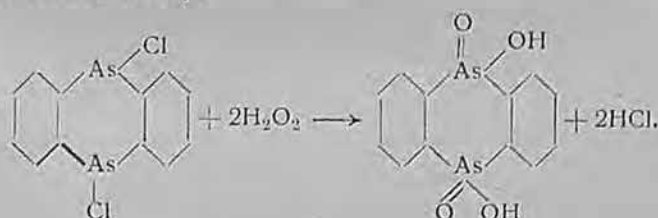
Получающаяся в результате смесь арсатренхлорида и дифенилхлорарсин-дихлорарсина разделяется фракционированной кристаллизацией из бензола или обработкой эфиром, в котором арсатренхлорид трудно растворим.

Арсатренхлорид — кристаллическое вещество с темп. пл.  $182-183^{\circ}$  (из  $\text{CCl}_4$ ). Легко растворим в бензоле, хлороформе, сероуглероде и лигроине. Трудно в эфире. Водой легко гидролизуется, образуя окись арсатрена:

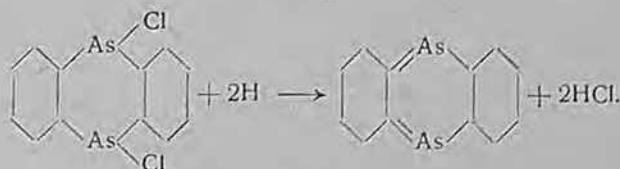


Окись арсатрена — кристаллическое вещество с темп. пл.  $196^{\circ}$ ; возгорается в вакууме в атмосфере углекислоты без разложения. Хорошо растворима в бензоле, хлороформе и сероуглероде, трудно в эфире и спирте.

При действии окислителей на арсатренхлорид (азотной кислоты, перекиси водорода и др.) получается арсатреновая кислота (вещество, кристаллизующееся в бесцветные кристаллы с темп. пл. выше  $360^{\circ}$ ):



Водород в момент выделения восстанавливает арсатренхлорид в арсатрен (вещество, кристаллизующееся в оранжево-желтые кристаллы с темп. пл.  $340^{\circ}$ ):



Физиологическое действие этих соединений мало исследовано.

# Литература

1. Biltz Z. phys. Ch. 19, 422 (1896).
2. C. 1925 I, 811.
3. Oddo, Giachery. Gaz. 53, 56 (1923).
4. Smith. Ind. Eng. Chem. 11, 109 (1919).
5. Hugot. C. r. 139, 54 (1904).
6. Lewis a. Perkins. Ind. Eng. Chem. 15, 290 (1923).
7. Meyer. Ber. 16, 1440 (1885).
- 7a. В. В. Некрасов. Химия отравляющих веществ, стр. 183 (1930).
8. Gough a. King. Soc. 2436 (1928).
9. Наметкин. ЖРХО 61, 1045 (1929).
10. ЖРХО 61, 3 (1929).
11. Klinger, Kreutz. An. 249, 147 (1889); Dehn. Am. Ch. J. 33, 108 (1903).
12. Uhligier a. Cook. Ind. Eng. Chem. 11, 105 (1919).
13. Bayer. An. 107, 263 (1858).
14. Raiziss, Gavron. Org. Arsenic. Comp. Нью-Йорк, стр. 41 (1923).
15. Gibson a. Johnson. Soc. 2518 (1931).
16. Palmer u. Dehn. Ber. 34, 3594 (1901); Dehn. Am. Ch. J. 33, 120 (1905); 40, 117 (1908).
17. Auger. C. r. 142, 1154 (1906).
18. Burrows a. Turner. Soc. 117, 1373 (1920); 119, 428 (1926).
19. Norris. Ind. Eng. Chem. 11, 826 (1919).
20. Dehn. Am. Ch. J. 40, 108 (1919).
21. Mc Kenzie, Wood. Soc. 117, 407 (1920).
22. Ferraloro. Minerva Medica, июль (1935) по Gassch. u. Luftsch. за 1936 г.
23. В. В. Некрасов и А. С. Некрасов. Ber. 61, 1816 (1928).
24. Scherlin, Epstein. Ber. 51, 1821 (1928).
25. Gough a. King. Soc. 2436 (1928).
26. Bunzen. An. 24, 271 (1837); 31, 175 (1839).
27. Bunzen. An. 42, 14 (1842).
28. Auger. C. r. 142, 1153 (1906).
29. Steinkopf, Schwen. Ber. 54, 1450 (1921).
30. Lee, Thing, Dehn. Am. Soc. 45, 2996 (1923).
31. Bunzen. An. 46, 2 (1843); 137, 925 (1903).
32. Raiziss a. Gavron. Org. Arsenic. Comp., Нью-Йорк, стр. 41 (1923).
33. Valeur, Gailliot. Bull. 41, 1481 (1927).
34. Bayer. An. 107, 266 (1858).
35. Bunzen. An. 37, 38 (1841).
36. Wigren. An. 437, 285 (1924).
37. Milenz. Gassch. u. Luftsch. 2, 10 (1932).
38. Steinkopf. Ber. 55, 2597 (1922); 59, 1453 (1926).
39. Gryszkiewicz-Trochimowski. Bull. 41, 1323 (1927).
40. Steinkopf, Schwen. Ber. 54, 1456 (1921).
41. Steinkopf, Muller. Ber. 54, 847 (1921).
42. Nieuwland. Некоторые реакции ацетилена. Диссертация (1904).
43. Fischer. An. 403, 106 (1914).
44. Green a. Price. Soc. 119, 448 (1921).
45. Lewis a. Perkins. Ind. Eng. Chem. 15, 290 (1923).
46. Lewis a. Stiegler. Am. Soc. 47, 546 (1925).
47. А. С. Некрасов. ЖРХО 61, 71 (1929).
- 47a. Mann a. Pope. Soc. 121, 1754 (1922).
48. Gibson a. Johnson. Soc. 753 (1931).
49. Gassch. u. Luftsch. 2, 264 (1932).
50. Johnson. Ber. 65, 294 (1932).
51. Кирби Джексон. Chem. Rev. 66, 439 (1935); Успехи химии 5, 126 (1936).
52. Варшавский. Am. Soc. 57, 2012 (1935); Берлин. ЖОХ I, 411 (1931).
53. Burton a. Gibson. Soc. 464 (1926).
54. Lewis. Am. Soc. 52, 4164 (1930).
55. Schmidt. Bull. 41, 49 (1927).
56. Hunt Turner. Soc. 127, 996 (1925).



57. Hirenda Nath Das-Gupta. Ind. Soc. 14, 349 (1937); C. 1938 I, 596.
58. Hirenda Nath Das-Gupta Ind. Soc. 13, 305 (1936).
59. Rosenmund. Ber. 54, 438 (1921).
60. Michaelis. Ber. 9, 1566 (1876).
61. Bechamp. Bull. 5, 518 (1863).
62. Bart. An. 429, 174 (1920).
63. Földy. Ber. 56, 2489 (1923); Scheller. C. 1927 II, 2229.
64. Michaelis. Ber. 15, 2876 (1882); Ber. 27, 264 (1894); An. 321, 160 (1902); Morgan a. Vining. Soc. 117, 777 (1920).
65. Wielland, Bloemer. An. 431, 30 (1922).
66. Burrows a. Turner. Soc. 119, 432 (1901); Peiffer. Ber. 37, 4620 (1904).
67. Зейде, Шерлин, Браз. J. pr. Chem. 138, 225 (1933).
68. Morgan, Vining. Soc. 117, 777 (1920); Pope a. Turner. Soc. 117, 1447 (1920).
69. Зейде. Ber. 62, 2186 (1929).
70. Kappelmeier. Rec. 49, 57 (1930).
71. Schmidt. An. 421, 159 (1920).
72. Steinkopf. Ber. 54, 842, 1460, 2802 (1921).
73. La Coste u. Michaelis. An. 201, 230 (1880); Steinkopf u. Schwen. Ber. 54, 1458 (1921).
74. Pope a. Turner. Soc. 117, 1452 (1920).
75. Norris. Ind. Eng. Chem. 11, 826 (1919).
76. Palmer a. Adams. Am. Soc. 44, 1362 (1922).
77. Gob. Reich. Vergnaud. Bl. [4], 35, 1404 (1924).
78. Rec. 49, 5 (1930).
79. Michaelis, La Coste. An. 201, 247 (1880); Ber. 11, 1889 (1878).
80. Michaelis. An. 320, 326 (1902).
81. Michaelis. An. 320, 321 (1902).
82. Michaelis. An. 320, 342 (1902).
83. Karrer. Ber. 47, 1783 (1914).
84. Berthelm. Ber. 44, 1070 (1911).
85. La Coste. An. 208, 18 и 19 (1881).
86. Wieland u. Rheinheimer. An. 423, 37 (1920).
87. Steinkopf u. Schmidt. J. pr. Chem. 141, 302 (1934).
88. Blice a. Powers. Am. Soc. 55, 315 (1933).
89. C. 1921 IV, 870.
90. Blicke, Webster. Am. Soc. 59, 534 (1937).
91. Шерлин, Браз. J. pr. Chem. 138, 225 (1933).
92. Lowe a. Hamilton. Am. Soc. 57, 1081, 2314 (1935).
93. Gilman и сотрудники. Rec. 51, 1054 (1932); Am. Soc. 55, 4197 (1933); 56, 464 (1934) и др.
94. Cesare Finzi. Gaz. 45, 280 (1915).
95. Steinkopf u. Bauermeister. An. 413, 330 (1917).
96. Finzi. Gaz. 60, 159 (1930); C. 1930 I, 3437.
97. Coutardi. Giorn. ch. Ind. ap. I, II (1920).
98. Wieland u. Rheinheimer. An. 423, 12 (1921).
99. Schmidt. Am. Soc. 43, 2449 (1921).
100. C. 1926 I, 1714.
101. C. 1935 II, 2736.
102. Fischer. Microchemie 12, 257 (1932).
103. Шерлин, Энштейн. Ber. 61, 1821 (1928).
104. Burton a. Gibson. Soc. 450 (1926).
105. Gibson a. Johnson. Soc. 3170 (1931).
106. Gibson a. Johnson. Soc. 2518 (1931).
107. Elson, Gibson a. Johnson. Soc. 1080 (1929).
108. Gryszkiewicz-Trochimowski. Bull. (4) 41, 1323 (1927).
109. Gibson, Johnson et Vining. Rec. 49, 1006 (1930).
110. Бенедиктов. ЖРХО 62, 549 (1930).
111. Kappelmeier. Rec. 49, 57 (1930); 50, 44 (1931).
112. Aeschlimann. Soc. 413 (1927).
113. Burton a. Gibson. Soc. 125, 2275 (1924).
114. Elson, Gibson, Johnson. Soc. 1080 (1929).

115. Goump a. Stolzenberg. Am. Soc. 53 (1930).
116. Lewis, Lowry a. Bergeim. Am. Soc. 43, 892 (1921).
117. Aeschlimann. Soc. 125, 2025 (1924); 127, 811 (1925).
118. Turner a. Sheppard. Soc. 127, 544, 2004 (1925).
119. Roberts, Turner. Soc. 1207 (1926).
120. Kalb. An. 423, 63 (1921).
121. Cleland a. Wilson. Soc. 1497 (1932).
122. Binz u. Schickh. Ber. 68, 319 (1935).
123. Binz u. Schickh. Ber. 69, 1527 (1936).
124. Binz. An. 455, 129 (1927).
125. Pusin, Hrustanovic. Ber. 71, 797 (1938).
126. Michaelis. An. 326, 222, 253 (1903); ЖОХ 8 (70), 266 (1938).
127. Blicke, Webster. Am. Soc. 59, 534 (1937).

## ГЛАВА VIII

### МЕТАЛЛОРОГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К этому классу соединений принадлежит очень большое количество ядовитых веществ, в частности, ртуть- и свинец-органические соединения. Прежде соединения этого класса не находили применения в качестве ОВ, хотя ядовитые свойства их известны давно. Объясняется это сравнительно большой трудностью массового производства этих веществ и малой химической стойкостью очень многих из них. Некоторые кадмий-органические и цинк-органические соединения бурно реагируют со многими органическими веществами, часто загораясь от одного лишь соприкосновения с ними.

Многие металлоорганические соединения оказывают сильное раздражающее действие на живой организм и могли бы применяться с большим успехом как ОВ. Ряд же химических свойств, в частности, слабая устойчивость на воздухе в значительной степени суживает применение их в боевой обстановке.

В послевоенное время уделялось большое внимание, так называемым, карбонилам металлов.

Некоторые специалисты (1) считают, что карбонилы металлов весьма интересны в связи с их способностью разлагаться на активированном угле с выделением окиси углерода. Таким образом эти вещества могли бы служить в качестве ОВ, пробивающих обычный противогаз. Все же сомнительно, чтобы в будущей войне карбонилы металлов нашли бы широкое применение: все лаборатории капиталистических стран имели достаточно времени для отыскания удовлетворительных методов защиты от них. Кроме того карбонилы металлов обладают слабой токсичностью по сравнению с другими ОВ, хотя бы с фосгеном.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> В настоящем пособии рассматриваются лишь основные типичные способы получения и реакции наиболее важных металлоорганических соединений. Желающие более подробно изучить этот класс соединений могут воспользоваться следующими хорошими пособиями: Ю. Шмидт, Металлоорганические соединения, Ленинград, ОНТИ, Химтеорет (1937); Ф. Рунге, Магнийорганические соединения, Ленинград, ОНТИ, Химтеорет (1937); Ф. Уитмор, Органические соединения ртути, Ленинград, ОНТИ, Химтеорет (1938).

## РТУТЬ-ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сильная ядовитость соединений этого ряда обусловливается наличием ртути в молекуле. Симптомы отравления ртуть-органическими соединениями весьма сходны с ртутными отравлениями, но более выражены, так как эти вещества легче проникают в организм. При остром отравлении главным образом поражаются пищеварительный канал и почки, а при хроническом — действие яда сосредотачивается на нервной системе (Флюри и Церник).

**Главнейшие способы получения ртуть-органических соединений.** Наиболее применяемыми методами получения ртуть-органических соединений являются следующие:

1. Действие металлической ртути на галоидалкиды (один из наиболее старинных способов):



Франкланд (2) еще в 1850 г. обнаружил, что при взаимодействии этилиодида со ртутью выделяются газообразные продукты. Позже он по этой реакции получил метилиодид ртути.

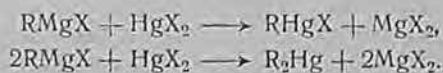
Зинин (3) в 1855 г. нашел, что иодистый аллил реагирует с металлической ртутью по уравнению:



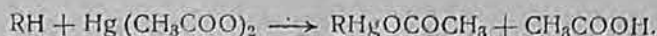
2. Действие амальгамы натрия на иодистый алкил — это также весьма старый способ получения меркурдиалкилов (4). Впоследствии (5) было найдено, что для этой реакции с успехом можно применить и бромистый алкил в присутствии небольшого количества этилацетата:



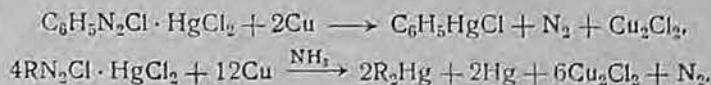
3. Действие галоидных соединений ртути на Гриньяровский комплекс (6). Это весьма удобный метод получения ртуть-органических соединений жирного ряда:



4. Введение ртути в ароматические соединения через ацетат ртути:



5. Разложение двойных соединений арилдиазония и сулемы в присутствии порошка меди (способ Несмеянова) (7):



Впоследствии (8) этот метод был несколько упрощен, а именно: на арилдиазоний непосредственно действовали ртутью:



Последние два способа являются наиболее удобными для получения ртутьорганических соединений ароматического ряда.

### Диметилртуть

Диметилртуть  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  легко получается всеми вышеуказанными общими способами.

Диметилртуть — бесцветная жидкость с неприятным сладковатым запахом; темп. кип.  $95^\circ$ , уд. вес при  $22^\circ$  — 2,954. Хорошо растворяется в спирте и эфире. Хорошо растворяет резину и каучук.

Вода и щелочи практически не реагируют с диметилртутью. Разбавленные кислоты наоборот легко разлагают ее даже на холоду:



При нагревании реакция может пойти дальше с образованием сулемы и метана:



Галоиды реагируют с диметилртутью, давая сначала галоидное ртуть-органическое соединение, которое при дальнейшем действии галоида распадается на соответствующую соль ртути:



Металлы действуют на диметилртуть по двум направлениям: а) вызывают распад ее с выделением метана: например, Na в спиртовом растворе (алкоголят натрия) разлагает диметилртуть с образованием метана (5); б) образуют металлорганические производные (10). Например, Mg, Zn, Al в запаянных трубках и при нагревании образуют с  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  соответственно  $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  с выделением ртути:



Физиологическое действие. Диметилртуть очень токсична. Пары вызывают паралич центральной нервной системы. При отравлении кроме стоматита и слюнотечения наблюдается появление глухоты, расстройство зрения, потеря чувствительности (Флюри и Церник).

Метилмеркурихлорид  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . Метилмеркурихлорид получается при действии соляной кислоты на диметилртуть или общими методами.

Метилмеркурихлорид — твердое кристаллическое вещество с темп. пл.  $170^\circ$ . Весьма токсичен.



Хлорметилртутихлорид —  $\text{ClCH}_2\text{HgCl}$ . Получается это соединение действием эфирного раствора диазометана на сулему:



Реакция проводится на холоду при охлаждении реакционной смеси льдом.

Получаемый в результате этой реакции продукт, для отделения его от непрореагировавшей сулемы, обрабатывается после отгонки эфира абсолютным спиртом.

При охлаждении абсолютного спирта выпадают белые кристаллы хлорметилртутихлорида с темп. пл.  $131^\circ$ .

Продукт немного растворим в воде, щелочами разлагается.

По данным Хеллерманна и Ньюмана (42)  $\text{ClCH}_2\text{HgCl}$  вызывает дерматит кожи.

Краткие данные о некоторых других соединениях  $\text{CH}_3\text{HgX}$  (X—галоид) сведены в табл. 30.

ТАБЛИЦА 30  
Соединения типа  $\text{CH}_3\text{HgX}$  и некоторые их основные свойства

Соединения	Формула	Физические свойства
Метилртутибромид (11)	$\text{CH}_3\text{HgBr}$	Темп. пл. $164^\circ$
Метилртутийодид	$\text{CH}_3\text{HgI}$	Темп. пл. $145^\circ$
Метилртутифторид (12)	$\text{CH}_3\text{HgF}$	Кристаллы, растворимые в воде и возгоняющиеся при $200^\circ$

### Диэтилртуть

Диэтилртуть получается всеми вышеуказанными общими способами и представляет собою бесцветную, с неприятным запахом жидкость, темп. кип. которой  $159^\circ$  и уд. вес при  $23^\circ$  — 2,433. В воде нерастворима, плохо растворима в спирте и хорошо в эфире. На свету разлагается с выделением белого восковидного вещества. При стоянии разлагается с выделением ртути (17). Термически мало устойчива — при нагревании выше  $200^\circ$  разлагается с выделением ртути. В остальном диэтилртуть имеет почти те же свойства, что и диметилртуть<sup>1</sup>.

Диэтилртуть оказывает такое же физиологическое действие, как и диметилртуть, но она действует еще на кожу, вызывая болезненные поражения.

Этилртутихлорид,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$  (11). Этилртутихлорид кристаллизуется в блестящие серебристые листочки с темп. пл.  $192^\circ$ , не растворимые

<sup>1</sup> С хлором диэтилртуть реагирует значительно более бурно, чем диметилртуть. Первая загорается в атмосфере хлора.

в воде, плохо в холодном, хорошо в горячем спирте, эфире, хлороформе. Возгоняется при 40°.

Этилмеркурихлорид более токсичен, чем диэтилртуть.

Краткие данные о некоторых соединениях  $C_2H_5HgX$  ( $X$  — галлоид или группа — CN) сведены в табл. 31.

ТАБЛИЦА 31

Соединения типа  $C_2H_5HgX$  и некоторые их основные свойства

Название вещества	Формула	Темп. пл.	Примечание
Этилмеркурибромид (11)	$C_2H_5HgBr$	198°	На воздухе неустойчив и разлагается с выделением иодной ртути (13)
Этилмеркуриидид	$C_2H_5HgJ$	186°	
Этилмеркурицианид (11)	$C_2H_5HgCN$	77°	Белое кристаллическое вещество, желтеющее на воздухе. Кристаллы очень летучи, имеют неприятный запах и очень токсичны.

### Ди ф е н и л р т у т ь

Дифенилртуть  $(C_6H_5)_2Hg$  получается из бромбензола и амальгамы натрия или еще удобнее по реакции Гриньяра (14):



Дифенилртуть можно получить также по способу Несмеева (7):

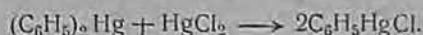


Дефенилртуть — твердое вещество, кристаллизующееся в белые кристаллы, желтеющие на свету, с темп. пл. 120° и темп. кип. 204° при давлении 10,5 мм. Нерастворима в воде; хорошо растворяется в обычных органических растворителях. Термически неустойчива — при нагревании выше 200° разлагается.

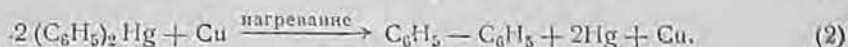
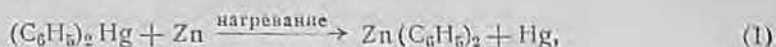
Химические свойства. При действии хлора на дифенилртуть образуется фенилмеркурихлорид, хлорбензол и др. продукты. Основное направление реакции можно выразить следующим уравнением:



Действие же сулемы в ацетоновом растворе также приводит к образованию фенилмеркурихлорида (15):



Металлы с дифенилртутью образуют металлоорганические соединения или продукты ее разложения:



Дифенилртуть реагирует с хлористым мышьяком.

Этим путем, как известно, Михаэлис получил впервые дифенилхлорарсин:



Вообще атом ртути в ртуть-органических соединениях сравнительно легко замещается атомом мышьяка: почти все галоидарсины можно получить из соответствующих ртуть-органических соединений.

Физиологическое действие. Дифенилртуть очень токсична. По характеру действия идентична с ртуть-органическими соединениями жирного ряда, но вызывает еще раздражение глаз.

Фенилмеркурихлорид,  $C_6H_5HgCl$ . Это соединение получается многими способами, исходным продуктом которых является дифенилртуть.

Фенилмеркурихлорид получается также по способу Несмеянова (см. стр. 335) или видоизмененному Мак Клора (16):



Фенилмеркурихлорид кристаллизуется белыми листочками, темп. пл. которых  $251^\circ$ . Кристаллы мало растворимы в обычных органических растворителях и при нагревании возгоняются. Токсичность фенилмеркурихлорида весьма высокая.

Фенилмеркурибромид (11)  $C_6H_5HgBr$ . Фенилмеркурибромид — белое кристаллическое вещество с темп. пл.  $276^\circ$ .

В настоящее время известно и описано в литературе значительное количество ртуть-органических соединений ароматического ряда. Методы получения их, а также и свойства весьма напоминают разобранные выше свойства ртуть-органических соединений.

Военно-химическое значение ртуть-органических соединений еще не определилось из-за отсутствия в литературе детальных данных по физиологическому действию соединений этого ряда. По имеющимся отрывочным данным общего характера трудно сделать какие-либо выводы.

Ртуть-органические соединения широко применяются при различных лабораторных синтезах, в частности, для получения мышьяк-органических соединений. Опубликовано большое число патентов на применение ртуть-органических соединений в качестве инсектофунгисидов.

Соединения этого ряда обладают высокой токсичностью, обусловленной, главным образом, присутствием атома свинца, который может после распада молекулы органического соединения свинца отлагаться в организме. Поэтому по характеру действия на организм эти соединения в той или иной мере напоминают свинец. Свинец, как и все тяжелые металлы, является протоплазматическим ядом. Поражению подвергаются форменные элементы крови, костный мозг и нервная система (Флюри и Церник). Всасывается свинец медленно, а поэтому и отравление им наступает также весьма медленно. Отравление свинцом очень длительно, так как он крайне медленно выводится из организма. В тяжелых случаях хронического отравления появляются расстройства головного мозга, выражающиеся самыми различными симптомами, например, различными психозами, расстройствами зрения и т. п. (Кравков).

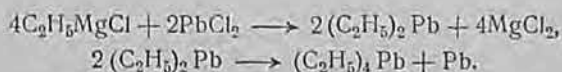
С физико-химической стороны свинец-органические соединения характеризуются малой стойкостью по отношению к различным химическим агентам, а также и к термическому воздействию.

Из всех соединений этой группы наибольший практический интерес имеет тетраэтилсвинец, так как он нашел широкое применение в качестве добавки к моторному топливу для уничтожения детонации при работе моторов двигателей внутреннего сгорания (антидетонатор). С другой стороны, некоторые специалисты (18) причисляют тетраэтилсвинец к новым боевым ОВ, хотя применение его для этих целей, принимая во внимание все его свойства, мало вероятно.

### Тетраэтилсвинец

Тетраэтилсвинец,  $Pb(C_2H_5)_4$ , может быть получен следующими способами:

1. Действием хлористого свинца на магнийхлор- или бром-этил (19):



В действительности эта реакция протекает по более сложной схеме. В сыром тетраэтилсвинце содержится в значительных количествах триэтилсвинец, что не отражается в приведенной схеме.

Этим методом пользуются для получения тетраэтилсвинца в лабораториях.

2. Действием бромистого или хлористого этила на сплав свинца со щелочными металлами.

По этому методу выдано большое количество патентов. Обычный состав сплава состоит из: 5—15% Na, 1—1,5% K и свинца до 100%. Для ускорения реакции предложено значи-



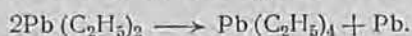
тельное количество катализаторов (пиридин, третичные амины, уксусный эфир, этиловый эфир и др.).

В последнее время (34) предложен способ получения тетраэтилсвинца действием хлористого этила на сплав  $Pb + Na$  с добавкой 0,1%  $Al$  и небольшого количества тетраэтилсвинца.

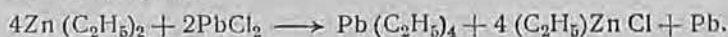
3. Электролизом (20): катодом при этом служит губчатый свинец, анодом — графит; анодное пространство заполняется спиртовым раствором едкой щелочи, а катодное — смесью спиртовой или водной щелочи с иодистым или бромистым алкилом. Для усиления реакции в катодное пространство добавляется еще уксуснокислый свинец.

Механизм образования тетраэтилсвинца при электролизе, по-видимому, следующий:

Вначале образуется диэтилсвинец,  $Pb(C_2H_5)_2$ , который превращается в тетраэтилсвинец с выделением свинца:



4. Действием хлористого свинца на диэтилцинк. По этому способу можно получить в лабораторных условиях чистейший тетраэтилсвинец (21):



Физические свойства. Тетраэтилсвинец — бесцветная жидкость с неприятным запахом, темп. кип. около  $200^\circ$  с разложением при нормальном давлении и  $81,6—82^\circ$  при давлении в 11 мм,  $83^\circ$  при давлении в 13 мм,  $88—90^\circ$  при давлении в 18 мм и  $65^\circ$  при давлении в 3 мм. Упругость пара тетраэтилсвинца определялась при температурах от 0 до  $70^\circ$ . Эти данные могут быть выражены формулой (22):

$$\lg_{10} p = 9,428 - \frac{2938}{T}.$$

Найденные значения упругости пара на 10—15% выше вычисленных по уравнению Джонса, Эванса и др. (23). Последние для температур от  $78$  до  $150^\circ$  дают следующее уравнение кривой упругости пара:

$$\lg_{10} p = 9,426 - \frac{2960}{T}.$$

Удельный вес тетраэтилсвинца  $d_4^{18} = 1,6600$ .  $d_4^{18}$  по Сегдену можно вычислить по следующей формуле:

$$d_4^{t^\circ} = 1,673 - 0,00163t.$$

Тетраэтилсвинец в воде нерастворим, но растворяется в обычных органических растворителях. При нагревании, начиная от  $400^\circ$ <sup>1</sup>, наступает разложение тетраэтилсвинца с выделением

<sup>1</sup> При перегонке тетраэтилсвинца в вакууме и дефлегматоре отлагается свинец даже при нагревании его до  $200^\circ$ .

свинца (Шмидт). Таким же образом происходит разложение тетраэтилсвинца под действием света и ультрафиолетовых лучей.

Химические свойства. Тетраэтилсвинец устойчив к воде и щелочам. Разбавленная соляная кислота на чистый тетраэтилсвинец не действует. При нагревании его с концентрированной соляной кислотой образуется триэтилхлорид свинца:



При более длительном нагревании происходит дальнейшее отщепление этильных групп до образования  $PbCl_2$  (24).

Газообразный хлористый водород реагирует с тетраэтилсвинцом в органических растворителях с образованием диэтилхлорида свинца. Например, при пропускании хлористого водорода в толуольный раствор тетраэтилсвинца при  $90^\circ$  образуется  $(C_2H_5)_2PbCl_2$  с выходом 97,5% (25).

Азотная кислота при комнатной температуре действует на тетраэтилсвинец медленно, но в присутствии силикагеля реакция протекает значительно энергичнее, даже с воспламенением (26). В растворе хлороформа азотная кислота разлагает тетраэтилсвинец до триэтилнитрата свинца и диэтилдINITРАТА свинца (27).

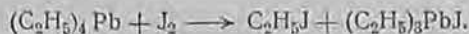
Серная кислота совместно с азотной (или  $KMnO_4$ ) минерализует свинец. В результате почти количественно образуется  $PbSO_4$ . Эта реакция предложена для количественного определения свинца в тетраэтилсвинце (28).

При действии хлора на эфирный раствор тетраэтилсвинца при  $-10^\circ$  образуется  $(C_2H_5)_2PbCl_2$  (29).

Тафель (30) установил, что бром в растворе эфира или этилацетата вызывает разложение тетраэтилсвинца с образованием триэтилбромид свинца,  $(C_2H_5)_3PbBr$ , диэтилдИБРОМИДА свинца,  $(C_2H_5)_2PbBr_2$  и  $PbBr_2$ .

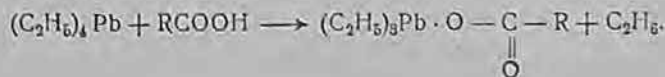
Грютнер и Краузе (31) предложили для количественного определения тетраэтилсвинца и вообще тетраалкильных производных свинца применять 30% раствор брома в четыреххлористом углероде; впоследствии этот метод был несколько модифицирован (32). В этих условиях тетраэтилсвинец разлагается до бромистого свинца.

При действии иода на тетраэтилсвинец образуется триэтилйодид свинца:



В последнее время (33) эта реакция предложена для количественного определения тетраэтилсвинца.

Тетраэтилсвинец в присутствии силикагеля реагирует со многими жирными кислотами (26), образуя соли гидроокиси триэтилсвинца:



Интересно, что ряд солей тетраэтилсвинца (салицилат, фенолацетат и др.) вызывают чихание, а также обладают лакригогенным действием (33).

Тетраэтилсвинец по Джилману (36) можно применить для открытия группы «SH» в органических соединениях. Так, например, тиокрезол и др. реагирует с тетраэтилсвинцом с выделением этана.

**Физиологическое действие.** Тетраэтилсвинец — сильный яд, вызывающий острые нервные явления и хроническое отравление. Действует также через кожу. При остром отравлении помимо нервных явлений наблюдается расстройство кровообращения, иногда пищеварительного аппарата. Смерть наступает при явлениях острого поражения мозга. При хроническом отравлении тетраэтилсвинцом явления сходны со свинцовым отравлением (Флюри и Церник). Тетраэтилсвинец имеет довольно большой скрытый период действия.

**Применение.** Тетраэтилсвинец имеет в настоящее время широкое применение (в особенности в Америке) как антидетонатор и добавляется к топливу для двигателей внутреннего сгорания. Тетраэтилсвинец, как и некоторые другие свинец-органические соединения, послужил Панету с сотрудниками для открытия свободных радикалов (например, этила, метила) путем термического разложения тетраэтил- и тетраметилсвинца.

Для военных целей в качестве ОВ тетраэтилсвинец не применялся. Мало вероятно его применение и в будущем, так как он термически неустоек, скрытый период действия весьма длителен и пр. По некоторым данным (35) тетраэтилсвинец применяется при лечении рака.

**Стабилизация.** Для стабилизации тетраэтилсвинца было предложено много различных веществ, которые почти все относятся к классу аминов. По патентным данным небольшая добавка алкиламина или их производных, как, например, некоторых оксиаминов и др. препятствует разложению тетраэтилсвинца.

Гомологи и аналоги тетраэтилсвинца не представляют практического интереса.<sup>1</sup>

## КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ

Карбонилы металлов являются весьма интересными соединениями, в особенности карбонилы металлов 8-й группы периодической системы. Строение карбонилы металлов представляет большой интерес и, несмотря на ряд исследований, до сих пор оно еще точно не установлено.

Карбонилы металлов являются как бы аккумуляторами окиси углерода, которая при известных условиях (повышенной температуре, на активированном угле) выделяется. Так как окись углерода слабо поглощается активированным углем, то создается

<sup>1</sup> Более подробно см. Шмидт, Металлорганические соединения, ОНТИ, Химтеорет, Ленинград (1937). Там же дана довольно подробная библиография.

возможность отравления людей, защищенных обычными противогазами. Практически же действие карбониллов может быть мало эффективным: окись углерода сравнительно слабое токсичное вещество, потребуется применение больших количеств карбонила металла, который по разным причинам частично может разложиться еще до попадания в противогаз. Все же идея получения вещества, способного в коробке противогаза разложиться с образованием ядовитого вещества, весьма заманчива.

### Карбонилы железа (37)

Существуют три различных карбонила железа: пентакарбонил  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , тетракарбонил  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  и нонанкарбонил  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Из них только пентакарбонил может быть получен непосредственно из металла и окиси углерода.

#### Пентакарбонил железа

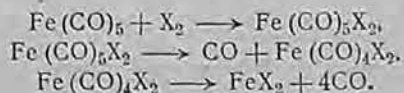
Пентакарбонил железа получается при действии окиси углерода на мелкоизмельченное железо. Повышенная температура (до  $200^\circ$ ) и высокое давление значительно улучшает выход. Присутствие кислорода и сероуглерода уменьшают активность железа.

**Физические свойства.** Пентакарбонил железа — жидкость с темп. кип.  $102^\circ$  и темп. пл.  $-21^\circ$ ;  $d_{18}^{18} = 1,4664$ . Термически неустойчив; при нагревании, начиная от  $150^\circ$ , разлагается с выделением окиси углерода. Растворяется в органических растворителях. В воде нерастворим.

**Химические свойства.** Пентакарбонил железа окисляется на воздухе, при этом выделяется окись углерода и осаждается окись железа. При встряхивании с большим количеством воды и перекисью водорода окисление протекает с образованием устойчивого темнокрасного золя окиси железа.

При действии галоидов на пентакарбонил железа конечными продуктами реакции являются двух- или трехвалентная соль железа и окись углерода.

При низкой температуре выделен промежуточный продукт присоединения  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$  (X — галоид), который при комнатной температуре теряет молекулу окиси углерода и образует  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ . В присутствии воды образование промежуточных продуктов не наблюдается. Реакцию галоидирования пентакарбонила железа можно выразить следующей схемой:



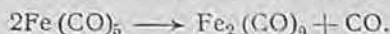
Разбавленные водные растворы кислот не действуют на пентакарбонил железа. Растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  в хлороформе, а также безводная иодистоводородная кислота разлагают пентакарбонил железа:



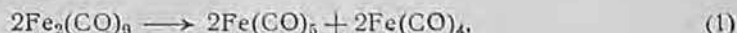


В присутствии активированного угля пентакарбонил железа разлагается с выделением окиси углерода.

При действии солнечного света пентакарбонил железа разлагается с образованием нонанкарбонил железа:



Нонанкарбонил железа — твердое вещество, кристаллизующееся в желтые или оранжевые кристаллы, нерастворимые в воде, эфире и бензоле; слабо растворяются в спирте. Температура начала разложения около 80°; в зависимости от условий (давление, растворитель и др.) процесс идет по следующим уравнениям:



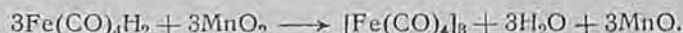
Галоиды реагируют с нонанкарбонилем железа с выделением окиси углерода, но реакция протекает не до конца. Например, с бромом образуется промежуточное соединение  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7 \text{Br}_4$ .

Разбавленные соляная и серная кислоты на этот карбонил не действуют. Едкое кали его растворяет. При нагревании с толуолом в запаянной трубке до 95° образуется тетракарбонил железа.

Пентакарбонил железа реагирует со щелочами с образованием гидрида тетракарбонил железа:



Гидрид тетракарбонил железа окисляется перекисью марганца до тетракарбонил железа:



Тетракарбонил железа — кристаллическое вещество, растворимое в бензоле, эфире, ацетоне и петролейном спирте.

Физиологическое действие. Физиологическое действие пентакарбонил железа мало освещено в литературе. Молекула в целом довольно ядовита, но основное действие зависит от присутствия легко отщепляющихся групп CO. Минимально действующая концентрация не определялась, но должна быть, повидимому, не меньше, чем у карбонила никеля, для которого считается опасной концентрация в 7 мг/л.

Применение. Пентакарбонил железа применяется в качестве антидетонатора.

### Карбонил никеля

Способы получения. Карбонил никеля легче всего получается действием окиси углерода на тонкоизмельченный и свежевостановленный никель. Процесс в этих условиях протекает при комнатной температуре и при обыкновенном атмосферном давлении.

Для получения карбонила никеля можно пользоваться и другими менее удобными для производственных целей методами. К этим методам относится получение карбонила никеля из солей никеля мокрым путем.

Маншон и Голл (38) нашли, что при пропускании окиси

углерода в суспензию никелевой соли, едкой и сернистой щелочи образуется карбонил никеля. Реакция может быть выражена следующей схемой (39):



Вместо сернистой щелочи можно брать цианид щелочного металла (40):



**Физические свойства.** Тетракарбонил никеля — жидкость с темп. кип.  $43^\circ$ , темп. пл. —  $25^\circ$  и удельным весом 1,356. Обладает сильным неприятным запахом. Термически малостоек; при  $60^\circ$  начинается разложение с выделением окиси углерода. При внезапном нагревании разлагается необратимо со слабым взрывом:



Растворим в обычных органических растворителях, в воде растворяется очень слабо.

**Химические свойства.** Тетракарбонил никеля не реагирует с водными растворами кислот и щелочей. Карбонил никеля энергично и количественно реагирует с бромом:



Эта реакция применима для количественного определения тетракарбонила никеля. Карбонил никеля реагирует также и с другими галоидами по той же схеме, что и с бромом.

Тетракарбонил никеля реагирует с кислородом и серой. В результате соответственно образуется окись или сульфид никеля с выделением свободной окиси углерода:



Как известно, окись углерода не реагирует с реактивом Гриньяра, но окись углерода тетракарбонила никеля легко реагирует с ним, причем освобождается никель:



Эта реакция оказалась весьма ценной для изучения синтеза Гриньяра с участием окиси углерода (41).

**Физиологическое действие.** Сравнительно небольшие количества карбонила никеля вызывают раздражение легких. При вдыхании более высоких концентраций паров этого вещества развиваются головокружение и одышка, которые быстро исчезают на свежем воздухе, но через 12—36 часов воз-

можно образование отека и воспаление легких, нередко заканчивающихся через несколько дней смертью. По одним данным опасны концентрации в 35 мг/л, по другим — 7 мг/л (Флюри и Церник).

**Применение.** Для военных целей тетракарбонил никеля не применялся. Значительное применение тетракарбонил никеля имеет для получения металлического никеля по Монду. Никелевая руда после ряда обработок превращается в тетракарбонил никеля, который пропускается в нагретую камеру, где разлагается с выделением никеля и окиси углерода; последняя опять идет на получение тетракарбонил никеля.

### Литература

1. Хакман. Успехи химии IV, 483 (1935); Chemical Weekblad 23, 366 (1934).
2. Frankland. Soc. 3, 322 (1850); An. 77, 225 (1851).
3. Зинин. An. 96, 363 (1855).
4. Frankland a. Duppa. Soc. 16, 415 (1863); An. 130, 104 (1864).
5. Шарпан. Soc. 19, 150 (1866).
6. Marvel a. Calvery. Am. Soc. 45, 820 (1923); Gilman a. Brown Am. Soc. 51, 923 (1929); 52, 3314 (1930).
7. Несмеянов. ЖРХО 61, 1939, 1407 (1929).
8. McClure a. Lowry. Am. Soc. 53, 319 (1931).
9. Buckton. An. 108, 104 (1858); Hilpert u. Dittmer. Ber. 46, 3740 (1913).
10. Fleck. An. 276, 130 (1893); Frankland a. Duppa. Soc. 17, 1728 (1864).
11. Slotta u. Jacobi. J. pr. Chem. 120, 249 (1928).
12. Perret et Perrot. Helv. chim. Acta XVI, 848 (1933).
13. Crymble. Soc. 105, 668 (1914).
14. Gilman. Am. Soc. 53, 3314 (1930).
15. Steinkopf. An. 413, 310 (1917); Whitmore a. Sobatzki. Am. Soc. 55, 1128 (1938).
16. McClure a. Lowry. Am. Soc. 53, 311 (1931).
17. Krause. Ber. 59, 935 (1926).
18. Walter Mielenz. Gassch. u. Luftsch. 2, 10 (1932).
19. Tanaka u. Kuwata. C. 1928 I, 2593; C. 1929 I, 696.
20. C. 1925 II, 760; C. 1926 I, 2032 и др.
21. M. Meyer. C. 1925 II, 1421.
22. Buckler, Norrisch. Soc. 1567 (1936).
23. Soc. 39 (1935).
24. Cahorus. An. 122, 65 (1862).
25. Gilman a. Robinson. Am. Soc. 52, 1975 (1930).
26. Brown a. Reid. Am. Soc. 49, 830 (1927).
27. Hurda, Austin. Am. Soc. 53, 1543 (1931).
28. Baldeschwieler. Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 4, 101 (1932); Polig Ber. 19, 1024 (1886); 20, 718 (1887).
29. Gilman a. Robinson. Am. Soc. 52, 1975 (1930).
30. Tafel. Ber. 44, 323 (1911).
31. Grüttnier u. Krause. Ber. 49, 1125 (1916).
32. Calingaert. Chem. Rev. 2, 43 (1925).
33. Gilman et Robinson. Rec. 49, 766 (1930).
34. C. 1937 I, 4051.
35. Krause. Ber. 62, 135 (1929).
36. Gilman a. Nelsen. Am. Soc. 59, 935 (1937).
37. Бланшар. Успехи химии VII, 1464 (1938).
38. Manshot u. Goll. Ber. 62, 678 (1929).
39. Windsor a. Blanchard. Am. Soc. 55, 1877 (1933).
40. Blanchard, Rafter, Adams. Am. Soc. 56, 16 (1934).
41. Gilman a. Blanschard. Am. Soc. 48, 410 (1926).
42. Hellermann. Am. Soc. 54, 2859 (1932).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адамсит 24, 79, 263, 307, 314, 315, 320  
 — применение 326  
 — строение 322  
 — физиологическое действие 325  
 — физические свойства 316  
 — химические свойства 316 и сл.  
 Азотсодержащие соединения 205  
 — — классификация 205  
 Акоштин 11  
 Акридарсиновая кислота 328  
 Акридарсинхлорид 313, 327  
 Акролеин 17, 54, 55, 57, 59, 78  
 Акролеина аналоги и гомологи 58  
 Алкилсульфаты 199  
 Алкилтрихлорметилкарбонаты 118  
 Алкилхлорформаты 118  
 Алкилхлорсульфаты 201  
 Альдегиды 49, 54  
 Амелид 99  
 Аминоалкоголи 205  
 Амниоацетон 63  
 Амниоацетофенон 77  
 3-Аминодифенилхлорарсин гидрохлорид 307  
 1-Амино-2-оксипропиламин 212  
 4-Аминофенилдихлорарсин-гидрохлорид 307  
 1-(2'-Аминоэтил)пиперазин 217  
 Амины 205, 206  
 Анилиновая вода 119  
 Ариларсин 299, 306  
 Арилмышьяковая кислота 296  
 Арреналь 273  
 Арсазины 313  
 Арсаниловая кислота 330  
 Арсантрена производные 330, 331  
 Арсантреновая кислота 331  
 Арсантренихлорид 313, 330, 331  
 Арсенидины третичные 313  
 Арсенобензол 305  
 Арсины 268  
 — жирного ряда вторичные 276  
 Арсиновые кислоты 269  
 Арсоновые кислоты 269  
 Атофан 74  
 Ауксотоны 33  
 Ауксохромы 33  
 Ацеталь 43  
 Ацетанилид 258  
 Ацетол 62  
 Ацетон 60  
 Ацетониламин 63  
 Ацетонитрил 243  
 Ацетофенон 68, 72, 74  
 Аэрозоли 27  
 — концентрация 29  
 — методы образования 28  
 Аэрозольное состояние 29  
 Барта реакция 294, 308  
 — способ синтеза фенолхлорарсина 304  
 Бензальацетон 60  
 Бензаль хлористый 39, 43  
 Бензидиновая реакция 245  
 Бензиламин 41  
 Бензиланилин 41  
 Бензил бромистый 34, 45  
 — иодистый 41, 46  
 — фтористый 47  
 — хлористый 39, 41, 52  
 — цианистый 16, 18, 40, 41  
 Бензилден хлористый 39, 43  
 Бензилмеркаптан 41  
 Бензиловый спирт 38  
 Бензотрихлорид 39, 44  
 Бечера метод 240  
 Бешана реакция 234  
 Бис(β-бромвинил)бромарсин 292  
 — (β-оксипропил)амин 212  
 — (β-оксипропил)амин 209  
 — (β-хлорамил)-сульфид 196  
 — (β-хлорбутил)амин 216  
 — (β-хлорвинил)метиларсин 293  
 — (β-хлорвинил)хлорарсин 283, 283;  
 см. β-Льюизит  
 — (β-хлорэтил)амин 15, 216  
 — (β-хлорэтил)карбонат 103  
 — (β-хлорэтил)сульфат 202  
 — (β-хлорэтил)сульфид 18  
 Биурет 99, 100  
 Боевая концентрация ОВ 12, 23  
 Боевые химические вещества 12  
 Бромацетон 33, 60, 66  
 ω-Бромацетофенон 79  
 Бромбензилдианид 16, 18, 24, 34, 254,  
 256  
 — относительная стойкость 27  
 Бромвинилдибромарсин 292  
 Бромистые производные толуола 39  
 Бромпикрин 234  
 α-Бромстирол 48



$\beta$ -Бромстирол 48  
Бромуксусной кислоты метиловый эфир 84  
— — этиловый эфир 84  
Бромфосген 108  
Бромхлорэтан 186  
Бромциан 24, 249, 252  
 $\alpha$ -Бромэтилбензол 38  
 $\beta$ -Бромэтилмеркаптан 133

Венсенит 238, 248  
Виланда теория 69  
Винил- $\beta$ -хлорэтил-сульфид 179  
Водяной газ 87  
Воля и Вертипороха теория 71 и сл.

Габера формула 12 и сл.  
Газ карбидных печей 87  
Галоидированные кетоны 60  
— — жирного ряда 60  
— производные толуола 37  
Галоидные ксиллены 47  
 $\alpha$ -Галоидоакролеин 56  
Галондоамины 205, 212  
N-Галондоамины 219  
Галондоарсины 268, 269  
— ароматические 297  
— жирного ряда, вторичные 278  
— — — способы получения 278  
— — — первичные 269  
— — — методы получения 269  
— — — свойства 271

$\beta$ -Галоидозамещенные амины 213  
Галондонитрозосоединения 235  
Галондонитропроизводные 205  
Галондонитрозосоединения 227  
Галондопроизводные 18  
— углеводородов 35  
N-Галондоуретаны 221, 223  
Галондоцианы 249  
Гаптофорная группа 33  
Гексабромнитровалериановая кислота 228, 229

Гексаметилентетрамин 52, 77; см. Уротропин  
Гексахлордиметилкарбонат 123; см. Трифосген

Гексахлорэтан 236  
Гексаэтилбензол 72  
Генераторный газ 86  
Гептоилванилиламид 79  
Гетероциклические соединения с конденсированными ядрами 313  
Гибсона и Попа способ получения  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида 142  
— — — иприта 159

Гидразоны 56  
Гидролиз, влияние температуры 149, 177

— хлора 149  
Гипнон 74  
Голубой Виктория 102

Гомберга способ получения этиленхлоргидрина 148, 149  
"Гопкалит" 89, 91  
Горчиный газ 140; см. Иприт  
Грина-Левинштейна способ получения иприта 159  
Гриньяра реактив 188  
— реакция 289, 297, 312, 338  
Гуанидин 230  
Густавсона фермент 72  
Гутри-Нимана способ получения иприта 142

Двуокись углерода 84  
Дегра реактив 189  
Диазогидраты 295  
Диалкилкарбонаты 118  
4, 4'-Диаминотрифенилметан 44  
Ди-(3-аминофенил)хлор-арсин-гидрохлорид 307

Диацетонилсульфид 63  
Дибензил 41  
Дибензилсульфид 41  
 $\beta\beta'$ -Дибромдиэтилсульфид 185, 187, 192

Дибромметиловый эфир, симметричный 52

$\alpha$ ,  $\beta$ -Дибромстирол 48  
 $\beta\beta'$ -Дибромстирол 48  
Дибромформоксим 110, 111  
 $\alpha\alpha'$ -Дибромэтилбензол 38

Дивинил 168  
Дивинилгликоль 56  
Дивинилсульфид 179  
Дигидроантрацен 42  
Дигидрофенарсазин 298, 314  
— солянокислый 321  
Дигидрофенарсазинхлорид 313

5, 10-Дигидрофенфосфазина производные 326  
 $\beta\beta'$ -Диоддиэтилсульфид 179, 185, 186, 187, 193

Диодметиловый эфир, симметричный 53

Диодформоксим 110, 111  
ДИК 274; см. Этилдихлорарсин

Диметиларсин 11  
Диметилбромарсин 280  
Диметилиодарсин 280  
Диметилкарбонат 103, 114, 115  
Диметилкарбоната хлорирование 124  
Диметилморфоллин, константы 226  
Диметилртуть 336  
Диметилсульфат 199, 200  
Диметилфторарсин 280  
Диметилхлорарсин 279  
Диметилцианарсин 10, 281

$p$ ,  $p'$ -Динитрофенарсазинхлорид 319  
Ди-(3-нитрофенил)хлорарсин 307  
Диоксан 156

$\gamma\gamma'$ -Диоксидипропилсульфид 195  
 $\beta\beta'$ -Диоксидиэтилдисульфид 193

$\beta\beta'$ -Диоксидиэтилсульфид 146, 157; см.  
 Тиодигликоль  
 Ди-(*p*-толил)хлорарсин 307  
 4, 4'-Диокситрифенилметан 44  
 $\beta\beta'$ -Дироадиэтилсульфид 187  
 Дисульфиды 137  
 — свойства 138  
 — физиологическое действие 138  
 Дитиан 185, 186  
 Дитиана производные 185  
 Дитиэтилхлорарсин 310  
 Дитолилгуанидин 251  
 Дифениларсин 301  
 Дифениларсина окись 300, 303  
 Дифениларсинкарбоновая кислота 303  
 Дифениларсиновая кислота 302  
 Дифениларсиноксид 302  
 Дифениларсиноформамид 303  
 Дифенацисульфид 78  
 Дифенилгуанидин 251  
 Дифенилдиэтонитрилсульфид 256  
 Дифенилиодарсин 302  
 Дифенилкарбонат 118  
 Дифенилмочевина 101, 106, 119  
 Дифенилмышьяковистая кислота 300  
 Дифенилмышьяковая кислота 299,  
 300, 301, 303  
 2, 5-Дифенилпирозин 76  
 Дифенилртуть 338  
 Дифенилтиомочевинны 257  
 Дифенилтрихлорарсин 301  
 Дифенилхлорарсин 24, 32, 123, 298,  
 299, 301  
 Дифенилхлорарсин-о-дихлорарсин 331  
 Дифенилцианарсин 24, 32, 303  
 Дифосген 10, 23, 24, 32, 50, 103, 106,  
 114, 120, 123  
 — механизм термического разложе-  
 ния 120  
 — относительная стойкость 27  
 — термический 121  
 Дифосгена качественное и коли-  
 чественное определение 122  
 Дифурилхлорарсин 309  
 $\alpha\alpha'$ -Дихлор 179  
 Дихлорамин-Т 184  
 Дихлорацетон 64  
 $\alpha$ ,  $\gamma$ -Дихлорацетон 65  
 Дихлорацетофенон 78, 79  
 Дихлорбензилцианид 256  
 Дихлордиэтил 65  
 $\beta\beta'$ -Дихлордивинилсульфид 18, 193  
 $\beta\beta'$ -Дихлорди-2-бутилсульфид 195  
 5-10-Дихлор-5-10-дигидроарсантрен  
 330  
 Дихлордиметилсульфат симметричный  
 202  
 $\alpha\alpha'$ -Дихлордиметилсульфид 194  
 $\beta\beta'$ -Дихлордипропилсульфид 194, 195,  
 196  
 $\gamma\gamma'$ -Дихлордипропилсульфид 195  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилдисульфид 193

$\beta\beta'$ -Дихлордиэтилпентасульфид 162  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилселенид 192  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид 129, 137, 139,  
 140, 141, 146, 161, 163, 186, 188,  
 193, 196  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфид, способ по-  
 лучения Гибсона и Попа 142  
 — — — Мейерса и Стефена 142  
 Дихлордиэтилсульфида аналоги и го-  
 мологи 192  
 — военное значение 191  
 — индикация 188  
 — физиологическое действие 190  
 — физические свойства 179  
 — химические свойства 176  
 — хлорирование 180  
 Дихлордиэтилсульфиды 15, 16, 18, 34,  
 147, 163, 194  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфон 180  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфоксид 181  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилтрисульфид 162  
 $\beta\beta'$ -Дихлордиэтилсульфоний-дихлорид  
 181  
 Дихлорметилловый эфир, симметрич-  
 ный 51  
 Дихлорметилформамидин солянокис-  
 лый 243  
 Дихлорметилхлорформат 117  
 Дихлористая сера 170  
 $\beta\beta'$ -Дихлорсульфонал 139  
 N-Дихлоруретан 224  
 N-Дихлоруретилан 224  
 Дихлорформоксим 110, 111  
 Дихлорэтан 186  
 $\alpha\alpha'$ -Дихлорэтиловый эфир 53  
 $\beta\beta'$ -Дихлорэтиловый эфир 53, 54  
 Ди-( $\beta$ -хлорэтил)сульфит 197  
 $\beta\beta'$ -Дициандиэтилсульфид 187  
 Дицианстильбен 254, 255, 256  
 Диэтаноламин 156, 214  
 N-Диэтилэтаноламин 209  
 Диэтаноламинны 208  
 Диэтилбромид свинца 342  
 Диэтилдбромид свинца 342  
 Диэтилендисульфид 185  
 Диэтилентрисульфид 185  
 Диэтилртуть 337  
 Диэтилсульфат 201  
 Диэтилсульфид 18  
 Диэтилсульфида окисление 180  
 Диэтилхлорарсин 280  
 Диэтилцианарсин 282  
 Диэтоксидифенилмочевина 101  
 Дымы 27

Изонитрилы 257  
 Изопропенилхлоркарбонат 104  
 Изопурпуровая кислота 246  
 Изоцианистые соединения 205  
 Изоциановая кислота 99  
 Изоциановой кислоты эфиры 259  
 Индикация окиси углерода 90

- Индикация фосгена 106  
 Иодацетон 67  
 ω-Иодацетофенон 80  
 Иодуксусной кислоты этиловый эфир 84  
 Иодидан 253  
 Иприт 9, 10, 12, 23, 24, 32, 50, 137, 139, 140, 143, 146, 147; см. также ββ'-Дихлордиэтилсульфид  
 — гидролиз 178  
 — дегазация 185  
 — действие на металлы 188  
 — исходные продукты получения 165  
 — и промежуточные продукты производства по Мейеру 148  
 — количественное определение 190  
 — левиштейновский 163  
 — состав 161  
 — определение по Гриньяру 187  
 — относительная стойкость 27  
 — реакции с аммиаком и аминами 183  
 — с хлоридами кислот 184  
 — способ получения Гибсона и Попа 140, 159  
 — — Грина-Левиштейна 140, 143, 159  
 — — Гутри-Нимана 142  
 — — В. Мейера 140  
 — — Ронских фабрик 140, 158  
 — способы производственного получения 144, 147  
 — степень хлорирования 183  
 Жидкость Кадэ 276, 277  
 Желтого креста вещество 140  
 Какодил 276, 277  
 — хлористый 279  
 Какодила окись 277  
 Какодиловая кислота 272, 279  
 Какодиловые соединения 276  
 Кантаридин 34  
 Карбаминовая кислота 100  
 — — замещенные 101  
 — — эфиры 222  
 Карбоксигемоглобин 91  
 Карбонаты 103  
 Карбонилцианид 109, 110  
 Карбонилы железа 344  
 — кобальта 90  
 — металлов 10, 336, 343  
 — молибдена 90  
 — никеля 90, 345  
 Карбоновые кислоты, производные 83  
 Кариуса метод определения серы в органических соединениях 135  
 Каталитическое действие солей алюминия и глины 167  
 Катализаторы, сила действия 166  
 Катца-Лугфало способ определения синильной кислоты 247  
 Квантовый выход 39  
 Кетон Михлера 102  
 Кетоны 49 и сл., 59  
 — ароматические 104  
 — жирно-ароматические 59  
 — галондированные жирноароматические 68  
 Кларк II 303  
 Кнудсена-Лангмюира формула для скорости испарения 26 и сл.  
 Коагуляция 30  
 Комплексный карбонил 90  
 Концентрация ОВ 19  
 — максимальная паров ОВ 22  
 — переносимая 12  
 Коэффициент аккомодации 26  
 — смертности 12  
 Кристаллвиолет 102  
 — основание 102, 119  
 Кротоновый альдегид 58  
 Ксилит бромистый 47  
 Ксилитены галондные 47  
 Лакриматоры 16, 31, 47  
 Лакрированные ОВ 31, 40 и сл. 43, 45, 47  
 — свойства галондированных кетон-ов 60  
 Левиштейна-Грина способ получения иприта 143, 160  
 Ленера схема окисления этилена 154  
 Летучесть ОВ 22 и сл.  
 Либиха способ определения синильной кислоты 345  
 Линка и Меккеля способ определения синильной кислоты 247  
 Lost 140  
 Льюизит 23, 24, 263  
 — аналоги и гомологи 291  
 — определение 287  
 — относительная стойкость 27  
 — физиологическое действие 287  
 — физические свойства 285  
 — химические свойства 286  
 α-Льюизит 24, 283, 285  
 β-Льюизит 283, 288  
 — физиологическое действие 289  
 — физические свойства 288  
 — химические свойства 288  
 γ-Льюизит 283, 290  
 — физиологическое действие 291  
 — физические свойства 290  
 — химические свойства 290  
 Магнийхлорбензил 41  
 Магния окись 79  
 Мартонит 66  
 Мезитила окись 59, 62  
 Мейера реакция 270, 271  
 — способ определения синильной кислоты 247  
 — способ получения иприта 140, 144  
 Мейерса и Стефена способ получения ββ'-дихлордиэтилсульфида 142

Меливит 93  
 Мерихонидные производные фенарса-  
 зина 320  
 Меркапталы 132, 139  
 Меркаптаны 130  
 — физиологическое действие 132  
 — свойства 131  
 Меркаптолы 132, 139  
 Меркурдиалкилы 335  
 Металлорганические соединения 334  
 Метиламин 206, 243  
 1-(2'-Метиламиноэтил) пиперазин 217  
 Метиларсин 11, 273, 274  
 Метиларсин окись 273  
 Метил- $\alpha$ -бромэтилкетон 67  
 Метил- $\alpha$ -галондоэтилкетон 67  
 Метилдиодарсин 274  
 Метилдихлорамин 206, 220  
 Метилдихлорарсин 24, 50, 269, 273,  
 279, 280  
 Метилдицианарсин 281  
 N-Метилдизетаноламин 209  
 Метилизонитрил 243  
 Метилмеркурибромид 337  
 Метилмеркуриодид 337  
 Метилмеркурифторид 337  
 Метилмеркурихлорид 336  
 N-Метилморфолин, константы 226  
 Метиловый эфир цианугольной кис-  
 лоты 115, 126  
 3-Метилпиридин 56  
 5-Метилтиэнил-2-арсиновая кислота  
 311  
 Метилтрихлорметилкарбонат 118  
 Метилфенилдихлорарсины 307  
 Метилформиат 114, 116  
 Метилфторкарбонат 125  
 Метилфторсульфат 201  
 Метилхлорамин 220  
 Метил- $\delta$ -хлорбутилсульфид 196  
 Метилхлоркарбонат 103, 114  
 Метилхлорметилсульфат 201  
 Метилхлорсульфат 115, 201  
 Метилхлорформиат 103, 115  
 Метил- $\alpha$ -хлорэтилкетон 67  
 Метилциклогексан 38  
 Метилциклотетраметиленаарсинхлорид  
 312  
 N-Метилэтанолламин 209  
 Механизм реакции этилена с моно-  
 хлористой серой 163  
 Молярная концентрация ОВ 19, 20  
 Моноэтанолламин 156  
 Моноэтанолламин 208, 213  
 Монохлоруретан 223  
 Морфолины 205, 211, 224 и сл.  
 — константы 226  
 Морфоллингидразин, константы 226  
 Мочевина 98, 99, 100  
 — замещенные 101  
 Муравьиная кислота 113  
 Мышьяк бромистый 266

Мышьяк иодистый 266  
 — методы введения в соединения  
 ароматического ряда 293  
 — неорганические соединения 264  
 — фтористый 265  
 — хлористый 265  
 Мышьяковистой кислоты эфиры 300  
 Мышьяковистый ангидрид (белый  
 мышьяк) 264  
 — водород 267  
 Мышьякпроизводные пиридина 311  
 Мышьяксодержащие кислоты органи-  
 ческие 268  
 — соединения 263  
 — — ароматические 293  
 — — гетероциклические 307  
 — — жирного ряда непредельные  
 282  
 — — — предельные 269  
 — — органические 267  
 — — классификация 267  
 — — полиметиленовые моноцикли-  
 ческие 312  
 $\beta$ -Нафтилдихлорарсин 307  
 Недокись углерода 84  
 Несмеева способ получения ртути-  
 органических соединений 335, 338  
 Нитриды 254  
 Нитробензилхлориды 41  
 N-Нитрозометилуретан 221, 223  
 Нитрозопроизводные ОВ 205  
 Нитропроизводные ОВ 205  
 — жирного ряда 227  
 2-Нитрофенилдихлорарсин 307  
 Нитрохлороформ 228  
 Нитроэтанолламин 212  
 Нитроэтилен 227  
 Нонанкарбонил железа 345  
 Оксаметан 109  
 Оксамид 244  
 Оксиминов гидраты 208  
 — гомологи 212  
 R-Оксарсин 313  
 $\alpha$ -1-Окси-2-амино-пропан 218  
 Оксанины 205  
 10, 10'-Окси-бис-5, 10-дигидрофенарс-  
 азин 317  
 Оксимы 205  
 Оксинитрилы 243  
 $\beta$ -Оксипропиламин 212  
 $\beta$ -Оксипропионовой кислоты нитрил  
 156  
 $\beta$ -Оксиэтиламин 206, 209  
 $\beta$ -Оксиэтил-N-диэтиламин 218  
 $\beta$ -Оксиэтилмеркаптан 132, 193  
 Оксиэтилморфолины 225  
 $\beta$ -Оксиэтилсульфиды 156  
 $\beta$ -Оксиэтилсульфо кислота 156  
 Оксиэтилтиоморфолин 211  
 Органические кислоты 83  
 Ортонитрофенарсазинхлорид 318



Отравляющие вещества, классификация 11 и сл., 31 и сл.

- — тактическая 31, 32
- — токсическая 33
- — физиологическая 31
- — химическая 31, 35
- — концентрация весовая 19
- — объемная 19, 20
- — кожного действия 31
- — нарывного действия 282
- — нестойкие 32
- — общеядовитые 31
- — определение понятия 11 и сл.
- — персистентность 25
- — относительная 26
- — плотность паров 20
- — полицейские 84
- — прижигающие 31
- — раздражающие 31
- — свойства 11 и сл.
- — скорость испарения 24
- — слезоточивые 31
- — стойкие 32
- — стойкость 24
- — — относительная 26, 27
- — токсичность 12
- — удушающие 31
- — чихательные 31

Палит 123

Паранитрофенарсазинхлориды 318

Пентакарбонил железа 344

Перхлорметилмеркаптан 133

Перцовый газ 79

$\beta$ -Пиколин 56

Пиперазина производные 211, 217

Пиперазиновые основания 213

Пиросульфурил хлористый 95, 134

Полисульфиды 1374

Полицейские ОВ 8

Прижигающие ОВ 31

Пропаноламин 212

Пропаргильный альдегид 17, 58

Пропилена окиси 218

Противогаз влажный 102

Раздражающие ОВ 31

„Ратионит“ 50

Ричардсона правило 35

Ронских фабрик способ получения иприта 140, 158

Ртуть-органические соединения 335

— — способы получения 335

Свинец-органические соединения 340

Семикарбазон 63, 77

Сера монохлористая 170

— хлориды 169

Сернистой кислоты хлорангидриды 196

— — эфиры 197

Сернистые соединения органические 129

Сернистые соединения, общая классификация 129

— — терминология 130

Серной кислоты производные 196, 197

— — хлорангидриды 196

— — эфиры 199

Сероводород углерода 105

Синильная кислота 24, 86, 89, 126, 238, 239

— — качественное определение 245, 247

— — получение 239

— — применение 248

— — строение 244

— — физиологическое действие 248

— — физические свойства 241

— — химические свойства 242

Скорость оседания частиц аэрозоли 30

Слезоточивые ОВ 31

Сложные эфиры органических кислот 83

Спирта процесс дегидратации 167

Спирты 49 и сл.

Стернит 306

Стовани 64

Стойкие ОВ 32

Сульфид вторичный 268

— первичный 268

Сульфиды 134

— свойства 135

— физиологическое действие 136

Сульфилимин 179

Сульфилимины 136

Сульфокислоты эфиры 202

Сульфокислоты 139

Сульфонал 139

Сульфониевые соединения 136

Сульфурил хлористый 198

„Суперпалит“ 123

„Сюрпалит“ 123

S-хлор-трихлорметилмеркаптан 133

Тетраалкилдиарсин 277

Тетрагалондифениламин 320

Тетрагидрофуран 76

Тетракарбонил железа 345

Тетраметилдиаминбензофенон 102

Тетраметилдиарсин 277; см. Каконил

Тетраметилхлорарсин 312

Тетрахлоралкиларсин 272

Тетрахлордипропан 234

$\beta\beta'$ -Тетрахлордипропилсульфид 195

Тетра-хлордиэтилсульфиды 182

N,N,N',N'-Тетрахлорэтилендиамин 221

Тетра (β-хлорэтил) этилендиамин 216

1-4-Тетраэтилпиперазиндихлорид 218

Тетраэтилсвинец 10, 340

Тетрал 139

Тиазаны 183

Тиоальдегиды 139

Тиобензальдегид 43

Тиодигликоль 144, 146, 147, 157  
 — получение 145  
 Тиодигликоля тиоэфиры 187  
 — эфиры 187  
 Тиокетоны 139  
 Тиокислоты 139  
 Тиоморфолины 205  
 Тионил хлористый 196, 218, 225  
 Тионугольной кислоты эфиры 113  
 Тиоспирты 130  
 Тиофосген 112, 113, 133  
 Тиоэфиры 134  
 Тиэниларсиновая кислота 311  
 Тиэниларсины 308, 310  
 Тиэнилдихлорарсины 308, 310  
 Тиэнилхлорарсины 311  
 Токсоформная группа 33  
 Токсоформная теория 34  
 Толуол 38  
 — галондированные производные  
 37 и сл.  
 Три(β-бромвинил)арсин 292  
 Триметилацетонил аммоний хлористый 63  
 Три(β-оксипропил)амин 212  
 Три(β-оксипропил)амин 209  
 Трионал 139  
 Триэниларсин 310  
 Трифениларсин 297, 298, 299, 305  
 Трифенилдихлорарсин 297  
 Трифосген 123, 124, 125  
 Трифторнитрозометан 236  
 Трифуриларсин 309  
 Трихлорацетальдоксим 59  
 Трихлорацетофенон 78, 79  
 Три(β-хлорвинил)арсин 283, 290  
 αββ'-Трихлордиэтилсульфид 163, 181  
 Трихлордиэтилсульфиды 182  
 Трихлорметансульфокислоты хлорангидрид 133, 134  
 Трихлорметилкарбиламин 259  
 Трихлорнитрозометан 236  
 Трихлорнитрометан 228  
 Трихлорметил-N-фенилуретан 119  
 Трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты 114; см. Дифосген  
 βββ'-Трихлортриэтиламин 10  
 Три(β-хлорэтил)амин 15, 19, 212, 213, 215, 216, 217  
 Трихлортриэтиламина хлоргидрат 214  
 Триэтилоламин 156, 209, 210, 214  
 Триэтилоламина хлоргидрат 211  
 Триэтилоламин 208  
 Триэтилбромид свинца 342  
 Триэтилодид свинца 342  
 Тротил 93  
 Туманы 27  
 Углеводороды галондированные  
 жирно-ароматические, физиологическое действие 48  
 — насыщенные 17

Углерода недоокись 84  
 — окислы 83, 84  
 — окись 84, 85, 91, 91, 95, 105, 120  
 — — определение качественное 90  
 — — количественное 91  
 Углерод четыреххлористый 95, 133  
 Угольная кислота 113  
 — — производные 83  
 Угольной кислоты хлорангидрид 113  
 Удушающие ОВ 31  
 Уретан 222  
 Уретаны 205, 221, 222  
 — N-замещенные 221, 222  
 Уретилан 224  
 Уротропин 77, 120  
 Фактор обезвреживания 13  
 — растворимости 16  
 Фенарсазин 321  
 Фенарсазина „мерихиноидные“ производные 320  
 Фенарсазиновая кислота 319  
 Фенарсазинхлорид 320; см. Адагсит  
 Фенарсазинцианид 321  
 Фенарсазины 313, 314  
 Фенациламин 76, 77  
 Фенацилапилин 77  
 I-(2'-Фениламиноэтил)-4-фенилпиперазин 217  
 Фениларсин 305, 306  
 Фениларсин окись 18, 299, 305  
 Фенилацетонитрилмеркаптан 256  
 Фенилгорчичное масло 258  
 Фенилдинодарсин 306  
 Фенилдифторарсин 306  
 Фенилдихлорарсин 299, 304, 306  
 — дегазация 305  
 Фенилизонитрил 258  
 Фенилизонанат 101, 119  
 Фенилкарбиламин 258  
 Фенилкарбиламинхлорид 257, 258  
 Фенилртутибромид 339  
 Фенилртутихлорид 238, 339  
 Фенилметилкарбинол 74  
 Фенилморфолин, константы 226  
 Фенилмышьяковая кислота 18, 305  
 Фенилпиразолин 57  
 Фенилтиарсин 305  
 Фенилтрихлорметилкарбонат 118  
 Фенил-β-хлорбутилсульфид 196  
 Фенилхлороформ 39, 44  
 Фенилхлорформат 119  
 Фенилэтиламин 256  
 Феноксирсин производные 328  
 Фенолфталениновая реакция 246  
 Фенолы 120  
 Фентиарсин производные 329  
 Фентиарсинхлорид 313  
 Фенфосфазинная кислота 326  
 Фиттига-Вурца реакции 312  
 Формальдегид 122  
 Формоксим, производные 110

Форон 59, 62  
 Фосген 10, 12, 23, 24, 32, 60, 65, 89,  
 93, 104, 105, 108, 114, 120, 123  
 — аналоги 108  
 — количественное определение 105  
 — оксим 10, 110, 111  
 — относительная стойкость 27  
 — отравление 107  
 — растворимость 98  
 — упругость 97  
 Французский способ получения нп-  
 рита 158  
 Фриделя-Крафта реакция 68 и сл.,  
 72, 73, 75, 79, 104, 119, 296  
 Фторацетон 67  
 ω-Фторацетофенон 80  
 1-Фтор-2-4-динитробензол 18  
 Фторнитрат 234  
 Фторсульфоновая кислота 199  
 Фторугольной кислоты эфиры 125  
 Фторфосген 108  
 Фторциан 253  
 Фурана производные 308  
 Фурилларсины 308  
 Фурилдихлорарсин 308, 309  
  
 Хлорамин-Б 184, 198  
 Хлорамин-Т 158, 179, 184, 198, 289,  
 291  
 N-Хлорамины 219  
 Хлор-амфи-глиоксим 112  
 Хлор-арсенидин 313  
 Хлорацетон 33, 60, 62, 63  
 Хлорацетона гомологи 67  
 Хлорацетоноксим 63  
 Хлорацетофенон 24, 33, 65, 78, 79  
 ω-Хлорацетофенон 18, 60, 68, 74  
 Хлорацетофенона оксим 77  
 Хлорбензилцианид 256  
 β-Хлор-β'-бромдиэтилсульфид 192  
 Хлорбутиламин 213  
 β-Хлорбутиламин 215  
 Хлорвинилдихлорарсин 19  
 β-Хлорвинилдихлорарсин 17, 263, 282,  
 283, 285  
 β-Хлорвинилметилхлорарсин 293  
 α-Хлорвинилмышьяковая кислота 286  
 γ-Хлорвинилфенилхлорарсин 292  
 α-Хлорвинилхлорэтилсульфиды 181,  
 10-Хлор-5, 10-дигидроакридарсин 327  
 10-Хлор-5, 10-дигидрофенарсазин  
 307, 314, 315, 320; см. Адамсит  
 Хлордифенацил 76  
 „Хлорекс“ 54  
 Хлорзамещенные спирты 50  
 Хлориды серы 169  
 Хлоризонитрозоацетон 66  
 R-Хлоркарбонат 113  
 Хлоркарбонаты 113  
 2-Хлормеркурфуран 308  
 Хлорметилртутихлорид 337  
 Хлорметилловые эфиры 114

Хлорметилхлорсульфат 201  
 Хлорметилхлорформат 117, 123  
 Хлормуравьиная кислота 113  
 Хлормуравьиной кислоты эфир 113  
 β-Хлор-β'-оксидиэтилсульфид 146  
 Хлороформ 95  
 Хлорпикрин 23, 24, 96, 123, 228  
 — количественное определение 233  
 — относительная стойкость 27  
 — применение 233  
 — физиологическое действие 233  
 — физические свойства 229  
 — химические свойства 230  
 β-Хлорпропиламин 215, 218  
 γ-Хлорпропидихлорарсин 276  
 Хлорсульфиновая кислота 196  
 Хлорсульфиновой кислоты эфиры 197  
 Хлорсульфоновая кислота 95, 197,  
 198  
 Хлорсульфоновой кислоты эфиры 201  
 Хлоругольной кислоты эфир 113  
 Хлоруксусной кислоты этиловый эфир  
 83  
 N-Хлоруретан 221, 223  
 10-Хлорфеноксиарсин 328  
 10-Хлорфентиарсин 329  
 R-Хлорформат 113  
 Хлорформаты 113  
 Хлорформоксим 110  
 2-Хлорфурантетрахлорид 309  
 Хлорциан 24, 105, 231, 244, 249  
 — получение 249  
 — строение 252  
 — физические свойства 250  
 — химические свойства 250  
 Хлорцианформоксим 16, 110, 112  
 β-Хлорэтансульфокислота 180  
 β-Хлорэтансульфокислоты хлорангид-  
 рид 182  
 β-Хлорэтиламин 213, 215, 216  
 — хлоргидрат 15  
 α-Хлорэтилбензол 38, 48  
 β-Хлорэтилбензол 38  
 β-Хлорэтил-N-диметил-амин 214, 216  
 β-Хлорэтилдихлорарсин 17, 275, 276  
 β-Хлорэтил-N-диэтиламин 213, 215,  
 216, 218  
 β-Хлорэтилизотиоанат 259  
 β-Хлорэтилмеркаптан 132, 133  
 β-Хлорэтилморфолин 226  
 — константы 226  
 β-Хлорэтилуретан 222  
 β-Хлорэтилхлоркарбонат 103, 104  
 β-Хлорэтилхлорсульфат 201  
 β-Хлорэтилхлорсульфит 197  
 Хромофорные группы 33  
 Хромофоры 33

Цепные реакции 39  
 Циамелид 99  
 Циан 237  
 Цианарсины 280

Цианарсины вторичные 281  
— жирного ряда 263  
— первичные 281  
Цианистые соединения 205, 230  
Цианмуравьиной кислоты хлорагидрид 109  
Циановая кислота 99  
Цианугольная кислота 125  
Цианугольной кислоты этиловый эфир 126  
— — эфиры 125, 126, 127  
Циануровая кислота 98, 99, 100  
Цианур хлористый 244, 252  
Циклогексан 38  
Циклон А 127  
Чихательные ОВ 31  
Шеллера-Фельди реакция 296  
Эверитовая соль 241  
Этаноламина хлоргидраты 208  
Этаноламин 207, 208, 211  
Этанолморфолин 225  
— константы 226  
Этиларсина окись 275  
Этилдибромарсин 275  
Этилдиiodарсин 275

Этилдихлорамин 220  
Этилдихлорарсин 269, 274, 275; см. ДИК  
— его аналоги и гомологи 274  
Этилен 165, 169  
Этилена окисление 154  
— окись 153, 156  
Этиленгликоль 50  
Этилендиморфолин, константы 226  
Этилмеркаптан 132  
Этилмеркурибромид 338  
Этилмеркуриодид 338  
Этилмеркурихлорид 337  
Этилмеркурицианид 338  
Этилмышьяковая кислота 275  
Этиловый спирт 50  
Этилхлорарсин 263  
Этил-δ-хлорбутилсульфид 196  
Этиленхлоргидрин 50, 53, 148, 156, 157  
— способ получения Гомберга 149  
Этилхлорсульфат 201  
Эфиры простые 49, 51  
— тионугольной кислоты 113  
— угольной кислоты 113  
Этилфторкарбонат 125  
Эфиры кислот 113, 125, 126

18 382

1941 г.  
Акт № 277/2  
Вкладн. л.