

Л.З. Соборовский, А.Я. Якубович

Синтезы отравляющих веществ

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Л11

Л11 **Л.З. Соборовский**
Синтезы отравляющих веществ / Л.З. Соборовский, А.Я. Якубович – М.: Книга по Требованию, 2023. – 194 с.

ISBN 978-5-458-60373-7

Книга содержит описание получения в условиях вузовской лаборатории различных отравляющих веществ. Подробному описанию приготовления каждого из рассматриваемых в книге ОВ предшествует теоретическая часть. Описание каждого синтеза иллюстрировано изображениями собранных лабораторных установок.

ISBN 978-5-458-60373-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

XIV. Цианистый водород (синильная кислота)	172
Приготовление цианистого водорода (синильной кислоты)	177
А. Приготовление синильной кислоты из этилена и аммиака	—
Б. Приготовление синильной кислоты (безводной) вытеснением из ее солей цианистого водорода	182
Методы анализа синильной кислоты	183
XV. Галондоцианы — Производные синильной кислоты	185
Приготовление хлорциана	187
Приготовление бромциана	188
Методы анализа хлорциана и бромциана	190

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет значительно дополненный и отчасти переработанный перевод появившейся в 1932 г. в Германии книжки Г. Штольценберга „Сверхяды“ („Ultragifte“). В немецком оригинале имеются лишь приведенные без всяких теоретических пояснений рецепты лабораторного получения отравляющих веществ из числа тех, которые применялись в минувшую империалистическую войну в боевой обстановке, а частью и таких, которые появились лишь к концу ее и в условиях реальной боевой обстановки еще не успели себя полностью выявить.

В оригинале кроме того имеются еще указания на стоимость отдельных наборов химической аппаратуры и реактивов, необходимых для каждого из описываемых синтезов, — в случае, если интересующийся пожелал бы их выписать в Германии от автора книги. Эти указания нами опущены. Изменено и заглавие книги „Сверхяды“, звучащее, как нам кажется, чересчур громко и рекламно; мы заменили его более скромным, обычно применяемым названием: „Синтезы отравляющих веществ“.

Поскольку голая рецептура не обеспечивает успеха экспериментальной лабораторной работы и его можно ждать лишь после сознательного разбора химизма воспроизводимых операций, — пришлось значительно дополнить перевод как общими физико-химическими характеристиками получаемых веществ, так и теоретическими пояснениями хода воспроизводимых реакций и процессов.

Эти дополнения, составляющие более половины общего объема выпускаемой книги, заново написаны инженерами: Л. З. Соборовским и А. Я. Якубович и можно думать, что в таком виде книжка могла бы оказаться полезным руководством при лабораторном изготовлении отравляющих веществ.

Г. Штольценберг — лицо довольно известное; известность его связана с нашумевшей в свое время (1918 г.) гамбургской фосгенной катастрофой, когда на принадлежащем ему складе фосгена имел место случай аварии резервуара-цистерны с жидким фосгеном. Г. Штольценберг — предприниматель; и если такой предприниматель выпускает книжку, где наряду с вполне грамотными рецептами лабораторных методов получения ОВ имеются и указания, что материалы и приборы для таких опытов можно приобретать у него, то это значит, что на такие вещи есть спрос и что „культурный“ предприниматель умеет идти навстречу такому спросу.

Что спрос на литературу, освещающую вопросы, связанные с военно-химическим делом, сильно повысился, доказывает успех недавно вышедшей и расходящейся в Германии уже третьим изданием книги Ульриха Мюллера: „Химическое оружие в мировую войну и теперь“ (U. Müller. Die Chemische Waffe im Kriege und jetzt). В атмосфере обо-

строящихся и сгущающихся противоречий между капиталистическими государствами боевое применение отравляющих веществ выглядит на сегодня как вполне реальная угроза. И эта угроза нависает пожалуй не столько над вооружаемыми до зубов армиями (армии-то всегда будут снабжены средствами защиты), — сколько над мирным населением административных, промышленных и транспортных центров.

Эта угроза, угроза химического нападения, также не может быть безразлична для нашей страны, страны строящегося социализма. Если молодые люди Западной Европы и США обнаруживают интерес к ознакомлению со свойствами отравляющих веществ, — то и нашей молодежи, обучающейся в химических вузах и втузах, следует поинтересоваться этим делом, так как первейшим залогом успешности борьбы с опасностями химического нападения является знание того, что представляют собой эти вещества на самом деле. Чем более химически грамотен будет у нас каждый гражданин, чем более грамотны будут у нас сами наши химики в вопросах свойств и характера ОВ, тем более успешно может быть организована оборона нашего Союза от всякого рода сюрпризов в этой области.

Считая, что одним из лучших способов ознакомления с этими веществами являются процессы их лабораторного изготовления, мы полагаем, что изготовление таких веществ следовало бы в некотором объеме ввести в обязательный лабораторный практикум по органической химии в наших вузах и втузах. Тем более, что в некоторых случаях применяемые методы представляют и поучительный общетеоретический характер и в этом смысле могут считаться вполне эквивалентными многим обычным задачам органического практикума. Специфическая осторожность и самодисциплина, требующиеся при работе с ОВ (особенно кожного действия), могут оказаться при этом, как нам кажется, лишь полезными педагогическими моментами. Что касается преувеличенных страхов, то они являются неосновательными. Мы утверждаем категорически, что при условии тщательной и аккуратной работы со всеми описанными в книге веществами можно работать в любой лаборатории органического синтеза, снабженной нормально работающими вытяжными шкафами.

Можно думать, что настоящая книга с успехом могла бы послужить пособием для этих работ.

Проф. П. Г. Сергеев.

Москва
октябрь 1932 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Если первое издание этой книги, как это нами уже отмечалось в предисловии к нему, представляло значительно дополненный и отчасти переработанный перевод книги Г. Штольценберга „Сверхяды“ (Ultragifte), то настоящее издание представляет теперь по существу совершенно оригинальное, почти целиком заново написанное руководство, сохранившее от прежнего немецкого материала лишь общую канву плана и расположения материала. В соответствии с тем значением, которое мы склонны придавать углубленному разбору химизма воспроизводимых процессов, — теоретическая часть по каждому разбираемому синтезу значительно дополнена, причем охвачена литература вплоть до 1935 г.

В отличие от предыдущего издания в тексте даны теперь ссылки на оригинальную литературу, ознакомление с которой следует настоятельно рекомендовать каждому желающему более основательно войти в курс дела.

Что касается рецептов приготовления, то ряд рецептов из книги Г. Штольценберга заменен более, по нашему мнению, подходящими и кроме того введены дополнительно некоторые рецепты из новейшей литературы, например рецепты Слотта (Slotta) для безводной HCN и для BrCN, учтены работы Гроггинса (Groggins) по синтезам Фриделя и Крафтса и т. п. Каждый рецепт имеет литературную ссылку, откуда он взят, в том числе и на книгу Г. Штольценберга.

Весьма существенным дополнением является введение наиболее подходящих с нашей точки зрения методов анализа главнейших веществ. И здесь авторы не ограничились лишь голым описанием приемов анализа, а постарались дать разбор химизма протекающих при этом процессов. Здесь разумеется также даны ссылки на тщательно просмотренную авторами оригинальную литературу.

Нам приходилось уже в предисловии к первому изданию отмечать, что интерес к вопросам, касающимся применения отравляющих веществ, сильно возрос за последние годы. Это наше замечание остается в силе и в отношении последнего периода.

Достаточно указать, что с тех пор упоминавшаяся уже нами книга Ульриха Мюллера издавалась еще дважды, что на рубеже 1934—1935 гг. вышла вторым изданием книга Ф. Вирта и О. Муича (F. Wirth und O. Muntzsch. „Die Gefahren der Luft und ihre Bekämpfung in täglichen Leben, in der Technik und in Kriege“. Berlin, 1935), посвященная главным образом вопросам химического нападения и защиты, с довольно откровенно выпирающей целевой установкой: помочь активизирующемуся германскому фашизму „теоретически“ обосновать свои притязания на вооружение и химическим оружием.

Весьма симптоматичны, по нашему мнению, и некоторые публикации, появившиеся в последнее время в периодической заграничной химической литературе. Такова в первую очередь статья Хакмана (Hakman. Chem. Weckblad 1934), довольно широко и систематически обсуждающая вопрос о перспективах преодоления современных средств защиты (противогаза) и вопросы синтеза новых боевых отравляющих веществ.

Не менее показательна, пожалуй, и большая обзорная статья Кирби Джексона (Kirby Jackson, Chem. Rev. 1934), посвященная химии одного из самых могущественных боевых ОВ, оставленных в наследство империалистической войной, химии иприта (дихлордиэтилсульфида).

Перед лицом этой активизации внимания зарубежных химиков к вопросам военного применения химических веществ нельзя не обратиться еще и еще раз к нашим советским химикам и в первую очередь к нашей молодежи с призывом по-серьезному подойти к вопросам химической обороны.

Мне кажется, что настоящее руководство является одним из немногих примеров добросовестной и щепетильной работы авторов в этом направлении и может явиться первоначальным учебным пособием, руководством к практическому ознакомлению с химией боевых ОВ.

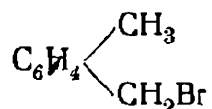
Проф. П. Г. Сергеев

Москва
декабрь 1935 г.

СОКРАЩЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ ПРИ ОБОЗНАЧЕНИИ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

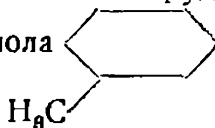
<i>Сокращение</i>	<i>Полное название периодического издания</i>
A.	Liebigs Annalen der Chemie.
A. Ch.	Annales de Chimie et de Physique.
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
Arch. d. Pharm.	Archiv de Pharmazie.
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
C.	Chemisches Zentralblatt.
C. r.	Comptes rendus de l'Academie des Sciences.
Gaz. chim. Ital.	Gazzetta Chimica Italiana.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
Journ. Ind. Eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
M.	Monatshefte für Chemie.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas.	Recueil de travaux chimiques de Pays-Bas.
Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
Ztschr. ang. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Ж. Р. Ф. Х. О.	Журнал Русского физико-химического общества.
Ж. О. Х.	Журнал общей химии.
Ж. Пр. Х.	Журнал прикладной химии.

КСИЛИЛБРОМИД



Ксиллилбромидом в военно-химической практике принято называть смесь изомерных бромированных ксилолов, получающихся в результате бромирования технического ксилола.

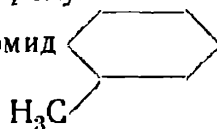
Как известно, технический ксилол, добываемый из каменно-угольного дегтя, представляет собой трудно делимую смесь, состоящую из 70—75% *m*-ксилола



и 15—20% *p*-ксилола

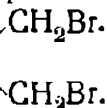


и незначительных количеств *o*-ксилола и триметилбензолов. В конечном продукте после бромирования преобладает следовательно *m*-ксиллилбромид



Кроме того смесь содержит

остальные изомеры и частично получающиеся ксиллиленбромиды общей формулы



Ксиллилбромид применялся в войне 1914—1918 гг. в качестве боевого ОВ слезоточивого действия под названием „T-Stoff“¹. Впервые был применен Германией в январе 1915 г. на русско-германском фронте, однако без особого успеха вследствие незначительной летучести его при сильных холодах. Боевая концентрация 0,02 мг/л. Общее токсическое действие его незначительно. Сравнительно невысокая токсичность, малая действенность в холодные времена года, а также действие его на оболочку снарядов ставят этот продукт в ряд малоценных ОВ.

Бромирование ксилола ведется, как обычно при галогенировании жирно-ароматических углеводородов, при повышенной температуре на свету и в отсутствии катализаторов, направляющих галогид в ядро. В приведенном рецепте бромирование ведут при 50—60° и реакционная смесь освещается сильным электрическим светом. Количество брома

¹ Интересно отметить указание д-ра Мюллера в его книжке „Химическое оружие в мировой войне и теперь“, что название „T-Stoff“ происходит не от „Tränen gas“, т. е. слезоточивый газ, как это многие считали, а по фамилии химика д-ра Таппена, предложившего это вещество в качестве ОВ.

берется из расчета на замещение одного атома водорода одной метильной группы на бром. Однако в результате этой реакции, как уже указывалось выше, всегда получаются в небольших количествах и ксиллендибромиды.

Сырой продукт представляет собой жидкость, окрашенность которой колеблется от желтоватого до почти черного цвета в зависимости от чистоты исходного материала. Очищается перегонкой при атмосферном давлении, причем кипит в весьма широких пределах. Фракция с темп. кип. 210—220° представляет собой бесцветную жидкость уд. в. 1,4.

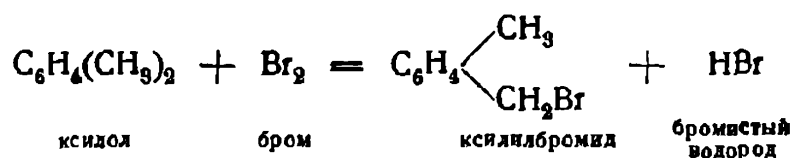
Ксиллилбромид почти нерастворим в воде, но хорошо растворяется в обычных органических растворителях. Водой и водными растворами щелочей на холоду практически не гидролизует.

Помимо вышеуказанного применения в качестве слезоточивого ксиллилбромид в Германии применялся также при испытании поглотительной способности активированного угля в противогасах и как тренировочно-учебное ОВ.

Приводим главнейшие константы индивидуальных продуктов, могущих входить в состав описанной выше смеси технического ксиллилбромида.

Наименование продукта	Агрегатное состояние	Темп. пл. °C	Темп. кип. °C
o-Ксиллилбромид	Кристаллы	21	217 (742 мм)
m-Ксиллилбромид	Жидкость	—	212—215
p-Ксиллилбромид	Кристаллы	31	218—220 (740 мм)
o-Ксилленбромид	"	94,9	—
m-Ксилленбромид	"	76	135—140 (20 мм)
p-Ксилленбромид	"	143,5	245

Приготовление ксиллилбромида¹



Необходимые реактивы:

Ксилол (технич.) или метаксилол 100 г
 Бром 168 .

В цилиндрическую стеклянную трубку А (рис. 1) помещают 100 г ксилола и погружают трубку нижним концом в наполненный водой литровый стакан Н, установленный на сетке треножника. Закрывают

¹ Н. Stolzenberg, Ultragifte.

трубку *A* каучуковой пробкой *E* с тремя отверстиями. Одно отверстие служит для термометра *D*, погружаемого в жидкость, второе — для капельной воронки *C*, а третье — для соединительной трубки *G*, соединяемой с обратным холодильником *B*.

Ксилол медленно нагревают в трубке *A* до $50-60^{\circ}$ и при постоянном освещении трубки электрической лампой *F* постепенно в течение 3—4 час. прибавляют из капельной воронки *C* 168 г брома, поддерживая при этом температуру реакционной смеси $50-60^{\circ}$. Через короткий промежуток времени после начала прибавления брома начинается выделение бромистого водорода, которое через 3—4 часа резко убывает.

Выход сырого продукта, представляющего собой желтоватую жидкость, 98—99% теории. Реакционную смесь переводят затем в колбу для перегонки вместимостью 500 см³. Колба снабжена термометром и соединена с холодильником Либиха. Приемником служит колба Эрленмейера емкостью 500 см³. Осторожно перегоняют ксиллбромид, нагревая колбу голым огнем, и собирают фракцию, переходящую между $215-218^{\circ}$.

Выход: 61% теории.

Меры предосторожности. Работать под тягой; надевать предохранительные очки.

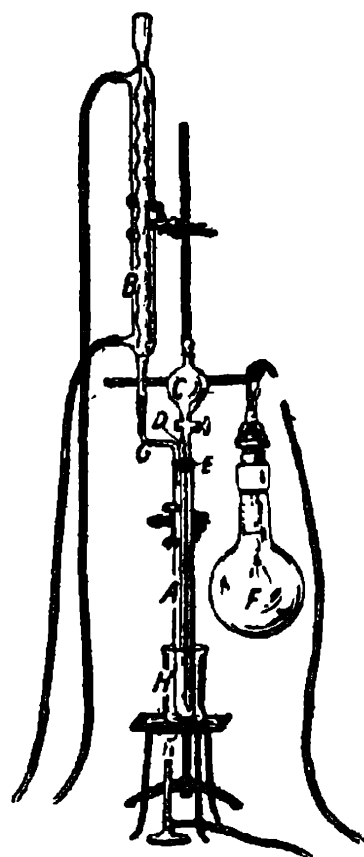
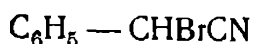


Рис. I.

II

БРОМБЕНЗИЛЦИАНИД



Бромбензилцианид, полученный впервые (в нечистом виде) еще в 1881 г. Реймером, был принят в качестве ОВ Францией под названием „Camite“ и Америкой под названием „СА“.

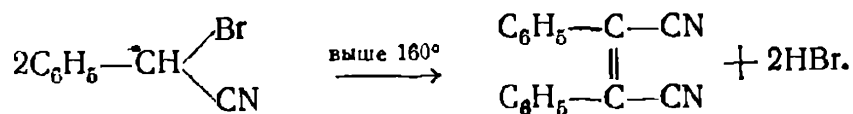
Вещество это однако не успело получить боевого применения в минувшую войну 1914—1918 гг. и относится к ОВ послевоенного периода.

Бромбензилцианид по своему слезоточивому действию может быть поставлен в ряд сильнейших известных лакриматоров (действующие концентрации его примерно $0,3 \text{ мг/м}^3$). К недостаткам этого вещества следует отнести действие его на металлы, нестойкость в отношении высоких температур и сравнительную сложность технологического процесса получения.

Бромбензилцианид в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при $25,4^\circ$ (в литературе имеются также указания на темп. пл. 29° , $25—25,3^\circ$). При нагревании разлагается при $150—160^\circ$; перегоняется в вакууме при $137—139^\circ$ (15 мм) с незначительным разложением (при 12 мм давления темп. кип. $125—135^\circ$); перегоняется с водяным паром. Мало растворим в холодных спирте и эфире, легко растворяется в горячих спирте и эфире, бензоле, ледяной уксусной кислоте.

Бромбензилцианид — соединение довольно стойкое. Вода на холоду на него не действует. При кипячении с водой лишь частично гидролизуется. Водные растворы карбонатов на холоду также оказывают на него лишь незначительное действие. Окислители, как хлорная известь и перманганат, с трудом разрушают это соединение. Бромбензилцианид весьма неустойчив в отношении действия металлов, в присутствии которых быстро изменяется, причем сами металлы подвергаются коррозии. Из металлов наименьшее действие на бромбензилцианид оказывает свинец.

При нагревании выше 160° бромбензилцианид разлагается, причем имеет место выделение HBr и образование дицианстильбена (кристаллы темп. пл. $158—159^\circ$). Наряду с дицианстильбеном образуются другие смолистые вещества:



При кипячении со спиртовым раствором едкого кали образуется соль дифенилмалеиновой кислоты. Подкислением полученного раствора