

В. В. Некрасов

Химия отравляющих веществ

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
В11

В. В. Некрасов
В11 Химия отравляющих веществ / В. В. Некрасов – М.: Книга по Требованию, 2025. – 232 с.

ISBN 978-5-458-60381-2

Книга «Химия отравляющих веществ» В. В. Некрасова — это фундаментальное руководство для химиков, токсикологов, фармацевтов, сотрудников НИИ, военных специалистов и преподавателей профильных вузов. В ней подробно рассмотрены:

- структура, классификация и свойства боевых и токсичных веществ;
- синтез и пути получения основных отравляющих соединений;
- механизмы действия на организм и биохимические мишени;
- закономерности реакционной способности и стабильности;
- методы идентификации, количественного анализа и детекции;
- меры защиты, нейтрализации и дезактивации.

Книга основана на новейших данных из российской и международной научной литературы и представляет практический интерес как для специалистов, работающих с химическими веществами, так и для преподавателей и аспирантов, изучающих органическую и токсикологическую химию.

ISBN 978-5-458-60381-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2025

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2025

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.

18. Какодилыые соединения	163
Получение: А) Жидкости Кадэ	165
Б) Хлористого какодила	167
В) Цианистого какодила	167
19. Непредельные мышьяковистые соединения	168
Получение люнзита	175
20. Мышьяковистые соединения ароматического ряда	177
Получение: А) Фенил-мышьяковой кислоты	182
Б) Окиси фенил-арсина	183
В) Фенил-дихлорарсина	184
Г) Дифенил-мышьяковой кислоты	184
Д) Дифенилхлорарсина	185
Е) Дифенилцианарсина	186
21. Гетероциклические мышьяковистые соединения	187
Получение „Адамсита“	192

Часть III — добавления.

1. Работа с О. В.	194
2. Анализ О. В.	198
3. Цифровые данные о токсичности О. В. (сравнительная таблица) . .	205
4. Таблица невыносимых концентраций О. В.	213
5. Список условных названий О. В.	214

Приложение:

Таблица „Боевые отравляющие вещества“ (составленная В. В. Некрасовым и В. М. Янковским)	218
14 оригинальных рисунков — чертежей приборов (исполненных К. К. Кноп и Ю. Д. Протасовым).	

Сокращенные обозначения названий химических журналов.

Ж. Р. Х. О.	Журнал Русского Физико-Химического Общества (часть химическая).
Am. Chem. J.	American Chemical Journal, Baltimore, U. S. A.
Ann. chim. phys.	Annales de chimie et de physique. Paris.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Bull.	Bulletin de la société chimique de France. Paris.
C. R.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris.
Gaz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Roma.
Jahr.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Braunschweig.
Journ. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. Easton. Pa. U. S. A.
Journ. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London.
Journ. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.
Lieb. Ann.	J. Liebig's Annalen der Chemie. Leipzig.
Rec. Pays. Bas.	Recueil des travaux chimiques des Pays Bas et de Belgique. Leide.
Z.	Chemisches Zentralblatt. Berlin.

Сокращенные обозначения названий химических журналов.

Ж. Р. Х. О.	Журнал Русского Физико-Химического Общества (часть химическая).
Am. Chem. J.	American Chemical Journal, Baltimore, U. S. A.
Ann. chim. phys.	Annales de chimie et de physique. Paris.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Bull.	Bulletin de la société chimique de France. Paris.
C. R.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris.
Gaz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Roma.
Jahr.	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Braunschweig.
Journ. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. Easton. Pa. U. S. A.
Journ. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London.
Journ. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.
Lieb. Ann.	J. Liebig's Annalen der Chemie. Leipzig.
Rec. Pays. Bas.	Recueil des travaux chimiques des Pays Bas et de Belgique. Leide.
Z.	Chemisches Zentralblatt. Berlin.

ПРЕДИСЛОВИЕ К II-му ИЗДАНИЮ.

За два с половиною года, протекавшие со времени первого издания этой книги, специальный отдел органической химии — химия отравляющих веществ — обогатился значительным экспериментальным и теоретическим материалом. Ряд работ, появившихся в обще-химической печати, позволяют, с одной стороны — более подробно и систематически разработать относящийся сюда материал, с другой же — проверить и уточнить намеченные ранее закономерности. Эти обстоятельства побудили переработать и значительно дополнить книгу.

Так, в общей части — введены новые главы: „Токсичность О.В.“ и „токсофторы и ауксотоксы“, и значительно расширены остальные, особенно „состав и строение О.В.“. Глава „Анализ О.В.“ — дополнена методикой качественного определения неизвестного О.В. и, как имеющая особый, узко-практический характер — помещена в третью часть („дополнения“); туда же отнесена и глава „Работа с О.В.“. Специальная часть книги также сильно расширена и дополнена рядом новых глав.

Весь материал попрежнему рассматривается на основе теории токсифоров; последняя слегка изменена и уточнена.

И при подготовке второго издания этой книги особенно ценными для меня являлись многочисленные советы и всемерная помощь моего глубокоуважаемого учителя, проф. Сергея Семеновича Наметкина, которому и приношу здесь свою искреннюю благодарность.

Считаю приятной обязанностью поблагодарить также моих сотрудников, А. А. Баранову и Н. Н. Мельникова, принимавших участие в экспериментальной проработке ряда синтезов.

Все указания на замеченные недостатки книги будут приняты с глубокой признательностью.

В. Некрасов.

ЧАСТЬ I.

I. Современное состояние химии О. В.

Одним из наиболее важных и могущественных факторов, обуславливающих появление и быстрый рост какого либо отдела науки, является практическая потребность, а следовательно, — возможность быстрого и непосредственного приложения на практике полученных в процессе работы результатов.

Ярким примером этого является внезапное появление и быстрое развитие новой отрасли синтетической химии — области, известной под названием „химия отравляющих веществ“.

Многочисленные сведения о ядовитости или вообще о вредном действии тех или иных веществ накапливались уже издавна. Сведения эти, однако, были большей частью случайного характера, так как ядовитость вещества обычно лишь затрудняла работу химика и отнюдь не способствовала желанию искусственно увеличить как число подобного рода соединений, так и степень их ядовитости. Систематическое изучение токсических свойств параллельно с химическими производилось только в немногих отраслях, ближе лежащих к фармацевтической химии — в области алкалоидов и отчасти в области соединений мышьяка.

Война 1914 — 1918 г. существенно изменила эту картину. Применение ядовитых химических веществ в качестве оружия поставило перед химиками всех государств задачу пересмотра опытных данных и указаний на ядовитость веществ с новой точки зрения — с точки зрения применимости их для нанесения вреда здоровью противника или вообще для выведения его из строя.

Кроме проверки и углубления сведений о токсических свойствах уже известных веществ, начались работы по созданию — синтезу новых веществ, возможно более токсичных и легко применимых. Такие исследования быстро определили главнейшие классы органических соединений, наиболее подходящие для данной цели своим составом и свойствами. Выяснилось, что среди почти безграничного разнообразия органических веществ — лишь определенные группы их удовлетворяют требованиям, предъявляемым к „отравляющим веществам“. Таким образом, область нового отдела химии более или менее определилась.

В настоящее время химия отравляющих веществ представляет собою, по существу, часть органической химии, вернее — избранные главы последней. Важнейшим признаком, выделяющим те или иные соединения в область химии О. В. — является их действие на животный организм; естественно поэтому, что эта новая область химии должна быть тесно связана с токсикологией. Самая работа с отравляющими веществами также имеет специфические особенности: она требует наличия специального оборудования, хороших вытяжных шкафов, противогазов, резиновых перчаток и т. п.

Часть работ в области отравляющих веществ неизбежно должна носить секретный характер. Это обстоятельство обуславливает необходимость контакта с военными органами *).

Однако, чисто практические требования современной жизни — необходимость совершенствования нового мощного рода оружия — одновременно дают широкие возможности для разработки чисто теоретических вопросов. В этом отношении развитие химии О. В. повторяет историю развития других отраслей химической науки, также первоначально вызванных к жизни лишь практическими потребностями.

Вследствие специфических особенностей этого отдела химии, далеко не все результаты работ в области химии О. В., ведущихся быстрым темпом во всех государствах, публикуются в общей печати. Однако, большинство данных, приводимых далее (в специальной части) и не являющихся секретными, получены иностранными авторами именно при военно-химических исследованиях. Эти данные весьма расширили наши знания по таким отделам органической химии, как, например, мышьяковистые или сернистые соединения, а в ряде случаев повлияли и на чисто теоретические представления. Аналогичное значение имеют эти данные и для токсикологии.

Таким образом, можно с несомненностью утверждать, что работы в области химии отравляющих веществ (даже чисто практические изыскания, не говоря уже о теоретических) — являются ценным вкладом в науку, который не потеряет значения и с прекращением применения отравляющих веществ в качестве оружия.

II. Важнейшие свойства О. В. Различные классификации О. В.

Не все вещества, так или иначе действующие на организм, включаются в область химии отравляющих веществ.

Под общим названием „отравляющие вещества“, или сокращенно — О. В., объединяются химические соединения, имеющие ряд общих ха-

*) В последние годы некоторые боевые отравляющие вещества находят применение и в мирной жизни, например, для борьбы с вредителями и др.

рактрных особенностей. Эти признаки определяются самим назначением О. В.— применением их в качестве химического оружия.

Практические требования, предъявляемые к отравляющему веществу, сводятся к следующим:

- а) достаточно высокая токсичность (степень отравляющего действия)
- б) затрудненность защиты (для противника),
- в) удобство боевого применения,
- г) удобство хранения и транспорта и
- д) доступность и дешевизна.

Необходимо оговориться, что в огромном большинстве случаев полное удовлетворение всех требований одновременно недостижимо. Обычно недостаток одних свойств компенсируется наличием других в избытке.

Возможность удовлетворения перечисленным требованиям обусловливается свойствами изучаемого соединения—свойствами физическими, химическими и токсическими.

Главнейшим из необходимых свойств О. В. является возможно большая его „токсичность“ — то-есть способность, так или иначе, поражать человеческий организм. Сюда относятся и „лакримогенные“ свойства (способность вызывать слезотечение), и нарывные, и удушашающие, и чихательные, и ядовитые в более узком смысле этого слова. Наличие одного или нескольких подобных качеств дает право назвать соединение токсичным *).

Из физических свойств соединений наибольшее значение имеют: температура плавления и температура кипения (т. е. агрегатное состояние), удельный вес; далее — плотность пара, упругость пара, летучесть (скорость испарения), испаряемость (концентрация насыщенного пара); наконец, растворимость и способность адсорбироваться.

И токсические, и физические свойства вещества обусловлены прежде всего его химическим составом и строением его молекулы. Из зависящих от тех же причин чисто химических свойств соединений — наиболее важными являются: общая реакционноспособность, далее — способность к гидролизу, окисляемость кислородом воздуха

*) Характер настоящей книги не позволяет входить в подробности действия О. В. на организм. Поэтому подобные указания будут даваться лишь в необходимых местах и в самом кратком и общем виде.

Во всех случаях, где указывается зависимость токсичности от строения и т. п., — будет приводиться лишь относительная токсичность одного вещества по сравнению с другим. Абсолютная же токсичность (цифры, указывающие смертельные и др. концентрации) — приводится в конце книги в виде особых таблиц.

способность к уплотнению или осмолению, действие на металлы и, наконец, наличие запаха.

Отсутствие резкого запаха и малая реакционноспособность (а соответственно — и трудность нахождения реакций для обнаружения О. В.) обуславливают незаметность многих О. В. при их применении. Совокупность ряда физических и химических свойств определяет „стойкость“ данного О. В., т. е. способность его проявлять (в условиях применения) свое поражающее действие в течение более или менее длительного времени. Эта продолжительность действия зависит, конечно, и от топографических, и от метеорологических условий, а также от способа применения О. В.

Из вышеизложенного ясно, что токсические свойства О. В. соответствуют пункту а), физические свойства пунктам б), в) и г), а химические свойства — всем пяти пунктам перечисленных требований.

Классификации О. В.

Вследствие большого разнообразия химического строения отравляющих веществ — большинство авторов не классифицирует О. В. по их строению.

Физиологические классификации О. В.

Вместо этого — в настоящий момент употребляется разделение О. В. на группы по различным признакам, иногда совершенно неопределенным. Часто О. В. подразделяются по действию их на организм. Различают О. В. „удушающие“, — действующие на дыхательные органы; „ядовитые“, — поражающие кровь или нервную систему; „слезоточивые“, — поражающие глаза, вызывая слезотечение; „нарывные“ („разъедающие“), — действующие на кожу; наконец — „чихательные“.

Такое разделение О. В. чрезвычайно условно: большинство О. В. приходится одновременно относить к нескольким категориям. Так, арсины являются одновременно и „чихательными“, и „разъедающими“, и иногда — „ядовитыми“. Некоторые О. В. изменяют характер своего физиологического действия с изменением концентрации. Свойство раздражать дыхательные пути и глаза — резко проявляется лишь при достаточном распылении веществ. Например, большинство лакриматоров с увеличением концентрации начинают действовать уже, как удушающие вещества.

Нельзя, конечно, отрицать некоторое практическое удобство физиологической классификации. Наблюдая действие О. В. на организм, можно быстро причислить его к той или иной группе. Однако, подобная классификация может иметь лишь вспомогательное значение.

Новейшие попытки усовершенствовать физиологическую классификацию приводят к разделению О. В. на группы по „механизму действия“ их на организм. Необходимо заметить, однако, что механизм, например, лакригенного или чихательного действия многих О. В. еще совершенно не ясен. Кроме того, при строгом проведении этого принципа — такая классификация полностью сольется с химической, т. к. механизм действия в первую очередь обусловлен химической природой веществ.

Тактическое подразделение О. В. по их стойкости.

Для целей непосредственно боевого применения О. В. они обычно распределяются, в зависимости от своих свойств — физических и химических — в две группы:

- А. Стойкие О. В. (напр., „иприт“, большинство арсинов и др.);
- Б. Нестойкие О. В. (хлор, фосген, бромацетон, акролеин и др.).

Так как между этими группами существует постепенный переход, то иногда выделяется еще группа „полустойких“ О. В., куда могут быть отнесены такие О. В., как дифосген, и др. Такая характеристика О. В. дает указание, какое вещество способно при применении его создать непроходимую для незащищенного противника зону и какое, наоборот, потеряет свою силу достаточно быстро для того, чтобы свои войска, после применения данного О. В., могли безопасно продвигаться вперед.

В тактическом отношении большое значение имеет также способность некоторых О. В. проникать через противогазы (не содержащие противодымных фильтров).

Будучи весьма удобной для чисто тактических целей, „тактическая“ классификация О. В. имеет существенный недостаток, заключающийся в некоторой неопределенности и произвольности самого понятия стойкости О. В. и особенно в отсутствии ясных границ между классами „стойких“ и „нестойких“ О. В.

Физическая классификация О. В.

Стойкость О. В. зависит, в первую очередь, от их физических свойств: агрегатного состояния, летучести, плотности пара и т. д. Поэтому классификация, основанная на физических признаках, является более глубокой и может до известной степени определять собой и указанные выше тактические свойства.

Чаще всего, для разделения О. В. на группы, из физических свойств избирается агрегатное состояние О. В. „при обычных температурных условиях“. Таким путем, все О. В. делятся на: А) — твердые: Б) — жидкие: В) — газообразные. Зная агрегатное состояние данного О. В., можно иметь суждение о поведении его при применении тем или иным способом, т.-е. об образовании газового облака, тумана или дыма, со всеми вытекающими отсюда практическими выводами. Поэтому, такое подразделение О. В. может иметь известное практическое значение в целом ряде случаев.

Добавляя в физическую классификацию более точную (в градусах) характеристику температуры плавления, а особенно кипения О. В., и выводя отсюда его приблизительную упругость пара, летучесть и испаряемость, мы еще расширяем круг применения этой классификации для решения задач хранения, транспорта и применения О. В. Однако, в ней скрыта известная неопределенность, заключающаяся в расплывчатости термина: „обычные температурные условия“. Эта температурная величина, будучи переменной и зависящей как от состояния погоды, так и от климатических условий, — обычно ограничивается принятием условного интервала от $+20^{\circ}$ до -10° Цельсия. Однако, и такое ограничение не уничтожает неопределенности, так как температура плавления и кипения многих О. В. приходится как раз на этот интервал, и, например, фосген (темп. кип. $+8^{\circ}$) в этом интервале может быть и жидкостью, и газом, а „иприт“ (темп. пл. $+13^{\circ}$) — и жидкостью, и твердым телом.

Производственная классификация О. В.

В некоторых случаях, как, например, при рассмотрении вопросов производства О. В., применяется „технологическая“ или производственная классификация О. В. В ней, как характерные признаки, берутся или отрасли химической промышленности, используемые для производства О. В. или, чаще, — сырье, служащее исходным продуктом для изготовления О. В.; дерево (сухая перегонка его), мышьяковистые руды, сера и серу-содержащие минералы, галоидные соли и т. п.

Подобная классификация, отчасти пригодная лишь в технологических целях, имеет целый ряд недостатков: еще большую неопределенность, чем изложенные выше; затем непостоянство во времени, так как технологические методы совершенствуются и часто глубоко видоизменяются, переходя на совершенно иные исходные материалы. Наконец, для огромного большинства О. В. имеет одновременно значение сразу целый ряд производств и сырьевых продуктов. Поэтому „технологическая“ классификация не может претендовать на какую-либо полноту или широкую применимость.

Таким образом, при ближайшем рассмотрении, — все перечисленные классификации следует признать неудовлетворительными. Будучи пригодными в отдельных практических случаях, они не могут дать основу для выявления закономерностей в изменении свойств О. В. Для такой цели могла-бы служить лишь химическая классификация О. В., построенная на первичных свойствах вещества — его составе и строении.

Принципы такой классификации подробно излагаются далее.

III. Токсичность О. В.

В предыдущей главе было указано, что „токсичностью“ вещества является способность его так или иначе поражать животный (человеческий) организм. Характер вызываемых поражений — „характер токсичности“ может быть весьма различным.

Степень токсичности.

Многие соединения обладают сходным характером токсичности (напр., способны вызывать слезотечение), но различаются по интенсивности своего действия — по степени токсичности. В этом случае, особенно в ряду родственных по составу веществ — иногда удается проследить, как отражается то или иное изменение в молекуле, напр., замена одних групп другими, на степени токсичности вещества. Закономерности, наблюдающиеся здесь, во многих случаях оказываются имеющими общий характер.

Необходимо иметь в виду, что увеличение количества действующего на организм вещества, например, повышение его концентрации — не только увеличивает степень его токсичности, но часто и изменяет