R G B WH GR BL Grey Scale #13 C M Y K
DANES-PICTA.COM
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

AKADEMIA SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego

KATEDRA Nr 3

Egz. Nr 17

mjr mgr Jerzy Wojciech GROCHOWSKI

Temat: BOJOWE ŚRODKI CHEMICZNE

(Skrypt)

P 2682
5/139
4 303

1960

Colour Chart #13
Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black
Inches Centimetres
DANES-PICTA.COM

AKADEMIA SZTABU GENERALNEGO
im. gen. broni K. Świerczewskiego

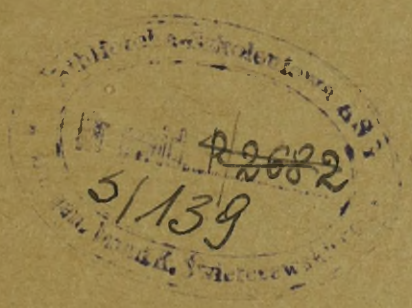
KATEDRA Nr 3

Egz. Nr 17

mjr mgr Jerzy Wojciech GROCHOWSKI

Temat: BOJOWE ŚRODKI CHEMICZNE

(Skrypt)



4 303



1960

A K A D E M I A S Z T A B U G E N E R A L N E G O
im. gen. broni K. Świerczewskiego

KATEDRA NR 3

Egz.nr ...17

mjr mgr Jerzy Wojciech GROCHOWSKI

BOJOWE ŚRODKI CHEMICZNE

Nr ewid. 5/139

BIBLIOTEKA OŚRODKA Nr ewid. 4303

REMBERTÓW Marzec 1960r.

S.T. w rysie historycznym

Początków wojny chemicznej należy szukać w czasach starożytnych. Idea stosowania trucizn, dymów trujących i drażniących jest bardzo stara, a pierwsze opisy użycia środków chemicznych w walce datują się z okresu wojny peloponeskiej /431 -404 p.n.e/ gdy Spartanie zastosowali palenie siarki i mokrego drewna w celu niedopuszczenia przeciwnika do swoich umocnionych pozycji.

Opisy ataków chemicznych spotykamy dalej w okresach Plutarcha, Polyliosa i Liwiusza oraz szeregu autorów średniowiecznych.

W miarę rozwoju chemii zwiększała się również częstość stosowania różnego rodzaju trucizn i dymów. W czasie walk o zdobycie Algeru w roku 1845, pułkownik francuski Pelissier rozkazał wytruć w miejscowości Nemochia całe plemię Kabylski Onled -Rhia. W wojnie niemiecko - francuskiej 1870 -71 zastosowano granaty wypełnione weratryną i arszenikiem. W bitwie pod Cuszimą w roku 1904 generał - porucznik N.A. Noskow użył granatów wypełnionych tlenami azotu i tlenkiem węgla.

W obawie przed coraz szerszym stosowaniem środków chemicznych w walce - państwa europejskie zabezpieczyły się przed tą nową i groźną bronią umową międzynarodową, podpisano w Hadze w roku 1899 i 1907, gdzie w artykułach 23a i 23c zabrania się "zatruwania w walce studni, pożywienia itp. oraz używanie zatrutej broni, używania trujących pocisków i substancji wywołujących zbędne cierpienie".

Gdy pierwsze uderzenia niemieckie w 1914 nie załamały wojsk państw sprzymierzonych i fronty poczęły się stabilizować, zaistniała potrzeba użycia olbrzymich ilości amunicji do niszczenia przeciwnika i przerwania frontu. Niemcy znajdowali się wtedy w bardzo ciężkiej sytuacji, każdy dzień bowiem wyczerpywał zapasy

materiałów wybuchowych, a nie mogli ich produkować w dużych ilościach w kraju z powodu braku kwasu azotowego.

Brak materiałów wybuchowych oraz mała skuteczność broni palnej wobec przeciwnika, ukrytego w rowach strzeleckich i potężnych schronach żelbetonowych, zmusiła Niemców do pogwałcenia konwencji Haskiej i zastosowania broni chemicznej, chociaż uprzednio nie brali nawet w rachubę możliwości użycia środków trujących w walce.

Pierwsza próba, która nie dała jednak spodziewanego rezultatu, podjęta została zaraz w 1914 r. 27 października na froncie Leurs pod Neuve - Chapelle Niemcy wystrzelili 3000 szrapnęli 105 mm, wypełnionych metalowymi kulkami i dwuanizydyną, jako środkiem drażniącym. /Geschosse NI/.

31 stycznia 1915r. Niemcy ostrzelali pozycje rosyjskie pod Bolimowem za pomocą pocisków 150mm /Geschosse T/ wypełnionych bromkiem ksylilu, jednak z powodu silnego wiatru i kilkustopniowego mrozu i ten atak gazowy przeszedł bez groźnych następstw.

Wobec tych niepowodzeń, Niemcy postanowili wykorzystać w pierwszym rzędzie łatwo lotne trucizny, zwracając podczas ataku baczną uwagę na siłę wiatru i jego kierunek oraz stopień wilgotności powietrza.

W kwietniu 1915r. Niemcy ustawiają w pierwszej linii okopów 6-cio kilometrowego odcinka frontu pod Ypres 6000 butli z chlorem o łącznej zawartości 180 ton chloru.

W dniu 22 kwietnia o godzinie 18-tej, gdy zaczyna zapadać zmierzch, a słaby wiatr /2-3m/sek/ dmie w kierunku francuskich pozycji, Niemcy w ciągu 5 minut wylewają zawartość butli. Zaskoczenie przeciwnika jest zupełne 5000 zatruć smiertelnych , 15000 ciężej i lżej zagazowanych. Francuzi wycofują wojska na całej kilkunastokilometrowej linii frontu.

Od tego momentu, pierwszego większego zmasowania broni chemicznej, to znaczy od 22 kwietnia 1915r. rozpoczęła się właściwie wojna chemiczna.

Ogółem w czasie pierwszej wojny światowej Niemcy dokonali około 40 napadów falowych na froncie zachodnim i 10 na froncie wschodnim . Ostatni miał miejsce w dniu 31 stycznia 1917r. w rejonie Monts de Champagne.

Próby stosowania gazów bojowych w pociskach kontynuowane były dalej przez Niemców w roku 1915 na terenach Argonnow i pod Guerie. Jako środków chemicznych używano głównie bromku benzylu, bromoacetonu, następnie w 1916r. difosgenu, fosgenu, chloropikryny oraz w 1917r. - iperytu i sternitów.

Pierwszy odwetowy atak gazowy został przeprowadzony przez Anglików 25 września 1915r. pod Loos. Każdy następny napad był bardziej sprawny pod względem technicznym i punkt kulminacyjny został osiągnięty w ofensywie pod Sommą w lipcu 1916r. gdzie przeprowadzono atak 110 falami gazowymi.

Ogółem alianci dokonali w czasie wojny 1914-1918 roku około 768 napadów chemicznych, zużywając przeszło 100.000 butli z gazem w 150 napadach falowych.

W pociskach artyleryjskich, minach, granatach stosowano takie związki chemiczne jak: jodoaceton, jodek i bromek benzylu fosgen, chloropikrynę, akroleinę, iperyt , kamit, luizyt.

W pierwszym okresie wojny światowej bojowe środki chemiczne ograniczały się przeważnie do takich gazów jak chlor fosgen, stosowanych wyłącznie w napadach falowych. W okresach późniejszych broń chemiczna stała się główną domeną artylerii przy czym poszukiwano wciąż nowych, bardziej toksycznych i trwałych substancji.

Ogółem nie uwzględniając chloru, w okresie 1914-1918 wyprodukowały:

Niemcy 50.000 ton bojowych środków trujących /B.S.T./
Francja 25.000 - - -
Anglia 20.000 - - -
USA 10.000 - - -

Według materiałów opublikowanych przez różne kraje, straty wywołane bojowymi środkami trującymi były następujące:

Ogółem zatruć	Zatruć śmiert.	% śmierteln.
Rosja 435.000	56.000	11.7
Francja 190.000	8.000	4,2
Anglia 180.000	6.062	3,3
Niemcy 78.663	2.280	2,9
U.S.A 70.752	1.421	2.0
Włochy 13.000	4.627	34.7
1.009.038	78.390	7.7

Straty wywołane przez środki trujące w poszczególnych latach pierwszej wojny światowej, w stosunku do ogólnej liczby strat:

Rok 1914 -1915 0.01%
1915 -1916 0.85%
1916 -1917 2.20%
1917 -1918 4.60%

Po smutnym doświadczeniu, które dało zastosowanie środków trujących w pierwszej wojnie światowej, nie zaniechano jednak myśli o możliwości dalszego ich stosowania.

Angielski kpt. G.J. M. Auld, rozważając w roku 1922 sytuację międzynarodową i perespektywy przyszłej wojny powiedział. "Broń gazowa przyszła, ażeby pozostać! Podobnie w roku 1937 niemiecki pułkownik R. Hanslian pisał w książce p.t. "Das Chemische Kampfmittel im Zukunftskriege": "Wyrób amunicji jakiegokolwiek rodzaju jest i pozostanie zawsze procesem skomplikowanym, czasochłonnym, zatrudniającym najróżniejszych fachowców, procesem, który poza tym zależy w pierwszym rzędzie id posiadania rozmaitych metali.

W przeciwieństwie do tego, produkcja fabryczna bojowych środków chemicznych jest sama w sobie o wiele prostsza i oparta na surowcach łatwiej dostępnych w kraju".

W okresie międzywojennym zorganizowano pod protektoratem Międzynarodowego Czerwonego Krzyża cztery konferencje międzynarodowe. / Bruksela 1928, Rzym 1929, Genewa 1930 i 1931/, mające na celu wytypowanie metod i środków mających zapobiec nowej wojnie chemicznej. Wysunięto szereg postulatów, uruchomiono olbrzymi aparat propagandowy: do konkretnych wniosków jednak nie doszło.

Wybuch drugiej wojny światowej zastał Niemcy przygotowane doskonale do wojny chemicznej. Doświadczalne laboratoria wielkich firm chemicznych opracowały szereg nowych, wysoce toksycznych związków, fabryki przystosowane były do produkcji ich na dużą skalę. W roku 1942 na terenach Niemiec i krajów okupowanych zmagazynowane były tysiące ton trylonów, cyklonu i dawniej używanych t.zn. klasycznych środków trujących.

Trzeba zdać sobie sprawę z tego, że nie zobowiązania moralne umów międzynarodowych, nie potwierdzenia w 1925r. konwencji Haskiej, powstrzymały hitlerowskie Niemcy od użycia broni chemicznej. Jedną przeszkodą był fakt, o którym Niemcy dobrze wiedzieli, że przeciwnicy byli równie doskonale przygotowani zarówno do obrony jak i odwetowego ataku chemicznego.

W chwili obecnej, po drugiej wojnie światowej, przemysł chemiczny rozwinął się znacznie, wzrosły więc też i możliwości syntezy nowych preparatów trujących. Na całym świecie prace nad bojowymi środkami trującymi rozwijają się w dalej w trzech zasadniczych kierunkach: 1/ syntezy, 2/ indykacji i identyfikacji, 3/ niszczenia S.T. i zapobiegania zatruciom.

Przemysł chemiczny obecnej doby jest potężną bazą chemii wojennej, nie można jednak opierając się na historii ostatnich lat, zagwarantować, że nie będzie ona wykorzystana w ewentualnej nowej rozgrywce, jako

potężna broń, mająca decydować o wyniku walki.

Rozwój produkcji światowej B.S.T. Możliwości surowcowe syntezy.

Jednym z podstawowych czynników, który w roku 1915 pozwolił Niemcom na zastosowanie gazów bojowych, był potężny rozwój niemieckiego przemysłu chemicznego.

Dobre rezultaty, które uzyskali pierwszym atakiem gazowym, spowodowały powstanie nowych zakładów i fabryk, przestawienie na tory produkcji wojennej innych, rozówj chemiczny instytutów naukowo - badawczych, zajmujących się opracowywaniem nowych, bardziej skutecznych środków trujących.

Po pierwszym zaskoczeniu w 1915 roku, państwa sprzymierzone zajęły się intensywnie metodami obrony chemicznej i jednocześnie produkcją środków trujących. W czasie czterech lat wojny jedne tylko zakłady w Edgewood /USA/ wyprodukowały

2.725 ton chloru ciekłego
2.776 ton chloropikryny
1.617 ton fosgenu

W listopadzie 1918 roku produkcja dzienna Zakładów w Edgewood wynosiła 30 ton iperytu, w grudniu tego samego roku wzrosła do 150 ton dziennie.

W roku 1943 Niemcy produkowały około 2.000 ton chloru rocznie.

Przy dzisiejszym rozwoju przemysłu możliwości produkcyjne bojowych środków trujących znacznie wzrosły, nie tylko w sensie zwiększenia skali produkcyjnej, ale uproszczenia starych i opracowania nowych wydajnych i tańszych metod produkcji oraz udostępnienia łatwiejszego uzyskania podstawowych surowców chemicznych.

Dla przykładu rozpatrzmy proces syntezy iperytu. Podstawowymi surowcami są etylen, siarka i chlor. Do niedawna jedyną opłacaną metodą otrzymywania

etylenu było katalityczne odwadnianie alkoholu etylowego. Dziś etylem wyodrębnia się gazów krakowych wyższych frakcji ropy naftowej - produktu taniego i łatwodostępnego. Drugim surowcem jest siarka, której ogólnoświatowa produkcja kopalniana oraz z przemysłu koksowniczego i gazowniczego wzrasta z roku na rok. Jak wiadomo nowoodkryte w Polsce złoża siarki będą też miały w tym swój znaczny udział, co odbija się niewątpliwie na cenie na rynkach światowych.

Przybliżona kalkulacja syntezy iperytu z uwzględnieniem taniego etylenu i łatwo dostępnej siarki wykazuje, że obecnie koszty produkcji wynoszą zaledwie 30% kosztów z roku 1917, tym samym więc możliwości produkcyjne w porównaniu z okresem pierwszej wojny światowej są dużo większe.

Alkohol metylowy, otrzymywany w początkach XX wieku z produktów suchej destylacji drewna, uzyskuje się na drodze syntezy z tlenku węgla i wodoru w skali milionów litrów rocznie.

Zastosowanie nowoczesnych metod chemii w przemyśle, w pierwszym rzędzie ulepszonych reaktorów kontaktowych wysokociśnieniowych i próżniowych aparatów destylacyjnych i wyparnych, zmechanizowanie dozowania i transportu, a także opanowanie nowych, wydajniejszych i szybszych, a przez to ekonomiczniejszych metod syntezy, otworzyło przed przemysłem chemicznym wspaniałe możliwości, coraz lepiej wykorzystywane.

Nowoczesna chemia na usługach syntezy B.S.T.

Na całym świecie prowadzone są obecnie , zakrojone na wielką skalę, badania nad syntezą nowych środków toksycznych. Ulepszone metody mikroanalizy, badanie widm w podczerwieni i ultrafiolecie pozwalają na szybkie laboratoryjne prowadzenie syntez z możliwością kontroli jakościowo-ilościowej prawie każdego stadium procesu, bez konieczności wyodrębnienia produktów pośrednich.

Syntezy przeprowadzane są na ogół w ten sposób, że w związku znanym z toksyczności zmienia się tylko jeden atom lub grupę atomów, otrzymując w ten sposób analog związku wzorcowego.

Na zwierzętach bada się toksyczność nowej substancji i porównuje się ze standartem. W ten sposób,na podstawie szeregu cyklów wytypować można pewne grupy, układy izomery lub atomy centralne odznaczające się wnoszeniem do cząsteczki związku własności toksycznych.

Stwierdzono np. że w trylonach największą toksyczność wywołuje nagromadzenie grup metylowych związanych trzeciorzędowo: podobnie ma się sprawa ze związkami arsenowymi: metylodwuchloroarsyna działa na skórę silniej od analogu etylowego : etylodwubromoarsyna działa podobnie jak etylodwuchloroarsyna; działanie jest jej jednak słabiej zaznaczone, co wywołane zostało zamianą chloru na brom.

Dokładne badania znacznych związków trujących pozwalają odpowiedzieć na pytanie jakie układy i organy są przez nie atakowane, w jaki sposób i jaką drogą następuje detoksykacja w organiźmie.

Metody te, chociaż nazwane ogólnie metodami nowoczesnymi syntezy B.S.T., służą jednak i innym, znacznie ważniejszym celom, pozwalają mianowicie opracować szybciej i lepiej nowe sposoby niszczenia substancji trujących przy użyciu odkażalników i odtrutek. Z ich pomocą można więc przygotować skuteczne środki obrony przed atakiem chemicznym.

<u>Podział i klasyfikacja bojowych środków trujących.</u>

Z taktycznego punktu widzenia podzielono bojowe środki trujące na trzy grupy:

1. Trwałe środki trujące TST;
2. Nietrwałe środki trujące NST
3. Dymy trujące DT.

1. Trwałe środki trujące są to te, które dzięki posiadanym własnościom mogą przez wiele dni, a nawet tygodni utrzymywać się w terenie, nie tracąc swych wła-

sności trujących. Zaliczamy do nich między innymi: iperyt, iperyt azotowy, luizyt, trylony.

2. Nietrwałe środki trujące zachowują swe właściwości napastliwe w terenie w czasie od kilki minut do kilkudziesięciu godzin. Tworzą one zawsze obłok lub chmurę gazową rozpraszającą się w atmosferze.

Dla tego typu substancji zalicza się fosgen, dwufosgen, cyjanowodór, chloropikrynę itp.

3. Dymy trujące są to w normalnych warunkach substancje stałe, o małej stosunkowo prężności pary. Działania toksyczne przejawiają dopiero po odparowaniu lub rozpyleniu ich do atmosfery. Stosuje się je tylko zwykle w pociskach i świecach dymnych. Do tej grupy należą między innymi chloroacetofenon, adamsyt, kamit.

Taktyczny podział bojowych środków trujących wynika ze sposobu ich stosowania.

Trwałe środki trujące mogą być zastosowane do bezpośredniego porażenia siły żywej, jak również skażenia terenu i obiektów. Stosuje się je w pociskach artyleryjskich, moździerzowych, bombach lotniczych oraz w lotniczych i naziemnych urządzeniach rozlewczych.

Nietrwałe środki trujące służą prawie wyłącznie do bezpośredniego ataku na wojska nieprzyjaciela. Elaboruje się nimi pociski artyleryjskie, moździerzowe i bomby oraz fugasy chemiczne. Rejony skażone nietrwałymi środkami trującymi mogą być zajmowane w krótkim czasie przez wojska własne.

Dymy trujące posiadają słabe własności toksyczne, głównym ich zadaniem jest nękanie i obezwładnienie nieprzyjaciela przez wywoływanie łzawienia, kaszlu itp. Stosuje się w je w pociskach, moździerzach artyleryjskich, świecach dymnych i bombach dymnych.

Podział toksyckologiczny oparty jest na działaniu, fizjologicznym bojowych środków trujących.

Uwzględnia on pięć grup:

1. parzące -iperyt, iperyt azotowy, luizyt i inne,
2. duszące- fosgen, dwufosgen, fosgeneksym i inne,
3. ogólno trujące-cyjanowodów, arsenowodów, tlenek węgla tabun, sarin itp.
4. drażniące difenylochloroarsyna, adasyt i inne.
5. paralityczno- drgawkowe -tabun sarin i soman.

1. Parzące środki trujące. Do ST o działaniu parzącym należą środki, które lekko podrażniają tak zewnętrzne jak i wewnętrzne części ciała.
   ST parzące wywołują zaognienia, pojawienie się wrzodów i ogólne zniszczenie tkanki.
   Pary tych ST powodują skażenia dróg oddechowych, przy czym skażenie górnych dróg oddechowych jest najpoważniejsze.
   Oczy są bardzo wrażliwe na działanie tych ST.
2. Srodki duszące, środki trujące o działaniu duszącym wywołują podrażnienie i zapalenie oskrzeli i płuc. Pierwotne działanie fizjologiczne tych ST ogranicza się go górnych dróg oddechowych, a następnie porażenie rozszerza się głębiej na płuca.
3. Srodki ogólno trujące. Do ST , o działaniu ogólnotującym należą środki, które przenikają do organizmu przez drogi oddechowe, pokarmowe lub skórne; naruszają różne funkcje organizmu, wskutek pierwotnego działania na składniki krwi.
4. Srodki drażniące. Do tych ST należą takie, które wywołują kaszel, ból w jamie nosowo-gardzielowej, powodują w pewnych przypadkach wydzielania śluzu oraz ból głowy, łzawienie, ból w oczach.
5. Srodki paralityczno-drgawkowe. Do ST o działaniu paralityczno- drgawkowym należą trylony. Podczas przenikania do organizmu przez drogi oddechowe, pokarmowe lub przez skórę naruszają różne funkcje organizmu wskutek pierwotnego działania na centralny system nerwowy. Objawami są skórze mięśni.

W zależności od szybkości działania środka trującego na organizm ludzki dzielimy środki trujące na

szybko działające i

opóźnionego działania

Szybko działające powodują niezdolność do walki w ciągu kilku minut; do takich należą np. cyjanowodór, tabun, sarin.

Srodki trujące opóźnionego działania posiadają okres działania utajonego sięgający kilku godzin,np. iperyt, luizyt.

Klasyfikacja toksoforowa zapoczątkowana została przez Ehrlicha, który szukał zależności między budową chemiczną, a działaniem fizjologicznym substancji czynnych. Teoria ta została rozwinięta później przez Niekrasowa, Libermana i Jankowskiego, analogicznie do teorii barwników Witta.

Wprowadzono pojęcie grup " toksoforowych" nadających cząsteczce związku właściwości trujące i "auksotoksowych" utrwalających, wzmacniających działanie związku toksycznego.

Do toksoforów należą chlorowce. Cl, Br,J,F, $>CO$, $>S$, $>SO$ $>SO_2$, $-O-SO_2$, $-CN$, $-NC$, $-NO_2$, As^{+3}, P^{+3}, P^{+5}

Dogrup auksotoksowych zaliczają się:

$C = C$ $= C_6H_5-$, chlorowce, CH_3-, C_2H_5-, $(CH_3)_3C-$, NO_2- $-O-$, $-S-$, $-SCN$.

Klasyfikacja ta nie zdała żywiołowego egzaminu, ponieważ nie daje się przeprowadzić ścisłego rozgraniczenia między toksoforami i auksotoksami./np. chlorowce, grupa nitrowa itp./ poza tym w wielu przypadkach okazuje się, że grupy auksotoksowe zmniejszają własności toksyczne związków np. wprowadzenie grupy metylowej lub chlorowca do pierścienia aromatycznego dwufenylochloroarsyny powoduje prawie całkowity zanik własności trujących.

Klasyfikacja chemiczna dzieli wszystkie związki trujące w zależności od ich budowy na sześć

zasadniczych grup, zgodnie z przyjętym na całym świecie podziałem chemii organicznej.

1. chloropochodne węglowodorów i chlor.
2. pochodne chlorowcowe alkoholi, eterów, aldehydów, ketonów.
3. pochodne kwasów karboksylowych i tlenku węgla.
4. organiczne związki siarki.
5. organiczne związki azotu.
6. organiczne związki arsenu, fosforu itp.

Bojowym środkiem chemicznym nazywa się substancja stała, ciekła, lub gazowa, która zdolna jest swoimi chemicznymi własnościami spowodować śmierć, skazić lub podrażnić człowieka.

Bojowe środki chemiczne użyte na polu walki mogą spowodować porażenie siły żywej oraz zniszczenie sprzętu lub maskowanie obiektów przed obserwacją nieprzyjaciela.

Przez skażenie rozumie się obecność lub proces działania niebezpiecznego stężenia / lub ilość/ środka trującego na człowieku, obiekcie lub innej powierzchni.

Stężenie środka trującego w powietrzu określa się w jednostkach wagowych lub objętościowych procentach

mg/l lub g/m^3 , %

Gęstość skażenia - ilość środka trującego, na jednostkę powierzchni, wyraża się w mg/ cm^2 lub g/m^2.

<u>Podstawowe wymagania dla bojowego środka chemicznego</u>

Środek winien być bardzo toksyczny lub posiadać silne własności podrażniające.

Środek powinien być stabilny szczególnie w okresie między jego wyprodukowaniem, a użyciem.

Środek powinien być produkowany z dostępnych surowców w potrzebnych ilościach dla efektywnego zastosowania wojennego.

Właściwości środka winny ułatwić jego zastosowanie za pomocą możliwych do uzyskania, z wojskowego punktu widzenia, środków zapewniających stworzenie potrzebnego stężenia w rejonie celu dla osiągnięcia pożądanych wyników.

Własnośoi bojowe środka chemicznego powinny być takie, by środek nadawał się do wypełnienia pocisków i do transportów z zachowaniem niezbędnych środków ostrożności.

Srodek powinien być możliwy do produkcji w istniejących zakładach przemysłowych bez potrzeby zmiany istniejącej aparatury.

Srodek nie powinien wywoływać korozji/lub korodować w bardzo nieznacznym stopniu/ pocisków w czasie ich przechowywania/ działanie korodujące środka po jego zastosowaniu jest korzystne/.

Srodek powinien posiadać także własnośoi, które spowodowałyby u przeciwnika pełne użycie środków ochrony przed jego działaniem. Porządanym jest aby środek zdolny był pokonać środki obrony przeciwchemicznej przeciwników.

Srodek powinien być trudno wykrywalny zwykłymi, polowymi metodami do początków pojawienia się pierwszych objawów działania na organizm./Koniecznym byłoby aby środek nie posiadał ani zapachu ani barwy/.

W odniesieniu od danego środka trującego powinien być znany mechanizm działania, środki obrony i sposoby leczenia przy skażeniach.

Srodki trujące

Własnośoi bojowych środków chemicznych, mogących znaleźć zastosowanie w działaniach wojennych.

Ograniczona liczba substancji, które mogą być zastosowane jako bojowe środki chemiczne, w porównaniu do liczby substancji przebadanych w tym, celu, wskazuje na określone wymagania, którym muszą odpowiadać bojowe środki chemiczne, a szczególnie środki trujące /ST/.

Zasadnicza charakterystyka środków trujących polega na określeniu ich własności:

1. fizjologicznych
2. fizycznych
3. chemicznych

1. Własności fizjologiczne obejmują takie dane jak granica wykrywalności za pomocą zapachu, granicą podrażnienia, granica śmiertelności w odniesieniu do organizmu ludzkiego.
2. Własności fizyczne ST podają prężności pary, lotności temperatury topienia i wrzenia itp.
3. Własności chemiczne - to trwałość w stosunku do czynników atmosferycznych, trwałość w odniesieniu do warunków eksplozji, działanie korozyjne na metale, zachowanie się w odniesieniu do chemikalii.

I. Własności fizjologiczne.

Wiadomości ogólne.

Srodki trujące posiadają różnorodne działania fizjologiczne na organizm/ ludzki/. Stosowanie środków trujących oparto na tym, że porażają one organizm tj. wywołują szkodliwą dla organizmu reakoję fizjologiczną podczas działania np. na skórę, błony, śluzowe,przewód pokarmowy czy też podczas oddychania. Większość środków trujących powoduje naruszenie działania organizmu czyli naruszenie metabolizmu organizmu. Charakter działania fizjologicznego różnych substancji trujących jest różny. Dąży się do tego, by ST nie posiadały zapachu, działały śmiertelnie w jak najkrótszym czasie i jak najmniejszym stężeniu.

Zapach

Pewne środki trujące dają się łatwo rozpoznać za pomocą zapachu. Są jednak takie, które zapachu nie posiadają tzn. organizm nie może stwierdzić,ich obecności za pomocą narządów powonienia.

Powonienie i zdolność rozpoznania zapachów w różnych organizmów jest różna, a można stwierdzić, że ludzie nie posiadają w jednakowym stopniu rozwiniętego powonienia. Istnieją np. ludzie, którzy węchem nie są absolutnie zdolni wykryć obecności cyjanowodoru w żadnych stężeniach, ale są również i tacy, którzy powonieniem stwierdzają obecność HCN w ilościach, leżących znacznie poniżej stężeń toksycznych. Poza tym sam zapach może wydawać się różnym dla różnych osobników co do jego charakteru. Tej okoliczności nie można lekceważyć w charakterystyce zapachu dowolnego środka trującego.

Zapach niektórych środków trujących charakteryzuje się całkowicie określonym wzorem zapachu np. zapach fosgenu podobny jest do zapachu siana, zapach cyjanowodoru podobny jest do zapachu gorzkich migdałów itp. Tak podana charakterystyka zapachu może wprowadzić w błąd, ponieważ niektóre osoby określają np. zapach fosgenu inaczej.

Niezależnie od wymienionego przykładu istnieje również zjawisko różnego określenia zapachu w zależności od stężenia dla tego samego środka. Wiadomo powszechnie, że niektóre środki trujące w stanie czystym posiadają bardzo słaby zapach lub go wcale nie posiadają, natomiast w postaci produktu technicznego odznaczają się określonym, charakterystycznym zapachem. Np. zapach sarinu/GB/ jest niewykrywalny wobec innych zapachów charakterystycznych dla sytuacji bojowej.

Zmysł zapachu jest na tyle złudny, że cały szereg specjalistów wyrażało pogląd o konieczności usunięcia zapachu z charakterystyki środków trujących. Ponieważ nie zostało to powszechnie przyjęte przeto w wykładzie będę się posługiwał określeniem zapachów bojowych środków trujących w tych przypadkach, w których można podać najbardziej charakterystyczne określenie.

Srednie stężenie wykrywalne w/g zapachu.

Pojęcie średniego stężenia wykrywalnego w/g zapachu za pomocą powonienia jest w znacznym stopniu pozbawione sensu, ze względu na niedokładność powonienia. O ile w przeprowadzonych doświadczeniach na wielką skalę zostało ustalone średnie stężenie wykrywalne według zapachu to będą one w dalszym ciągu podawane.

Najniższa granica podrażnienia -próg napastliwości.

Przez najniższą granicę podrażnienia za pomocą środka trującego określa się " progową wartość patalogicznej wrażliwości tzn. to minimalne stężenie środka trującego, które wywołuje wszelkie objawy charakterystyczne dla danego środka trującego w odniesieniu do odpowiednich organów czy powierzchni organizmu. Wartości te w odniesieniu do organizmów mogą się wahać w pewnych granicach zależnych od wrażliwości i stanu energetycznego danego osobnika, jego cech indywidualnych.

Najniższa granica podrażnienia jest ogólnie wyrażona w miligramach na metr sześcienny mg/m^3. Przykładowo wielkości te przedstawiono w poniższej tabeli.

Tablica.

Najniższa granica podrażnienia.

Srodek trujący	mg/m^3
Dwufenylochloroarsyna	0,1
chloroacetofenon	0,3
etylodwuchloroarsyna	1
chloropikryna	2
fosgen	5
trójchlorometylochloromrówczan	5
eter dwuchlorometylowy	14

Granica wytrzyłamości

Granicą wytrzyłości nazywa się maksimalne natężenie, które normalny człowiek może znieść w ciągu 1 minuty bez szkody. Tego rodzaju charakterystyka może być określona dla tych środków trujących, które posiadają

szczególne własności drażniące. Tak np. w przypadku lakrymatorów jest to stan w którym nie można otworzyć oczu, występuje silne pieczenie oczu, wystąpiły warunki do fotofobii. W przypadku innych środków będą to odpowiednio inne objawy.

Przykładowo przytoczę również dane dotyczące granicy wytrzymałości w stosunku do środków trujących, które podobnie jak poprzednio są wyrażone w identycznych jednostkach.

Tablica

Granice wytrzymałości

ST	mg/m^3
Dwufenylochloroarsyna	1
Chloroacetofenon	4,5
Etylodwuchloroarsyna	10
Chloromrówczan trójchlorometylowy	40
Chloropikryna	50

Liczba trująca.

Każdy związek chemiczny o własnościach toksycznych posiada zdolność zatruwania organizmu tylko w określonych dawkach. Im dawka toksyczna jest mniejsza, tym silniejszą trucizną jest badana substancja.

Najmniejsze stężenie ST, działające ujemnie na organizm nazywa się stężeniem napastliwym lub progiem napastliwości.

Poza stężeniem o stopniu zatrucia rozstrzyga czas przebywania w atmosferze skażonej. Łącząc te dwa parametry otrzymujemy wzór na tzw. liczbę trującą:

$W = C \cdot t$ gdzie W - liczba trująca

C - stężenie w mg/m^3

t - czas przebywania w atmosferze skażonej. Czas wdychania trujących oparów/.

Liczba trująca jest liczbą charakterystyczną dla substancji chemicznej, a więc jej własności toksycznych i rodzaju organizmu zwierzęcego.

Poniżej podaję szereg liczb trujących dla kotów:

fosgen	450
dwufosgen	500
iperyt	1500
chloropikryna	2000
chloroaceton	3000
bromoaceton	4000
bromek ksylilu	6000
chlor	7500
tabun	20000
sarin	90000

Liczby trujące nie wą wielkościami dokładnymi, nie uwzględniają bowiem szeregu ważnych czynników jak np. drogi przenikania ST do organizmu, wrażliwości osobniczych itp. dają jednak pojęcie o napastliwości substancji.

LD 50 - ilość środka trującego w mg/ kg wagi ciała potrzebna do zejścia śmiertelnego 50% zwierząt doświadczalnych przy wprowadzeniu ST za pomocą zastrzyków.

LC50 - stężenie śmiertelne wyrażone w mg/ l powietrza potrzebne do zejścia śmiertelnego 50% zwierząt doświadczalnych przy wdychaniu powietrza skażonego ST.

Duży wpływ na stopień i przebieg zatrucia wywiera stan psychiczny i fizyczny oraz pewne cechy indywidualne. Stwierdzono np. że blondyni są na ogół bardziej wrażliwi na ST niż bruneci, pewną rolę odgrywa również płeć i wiek, przyzwyczajenie, nałogi /np. palenie tytoniu, alkoholizm, narkomania/. Zmęczenie, zwiększona potliwość, wycieńczenie i choroby w znacznym stopniu sprzyjają zatruciu.

Wybitny wpływ dla procesu zatrucia ma wysiłek fizyczny wykonywany w atmosferze zatrutej lub po wystąpieniu pierwszych objawów zatrucia. W niektórych przypadkach wysiłek fizyczny może być przyczyną szybkiego zejścia śmiertelnego.

Przebieg zatrucia i jego stopień zależą w dużej mierze od sposobu wprowadzenia substancji toksycznych do organizmu. ST mogą wnikać do organizmu poprzez drogi oddechowe i płuca, przewód pokarmowy, spojówki oczu, skórę i otwarte rany.

W przypadku tzw. klasycznych bojowych środków trujących/ zaliczamy do nich wszystkie związki użyte w czasie I-szej wojny światowej/ najgroźniejsze jest ich wdychanie; uszkodzenia oczu i skóry posiadają mniejsze znaczenie.

Nowoczesne ST, a w pierwszym rzędzie związki fosforoorganiczne, są truciznami wielokrotnie silniejszymi, wprowadzenie ich do krwi obiegu chociażby przez otwarte rany lub przeniknięcie przez spojówkę oka czy skórę powoduje bardzo szybkie zejście śmiertelne, któremu w dwu pierwszych przypadkach znanymi dotąd metodami nie można zapobiec.

Wiele substancji toksycznych powoduje wystąpienie pierwszych objawów zatrucia dopiero po pewnym czasie, tzn. okresie utajenia. Szczególnie niebezpieczne są związki pozbawione zapachu, zabarwienia i własności drażniących, działające jednak silnie trująco z okresem utajenia. Powstanie zatruć tymi substancjami jest zwykle nieświadome aż do wystąpienia pierwszych objawów chorobowych, które czasami o kilka minut tylko wyprzedzają zejście śmiertelne.

Przy zatruciach, wywołanych ST organizm broni się szeregiem odruchów jak kaszel, wymioty, łzawienie, wydalając je w ten sposób chociaż częściowo.

Obrona organizmu przejawia się również przez zmianę środka trującego na związki dlań nieszkodliwe. Zjawisko to nazywa się detoksykacją. Szybkością detoksykacji nazywa się szybkość zmiany środka trującego w organiźmie na związki nieszkodliwe. Szybkość detoksykacji odgrywa ważną rolę w określeniu niebezpieczeństwa wielokrotnego oddziaływania na organizm ludzki niskich stężeń środka trującego. Niektóre ST nie

ulegają znacznej detoksykacji w organiźmie:podobne środki trujące charakteryzują się kumulatywnym działaniem. Np.przy oddziaływaniu w ciągu 1 godziny par iperytu /lub fosgenu/ i powtórnym działaniu par tych środków po upływie kilku godzin także przez 1 godzinę, efekt sumowania w przybliżeniu będzie równy efektowi jednorazowej dwugodzinnej ekspozycji. Dawka wykluczająca z walki oraz dawka śmiertelna dla podobnych środków trujących w przybliżeniu jest proporcjonalna do czasu ekspozycji. Z drugiej strony znane są ST, dla których detoksykacja w organiźmie zachodzi ze znaczną szybkością. Cyjanowodór rozkłada się w organiźmie z szybkością wynoszącą około 0.097 mg na 1 kg żywej wagi w czasie 1 minuty.Np.jeżeli człowiekowi o wadze 70 kg wprowadzać w ciągu nieograniczenie długiego odstępu czasu przez drogi oddechowe lub drogą zastrzyku cyjanowodór z szybkością 1,2 mg/min. to nie wystąpią żadne szkodliwe objawy. Jeżeli jednakże temu samemu człowiekowi wprowadzić tym samym sposobem 62 mg cyjanowodoru w czasie 10 minut, to nastąpi zejście śmiertelne.

Zdolność organizmu do detoksykacji cyjanowodoru oraz niezdolność powodowania detoksykacji fosgenu oznacza, że w przypadku krótkotrwałych ekspozycji współczynnik smiertelności dla cyjanowodoru jest niższy niż współczynnik smiertelności dla fosgenu.Przeciwnie - przy długotrwałych ekspozycjach spółczynnik smiertelności dla fosgenu będzie niższy niż dla cyjanowodoru.Działanie fosgenu jest kumulatywne w tak wysokim stopniu, że prawie minimalne stężenie fosgenu wykrywane za pomocą powonienia /6 mg/m^3/ jest smiertelne podczas przebywania w atmosferze tak skażonej bez maski w ciągu 5 godzin.Dla iperytu charakterystyczną jest również kumulatywność. Długotrwałość oddziaływania na ludzi zupełnie niskimi stężeniami iperytu może spowodować podwyższenie czułości organizmu w odniesieniu do małych stężeń.Fakt ten, że środki trujące podobne do cyjanowodoru i chlorocyjanu ulegają w organiźmie stosunkowo szybkiej detoksykacji oznacza,

że dla osiągnięcia maksymalnego skażającego działania przy zastosowaniu par tych ST wymyga się aby zostały stworzone wysokie stężenia.

Działanie na skórę i oczy

Niektóre środki trujące charakteryzują się wysoką toksycznością przy działaniu na skórę i oczy i na odwrót, inne środki trujące nie działają na skórę ani na oczy. ST o działaniu trującym nie działają w sposób widoczny na organizm w całości, a skażają jedynie oczy. Dla ST parzących charakterystycznym jest skażenie wszystkich zewnętrznych i wewnętrznych powierzchni ciała.

Toksyczne własności ST tej grupy w pełni przejawiają się przenikając te powierzchnie. ST o działaniu ogólnotrującym i ST, działające na system nerwowy, za wyjątkiem parzących, charakteryzują się stosunkowo małą toksycznością w działaniu przez skórę. Ciekły chlorocyjan[1] może jednak zawierać produkty rozkładu posiadające słabe działanie parzące. Czysty, ciekły chlorocyjan wywołuje ostre pieczenie w zetknięciu ze skórą. Działanie to jest jednak przejściowe i nie pozostawia żadnych następstw. ST powodujące wymioty i ST o działaniu duszącym oddziaływują na organizm tylko przez drogi oddechowe.

Szybkość działanie

Szybkość reakcji organizmu na działanie ST zawarta jest w szerokich granicach i nawet ST zaklasyfikowane w/g toksycznej i fizjologicznej własności do tej samej grupy mogą się charakteryzować różnymi szybkościami porażania organizmu. Np. iperyt nie wywołuje po dostaniu się na skórę natychmiastowych skutków skażenia, a utajony okres działania trwa kilka godzin, a w niektórych wypadkach dochodzi do 10 -12

do 10-12 dni. Przeciwnie Iuizyt - przy dostaniu się na skórę powoduje natychmiastowe uczucie pieczenia, a po około pół godzinie pojawiają się pęcherze. Iperyt charakteryzuje się w porównaniu ze wszystkimi ST tej grupy, najbardziej długotrwałym utajonym okresem działania.

ST- paralityczno- drgawkowe i ST ogólnotrujące, za wyjątkiem arsenowodoru, charakteryzują się wysoką szybkością działania na organizm. Dlatego też środki pierwszej pomocy należy stosować w ciągu 2 minut po przedostaniu się do organizmu smiertelnej dawki tych ST, tylko tym sposobem można w porę nie dopuścić do śmierci.

ST w działaniu wymiotnym charakteryzuje się także szybkim działaniem na organizm i są skuteczne tylko przy dostaniu się do organizmu przez drogi oddechowe.

II. Własności fizyczne.

Wa,nymi własnościami fizycznymi bojowych środków trujących, posiadającymi znaczenie dla wojska są następujące:

1. Gęstość pary
2. temperatura topienia
3. temperatura krzepnięcia
4. prężność pary
5. lotność
6. temperatura zapłonu
7. temperatura rozkładu
8. zdolnpść do zastojów
9. zdolność do wytwarzania aerozolii.

1. Względna gęstość pary nazwa się stosunek gęstości pary śroska trującego do gęstości danego gazu np. powietrza w stałej temperaturze i dla stałego ciśnienia. Na podstawie gęstości pary można określić przybliżoną trwałość. ST w dolinach na nizinnych odcinkach terenu, ponieważ szybkość dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z gęstości.

Wynika że stąd , że szybkość będzie tym większa im mniejszą gęstość posiadają pary danego środka. Rozproszenie się i straty bojowych własności fali ST o małej gęstości pary będzie zachodziło szybciej niż rozpraszanie się fali ST o dużej gęstości pary.Jednak dyfuzja nie odgrywa zasadniczej roli w rozproszeniu się fali ST, szczególnie po rozcieńczeniu fali w efekcie wymieszania się z powietrza. Prądy powietrzne i inne czynniki odgrywają nieporównanie większą rolę niż dyfuzja i gęstość pary.

2. Temperaturą topienia nazwy się temperatura, w której podczas nagrzewania związek przechodzi ze stanu stałego w stan ciekły. Temperatura topienia środków trujących wpływa na budowę, a szczególnie na własności balistyczne pocisków zawierających substancje chemiczne. W przypadku niskiej temperatury topienia białego fosforu, wypełnione nim miny i pociski winny być przechowywane w położeniu poziomym celem zapobieżenia zmianie punktu ciężkości i występowaniu niepewności lotu pocisku.

Większość ST w normalnych warunkach, tzn. 20°C i 760 mm słupa Hg, jest ciekła. Pomijając niewielką ilość chlorowcooksymów występujących w stanie stałym, znane są jedynie niewielkie liczby stałych związków, które znajdują zastosowanie jako ST w stanie stałym, dwufenylochloroarsyna, dwufenylocyjanoarsyna,fenarsazyna, chloroacetofenon.

Temperaturą krzepnięcia, nazywa się temperatura, w której związek podczas ochładzania przechodzi ze stanu ciekłego w stan stały. Znajomość temperatury krzepnięcia ST jest nieodzowna o tyle o ile prężność pary związku stałego poniżej temperatury krzepnięcia jest b. niewielka, co wyklucza możliwość wykorzystania dla skażenia wojsk parami tego ST.

3. Temperaturą wrzenia nazywa się taka temperatura, w której prężność pary cieczy równa się ciśnieniu, atmosferycznemu. Znając temperaturę wrzenia danego ST można określić jego trwałość. Czym wyższa temperatura wrzenia środka trującego, tym niższa prężność jego pary i tym wyższa trwałość tego środka w zwykłych temperaturach.Tak np. iperyt wrze w 228°C i charakteryzuje się dużą trwałością.Fosgen wrze w temp.8,3°C i

i jest latem nietrwały.

Należy nadmienić, że trwałość niektórych środków trujących można zmieniać w zależności od sposobu użycia i od typu pocisku, w którym są one użyte.

4. Prężnością pary nazywa się maksymalne ciśnienie jakie istnieje nad powierzchnią ciekłego środka trującego w nieobecności innych ciał lotnych np. powietrza. Obecność innego środka lotnego nie wpływa na prężność pary danego środka trującego, lecz ciśnienie ogólne będzie równe sumie ciśnień wszystkich znajdujących się w danej objętości par lub gazów pod warunkiem, iż między nimi nie zachodzi reakcja. W dowolnej temperaturze substancje stałe i ciekłe charakteryzują się pewną wielkością prężności pary, która może być zupełnie małą. Przy znacznej próżności pary można uważać, że dana substancja posiada znaczenie jako środek trujący, działający w stanie pary. Prężność pary jest jedną z ważniejszych własności określających bojowe zastosowanie i trwałość ST.

O opiniowaniu przydatności danego środka trującego do celów wojskowych decyduje znajomość jego prężności par w danej temperaturze. Prężności np. w $25^{0}C$ wahają się w dość szerokich granicach i tak

fosgen w $25^{0}C$ ma prężność 1173,4 mm słupa Hg
iperyt " " 0.115mm " "
tabun " " 0.07 " "

5. Lotnością nazywa się ciężar pary danej substancji w jednostce objętości powietrza w stanie równowagi w danej temperaturze. W określonej temperaturze ilość substancji stałej lub ciekłej, która przechodzi w stan gazowy, a więc zamienia się na parę zależy od ciśnienia zewnętrznego, ciśnienia cząstkowego, objętości i ciężaru cząsteczkowego danego środka trującego.

Zależność te można ująć następującym wzorem:

$$c = \frac{M \cdot p}{R \cdot T}$$

M - ciężar cząsteczkowy substancji
p - ciśnienie cząstkowe par ST
R - stała gazowa
T - temperatura w skali bezwzględnej.

W praktyce posługujemy się wzorem, pozwalającym w prosty sposób obliczyć najwyższe stężenie ST w danej temperaturze.

$$C = \frac{M \cdot p \cdot 10^6}{Pa \cdot 22{,}4 \,/\, 1 + \frac{t}{273} \,/} \cdot \quad mg/m^3$$

c - stężenie BST maksymalne lub lotność

M - ciężar cząsteczkowy danego ST

p - prężność pary nasyconej substacnji w tempełaturze t

Pa - ciśnienie atmosferyczne

t - temperatura w ^oC

Poniższa tabela ilustruje prężność par nasyconych szeregu bojowych środków trujących w zależności od temperatury:

BST	-10^0	0^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	35^0
fosgen	282,0	553,0	889,0	-	-	-	-	-
bromyoyjan	5,9	21,2	-	63,6	89	119,5	-	223,5
metylodwuchloroarsyna	0,53	2,17	-	5.94	-	0,83	-	19.33
chloropikryna	1,9	5,7	0,37	3.82	8.31	23.81	31.1	40.14
luizyt	-	0.087	-	-	0.395	-	-	-
iperyt	0,0045	0,010	0,0256	0,0417	0,0650	0,0996	0,1[illegible]0	0,222
chloroacetofenon	-	0,0028	-	0,0078	-	0,188	-	0,558
dwufenylochloroarsyna	-	0,0001	-	-	-	0.0003	-	-

Metody określania prężności pary nasyconej substancji są różne - takie jak metoda statyczna, dynamiczna, "umoszenia pary" i tym zagadnieniem zajmować się nie będziemy.

Prężność pary nasyconej zależy od charakteru substancji i temperatury. Im wyższą prężność pary posiada substancja tym łatwiej osiągnąć większe jej stężenie w powietrzu, czyli mówimy, że lotność jej jest większa.

Herbst stwierdził, że w pobliżu temperatury pokojowej lotność zwiększa się dwukrotnie o ile temperatura wzrośnie o 10°C. A więc w pobliżu temperatury pokojowej zmianie temperatury 1°C odpowiada zmiana lotności równa w przybliżeniu 10%.

Do porównania lotności, wahającej się w dużych granicach mogą posłużyć dane następujące dla temperatury 20°C:

dwufenylocyjnaoarsyna	0.17 mg/m3
iperyt	625.00 mg/m^3
metylodwuchloroarsyna	74.400.00 mg/m^3
chloropikryna	184.000.00 mg/m^3

6. Temperaturą zapłonu nazywa się temperatura, w której środek trujący wydziela taką ilość par, która pozwala na zapalenie się w kontakcie z płomieniem. Temperatura zapłonu jest ważną własnością w odniesieniu do tych ST, które posiadają duże prężności pary i małe ciepło parowania, a więc szybko uzyskuje się dostateczną ilość pary do zapłonu. Cyjanowodór należy do tych właśnie środków trujących, w odniesieniu do których ważną jest omawiana wielkość. Znaczenie cyjanowodoru jako środka trującego, stosowanego szczególnie w pociskach i minach znacznie się zmniejsza ze względu na niską temperaturę jego zapłonu.

7. Temperaturą rozkładu nazywa się temperatura, w której dana substancja rozkłada się na inne substancje będące pierwiastkami lub związkami. Temperatura

rozkładu jest jedną z podstawowych cech w ocenie bojowych środków trujących. Niska temperatura rozkładu, często leżąca poniżej temperatury wrzenia środka trującego, limituje możliwość jego stosowania a szczególnie możliwość stosowania w pociskach bez znacznego rozkładu. Celem uniknięcia w możliwie największym stopniu skutków temperatury rozkładu trzeba stosować odpowiednie środki zmniejszające jej wpływ, szczególnie takie substancje, które posiadają znaczne ciepło parowania. Substancje trujące, posiadające duże ciepło parowania wymagają dopływu znacznej ilości ciepła, by pocisk wypełniony cieszą zmienić w parę.

8. W ścisłym powiązaniu z lotnością pozostaje pojęcie zdolności do wytwarzania zastojów. Jest ono miarą czasu, podczas którego dana substancja może pozostawać na otwartym miejscu. W zależności od przewidywanego działania taktycznego środka trującego wybiera się substancje lotne lub zdolne do wytwarzania zastojów. Dziś będąc w posiadaniu dużego arsenału metod i środków można dowolnie regulować tę własność. Np. iperyt można, dzięki stosowaniu dodatków z rodzajów lateksu czy tworzyw syntetycznych doprowadzić do stanu długiego pozostawania w terenie / środki trujące zagęszczone/ lub przez zastosowanie metody przeprowadzenia w aerozol, substancje trudno-lotne doprowadzić do łatwego przejścia w stan pary.

Czyniono pewne wysiłki, by w sposób matematyczny za pomocą prostych zależności podać cyfrowe wartości zdolności do wytwarzania zastojów, ale podjęto w tej mierze wysiłki jak np. Leitnera - nie dają praktycznych zadawalających rezultatów.

Niewątpliwie temperatura otoczenia, ruch powietrza i ukształtowanie terenu wpływa na tę własność.

9. Zdolność do wytwarzania aerozoli.

Przez aerozol rozumie się układ koloidalny, złożony z gazowego środka dyspersyjnego /w najprostszym przypadku powietrza/, w którym są rozproszone pseudostabilnie ciała stałe lub cieczе o wymiarach cząstek leżących w granicach 10^{-6} -10^{-4} cm.

Tego rodzaje aerozole są na ogół niewidoczne dla oka, mogą być uwidocznione dopiero w wyniku sedymentacji lub kondensacji, a więc w przypadku przejścia do układów bardziej "zagęszczonych". Niezależnie od metod naturalnych można i na drodze sztucznej otrzymać aerozole. Możliwe to jest w wyniku stosowania metod takich jak rozpylenie cieczy za pomocą sprężonego powietrza czy ultradźwięków czy też rozpylenie substancji stałych za pomocą sprężonego powietrza lub metod wybuchowych. Przeprowadzenie substancji w stan aerozolu może również nastąpić w wyniku stosowania metod kondensacyjnych, przechłodzenia par, sublimacji kondensacyjnej, koagulacji za pomocą ultradźwięku itp. Aerozole mogą powstawać również w wyniku reakcji chemicznych. W ostatnich latach zaadoptowana jest metoda otrzymywania aerozoli przez stosowanie gazów nośnych typu frigenów czy frigedonów.

Trudnolotne, organiczne połączenia fosforowe zalicza się obecnie do najważniejszych środków trujących, które mogą znaleźć zastosowanie jako aerozole.

Podobnie jak biologiczne i chemiczne substancje trujące mogą mieć zastosowanie w postaci aerozolu tak i odpowiednie środki ochrony mogą być stosowane formie aerozoli. Szczególnie obecnie wiele nacisku kładzie się na stosowanie aerozolowej metody degazacji.

III. Własności chemiczne.

Następujące własności chemiczne bojowych środków chemicznych zasługują na uwagę: trwałość wobec wody /wilgoci/, odporności w stosunku do środków utleniających i redukujących jak również w odniesieniu do innych czynników chemicznych; procesy samorzutnego rozpadu, które mają wpływ na składowanie, zachowanie się w odniesieniu do naczyń w których składuje się i transportuje się ST, odporność na działanie wybuchu.

1. Trwałość wobec wody.

Rozwój bojowych środków chemicznych pod kątem odporności na działanie wody jest sprawą zasadniczą, ponieważ związki chemiczne, które ulegają wpływowi wilgoci nie mogą znaleźć zastosowania do celów wojskowych, a przede wszystkim do zastosowania w terenach wilgotnych. Poza tym takie środki można łatwo uczynić nieszkodliwymi za pomocą wody. Substancje wrażliwe na wilgoć wymagają specjalnej opieki w przechowywaniu i składowaniu.

Przykładem substancji trującej nieodpornej na działanie hydrolityczne, a jednak mającej zastosowanie, może być fosgen. Jego użycie, mimo tej wady, podyktowane zostało bezpośrednim działaniem trującym oraz nieskomplikowaną metodyką otrzymywania na skalę przemysłową i ekonomicznością produkcji. Przykładami substancji trujących, które są odporne na działanie wody, a nawet się dobrze w niej rozpuszczają mogą być kwasy fluorokarboksylowe czy sarin. Poza odpornością na działanie wody, substancje trujące winny być odporne na działanie wodnych roztworów zasad i kwasów, co ważne jest ze względu na metody odkażania. O wiele cenniejszą jest odporność w odniesieniu od kwaśnych roztworów niż do roztworów alkalicznych.

2. Trwałość wobec środków redukujących i utleniających oraz innych czynników.

Nieznaczne zmiany strukturalne, które mogą występować w cząsteczce, mogą zmieniać charakter odpowiednich związków w sposób zasadniczy. Tak np. przeprowadzenie iperytu w sulfotlenek zmniejsza w znacznym stopniu jego własności trujące. Podobnie redukcja estrów fosfo-

rowych z fosforu pięcio do trójwartościowego zmniejsza znacznie własności trujące powstających produktów lub nawet całkowicie ona zanika. Najważniejszymi środkami odkażającymi są albo środki utleniające albo redukujące. Zmieniają one dodatkowo środek trujący w ten sposób, że powodują jego rozpad, chlorowane wywołują dodatkowe reakcje. Do najczęściej stosowanych odkażalników należy wapno chlorowane, które jest bardzo cenne, ze względu na równoczesne działanie utleniające i chlorujące.

Znane są również środki chemiczne, na których działanie środki trujące są bardzo wrażliwe. Można np. przez kompleksowanie, kondensację, lub chlorujące rozszczepienie działających substancji wzmóc lub osłabić trujące działanie ST. Jest zupełnie zrozumiałe, że istnieje ograniczona ilość związków chemicznych, które dostatecznie szybko reagują z środkami trującymi i nadają się na odkażalniki. O ile w literaturze wojskowej dyskutuje się nad mniejszą lub większą odpornością danego środka trującego, to zawsze ma się na myśli te środki, które są odpowiednie z technicznego i ekonomicznego punktu widzenia.

3. Procesy rozpadu, wpływające na składowanie.

Reaktywność środków trujących nie jest zawsze związana z obecnością substratów, obecnych w ilościach stechiometrycznych, reagujących z odpowiednią ilością ST. Mogą one ulegać zmianie w wyniku reakcji wewnątrz cząsteczkowych, a tym samym stać się nieczynnymi jako trucizny. Powstawanie tego rodzaju produktów rozpadu może być zahamowane przez odpowiednie stabilizatory lub co najmniej szybkość ich rozpadu znacznie zmniejszona. Na ogół problem odpowiednich stabilizatorów dla środków trujących długo jeszcze nie będzie rozwiązany.

Związkami o zmniejszonej zdolności składowania są np. oksymy chlorowców, które mogą ulegać rozkładowi w różny sposób, a nawet z wybuchem. Również i kwas cyjanowodorowy bezwodny, nawet mimo dodatku stabilizatora nie jest trwały, ulega polimerazacji. Bromoaceton, chlorowcoketony, czy etery dają się składować przez czas dłuższy po dodaniu tlenku magnezu.

Estry kwasu fosforowego mogą być przez dłuższy okres magazynowane o ile są dostatecznej czystości i są odpowiednio stabilizowane. Podobnie jak u wielu związków chemicznych, niewielkie ilości zanieczyszczeń mogą powodować katalityczny rozkład. Ponieważ w przypadku bojowych środków trujących mamy do czynienia w większości z substancjami o technicznej czystości i przeto dane dotyczące możliwości i czasokresu składowania są ważne, a stała kontrola analityczna jest niezbędna.

4. Zachowanie się ST w odniesieniu do tary podczas składowania.

W większości przypadków środków trujących mamy do czynienia z chlorowcopochodnymi związków organicznych. Jest sprawą bardzo ważną, by dokładnie wiedzieć, jakie są własności tych substancji, które w danej tarze mają być przechowywane.
Niezależnie od tego, że niewielkie ilości wolnych chlorowców, chlorowcowodorów, produktów rozpadu czy produktów ubocznych są zawarte w ST, należy również brać pod uwagę i te agresywne substancje, które powstają podczas składowania. A więc w wyborze tary do składowania czy transportu należy brać pod uwagę jej odporność na korozję, a w przypadku stosowania tworzyw syntetycznych trzeba badać ich rozpuszczalność, pęcznienie, mięknięcie i przepuszczalność. Nie istnieje jeszcze taki materiał uniwersalny, który odpowiadałby wszystkim wymaganiom mechanicznym i chemicznym w odniesieniu do tary. Pomimo posiadania takich tworzyw jak polietylen, które wykazują dużą odporność chemiczną, trzeba naczynia zewnętrzne ochraniać przez emaliowanie, cynowanie, ołowienie lub stosowanie wykładzin szklanych czy ceramicznych.

Wytwórnie środków trujących stoją niejednokrotnie przed problemem prawie nierozwiązalnym jeżeli chodzi o stosowanie odpowiednich materiałów np. w produkcji sarinu.

Znajomość działania ST na różne materiały jest konieczna nie tylko z punktu widzenia transportu czy stosowania do amunicji, ale również ze względu na ochronę przed tymi środkami w przypadku stosowania ich przez nieprzyjaciela.

5. Odporność na działanie wybuchu.

Srodki trujące, mające być stosowane w granatach, muszą wykazywać dostateczną odporność i trwałość na działanie wysokich temperatur i ciśnień, takich jakie powstają podczas wybuchu. Tak np. cyjanek bromobenzylowy, ze względu na brak trwałości w odniesieniu do wysokich temperatur, nie nadaje się do napełnienia pocisków, natomiast takie substancje jak chloroacetofenon, dwufenylochloroarsyna czy chlorek fenarsazyny mogą być stosowane do tego celu. Stosowanie środków nieodpornych na działanie wybuchu jest możliwe, ale za pomocą wylewania lub rozpraszania w postaci aerozolu za pomocą samolotów czy rakiet.

Srodki trujące o działaniu parzącym.

Srodki trujące o działaniu parzącym stosuje się dla skażenia siły żywej. Przez stosowanie tej grupy ST można ograniczyć nieprzyjacielowi możliwość korzystania z terenu, opóźnić przesunięcie, utrudnić zaopatrywanie oraz wykorzystanie części materiałowej i uzbrojenia.

Srodki o działaniu żrądo-parzącym skażają oczy, płuca i wywołują pojawienie się pęcherzy na skórze.
W czasie pierwszej wojny światowej stosowano jeden ST o działaniu żrąco-parzącym - iperyt. Dla iperytu charakterystyczny jest zapach i wysoka trwałość.

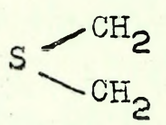
ST tej grupy działają w ten sposób, że w okresie ekspozycji nie ma uczucia bólu, a pierwsze objawy występują w okresie późniejszym. Ochrona przed środkami trującymi tej grupy jest utrudniona, ponieważ zatruwają one wszystkie części ciała, tak w postaci pary jak i cieczy.

I p e r y t.

Zastosowanie przez Niemców w lipcu 1917 roku dwuchlorodwumetylenotioeteru nad rzeką Ipr przeciw wojskom angielskim rozpoczęło nową erę w rozwoju wojny chemicznej. Iperyt był stosowany w pociskach artyleryjskich i jego stosowanie przeszło oczekiwanie. Do momentu zastosowania iperytu środki ochrony nie były zbyt skomplikowane i w swym rozwoju szły równolegle do środków napadu.

Do skażenia zastosowano 12.000 ton iperytu. W okresie od lipca 1917 roku do listopada 1918r. przez punkty ewakuacyjne armii angielskiej przeszło około 160.000 zatrutych gazem, z czego 77% stanowiły zatrucia iperytem. Liczba zatruć iperytowych w pierwszej wojnie wynosiła około 400.000, więc średnio na zatrucie jednego człowieka trzeba było około 30 kg. iperytu. Porównawczo na 1 zatrutego środkami o działaniu duszącym przypadało około 103 kg. ST.

Siarczek 2,2 dwuchloroetylowy, siarczek dwuchlorodwuetylowy, iperyt /Lost, Mustard Gas. HS. Ye. Yt/.



c.cz.159.08 t.t.14,4° t.w.217,5°
gęstość d=1,2741.

Własności fizyczne.

W normalnych warunkach iperyt jest oleistą cieczą bezbarwną wrzącą w temp. 217,5° z częściowym rozkładem. Czysty związek topi się w 14,4°, gęstość jego w 20° wynosi 1,2741 g/cm^3. Produkt techniczny ma zabarwienie żółtobrązowe oraz słodkawy zapach, przypominający musztardę.

Zależność gęstości i objętości właściwej od temp. podaje tabelka:

temp.	gęstość	obj. właściwa
15	1,2790	0,781
20	1,2741	0,785
25	1,2686	0,788
30	1,2635	0,791
35	1,2584	0,795
40	1,2531	0,798

Gęstość par iperytu w stosunku do powietrza wynosi 5,4.

Prężność par iperytu w dowolnej temp. t obliczyć można ze wzoru:

$$\text{Lg } p = 8{,}3937 - \frac{2734{,}5}{273{,}2 + t}$$

Prężność par iperytu w torach oraz jego lotność w mg/l w zależności od temp. podaje poniższa tabelka:

temp. ^{o}C	p T	lotność mg/l
0	0,035	0,327
10	0,055	0,496
15	0,075	0,664
20	0,115	1,001
30	0,225	1,894
40	0,450	3,667
50	0,830	6,555
60	1,552	11,870

Ponieważ prężność par iperytu jest stosunkowo niewielka, posiada on również małe ciepło właściwe /0,330 kal/ i ciepło parowania /80 kal/, jest on związkiem trwałym, utrzymującym się bardzo długo w terenie szczególnie zalesionym i pokrytym krzakami, w rowach strzeleckich, lejach po pociskach itp.

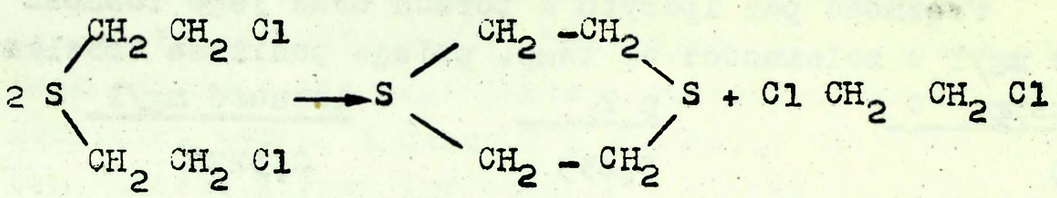
W gleby piaszczyste przenika iperyt do głębokości kilkunastu centymetrów, utrzymuje się tam jednak dość słabo ze względu na łatwe ogrzewanie promieniami słonecznymi podłoża piaszczystego.

Iperyt rozpuszcza się doskonale w tłuszczach, olejach, smarach i prawie wszystkich odczynnikach organicznych, nie wyłączając stałych i ciekłych S.T. Jest on doskonale adsorbowany przez gumę i kauczuk oraz skórę i wyroby tekstylne, dlatego też umundurowanie, sprzęt i uzbrojenie muszą być odkażane bardzo dokładnie.

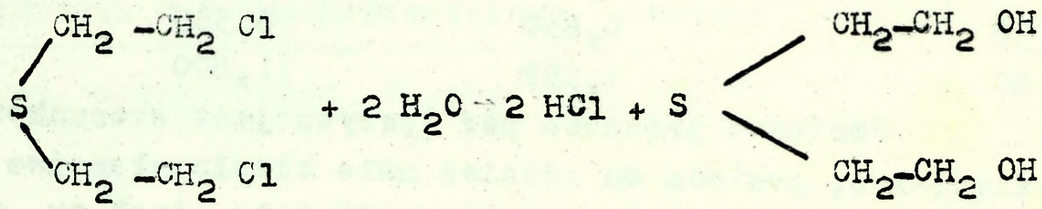
Ciekły iperyt przenika również głęboko w drewno, papier, fibrę. Skażenie tego typu przedmiotów parami iperytu nie ma jednak praktycznego znaczenia.

Własności chemiczne.

1. W zwykłej temp. iperyt jest substancją bardzo trwałą. W temp. podwyższonych, już około 150^{o} zaczyna się powolny jego rozkład, który w 500^{o} przebiega bardzo szybko, tworzy się przy tym dwutian i dwuchloroetan /7/.



2. Iperyt rozpuszcza się w wodzie w ilości około 1%, hydrolizuje przy tym na związki nietoksyczne - tiodwuglikol /siarczek 2,2 - dwuchydroksy etylowy/ i kwas solny wg równania:



Tiodwuglikol jest bezbarwną, syropowatą cieczą o charakterystycznym zapachu. Rozkłada się podczas destylacji pod normalnym ciśnieniem. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i odczynnikach organicznych.

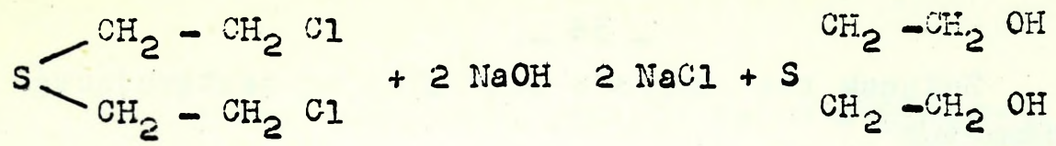
Hydroliza iperytu w normalnej temp. podczas energicznego mieszania zachodzi dość szybko, co charakteryzuje tabelka:

Czas mieszania:	procent shydrolizowanego iperytu
2 godziny	22
6	35
12	45
19	55
24	60
26	65
47	75
80	97

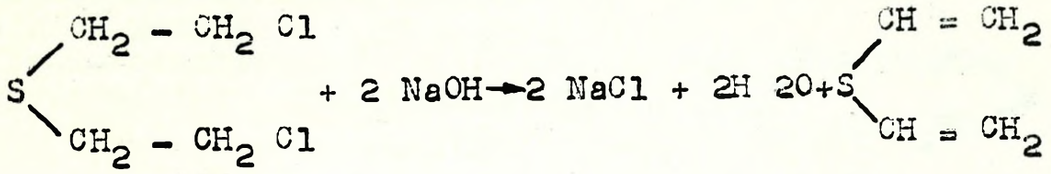
Podwyższona temperatura znacznie przyśpiesza ten proces.

W 0^{o}	w ciągu	1 godziny	hydrolizuje	0,3%	iperytu
10^{o}	"	"	"	6,7%	"
34^{o}	"	"	"	10,0%	"
100^{o}	"	"	"	97,2%	"

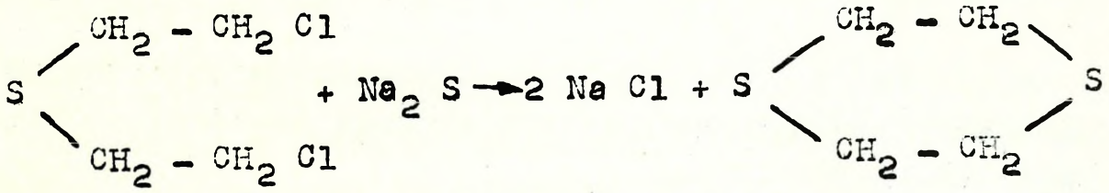
3. Iperyt hydrolizuje bardzo łatwo pod wpływem alkaliów. Np. ogrzewanie iperytu z 20% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego powoduje 100% hydrolizy w ciągu kilkunastu minut.



4. Alkoholowe ługi hydrolizują iperyt w nieco odmienny sposób: oderwane zostają dwie cząsteczki chlorowodoru i otrzymuje się nietoksyczny siarczek dwuwinylowy, polimeryzujący łatwo na smolistą masę /9/.

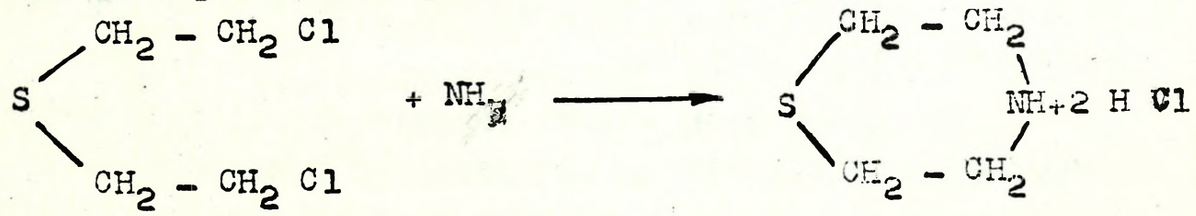


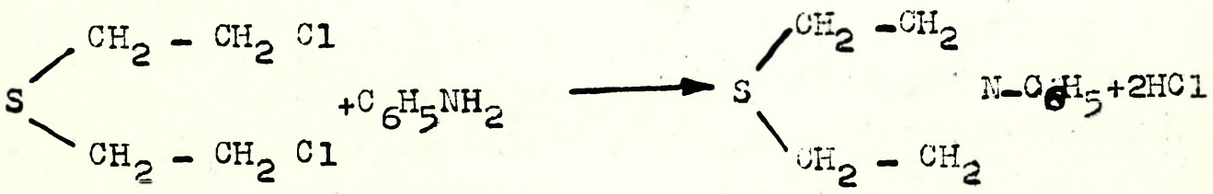
5. Roztwory wodne siarczku sodowego reagują powoli z iperytem wg równania:



Reakcja ta zachodzi szybko w temp. podwyższonych oraz przy użyciu amulgatorów, homogenizujących środowisko reakcji.

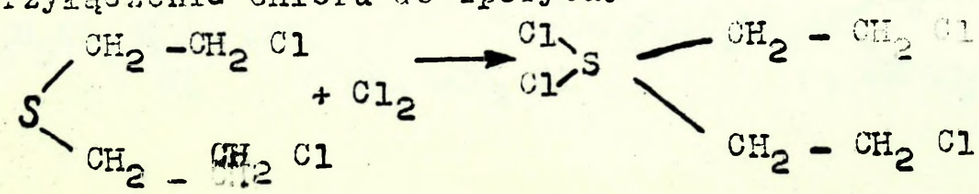
6. Z amoniakiem i aminami reaguje iperyt z wytworzeniem odpowiednich pochodnych 1,4 tiazyny np:



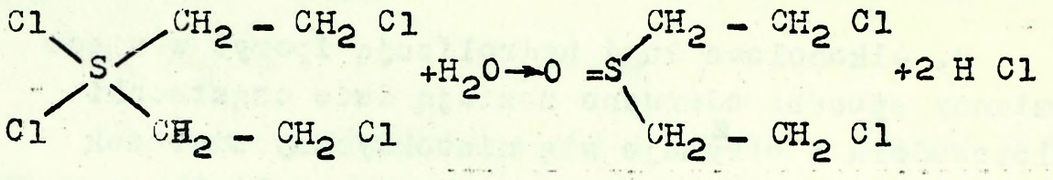


7. Chlorowanie iperytu przebiega dosyć łatwo, proces ten jest jednak dość skomplikowany. Najprawdopodobniej reakcja posiada następujący mechanizm:

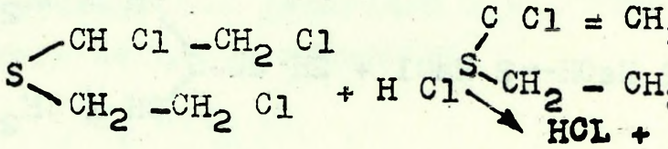
W pierwszym etapie tworzy się nie-trwały produkt przyłączenia chloru do iperytu.



Związek ten rozkłada się dalej wg następującego schematu:

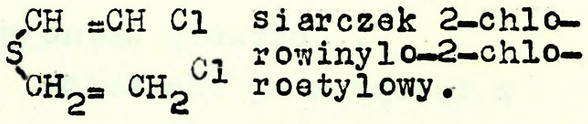


sulfotlenek dwuchlorodwuetylowy



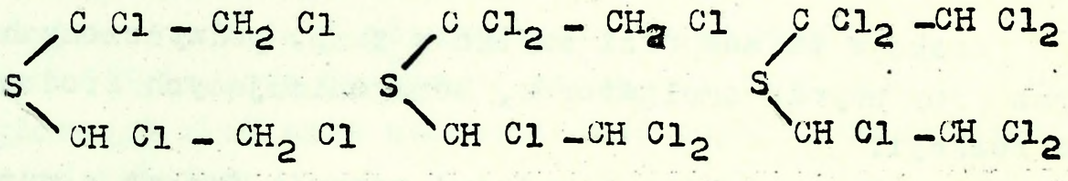
siarczek 1-chlorowinylo-2-chloroetylowy.

siarczek 1,22-trójchlorodwuetylowy.



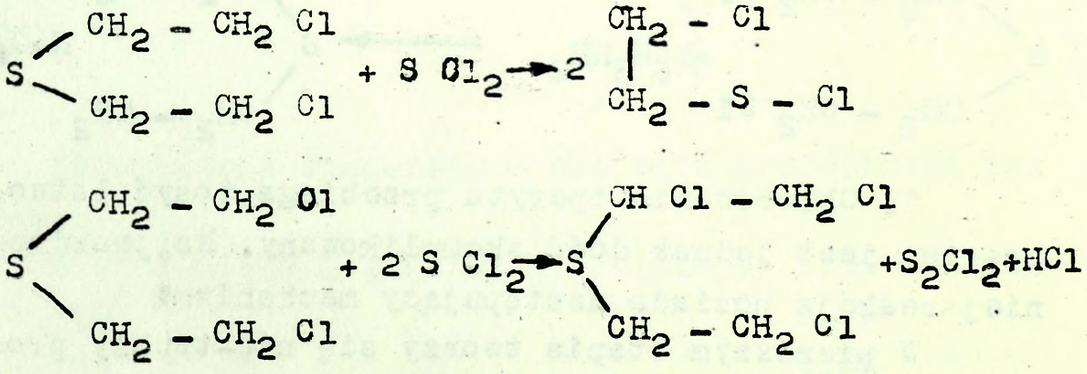
siarczek 2-chlorowinylo-2-chloroetylowy.

Prócz tych związków, z produktów chlorowania iperytu wyodrębniono jeszcze związki zawierające większe ilości chloru np.

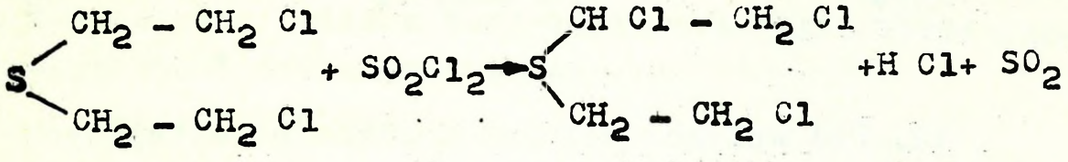


Wszystkie te substancje odznaczają się niewielką tylko toksycznością. Analogiczny prawie przebieg posiada bromowanie iperytu.

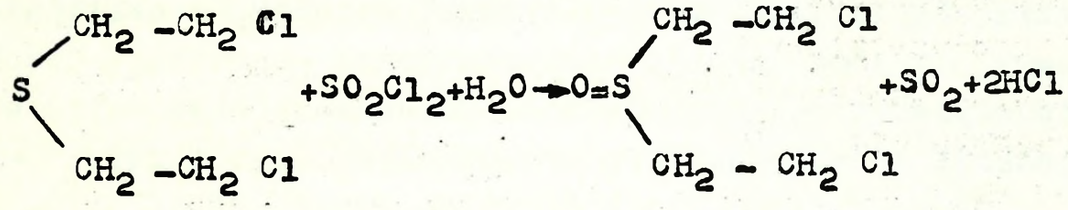
8. Dwuchlorek siarki reaguje energicznie z iperytem nawet w 0°, tworzą się przy tym różne produkty, zależnie od stosunków molwych użytych w reakcji odczynników:



9. Chlorek sulfurylu reaguje łatwo z iperytem, przebieg reakcji zależny jest od warunków. W środowisku bezwodnym następuje chlorowanie iperytu:



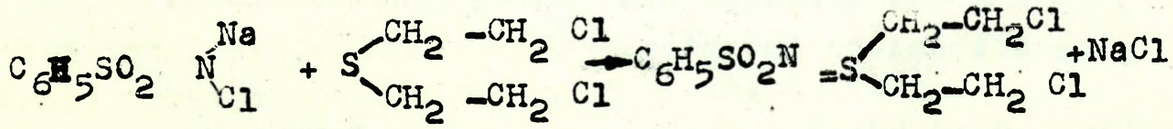
W obecności wody iperyt zostaje utleniony do sulfotlenku wg równania:

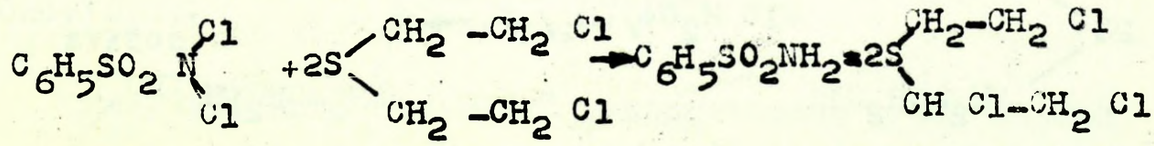


10. Reakcja bezwodnych podchlorynów wapniowego lub sodowego z iperytem jest bardzo gwałtowna, doprowadzić może ona nawet do samozapłonu. Przebieg tych reakcji jest bardzo skomplikowany. W zasadzie zachodzą tu procesy rozpadowego utleniania i wtórne chlorowanie powstałych produktów. Ostatecznymi produktami tych reakcji są chloroform, kwas octowy, kwas siarkowy, chlorowodór i dwutlenek węgla.

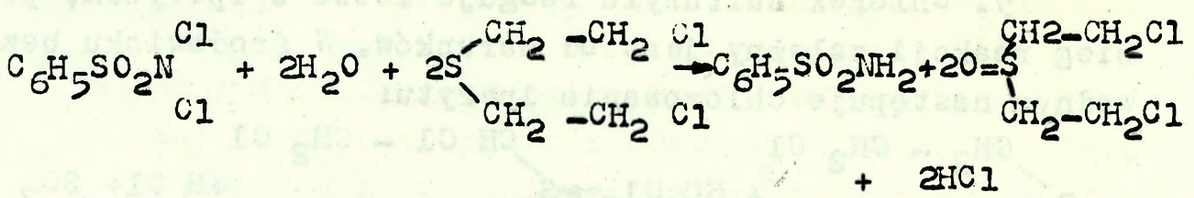
W roztworach wodnych podchloryny reagują mniej energicznie, a procesy utleniania przeważają nad chlorowaniem.
Głównym produktem tych reakcji jest dwuchlorodwuetylosulfotlenek.

11. Chloraminy B i T reagują łatwo z iperytem, dając substancje pozbawione działania trującego. W środowisku bezwodnym powstają produkty przyłączenia i chlorowania np.

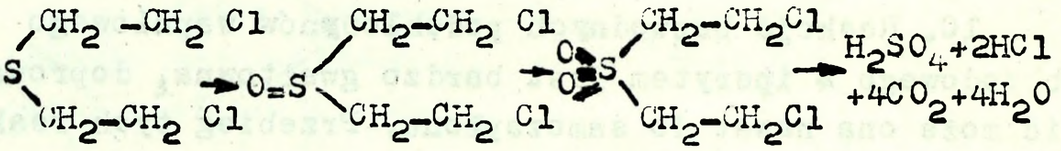




W obecności wody przeważają reakcje utleniania, spowodowane wstępną hydrolizą chlorowania.



12. Pod wpływem silnych środków utleniających takich jak nadmanganian potasowy, kwas azotowy, mieszanina chromowa, woda utleniona, itp. iperyt daje w pierwszym etapie dwuchlorodwuetylosulfotlenek, a następnie, zwykle w podwyższonych temperaturach - powstaje dwuchlorodwuetylosulfon. Duży nadmiar utleniaczy oraz ostre warunki reakcji spowodować mogą rozpad całej cząsteczki.

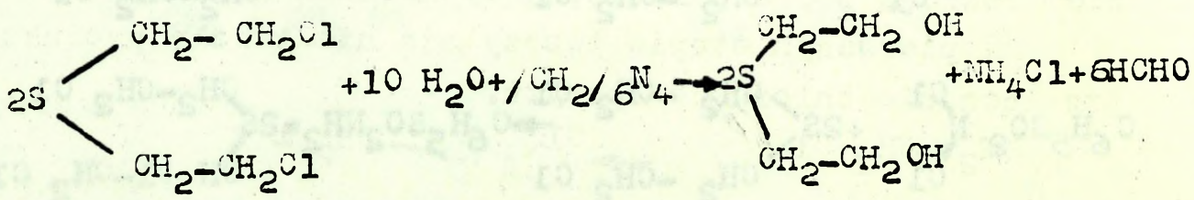


dwuchlorodwuetylosulfotlenek dwuchlorodwu - etylosulfon

2.2 - Dwuchlorodwuetylosulfotlenek jest substancją stałą, topiącą się w 110°. Jest to związek bezwonny, rozpuszczalny w wodzie w ilości około 1,5%, dobrze rozpuszczalny w odczynnikach organicznych. Posiada silne własności ogólnie trujące, nie działa jednak zupełnie na skórę.

2.2 - Dwuchlorodwuetylosulfon tworzy bezbarwne, bezwonne kryształy o t.t.52° i t.w. $_{15}$ 181°. Rozpuszcza się źle w wodzie i odczynnikach organicznych, jego własności trujące zbliżone są bardzo do działania iperytu.

13. Iperyt reaguje szybko z wodnymi roztworami urotropiny, tworząc nietoksyczny dwutioglikol, z tego powodu można stosować urotropinę nawet w chemoterapii przy zatruciach iperytem.



14. W zwykłej temperaturze czysty iperyt nie działa praktycznie na stal, żelazo, glin, cynk i ołów. W 100° stal jest słabo korodowana, natomiast glin i ołów nie ulegają żadnym zmianom.

Techniczny iperyt, szczególnie otrzymany metodą Levinsteina posiada dość silne własności korodujące, wzmagane obecnością soli żelaza.

Otrzymywanie.

Spośród wielu metod przemysłowego otrzymywania iperytu opracowanych podczas I wojny światowej, tylko nieliczne znalazły praktyczne zastosowanie. Spośród nich najciekawsze są metody Meyera, noszące nazwę "The German Process" oraz Guthrie z modyfikacją Levinsteina znana jako "The Allied Process".

Metoda Meyera składała się z następujących etapów:

a/ Otrzymywanie etylenu przez odwodnienie alkoholu etylowego $CH_3-CH_2OH \longrightarrow H_2O + CH_2=CH_2$

b/ Otrzymywanie chlorohydryny etylenowej w reakcji etylenu z wodną zawiesiną wapna chlorowanego podczas przepuszczania dwutlenku węgla.

$Ca(ClO)_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2HClO$; $CH_2=CH_2 + HClO \longrightarrow CH_2OH-CH_2Cl$.

c/ Otrzymywanie tiodwuglikolu działaniem siarczku sodowego na chlorohydrynę

$$2\,CH_2OH-CH_2Cl + Na_2S \longrightarrow 2\,NaCl + S(CH_2-CH_2OH)_2$$

d/ Otrzymywanie iperytu w reakcji tiodwuglikolu z chlorowodorem.

$$S(CH_2-CH_2OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,H_2O + S(CH_2-CH_2Cl)_2$$

Metoda Meyera

a/ Etylen.

Pary alkoholu etylowego przepuszczano przez tlenek

glinu, umieszczony w miedzianych rurach. Katalizator ogrzewany był łaźnią ze stopionego azotanu potasowego do temperatury 350 - 400°, Gazy odlotowe chłodzone wodą, wykroplony alkohol zawracano do produkcji, etylen zbierano nad wodą w żelaznych zbiornikach.

b/ Chlorohydryna etylenowa.

Reakcję przeprowadzono w długich żelaznych cylindrach, wyłożonych od środka blachą ołowianą i chłodzonych zewnętrznie solanką do temperatury 5 -10°.

W zbiorniku umieszczono zawiesinę wapna chlorowanego w wodzie, następnie przez bełkotki wtłaczano dwutlenek węgla w ciągu około 20 minut. Następnie odłączano butle z CO_2 i przepuszczano przez roztwór etylen aż do wysycenia cieczy.

Po skończonej reakcji produkt sączono na filtrprasach pod ciśnieniem. Otrzymany tak roztwór zawierający 10 do 12% chlorohydryny etylenowej podgęszczano na łaźniach parowych do zawartości 18-20% i w tym stanie używano do następnej reakcji.

c/ Tiodwuglikol.

Do gorącego 18-20% roztworu chlorohydryny etylenowej dodawano obliczoną ilość stałego siarczku sodowego i ogrzewano w temperaturze 90-105°, aż do odparowania całej ilości wody.

Gęstą masę sączono pod ciśnieniem i destylowano w próżni.

d/ Iperyt.

Chlorowanie tiodwuglikolu przeprowadzano w żelaznych kotłach o średnicy 2,8 m i wysokości 2,5 m, wyłożonych ołowiem i przystosowanych odpowiednimi wężownicami do ogrzewania lub też chłodzenia. W kotłach umieszczono tiodwuglikol a następnie przez bełkotki wprowadzano chlorowodór suszony stężonym kwasem siarkowym. Tempo przepuszczania chlorowodoru było bardzo powolne, aby chłonął się on całkowicie w roztworze.

Przez cały czas reakcji utrzymywano temperaturę masy w granicach 45-50°.

Po skończonym procesie zawartość kotła rozwarstwiała się, przy czym górną warstwę stanowił iperyt, dolną - dymiący kwas solny. Iperyt zlewano do kotłów destylacyjnych, gdzie pod ciśnieniem 60-70 torów odpędzano chlorowodór i wodę, pozostały iperyt chłodzono i zlewano do żelaznych beczek.

Metoda Guthrie.

Metoda Guthrie polega na jednej właściwie reakcji chlorku i dwuchlorku siarki i etylenem wg równań

a/ $2\ CH_2 = CH_2 + S\ Cl_2 \longrightarrow S \begin{matrix} CH_2 - CH_2\ Cl \\ CH_2 - CH_2\ Cl \end{matrix}$

b/ $2\ CH_2 = CH_2 + S_2\ Cl_2 \longrightarrow S \begin{matrix} CH_2 - CH_2\ Cl \\ CH_2 - CH_2\ Cl \end{matrix} + S$

Opis technologiczny i schemat oparto są na produkcji francuskiej "Societe des Usines du Rhoue", dającej około 5 ton iperytu dziennie.

Chlorki siarki, potrzebne do syntezy otrzymuje się bezpośrednio z chloru i siarki

$3\ S + 2\ Cl_2 \longrightarrow S\ Cl_2 + S_2\ Cl_2$

rys. - schemat produkcji iperytu.

Aparat do chlorowania siarki stanowił cylinder ołowiany średnicy 55 cm i wysokości 2,75 cm rozszerzający się w górnej części w formie leja zamkniętego siatką, na którą sypano siarkę w kawałkach. Chlor przepuszczano przez dolną część aparatu. Wewnątrz reaktora znajdowały się rurki ołowiane, przez które przepływała zimna woda.

Wytwarzający się w górnej części chlorek siarki ściekał na dół, wysycając się po drodze chlorem idącym w przeciwprądzie i dostawał się do tzw. separatora, ogrzewanego w dolnej części parą wodną. Górną część separatora wypełniał węgiel drzewny, na który doprowadzono parę czterochlorku węgla.
$C\ Cl_4$ użyty był w tej syntezie iperytu jako rozpuszczalnik. Pary chlorków siarki i $C\ Cl_4$ doprowadzono razem z suchym etylenem do reaktora iperytowego.

Reaktor iperytowy stanowił wydłużony cylinder wysokości 750 cm i średnicy 50 cm, wypełniony w 3/4 węglem drzewnym.
Wewnątrz reaktora znajdowały się dwie chłodzące wężownice, w pokrywie umieszczona była chłodnica zwrotna, zawracająca pary iperytu.

Ochłodzony roztwór iperytu w czterochlorku węgla, zawierający około 15% siarczku dwuchloroetylowego, kierowano do odparowalników, gdzie otrzymywano jako pozosta-

łość około 85% iperyt, czterochlorek węgla zawracano do syntezy.

Modyfikacja Levinsteina polega na prowadzeniu właściwej reakcji etylenu i chlorkami siarki w temperaturze 27-30° zamiast stosowanej poprzednio temperatury 60°. Dzięki tej zmianie unika się powstawania produktów ubocznych zmniejszających wydajność oraz powoduje wytrącanie się siarki w postaci koloidalnej, przechodzącej łatwo przez przewody i zawory bez obawy ich zasklepienia.

W niektórych procesach fabrycznych stosuje się metodę Guthrie ego bez użycia jakichkolwiek rozpuszczalników, proces ten jest jednak energetycznie trudny do opanowania i wymaga wielu dodatkowych urządzeń.

Iperyt otrzymany metodą Meyera zawiera 4 do 6% zanieczyszczeń, na które składają się wielosiarczki, tiodwuglikol oraz ślady kwasu solnego, dzięki czemu przechowuje się on doskonale i wywołuje nieznaczną tylko korozję metali.

Iperyt Guthrie ego Levinsteina zawiera około 17% siarki, 12% połączeń wielochlorowych, 0,3% chlorowodoru oraz nieznaczne ilości soli żelaza i wody. Rozkład tego iperytu przebiega znacznie łatwiej niż otrzymanego metodą Meyera, jego działanie korodujące jest również znacznie silniejsze.

Reakcje jakościowe.

1/ Rozcieńczony wodny, zakwaszony H_2SO_4 roztwór nadmanganu potasowego odbarwia się pod wpływem par iperytu /31/.

2/ Alkoholowy roztwór 2-naftolanu sodowego mętnieje i barwi się na różowo pod wpływem iperytu. Podobnie reaguje fenolan sodowy.

3/ Wilgotny, czerwony papierek Kongo niebieszczeje pod wpływem iperytu.

4/ Papierek nasycony jodoplatynianem sodowym barwi od par iperytu na kolor różowy, przy dużych stężeniach fioletowy.

5/ Wilgotny papierek nasycony roztworem jodortęciowym nu potasowego daje w obecności iperytu żółte zabarwienie.

6/ Pary iperytu powodują wytrącenie się białego osadu z perhydrolu, zakwaszonego kwasem octowym.

7/ Reakcja Grignarda jest reakcją specyficzną na iperyt.

Odczynnik składa się z:

jodku sodowego	20 g
7,5 roztworu wodnego $CuSO_4$	2 ml
35% roztworu gumy arabskiej	2 ml
wody	200 ml

Podczas przedmuchiwania przez ten roztwór powietrza, zawierającego iperyt wytrąca się żółty osad siarczku 2,2 - dwujodoetylowego.

8/ Reakcja Degretza.

Odczynnik ten jest około 10 razy bardziej czuły od odczynnika Grignarda i przechowuje się też dużo lepiej. Składa się on z wodnego roztworu jodortęcianu potasowego z niewielkim dodatkiem chlorku platynowego. W obecności iperytu pojawia się żółtawy osad lub zmętnienie.

9/ Reakcja Schrotera -Obermillera jest reakcją bardzo czułą i specyficzną. Indykacja polega na stosowaniu papierków, nasyconych 10% roztworem chlorku złotowego lub 0,2% roztworem chlorku palladawego. W obecności iperytu pierwszy z nich barwi się na kolor brązowoczerwony, drugi zaś na żółty.

10/ Reakcja Yablicha stosowana była przez Amerykanów do wykrywania iperytu - już w czasie I wojny światowej. Metoda trzymana była jednak w tajemnicy i dopiero w 1920 roku została opublikowana. Jest ona najbardziej czułą i niezawodną metodą z opisanych dotąd w literaturze.

Odczynnik Yablicha jest roztworem kwasu selenawego w 50% kwasie siarkowym, otrzymuje się go przez rozpuszczenie 1 g SeO_2 w 100 ml 50% H_2SO_4.

W obecności iperytu wytrąca się niemetaliczna postać selenu jako pomarańczowo-czerwony osad. Podobny wynik daje tlenek węgla, siarkowodów i niektóre alifatyczne pochodne arsenowe.

Oznaczenia ilościowe.

1/ Ilościowo oznacza się iperyt metodą nefelometryczną w oparciu o reakcję Yablicha.

2/ Niewielkie ilości iperytu w powietrzu oznacza się przez jego hydrolizę i pomiar potencjometryczny stężenia jonów wodorowych w otrzymanym roztworze.

3/ Metoda Maxima polega na utlenieniu iperytu do kwasu siarkowego i wagonowym oznaczeniu siarki jako $BaSO_4$.

4/ Metoda Helldy ego opiera się na zjawisku tworzenia soli zespolonej iperytu z chlorkiem miedziawym.

$$Cu_2\ Cl_2\ /S/CH_2\ CH_2\ Cl/_2/\ 2$$

Do oznaczenia używa się mianowanego roztworu chlorku miedziawego i po wytrąceniu i złączeniu kompleksu z iperytem oznacza się w przesączu niezużytą ilość $CU_2\ Cl_2$.

5/ Metoda Grignarda polega na reakcji iperytu z jodowodorem, rozłożeniu nadmiaru jodowodoru za pomocą azotynu sodowego i miareczkowym oznaczeniu jodu.

6/ Metoda kolorymetryczna. Iperyt stopiony z tiomoczkiem po dodaniu soli aminonikiowych barwi chloroform na kolor czerwony, co wyzyskano do ilościowego oznaczenia siarczku dwuchlorodwuetylowego.

Własności trujące.

Iperyt należy do bojowych środków parzących. Jest silną trucizną protoplazmatyczną. Przy zetknięciu w odpowiednim stężeniu z komórką wywołuje uszkodzenie protoplazmy, a po pewnym czasie śmierć komórki. Znamienne dla iperytu są: wyjątkowo długi okres utajenia /parę, kilkadziesiąt godzin/, przewlekły przebieg trudno gojących się oparzeń oraz znaczna wrażliwość miejsc oparzonych na urazy mechaniczne i zakażenie.

Poza uszkodzeniem miejscowym iperyt wchłaniając się do krwi wywiera ogólne działanie toksyczne.

Początkowym objawem skażenia skóry jest zaczerwienienie, które na drugi dzień zamienia się w drobne pęcherzyki, zlewające się powoli w jeden duży pęcherz.

Działanie iperytu.

Po pęknięciu pęcherza pozostają bolesne owrzodzenia, gojące się całymi miesiącami.

Dla uszkodzeń iperytem znamienny jest zespół objawów a/nadzwyczaj silne zapalenie spojówek i powiek, b/ uszkodzenie skóry, c/ uszkodzenie dróg oddechowych. Objawy te rozwijają się stopniowo i w podanej kolejności u osób narażonych na działanie par iperytu.

Iperyt działając w postaci mgły lub pary na drogi oddechowe powoduje ciężkie zmiany w płucach i w całym organiźmie. Pierwsze objawy występują po upływie paru godzin od momentu skażenia. Są nimi ostry kaszel, przytłumiona, ochrypła mowa. Po 24 godzinach występuje zapalenie oskrzeli, ogólne osłabienie i złe samopoczucie, w niektórych przypadkach obrzęk płuc.

Zatrucie iperytem przez przewód pokarmowy /tzn. przy spożyciu skażonych produktów żywnościowych lub wody/ występuje również po pewnym okresie utajenia. Cechuje je miejscowe bolesne zapalenie i martwica śluzówek jamy ustnej, gardła i języka, gwałtowne wymioty, bóle brzucha, ciężkie objawy krwotoczne, zapalenie żołądka oraz ogólne zatrucie.

Iperyt w stężeniu 0,002 mg/l wywołuje silnie drażniące działanie, stężenia rzędu 0,07 do 0,1 mg/l są śmiertelne przy dziesięciominutowym przebywaniu w zatrutej atmosferze.

Stwierdzono, że ludzie biali są mniej odporni na działanie iperytu niż rasy kolorowe.

Średni współczynnik śmiertelności 1500 mg min/m3 /oddychanie/. Działanie na skórę - resorbcyjne 10000 mg. min/m3 przy założonej masce.
Średnia dawka toksyczna powodująca 200 mg min/m3 wykluczenie z walki.
Działanie skórno-resorbcyjne 2000 mg.min/m3 przy założonej masce pgaz.

Przez wilgotną skórę przenikają większe ilości iperytu niż przez skórę suchą.

Dlatego iperyt powoduje skażenie w mniejszym stężeniu podczas pogody słonecznej i dużej wilgotności /skóra pokryta potem/ niż w przypadkach małej wilgotności.

Działanie skórno-sorbcyjne odnosi się do temperatury 21-26,7°C, ponieważ w tej temperaturze niema jeszcze wydzielania potu. Powyżej temperatury 26,7°C skóra się mimo obficie poci w związku z tym wzrasta przenikliwość skóry.

Dawka powodująca wykluczenie z walki spada, a w 32,2° dawka toksyczna wynosi 1000 mg.min/m^3 i może spowodować wykluczenie z walki.

Szybkość detoksykacji - Nie wytrzymuje detoksykacji. Wielokrotne oddziaływanie nawet małych stężeń iperytu kumuluje się. /Można to działanie obserwować u robotników w fabrykach przy produkcji iperytu/. Jednorazowe oddziaływanie pary rozlanego iperytu wywołuje stałe objawy poparzenia np. zaczerwienienie oczu. Wielorazowo oddziaływanie podobnych niskich stężeń wywołało w 100% stratę zdolności do pracy w wyniku podrażnienia płuc, występowania chronicznego kaszlu i bólu w piersiach.

Działanie na oczy i skórę - Oczy są bardzo czułe na działanie niskich stężeń iperytu. Zatrucia drogą poparzenia - wyższe stężenie.

Szybkość działania - Okres utajenia. Pierwsze objawy występują w ciągu 4-6 godzin. Znane są wypadki 24 godzinnego okresu utajenia, a w rzadkich przypadkach dochodziło do 12 dni.

Działanie fizjologiczne - Iperyt działa w pierwszym rzędzie jako substancja podrażniająca komórki tkankowe a następnie jako trucizna komórkowa. Pierwsze objawy zatrucia występują po 4-6 godzinach. Im większe stężenie iperytu tym mniejszy okres utajenia. Działanie fizjologiczne - miejscowe i ogólne. Miejscowe działanie doprowadza do podrażnienia, zapalenia oczu, pęja-

wienia się rumieni z następnym tworzeniem się pęcherzy i wrzodów, podrażnienie nosa, krtani, oskrzeli i tkanki płucnej.
Odporność na działanie iperytu różna u różnych ludzi. Skażenia iperytowe leczą się wolniej niż schorzenia o takiej samej intensywności powstałe na skutek działania czynników fizycznych lub innych obrażeń chemicznych.
Trudność gojenia się ran iperytowych tłumaczy się tym, że skażone naczynia krwionośne nie mogą uczestniczyć w regeneracji tkanki.
Obrzmiałe tkanki, powstające w wyniku skażenia iperytowego stanowią dobre podłoże dla wzrostu bakterii chorobotwórczych.

Środki ochrony - maska pgaz. ubranie impregnowane, odzież izolacyjna.

Środki odkażające - Mleczko wapienne, podchloryn wapnia 2/3 zasadowa sól, ogień.

amunicja - fugasy chemiczne, lotnicze przyrządy wylewcze, bomby lotnicze, pociski artyleryjskie, moździerze.
Szyfr D H -Gas i dwa paski zielone /Armia amerykańska/.

trwałość - latem od 3 dni do tygodnia, zimą do kilku tygodni.

Obrona.

Maska gazowa chroni skutecznie w ciągu długiego okresu czasu drogi oddechowe, twarz i oczy przed działaniem par i kropli iperytu. Część twarzowa i potyliczna maski ma jednak ograniczony czas trwałości ze względu na przenikanie iperytu przez gumę. Ochronę skóry przed iperytem stwarza jedynie specjalna odzież ochronna, wykonana z mało przenikliwych materiałów jak guma, tkaniny

pokostowane, narzutki ochronne itp. Używalność ich jest jednak ograniczona, czas działania ilozacyjnego waha się w godzinach od kilku minut do kilkunastu godzin ze względu na przesiąkanie iperytu przez wszystkie rodzaje materiałów i tworzyw.

Odkażanie terenu przeprowadza się najczęściej za pomocą suchego wapna chlorowanego lub jego zawiesiny w wodzie. Skórę ludzką i zwierząt, jak również umundurowanie, broń i sprzęt odkaża się przy pomocy roztworów i zawiesin chloroamin i dwuchloroamin.

Wodny roztwór siarczku sodowego stosuje się do odkażania zbiorników i opakowań po iperycie oraz sprzętu laboratoryjnego. W laboratorium używa się również często do odkażania naczyń kwasu azotowego lub roztworu nadmanganianu potasowego.

Broń, części maszyn, przybory optyczne oraz skórę ludzką spłukuje się zwykle przed właściwym odkażaniem przy pomocy benzenu, dwuchloroetanu, benzyny i innych rozpuszczalników organicznych. W podobny sposób można usunąć również iperyt gorącą wodą z dodatkiem emulgatorów.

Odzież i bieliznę odkaża się przez długotrwałe gotowanie w lekko zalkalizowanej sodzie i przedmuchiwanie gorącym powietrzem.

Niewielkie ilości produktów żywnościowych i paszy skażonych iperytem najpewniej zniszczyć przez spalenie. Niszczy się również wszystkie tłuszcze żywnościowe skażone iperytem ze względu na jego dobrą rozpuszczalność w tych produktach.

Produkty żywnościowe /poza tłuszczami/ skażone niewielkimi ilościami iperytu odkaża się przez długotrwałe gotowanie i przedmuchiwanie gorącym powietrzem.

Pastwiska i łąki skażone ciekłym iperytem należy zasypać wapnem chlorowanym lub spalić. Są one wysoce niebezpieczne, gdyż konie i bydło pasie się bardzo chętnie na terenie skażonym siarczkiem dwuchlorodwuetylowym.

Trójchlorotrójetyloamina /Iperyt azotowy, T C/

$/Cl-CH_2CH_2/_3N$ c.cz. 204,51 t.t. - 4^0 $t.w._{15}$ 132^0 gęstość d = 1,2348.

Iperyt azotowy otrzymany był po raz pierwszy w roku 1935, przy czym chemicy amerykańscy sugerowali od razu możliwość stosowania tego związku jako bojowego środka trującego. Trójchlorotrójetyloamina znalazła ostatnio zastosowanie w medycynie jako skuteczny lek przeciw niektórym rodzajom białaczki i gruźlicy oraz przy leczeniu nowotworów.

Własności fizyczne

Trójchlorotrójetyloamina jest lekko żółtawą, kleistą cieczą, wrzącą pod ciśnieniem 3T - 105^0, 10T - 125^0, 15T - 132^0; 722T-219^0 z częściowym rozkładem.

Prężność par w temp. 25^0 wynosi 0,17T. Gęstość jej w temp. 20^0, d = 12348 g/cm^3.

Produkt techniczny jest zwykle brązowo zabarwiony i posiada słaby zapach kwiatowy.

Trójchlorotrójetyloamina jest praktycznie biorąc w wodzie nierozpuszczalna, źle rozpuszcza się również w alkoholu etylowym, dobrze w innych organicznych odczynnikach oraz olejach i tłuszczach stałych.

Związek ten, podobnie do iperytu ziarkowego przenika głęboko w kauczuk, gumę, drewno jak również papier i materiały tekstylne.

Własności chemiczne

1/ Trójchlorotrójetyloamina hydralizuje powoli w roztworach wodnych, reakcja ta polega na kolejnej wymianie atomów chloru na grupy hydroksylowe, z ostatecznym wytworzeniem chlorowodorku trójetanoloaminy.

$$N/CH_2CH_2Cl/_3 + 3H_2O \longrightarrow 2HCl + \left[HN/CH_2CH_2OH/_3\right] + Cl -$$

Wobec dużego nawet nadmiaru wody i dodatku emulgatorów hydroliza ta nie przebiega nigdy ilościowo. Stwierdzono, że po upływie 4 godzin ulega hydrolizie około 50 % trójchlorotrójetyloaminy.

Alkalia przyśpieszają w znacznym stopniu proces hydrolizy.

2/ Trójchlorotrójetyloamina posiada, jak wszystkie aminy, własność tworzenia soli z kwasami. Są one zwykle dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Z kwasem solnym daje chlorowodorek

$$\left[HN/CH_2CH_2Cl/_3\right]^+ \; Cl^-$$

o temp. topnienia 131°.

3/ Trójchlorotrójetyloamina daje krystaliczne połączenia z wieloma solami nieorganicznymi jak np. z pięciochlorkiem antymonu, chlorkiem złota, chlorkiem cynowym, jodortęcianem potasowym itp. Niektóre z tych związków posiadają charakterystyczne zabarwienia.

4/ Trójchlorotrójetyloamina jest bardzo odporna na działanie środków utleniających. Nie reagują z nią np. stężone kwasy azotowy i siarkowy, jak również nadmanganian potasowy w środowisku alkalicznym. Podobnie żadnej reakcji nie wywołują chloraminy i dwuchloraminy oraz wapno chlorowane.

Dużo łatwiej ulegają działaniu utleniaczy chlorowodorek, siarczan lub azotan trójchlorotrójetyloaminy. Nadmanganian potasowy w środowisku kwaśnym, jak również wapno chlorowane, zakwaszone kwasem solnym, powodują zesmolenie i rozpad trójchlorotrójetyloaminy do nietoksycznych produktów o nieustalonej dotąd budowie. Można stwierdzić tylko, że podczas działania zakwaszonego roztworu wapna chlorowanego przebiegają jednocześnie procesy utleniania i chlorowania.

W podobny sposób zniszczyć można trójchlorotrójetyloaminę działając na nią wapnem chlorowanym lub chloroaminami wobec kwaśnych soli np. wodorosiarczanu potasowego lub sodowego /$KHSO_4$ lub $NaHSO_4$/.

5/ Trójchlorotrójetyloamina reaguje powoli z amoniakiem i aminami, dając pochodne piperazyny np.

$$N\,/CH_2CH_2Cl/_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2CH_2N\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ \\ CH_2 - CH_2\end{matrix}NH + 3\,HCl$$

N-etyloaminopiperyzyna

6/ W podobny sposób reaguje trójchlorotrójetyloamina z fenolami i merkaptanami w środowisku alkalicznym. Przebieg reakcji jest skomplikowany i niecałkowicie wyjaśniony. Stwierdzono, że m. innymi tworzą się odpowiednie związki o charakterze aminoeterów np:

$$N\,/CH_2CH_2Cl/_3 + 3\,C_6H_5OH + 3\,NaOH \longrightarrow 3NaCl + 3H_2O +$$

$$+ N\,/CH_2CH_2O - C_6H_5/_3$$

trójfenoksyetyloamina.

7/ Trójchlorotrójetyloamina nie koroduje metali i może być przechowywana doskonale w żelaznych zbiornikach.

Otrzymywanie

Trójchlorotrójetyloaminę otrzymuje się przez chlorowanie trójetanoloaminy przy pomocy chlorku tionylu lub pięciochlorku fosforu. Reakcję prowadzi się z wolną trójetanoloaminą /a/ albo z jej chlorowodorkiem /b/. Przebieg syntezy jest następujący:

a/ $N\,/CH_2CH_2OH/_3 + 3\,PCl_5 \longrightarrow 3POCl_3 + 2HCl + \left[HN/CH_2CH_2Cl/_3\right]^+$

b/ $\left[HN\,/CH_2CH_2OH/_3\right]^+ Cl^- + 3\,SOCl_2 \longrightarrow 3\,SO_2 + 3HCl +$

$$+ \left[HN\,/CH_2CH_2Cl/_3\right]^+ Cl^-$$

Chlorowodorek trójchlorotrójetyloaminy rozkłada się wodorotlenkiem wapniowym lub węglanem sodowym.

$$2\left[HN\,/CH_2CH_2Cl/_3\right]^+ Cl^- + Ca/OH/_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O +$$

$$+ N/CH_2CH_2Cl/_3$$

Reakcję przeprowadza się w żelaznych, wyłożonych ołowiem lub emaliowanych kotłach. Do trójetanoloaminy dodaje się stężony kwas solny w nadmiarze oraz czterochlorek węgla lub chloroform. Po ustaniu burzliwej reakcji oddestylowuje się azeotropowo wodę z rozpuszczalnikiem, a do pozostałej zawiesiny podczas silnego mieszania dodaje powoli roztwór chlorku tionylu w chloroformie lub czterochlorku węgla i masę reagującą ogrzewa parę godzin w temperaturze 55^0.

Po skończonej reakcji mieszaninę chłodzi się i dodaje powoli zawiesinę wodną wodorotlenku wapniowego podczas silnego mieszania.

Produkt przelewa się do separatora, oddziela warstwę organiczną i destyluje początkowo pod zwykłym, potem pod zmniejszonym ciśnieniem.

Zregenerowany rozpuszczalnik /CCl_4 lub $CHCl_3$/ zawraca się do obiegu, trójchlorotrójetyloaminę zlewa do żelaznych lub żeliwnych zbiorników.

Reakcje jakościowe:

1/ Z 5% wodnym roztworem kwasu fosforomolibdenowego daje trójchlorotrójetyloamina żółty, objętościowy osad soli zasadowej.

2/ Wodny roztwór kwasu pikrynowego wytrąca z roztworów chlorowodorku trójchlorotrójetyloaminy żółty pikrynian o t.t. 137°. Jest on bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie, a łatwo w benzenie i czterochlorku węgla. Ustalono, iż jest to równomolowe połączenie o następującej budowie:

$$/Cl\ CH_2\ CH_2/_3\ N \cdot C_6H_2\ /NO_2/_3\ OH$$

3/ Papierek Dragendorffa /zakwaszony roztwór jodobizmutanu potasowego na bibule /barwi się od śladów iperytu azotowego na kolor czerwony. W nieobecności kwasu powstaje zabarwienie cynobrowe.

4/ Papierek lakmusowy barwi się na niebiesko od par trójchlorotrójetyloaminy, podczas gdy roztwory chlorowodorku azotoiperytu wykazują wyraźnie kwaśny odczyn /czerwienienie papierka lakmusowego/.

5/ Papierek nasycony roztworem chlorku platynowego barwi się od trójchlorotrójetyloaminy na kolor brunatny.

6/ Papierek nasycony roztworem chlorku złotowego, zakwaszony kwasem solnym daje wobec imperytu azotowego żółto-pomarańczowe zabarwienie.

7/ Papierek nasycony roztworem octanu uranylu barwi się na kolor zielony od niewielkich ilości trójchlorotrójetyloaminy.

8/ Alkaliczny roztwór tymoloftaleiny zmienia barwę z ciemno-niebieskiej na żółtą.

9/ W armii USA stosuje się do wykrywania iperytu azotowego zakwaszony roztwór dwutlenku selenu, który w obecności trójchlorotrójetyloaminy daje czerwone zabarwienie oraz papierki nasycone jodoplatynianem sodowym barwiące się na kolor niebieski.

Oznaczenie ilościowe

1/ Trójchlorotrójetyloaminę oznacza się ilościowo w reakcji z kwasem pikrynowym lub chlorkiem jodu.

2/ Następna metoda polega na miareczkowaniu azotanem srebrowym roztworu iperytu w kwasie azotowym.

3/ Nefelometrycznie oznaczyć można trójchlorotrójetyloaminę na podstawie jej reakcji z kwasem fosforowolframowym.

Własności trujące.

Działanie trujące trójchlorotrójetyloaminy podobne jest bardzo do działania siarczku dwuchloroetylowego, reaguje ona jednak dużo szybciej, przez co okres utajenia skrócony być może czasami do kilku minut. Należy podkreślić, że identyczne własności trujące mają prawie wszystkie sole trójchlorotrójetyloaminy.

Iperyt azotowy wywołuje powstanie na skórze zaczerwienień, następnie pęcherzy i trudnogojących się ran. Prócz tego przenikający do krwi azotoiperyt powoduje daleko idące zmiany w organiźmie, kończące się zazwyczaj zejściem śmiertelnym. Powoduje obrzęk płuc, skrzepy krwi w naczyniach włosowatych, a przez to zahamowanie krwiobiegu. Dawka śmiertelna trójchlorotrójetyloaminy wynosi około 10 mg na 1 km masy ciała.

Pary iperytu azotowego, jak również roztwory jego soli działają drażniąco na spojówki oczu i błony śluzowe górnych dróg oddechowych.

Obrona.

Maska przeciwgazowa chroni w zupełności przed działaniem par iperytu azotowego, należy jednak pamiętać, że wnika on doskonale w gumę, skórę i wszelkie materiały

tekstylne, z tego też powodu przebywanie w terenie skażonym nawet w ubraniu ochronnym musi być ograniczone do 2-3 go - dzin.

Umundurowanie skażone azotoiperytem spłukuje się dwuchloroetanem lube benzyną, a następnie odkaża parami amoniaku i sody.

Iperyt azotowy niszczy się w terenie przy pomocy zakwaszonej zawiesiny wapna chlorowanego, lub też przez zasypanie placu suchym wapnem chlorowanym z dodatkiem wodorosiarczanu potasowego i następnie zalanie wodą.

Broń i sprzęt odkaża się przez zmywanie organicznymi rozpuszczalnikami, a następnie działaniem amoniakalnych, silnie alkalicznych odkażalników.

Żywność i pasza, praktycznie biorąc, nie daje się odkazić i powinna być zniszczona przez spalenie.

Iperyty azotowe

Do iperytów azotowych należą trzy pokrewne związki, które można uważać za pochodne amoniaku NH_3, w których atomy wodoru podstawiono rodnikami organicznymi. Zostały one opisane w jawnej literaturze naukowej w związku z tym, że posiadają pewne własności terapeutyczne.

Iperyt azotowy /H N-1/

Nazwa	etylo - β β dwuchlorodwuetyloamina
wzór chemiczny	$C_2H_5N\ /CH_2CH_2Cl/_2$
ciężar cz.	170,08
gęstość pary	5,9 /w porównaniu z powietrzem/
ciężar właściwy	1,09 w 25°C /ciekły/
t.t.	-34,4°C
t.w.	84,8°C przy 10 mm sł. Hg. destylowany pod ciśnieniem atmosferycznym rozkłada się poniżej temperatury wrzenia.
prężność pary	25°C 0,17 mm sł. Hg.
lotność	140 mg/m^3 w - 10°C 329 mg/m^3 w - 0°C 1590 mg/m^3 w - 20°C 6290 mg/m^3 w - 40°C

	Lotność iperytu azotowego podobna do lotności iperytu siarkowego. W niskich temperaturach niebezpieczeństwo zatrucia parami s małe.
temperatura zapłonu	wysoka i nie wpływa na bojowe zastosowanie
temp. rozkładu	brak danych Jest wytrwały w przechowywaniu.
ciepło utajone parowania	77 kal/g.
szybkość hydrolizy	mała
produkty hydrolizy	pochodne tlenowe, wodorotlenowe i produkty kondensacji. Produkty hydrolizy są toksyczne.
trwałość w przechowywaniu	dostateczna do wykorzystania go w amunicji.
działanie na metale i inne materiały	- brak
zapach	- słaby rybi lub stęchlizny
średnie stężenie wykrywalne powonieniem	- 13-17 mg/m^3 w zależności od stopnia czystości
średni współczynnik śmiertelności	- 1500 /mg.min/m^3
średnia dawka wykluczająca z walki /skażenie oczu/	- 200 mg.min/m^3
szybkość detoksykacji	- nie wytrzymuje detoksykacji.
działanie na skórę i oczy	- oczy są czułe na działanie niskich stężeń. Droga przez skórę, skażenia następują przy większych stężeniach.
szybkość działania	- okres utajenia wynosi od 2 do 12 godzin.

Działanie fizjologiczne.

Podrażnienie oczu występuje pod działaniem takich dawek, które nie wywołują w jednorazowej ekspozycji zauważalnych skażeń skóry lub dróg oddechowych. Podrażnienie oczu występuje szybciej niż pod działaniem iperytów siarkowych.

Pod działaniem małych stężeń par może nie występować skażenie skóry. Duże stężenie par lub krople ciekłego powodują występowanie rumieni na skórze szybciej niż dla ipe-

rytu siarkowego. Występuje swędzenie skóry. Na zaczerwienionych miejscach skóry mogą występować pęcherze. Charakter skażenia skóry analogiczny jak dla iperytu siarkowego. Skażenie dróg oddechowych - podrażnienie nosa, gardła, pojawienie się chrypki /do utraty głosu włącznie/, stały kaszel. Może występować gorączka, utrudniony oddech, rzężenia. Po kilku dobach od skażenia, możliwe jest bronchitowe zapalenie płuc. W wyniku przedostania się iperytu azotowego do organizmu z pokarmem lub resorbcji zatruwa się przewód pokarmowy i następuje silne rozwolnienie, które może być i krwiste. Najsilniej zatruwają się jelita cienkie, w których zachodzą zmiany i martwica błony śluzowej.

Wprowadzenie 2 - 6 mg. iperytu azotowego przewodem pokarmowym do organizmu powoduje duszność i wymioty.

Środki ochrony - maska pgaz, umundurowanie impregnowane dla ochrony przed parami, odzież izolacyjna do ochrony przed kroplami.

Środki odkażające - wapno chlorowane, roztwór PANC, pochloryn z kwaśnym siarczanem, ogień.

A m u n i c j a - fugasy chemiczne, pociski artyleryjskie, pociski moździerzowe, bomby lotnicze, pociski rakietowe, lotnicze przyrządy rozlewne.

Znakowanie amunicji - USA HN-1 Gas dwa paski zielone.

Trwałość - trwały

Klasyfikacja taktyczna - ST o powolnym działaniu.

<u>Iperyt azotowy /HN-2/</u>.

HN-2 jest środkiem nietrwałym i obecnie nie przewiduje się stosowania go jako skutecznego ST. Toksyczność HN-2 jest nieco większa niż toksyczność HN-1.

Nazwa chemiczna - metylo -β, β' dwuchloro-dwuetyloamina

w z ó r - $CH_3N/CH_2CH_2CH_2Cl/_2$.

ciężar cząst. - 156,07

gęstość pary	5,4 /w porównaniu z powietrzem/
c.w. T. 20°C	1,15
t.t.	- 25,5°
t.w.	74,9° w 10 mm sł. Hg. Destylowany pod ciśnieniem 1 atm. rozkłada się poniżej temperatury wrzenia.
prężność pary	0,130 mm sł. Hg w 0°C
	0,427 - " - 25°C
	1,25 - " - 40°C
l o t n o ś ć	1150 mg/m^3 w 10°C
	2580 mg/m^3 25°C
	10.000 mg/m^3 " 40°C

temperatura zapłonu wysoka, nie wpływa na zastosowanie bojowe,

temperatura rozkładu - brak danych. Nietrwałość HN-2 związana jest z jego podatnością do polimeryzacji lub kondensacji, które zachodzą z wydzielaniem ciepła w dużej ilości, może nastąpić wybuch,

utajone ciepło parowania 78,8 kal/g

szybkość hydrolizy nieznaczna, zasady powodują hydrolizę,

produkty hydrolizy brak - w rezultacie polimeryzacji lub kondensacji otrzymuje się skomplikowaną mieszankę produktów;

trwałość w przechowywaniu nietrwały

działanie na metale i inne materiały b r a k

zapach - w małych stężeniach przypomina zapach mydła, w dużych - owocowy

średnie stężenie wykrywalne powonieniem 33 mg/m^3

średni współczynnik śmiertelny. 3 000 mg.min/m^3

średnia dawka wykluczająca z walki przez podrażnienie oczu 100 mg.min/m^3

szybkość detokrycji nie wytrzymuje

działanie na skórę i oczy-Pary HN-2 wykazują najsilniejsze działanie parzące spośród iperytów azotowych. Na oczy silniej działa produkt surowy, niedestylowany.

szybkość działania - pierwsze oznaki występują po 12 godzinach lub później,
działanie fizjologiczne - jak dla HN-1
ochrona - - " -
środki odkażające - - " -
amunicja - - " -
znakowanie - - " -
trwałość - trwały
klasyfikacja taktyczna - ST o powolnym działaniu
- Nie znajduje się na uzbrojeniu.

9. Analogi iperytu azotowego

Do toksycznie działających analogów iperytu azotowego zalicza się wiele związków aminowych, wykazujących te same, lub zbliżone własności trujące. Przeważnie są to substancje otrzymane stosunkowo niedawno. Nie znamy więc dokładnie ich własności chemicznych, w szczególności sposobów indykacji i oznaczania ilościowego, jak również działania fizjologicznego. Ze względu jednak na ich silne własności trujące należy się poważnie liczyć z możliwością zastosowania bojowego tych związków.

2-chloroetyloamina

$Cl\ CH_2CH_2NH_2$ c. cz. 79,53

Jest to nieprzyjemnie pachnąca ciecz, której chlorowodorek topi się w 123°.

Otrzymuje się ją przez działanie chlorku tionylu na chlorowodorek etanoloaminy.

2-chloroetylodwumetyloamina

$Cl\ CH_2CH_2\ N(CH_3)_2$ c. cz. 107,59

Związek ten jest oleistą cieczą wrzącą w temp. 112°, łatwo polimeryzuje podczas przechowywania. Chlorowodorek 2-chloroetylodwumetyloaminy topi się w temp. 202°, pikrynian w 127°.

Otrzymuje się ją działaniem chlorku tionylu na chlorowodorek dwumetyloetanoloaminy w roztworze chloroformu.

2-chlorotrójetyloamina

$Cl\ CH_2CH_2N\ (CH_2CH_3)_2$ c. cz. 135,64

Oleista ciecz, wrzące pod ciśnieniem 16 T w 52°, chlorowodorek jej topi się w 211°, sól z kwasem chlorozłotowym w 71°, pikrynian w 117°.

Otrzymano ją w temp. - 5° działaniem chlorku tionylu na chlorowodowrek dwuetyloetanolaminy w roztworze chloroformu.

2,2 - dwuchlorodwuetyloamina

/Cl CH_2CH_2/$_2$ NH c. cz. 142,03

Dwuchlorodwuetyloamina tworzy gęsty olej, rozkładający się podczas destylacji. Własności chemiczne tego związku są prawie identyczne jak trójchlorotrójetyloaminy. Tworzy chlorowodorek o t.t. 216°, pikrynian jej topi się w 113°, z chlorkiem platyny daje pomarańczowy związek, topiący się w 215°.

Dwuchlorodwuetyloaminę otrzymuje się działaniem chlorku tionylu lub pięciochlorku fosforu na dwuetanoloaminę.

Luizyt /Lewisit, ABC/

Luizyt jest mieszaniną trzech związków, z których każdy posiada niższego rodzaju i w niższym stopniu wyrażone działanie toksyczne. Ponieważ jednak są to substancje bardzo podobne do siebie i produkt techniczny, a tylko taki może być stosowany, jest zawsze ich mieszaniną, omówimy je razem.

W skład luizytu wchodzą:

a/ 2-chlorowinylodwuchloroarsyna Cl CH=CH-$AsCl_2$, t.zw.luizyt A.

b/ 2,2^1 - dwuchlorodwuwinylochloroarsyna /ClCH=CH/$_2$AsCl t.zw. luizyt B.

c/ 2,2^1, 2 - trójchlorotrójwinyloarsyna /ClCH=CH/$_3$As t.zw. luizyt C.

Luizyt odkryty został w 1904 roku, nazwa jego pochodzi od amerykańskiego chemika Lewisa, który w okresie pierwszej wojny światowej przeprowadził nad nim dokładne badania.

Luizyt nie znalazł dotąd zastosowania bojowego, jest

jednak groźną trucizną, z użyciem której w wojnie chemicznej należy się poważnie liczyć.

a/ 2-chlorowinylodwuchloroarsyna /Luizyt A/.

Cl CH=CHAsCl$_2$ c.cz. 207,32 t.w. 190°

gęstość d=1,8855

Własności fizyczne.

Czysta chlorowinylodwuchloroarsyna jest oleistą cieczą o t.w. 190° i gęstości o 20° d=1,8855 g/cm^3. Topi się w temperaturze +0,10 /Gibson i Johnson/ w -13° według Niekrasowa i w -18,2° wg Libermana. Różnice tych oznaczeń tłumaczyć należy różnymi stopniami czystości preparatów, którymi posługiwali się cytowani autorzy.

Chlorowinylodwuchloroarsyna wrze pod ciśnieniem zmniejszonym w nast.temp.:

Ciśnienie	I	10	12	15	16,5	24	26	30
temperat.	°C	72	78	79	82	93	95	98

Luizyt A jest znacznie cięższy od wody. Jego gęstość i objętość właściwa wynosi w zależności od temperatury:

temp. °C	d = g/cm^3	obj. właściwa cm^3/g
0	1,9200	0,5232
10	1,9027	0,5255
15	1,8940	0,5279
20	1,8855	0,5302
25	1,8768	0,5328
30	1,8682	0,5352
35	1,8600	0,5376
40	1,8513	0,5401
45	1,8425	0,5427
50	1,8338	0,5453
60	1,8164	0,5505

Ciśnienie pary nasyconej chlorowinylodwuchloroarsyny w temp. t obliczyć można ze wzoru:

$$\lg p = 9{,}123 - \frac{2781{,}69}{273 + t}$$

Dla temperatur od 0^{o} do 175^{o} wynosi ono torów:

temp.^{o}C	0	10	20	30	40	50	75
ciśn.	0,087	0,196	0,394	0,769	1,467	2,679	9,66

100	150	175	190
32,50	175,0	487,6	758,6

Powietrze, nasycone parami chlorowinylodwuchloroarsyny zawiera w temp.:

0^{o} 0,001 mg związku w 1 litrze
20^{o} 0,0023 - " -
40^{o} 0,0156 - " -

Chlorowinylodwuchloroarsyna jest praktycznie biorąc nierozpuszczalna w wodzie. Związek ten rozpuszcza się dobrze, dużo lepiej od iperytu, w odczynnikach organicznych, takich jak alkohol, etery, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, czterochlorek węgla, dwuchloroetan i inne.

W niewielkich stężeniach zapach luizytu A przypomina woń pelargonii.

Własności chemiczne

1/ Woda, wilgotne powietrze oraz wodne roztwory amoniaku hydrolizują szybko chlorowinylodwuchloroarsynę. Reakcji tej sprzyja podwyższona temperatura.

$$Cl\ CH{=}CH\ AsCl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + ClCH{=}CH\ AsO$$

Powstały w wyniku hydrolizy tlenek chlorowinyloarsyny /tlenek 2-chlorowinylodwuarsenawy/ jest bezbarwną substancją, źle rozpuszczalną w wodzie. Topi się w temp.143^{o}, posiada własności parzące i ogólnotrujące, podobne do [illegible] tlenków metylo- i etylodwuchloroarsyny.

2/ Alkalia niszczą radykalnie chlorowinylodwuchloroarsynę. Stwierdzono doświadczalnie, że bardzo nawet rozcieńczony roztwór wodny wodorotlenku sodowego rozkłada luizyt A na zimno do arsenianu sodowego i acetylenu wg. równania:

$$Cl\ CH{=}CH\ As\ Cl_2 + 6\ NA\ OH \longrightarrow Na_3AsO_3 + CH^{=}\ CH + 3NaCl +$$
$$+ 3H_2O$$

3/ Chlorowinylodwuchloroarsyna reaguje z chlorem i bromem dając odpowiednie produkty przyłączenia np:

$$Cl\ CH = CH\ As\ Cl_2 + Br_2 \longrightarrow Cl\ CHBr - CHBr\ As\ Cl_2$$

4/ Kwas azotowy oraz woda utleniona utleniają luizyt A do kwasu chlorowinyloarsenowego.

$$Cl\,CH = CH\,As\,Cl_2 + 2H_2O_2 \longrightarrow ClCH = CH\,AsO/OH/_2 + 2\,HCl + O$$

Związek ten jest mało toksyczny, tworzy bezbarwne kryształy o t.t. 130°, dobrze rozpuszczalne w wodzie i alkoholu. Ogrzewany z kwasami lub ługami rozkłada się na acetylen i kwas arsenowy lub jego sole:

$$ClCH=CH\,AsO/OH/_2 + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3AsO_4 + CH \equiv CH + NaCl + 3H_2O.$$

5/ Jodek potasowy reaguje gwałtownie z luizytem A dając żółtobrązowe kryształy chlorowinylodwujodoarsyny o t.t. 38,5°. Rozpuszczają się one słabo w węglowodorach alifatycznych, dobrze zaś w alkoholu i benzenie.

$$ClCh=CHAsCl_2 + 2\,K\,J \longrightarrow 2\,K\,Cl = ClCH = CH\,AsJ_2$$

6/ Siarkowodór reaguje w roztworze alkoholowym z luizytem A dając żółtawą, gąbczastą masę siarczku chlorowinyloarsenawego, rozpuszczalnego tylko w dwusiarczku węgla:

$$ClCH = CH\,AsCl_2 + H_2S \longrightarrow 2\,HCl + Cl\,CH=CH\,AsS$$

Związek ten posiada silne własności drażniące.

7/ Podczas ogrzewania chlorowinylodwuchlorcarsyny z dwufenyloaminą powstaje żółta 10-chloro-5,10 dihydrofenarsazyna o t.t. 193°. Związek ten zwany jest popularnie adamsytem.

$$ClCH=CH\,AsCl_2 + /C_6H_5/_2\,NH \longrightarrow HCl + CH_2=CHCl + NH/C_6H_4/_2\,AsCl$$

8/ Czysta chlorowinylodwuchlorcarsyna rozkłada się podczas dłuższego przechowywania, szczególnie w obecności żelaza, na dwuchlorodwuwinylochloroarsynę /luizyt B/ i trójchlorotrójwinyloarsynę /luizbyt C/.

9/ Luizyt A przechowywany bez dostępu powietrza i światła nie wywołuje korozji przedmiotów metalowych.

Reakcje jakościowe.

1/ 2-chlorowinylodwuchlorcarsyna daje z zakwaszonym HNO_3 roztworem azotanu rtęciowego biały osad, szarzejący dopiero po upływie 12 godzin.

2/ 15% wodny roztwór KOH rozkłada luizyt A w temperaturach poniżej 37^0, przy czym wydziela się acetylen.

3/ W obecności luizytu A wilgotny papierek sudanowy barwi się na fioletowo.

Oznaczenie ilościowe.

Luizyt A oznacza się ilościowo rozkładając go 15% ługiem potasowym w temperaturze poniżej 37^0 mierząc objętość wydzielonego acetylenu.

Własności trujące.

Luizyt A wywiera silne działanie miejscowe i ogólne. Przy zetknięciu się z nieosłoniętą skórą wywołuje natychmiast pieczenie i swędzenie; po paru godzinach występują w tych miejscach obrzęki i pęcherze.

Wdychanie par chlorowinylodwuchlorcarsyny wywołuje silne podrażnienie błon śluzowych dróg oddechowych z objawami bólu gardła i klatki piersiowej.

Minimalne stężenie luizytu A w powietrzu, działając drażniąco wynosi 0,0008 mg/l, trzydziestominutowe wdychowanie powietrza, zawierającego 0,048 mg tego związku w 1 l powoduje zatrucie śmiertelne. Stężenie 0,12 mg/l powoduje śmierć po 10-cio minutowym oddychaniu skażonym powietrzem.

Luizyt A wchłania się przez skórę, szybkość tego przenikania jest około 4 razy większa od szybkości resorbcji iperytu.

Chlorowinylodwuchlorcarsyna poraża wszystkie narządy i tkanki, z którymi się zetknęła; zaliczyć ją należy do trucizn naczyń włoskowatych i protoplazmatycznych.

Luizyt A wywołuje zakłócenia wewnątrzkomórkowych procesów przemiany materii aż do śmierci komórek włącznie. Wykazuj on także silne działanie na ośrodkowy układ nerwowy.

b/ 2,2`- dwuchlorodwuwinylochloroarsyna /luizyt B/

$/Cl\ CH = CH/_2\ As\ Cl$ c.cz. 233,32 t.w. 230° gęstość d= 1,702

Własności fizyczne.

Czysta 2,2`- dwuchlorodwuwinylochloroarsyna jest żółtą lub brązową cieczą o silnym, drażniącym zapachu i gęstość w 20° d = 1,702 g/cm^3.

Pod normalnym ciśnieniem wrze w 230° z częściowym rozkładem, temperatury wrzenia pod ciśnieniem zmniejszonym przedstawiają się następująco:

ciśnienie T	11	15	17	26	30
temperat. C	113	119	120	132	136

Ciśnienie pary nasyconej luizytu B w temperaturze T obliczyć można ze wzoru:

$$\lg p = 9{,}983 - \frac{3295{,}3}{273 + t}$$

Dwuchlorodwuwinylochloroarsyna rozpuszcza się w wodzie, dobrze w częściej używanych odczynnikach organicznych.

Własności chemiczne.

1/ Woda hydrolizuje dość łatwo dwuchlorodwuwinylochloroarsynę w zwykłej temperaturze, powstaje przy tym odpowiedni tlenek o t.t. 63°, nierozpuszczalny w wodzie, dobrze zaś rozpuszczalny w gorącym alkoholu i eterze. Związek ten jest silnie drażniącą i trującą substancją.

2/ $Cl\ CH = CH/_2 AsCl + H_2O \longrightarrow 2\ HCl + /ClCH=CH/_2 As-O-As/$

$/CH=CHCl/_2$

2/ Roztwory wodorotlenku sodowego i potasowego niszczą luizyt B, hydroliza ta zachodzi jednak dopiero w temperaturach powyżej 37°.

$/ClCH{=}CH/_2AsCl + 6NaOH \longrightarrow 3H_2O + 3NaCl + Na_3AsO_3 + 2\ CH{\equiv}CH$

3/ Woda utleniona i kwas azotowy utleniają dwuchlorodwuwinylochloroarsynę do kwasu dwu /2-chlorowinylo/-arsenowego

$/ClCH{=}CH/_2\ AsCl + H_2O_2 \longrightarrow HCl + /ClCH{=}CH/_2AsO\ /OH/$

Związek ten jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie, alkoholu i czterochlorku węgla. Topi się w temp. 122°.

4/ Luizyt B reaguje z alkoholowym roztworem cyjanku potasowego, dając 2,2´- dwuchlorodwuwinylocyjanoarsynę, posiadającą silne własności trujące

$/ClCH{=}CH/_2AsCl + KCN \longrightarrow KCl + /ClCH{=}CH/_2AsCN$

5/ Siarkowodór wytrąca z alkoholowego roztworu luizytu B gęsty, żółtobrązowy olej o silnych własnościach drażniących i mdłym, obrzydliwym zapachu. Związek ten rozpuszcza się w alkoholu, w wodzie jest nierozpuszczalny. Stwierdzono, że skład jego odpowiada siarczkowi dwuchlorodwuwinyloarseonawemu.

$/ClCH{=}CH/_2As - S - As/CH{=}CHCl/_2$

Reakcje jakościowe

1/ Luizyt B odbarwia wodę bromową nieco szybciej i łatwiej od luizytu A.

2/ Hydroliza 15% ługiem potasowym, której towarzyszy wydzielanie acetylenu, zachodzi dopiero w temperaturach wyższych od 37°.

Oznaczenie ilościowe polega na wolumetrycznym oznaczaniu acetylenu, powstającego podczas hydrolizy 15% ługiem potasowym w temperaturze 50°.

W roztworze po hydrolizie oznaczyć można również kwas arsenawy, miareczkując zakwaszoną próbkę bromianem sodowym.

Własności trujące

Luizyt B posiada identyczne działanie fizjologiczne co chlorowinylodwuchloroarsyna. Właściwości

parzące tego związku są nieco słabsze, dużo silniej drażni on jednak drogi oddechowe.

c/ 2,2',2' - trójchlorotrójwinyloarsyna /luizyt C/

$/ClCH=CH/_3As$ c.cz. 259,41 t.t. 21,5° t.w. 260°
gęstość d = 1,572

Własności fizyczne

Luizyt C jest oleistą cieczą o ostrym, nieprzyjemnym zapachu. W 20° posiada gęstość d = 1,572 g/cm^3. Topi się w temp. 21,5°, pod normalnym ciśnieniem wrze z rozkładem w temp. 260°.

Temperatury wrzenia pod ciśnieniem zmniejszonym przedstawiają się następująco:

ciśnienie T	10	12	16	30
temp. °C	136	138	144	162

Ciśnienie pary w temperaturze t obliczyć można ze wzoru:

$$\lg p = 9{,}158 - \frac{3312{,}4}{273 + t}$$

Trójchlorotrójwinyloarsyna nie rozpuszcza się w wodzie, jest dość dobrze rozpuszczalna w odczynnikach organicznych z wyjątkiem alkoholu, co pozwala łatwo oddzielić ją od luizytów A i B.

Własności chemiczne

1/ Luizyt C nie hydrolizuje pod wpływem wody i ługów nawet w podwyższonej temperaturze.

2/ Trójchlorotrójwinyloarsyna reaguje z bromem w roztworze benzenowym dając trójchlorotrójwinylodwubromoarsynę

$$/ClCH=CH/_3As + Br_2 - /ClCH=CH/_3AsBr_2$$

3/ Luizyt C reaguje gwałtownie ze stężonym kwasem azotowym dając krystaliczny, topiący się w 103° azotan trójchlorotrójwinylohydroksyarsoniowy

$$/ClCH=CH/_3 As \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ \diagdown \\ NO_3 \end{matrix}$$

4/ Trójchlorotrójwinyloarsyna reaguje w podwyższonej temperaturze z chloraminą T dając krystaliczny produkt przyłączenia o wzorze:

$$/ClCH{=}CH/_3As = N{-}SO_2{-}C_6H_4CH_3$$

Reakcje jakościowe

1/ Woda i ługi nie reagują z luizytem C.

2/ Alkoholowy roztwór chlorku palladowego strąca po pewnym czasie żółtobrunatny osad.

3/ Z roztworu azotanu srebrowego powstaje biały osad, topiący się w temperaturze 144°.

4/ Luizyt C powoduje odbarwienie czerwonego papierka zawierającego jodek rtęciowy.

Oznaczenie ilościowe

Luizyt C oznacza się ilościowo przez spalenie związku i oznaczenie procentowej zawartości arsenu w popiele lub też przez określenie ilościowej zawartości chloru.

Własności trujące

Luizyt C nie posiada własności parzących i drażniących, lecz słabo tylko wyrażone własności ogólnotrujące.

Otrzymywanie luizytu /mieszaniny luizytów A,B i C/

Przemysłowe metody otrzymywania luizytu polegają na reakcji acetylenu z trójchlorkiem arsenu wobec chlorku glinu, grającego w tej syntezie rolę katalizatora. Schemat procesu jest następujący:

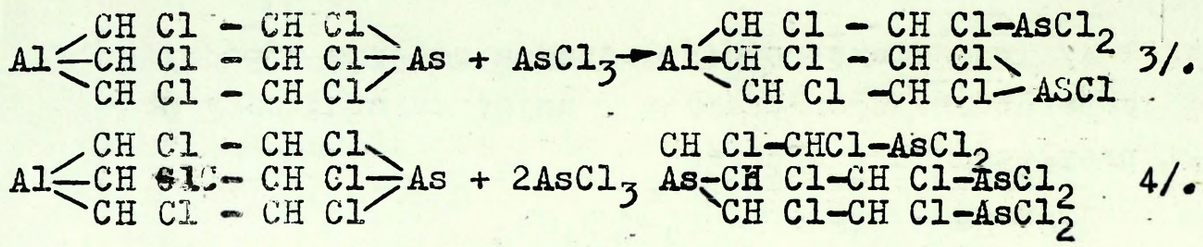
$$3\ CH{\equiv}CH + Al\ Cl_3 \longrightarrow Al\begin{cases} CH = CH\ Cl \\ CH = CH\ Cl \\ CH = CH\ Cl \end{cases} \quad 1/.$$

Przejściowy związek 1/ reaguje dalej z trójchlorkiem arsenu:

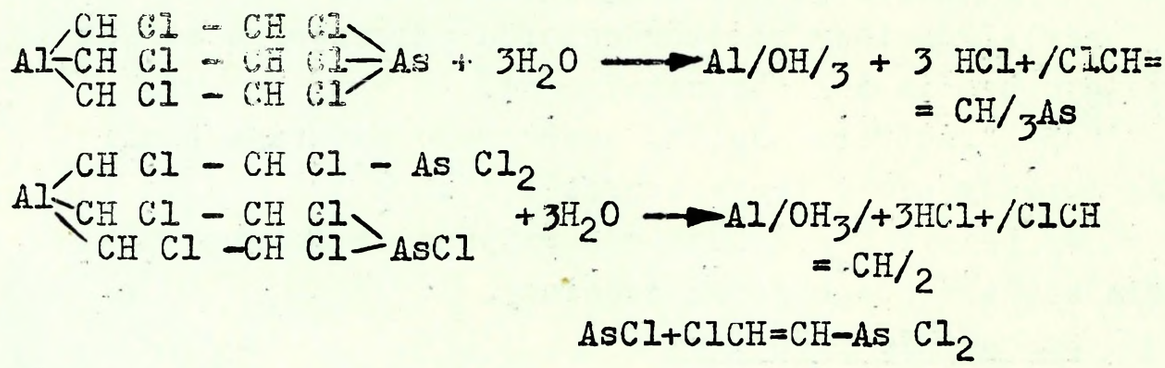
$$Al\begin{cases} CH = CH\ Cl \\ CH = CH\ Cl \\ CH = Ch\ Cl \end{cases} + As\ Cl_3 \longrightarrow Al\begin{cases} CH\ Cl - CH\ Cl \\ CH\ Cl - CH\ Cl \\ CH\ Cl - CH\ Cl \end{cases} As \quad 2/.$$

Dalej następuje reakcja z jedną lub dwoma cząsteczkami trójchlorku arsenu, w wyniku których powstają

kompleksy 3/ i 4/:



Hydroliza kompleksów 2/, 3/, i 4/ daje arsyny pierwszo-drugo i trzeciorzędową:



Kompleks 4/ dający po hydrolizie luizyt A otrzymuje się w największych ilościach, jest on bowiem zasadniczym produktem reakcji. Synteza luizytu jest jednak reakcją odwracalną, ustala się więc pewien stan równowagi, w którym zawartość luizytu A jest najmniejsza. Aby tego uniknąć, luizyt A posiada bowiem najsilniejsze własności trujące, proces prowadzi się w podwyższonej temperaturze, w której następuje rozkład luizytów B i C i powtórna reakcja wydzielonego acetylenu z nadmiarem trójchlorku arsenu. W rezultacie, luizyt A stanowi główny składnik mieszaniny.

Syntezę przeprowadza się w żelaznych, emaliowanych autoklawach, zaopatrzonych w mieszadło, płaszcz grzejny i bełkotkę do gazu. Do autoklawu ładuje się trójchlorek arsenu i bezwodny chlorek glinu, następnie przez bełkotkę wprowadza acetylen osuszony kwasem siarkowym i chlorkiem wapniowym oraz pozbawiony acetonu

przez wymywanie stężonym roztworem kwaśnego siarczynu sodowego. Acetylen wprowadadzano od razu w ilości niezbędnej do reakcji: /1 mol acetylenu na 1 mol $AsCl_3$/ następnie podczas silnego mieszania podgrzewano autoklaw w takim tempie, by po upływie 2 godzin temperatura masy reagującej wynosiła 55-60°. Po skończonej reakcji przerywano ogrzewanie i aparaturę powoli ochładzano.

Brązową, smolistą zawartość hydrolizowano 20% kwasem solnym, warstwy rozdzielano, przy czym warstwę wodną ekstrahowano trójchlorkiem arsenu, który dołączano do głównej porcji luizytu.

Mieszaninę destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i magazynowano w żelaznych, zwykle emaliowanych zbiornikach.

Reakcje jakościowe luizytu

Omówione poprzednio reakcje jakościowe są w zasadzie charakterystyczne tylko dla czystych związków, odpowiednich chlorowinyloarsyn, zawodzą jednak, gdy mamy do czynienia z ich mieszaniną - technicznym luizytem, stosowanym jako bojowy środek trujący.

Dla tej mieszaniny opracowano szereg reakcji, głównie barwnych, które dają pozytywny wynik z produktem technicznym, nie są jednak charakterystyczne dla poszczególnych składników. Z tego powodu rozdział o luizycie odbiega układem od przyjętego schematu, uważałem jednak za stosowne omówić początkowo własności wszystkich składników, kończąc własnościami, metodą otrzymywania i indykacji mieszaniny, zwanej ogólnie luizytem.

1/ Niebieski papierek indykacyjny, nasycony mieszaniną fioletu krystalicznego - jodku rtęciowego i chlorku miedziawego, w obecności luizytu zmienia barwę na zieloną.

2/ Proszki wskaźnikowe barwią się pod wpływem luizytu na kolor fioletowo-różowy.

3/ Proszek wskaźnikowy angielski typu M-1 daje z luizytem zabarwienie czerwone lub purpurowe.

4/ Proszki i kredki wskaźnikowe amerykańskie /26% bawią się pod wpływem luizytu na kolor niebiesko-zielony/.

5/ Inny rodzaj kredek zawierający 4,4'-bis /dwuetyloamino/ - tiobenzofenon daje zabarwienie zielone.

6/ Odczynnik Ilswaya, składający się z chlorowodorku hydrazyny i azotanu miedziowego reaguje z luizytem w bardzo dużym nawet rozcieńczeniu. Roztwór barwi się na kolor wiśniowo-czerwony, przy większych stężeniach ST wytrąca się czerwony osad.

O b r o n a

Luizyt jest jednym z najbardziej skutecznych trwałych środków trujących o działaniu parzącym i ogólnotrującym. W porównaniu z iperytem posiada krótszy okres utajenia, jest jednak silniej toksyczny i wywiera silniejsze działanie drażniące na oczy i błony śluzowe dróg oddechowych.

Z powodu dużej lotności luizyt może nawet zimą wytworzyć napastliwe stężenia par nad skażonym terenem. Maska p-gazowa, ubrania ochronne oraz buty i rękawice chronią doskonale przed działaniem trującym luizytu, należy jednak pamiętać o przesiąkaniu luizytu przez tkaniny, gumę i skórę, a więc w ograniczonym czasie dobrej stosowalności środków ochrony indywidualnej.

Luizyt odkaża się łatwiej od iperytu. Do niszczenia luizytu w terenie stosuje się z powodzeniem wapno gaszone, ługi sodowy i potasowy, wapno chlorowane i roztwory alkaliczne siarczku sodowego.

Podczas odkażania bielizny i umundurowania przez gotowanie w wodzie powstają początkowo toksyczne tlenki odpowiednich arsyn, które powoli przechodzą jednak w związki pozbawione działania parzącego i trującego.

Wodę, produkty żywnościowe i paszę, skażoną ciekłym luizytem należy zniszczyć.

Uzbrojenie i sprzęt odkaża się etatowymi alkalicznymi odkaźnikami i następnie umywa dokładnie dużymi ilościami wody.

Środki trujące - paralityczno-drgawkowe

Wiadomości ogólne.

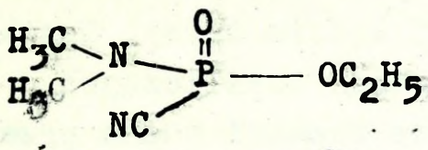
Do rozpoczęcia II-ej wojny światowej uczeni niemieccy prowadzili intensywne badania w kierunku otrzymania nowych silnie działających środków trujących. W 1937 roku Niemcy zsynte yzowali w Eberfeld toksyczny związek - tabun, a inna grupa badaczy niemieckich dokonała w 1938r. syntezy sarinu. Okazało się, że obydwa te związki charakteryzują się wysoką toksycznością, dlatego też rozpoczęto prace nad możliwością wykorzystania tych związków jako środków trujących. Badania niemieckie nabrały dużego rozmachu nad związkami analogicznymi. W wyniku udało się w 1944r. Niemcom w Heidelbergu otrzymać soman. Niemcy posiadali znaczne magazyny z amunicją wypełnione tymi nowymi środkami. Część składów dostała się w ręce Amerykanów, zaś część w ręce wojsk radzieckich.

Podane wyżej ST posiadają różną budowę chemiczną, lecz wszystkie są pochodnymi estrów kwasu fosforowego i wywierają na człowieka fizjologicznie jednakowe działanie. Działanie ich charakteryzuje się tym, że zostaje zachwiana równowaga między układem nerwowym sympatycznym i parasympatycznym. W normalnym organiźmie równowaga utrzymuje się dzięki reakcji cholinoesterazy z acetylocholiną, która jest produktem metalolizmu komórek układu nerwowego. Te środki trujące wchodzą z cholinoesterazą, znajdującą się w tkance w reakcję nieodwracalną prowadzącą do nagromadzenia się acetylocholiny i ciągłego pobudzania układu parasympatycznego.

Wymienione związki działają pośrednio na parasympatyczny układ nerwowy, bez jakiegokolwiek innego ogólnie-trującego działania, a objawy są zbliżone do objawów paraliżu oraz występują drgawki - przeto nazwano je paralityczno-drgawkowymi.

Ester etylowy kwasu N-dwumetyloaminocyjanofosforowego.

T a b u n



C.cz.162.13. t.t. - 32°C. t.w. 220°C. d = 1,077

Związek ten pierwszy raz został otrzymany przez Schradera jeszcze przed pierwszymi działaniami Niemiec hitlerowskich, a w okresie drugiej wojny miał być jedną z "Wunderwaffen". W Niemczech znany był pod nazwą trylonu 83 lub galanu.

Własności fizyczne.

Tabun pod ciśnieniem normalnym wrze w temperaturze 220°C z rozkładem, a w temperaturze - 32°C zestala się. W warunkach normalnych jest cieczą o specyficznym zapachu, przypominającym zapach przypalonych powideł śliwkowych. Pod ciśnieniem zmniejszonym można go destylować bez rozkładu.

Gęstość jego zbliżona do gęstości wody, jednak nieco większa, wynosi d_{20} = 1,077 gram/cm^3. Współczynnik załamania światła wynosi 1,425. Lotność w temperaturze 20°C wynosi 0,6 gram/m^3. Prężność pary w 25°C równa jest 0,092 tor. W tejże temperaturze 1 m^3 powietrza jest wysycony przez 570 - 610 mg tabunu.

Tabun dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, a jego rozpuszczalność w wodzie jest ograniczona i nieznaczna.

Produkt techniczny jest żółto-czerwony, świeżo destylowany jest bezbarwny, zmienia jednak zabarwienie na żółte i czemnożółte w miarę upływu czasu od destylacji.

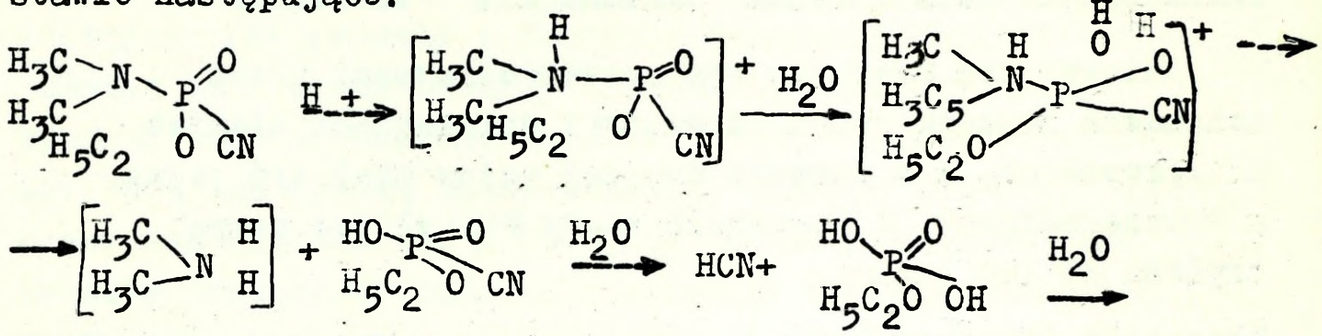
Własności chemiczne.

Tabun pod wpływem wody ulega hydrolizie z wydzieleniem cyjanowodoru, dwumetyloaminy i alkoholu:

$/CH_3/_2NP/O/\ /OC_2H_5/CN + 3H_2O = H_3PO_4 + HN/CH_3/_2 + O_2H_5OH + HCN$

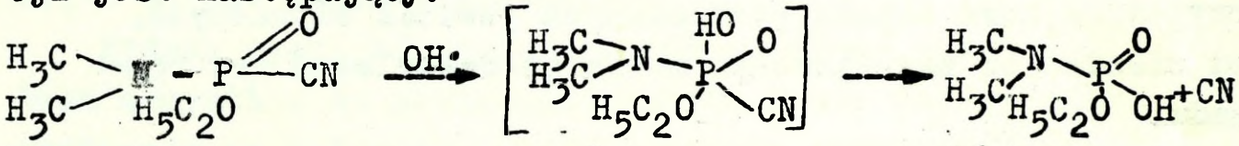
W zależności od warunków pH roztworu, w którym przebiega hydroliza, mechanizm reakcji będzie różny. Szybkość hydrolizy jest największa w roztworach alkalicznych.

W roztworach kwaśnych mechanizm reakcji można przedstawić następująco:

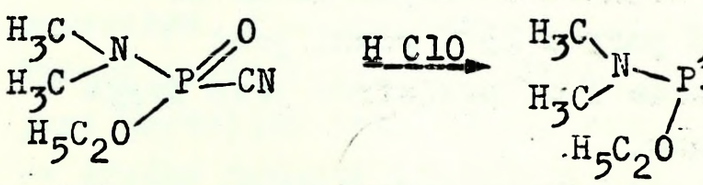


H_3PO_4
$+ C_2H_5\ OH$

W roztworach alkalicznych przebieg proponowanej reakcji jest następujący:



Pod działaniem środków chlorujących na tabun ulega odszczepieniu grupa cyjanowa w postaci chlorocyjanu:

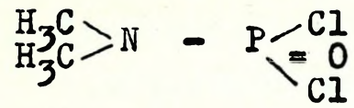


Hydroliza tabunu w roztworze wodnym buforowanym o PH = 7,2 powoduje bardzo szybkie wydzielenie jonu CN, już w ciągu godziny osiąga się 80% rozpadu hydrolitycznego. W wodzie destylowanej hydroliza przebiega znacznie wolniej, 50% rozpad z wydzieleniem HCN następuje w ciągu dziewięciu godzin.

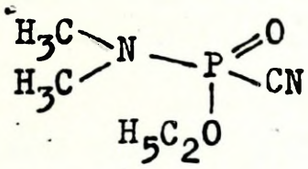
<u>Metoda otrzymania tabunu.</u>

Produkcja tabunu na skalę przemysłową przebiega w dwu fazach:

1. Otrzymanie dwuchlorku kwasu dwuetyloaminofosforowego



2. Otrzymywanie tabunu



Produkt otrzymany w pierwszej fazie został nazwany D_4 lub zasadą D. Otrzymuje się go przez działanie dwumetyloaminy na tlenochlorek fosforu.

$$/CH_3/_2\ NH + POCl_3 = /CH_3/_2NPOCl_2 + HCl$$

Reakcja przebiega w praktyce dwustopniowo:
Najpierw mamy do czynienia z reakcją egzotermiczną, przy której utrzymuje się temperaturę wnętrza reaktora na poziomie 90°C stosując chłodzenie.

$$2\ NH\ /CH_3/_2 + POCl_3 = /CH_3/_2NPOCl_2 + /CH_3/_2NH_2Cl$$

W następnych reaktorach przebiega reakcja endotermiczna; temperaturę w nich utrzymuje się na poziomie 110°C i 135°C w wyniku ogrzewania parą. Przebiega tu następująca reakcja:

$$/CH_3/_2\ NH_2Cl + POCl_3 = /CH_3/_2NPOCl_2 + 2HCl$$

Te dwa ostatnie reaktory są zaopatrzone w chłodnice zwrotne, kondensory i odbieralniki, pozwalające na zbieranie produktów destylacji. Odbieralniki są połączone z aparatem absorbcyjnym do chwytania chlorowodoru.

Proces przebiega w sposób ciągły z użyciem nadmiaru $POCl_3$ /5 części $POCl_3$ na 1 część dwumetyloaminy/.

Dalsze zbiorniki zawierają produkt złożony z:

60% D_4

35% $POCl_3$

5% produktów nie dających się destylować.

Ze zbiorników produkt wprowadza się na kolumny, gdzie podlega on rozdziałowi w temperaturze 130 - 140°C, a następnie na drugiej kolumnie rozdestylowuje się w temperaturze 90-100°C pod ciśnieniem 105 torów.

Produkt D_4 zawiera 99,5% oraz 0,2% $POCl_3$.

Tlenochlorek otrzymany z destylacji zwraca się do produkcji.

Wydajność procesu około 90%.

D_4 jest związkiem drażniącym, atakuje oczy. Podczas przechowywania ulega hydrolizie; wydzielają się kryształy chlorowodorku dwumetyloaminy.

Druga faza otrzymywania tabunu przebiega zgodnie ze schematem:

$$/CH_3/_2NPOCl_2 + 2NaCN+C_2H_5OH=/CH_3/_2NP/O//OC_2H_3/CN+2NaCl+HCN$$

W zbiorniku, wykonanym ze stali nierdzewnej, zaopatrzonym w urządzenia grzejne miesza się:

a/ cyjanek sodu, który musi być przynajmniej 95% dokładnie wysuszony i sproszkowany. Cyjanek sodu topiony i ponownie rozdrobniony nie reaguje w ogóle. Cyjanek sodu daje się w 25% nadmiarze;

b/ alkohol etylowy; co najmniej 99% w ilości wyliczonej teoretycznie;

c/ chlorobenzen, który odgrywa rolę rozpuszczalnika.

Mieszaninę oziębia się do 0°C i utrzymuje się podczas dodawania D_4. Podczas dodawania D_4 wydziela się ciepło, które powinno być odprowadzane tak szybko, by temperaturę utrzymać na wskazanym poziomie.

Po zakończeniu dodawania D_4 podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 40°C /temperatura mieszaniny nie może przekroczyć temperatury 50°C /w ciągu 30 minut i na tym poziomie utrzymuje się w ciągu dwu godzin.

Podczas procesu kondensacji utrzymuje się w zbiorniku ciśnienie około 131,5 torów, by wyeliminować pary HCN, wytworzone w reakcji. Cyjanowodór chwyta się w roztworze wodorotlenku sodowego.

Po zakończeniu reakcji mieszanina przechodzi na filtr. Osad przemywa się siedmiokrotnie chlorobenzenem. Przesącz zawiera 25% tabunu i 75% chlorobenzenu; rozdestylowuje się go pod próżnią. Najpierw odpędza się chlorobenzen, a następnie pod ciśnieniem 21 torów w temperaturze około 112,5 - 114,5°C oddestylowuje tabun.

Pozostałość na filtrze składa się z soli kuchennej 70%, cyjanku sodu 20%, tabunu 5% i różnych związków 5%. Osad ten zadaje się papką, złożoną z soli kuchennej, chlorobenzenu i 3% roztworu sody kaustycznej, celem rozłożenia tabunu. Chlorobenzen regeneruje się przez destylację pod próżnią i zawraca do produkcji, a z pozostałości regeneruje się cyjanek sodu, który również jest zawracany do produkcji.

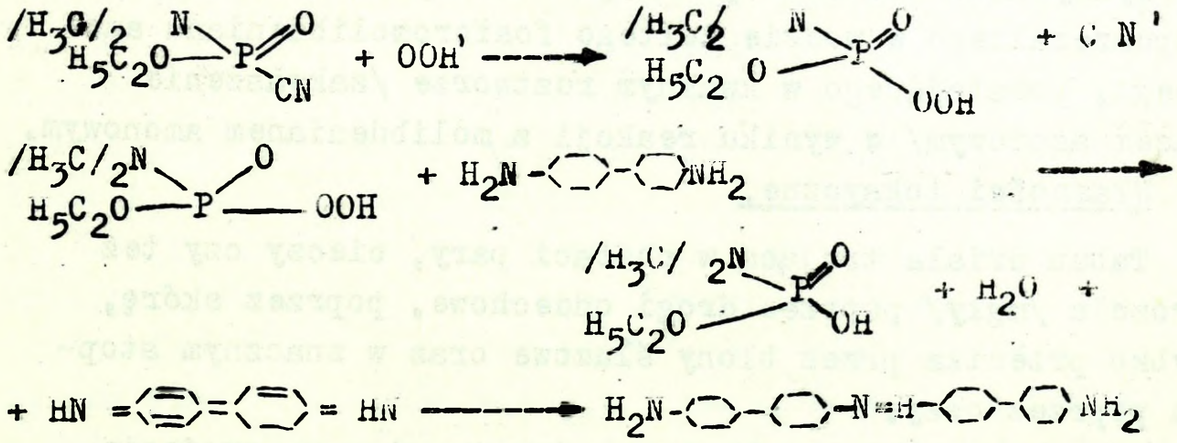
Wykrywanie tabunu.

Wykrycie polega na wykonaniu czułych reakcji pozwalających wykryć fosfor, dwumetylaminę, grupę cyjanową, a więc polega na wykryciu fosforu i grup funkcjonalnych, zawartych w cząsteczce tabunu.

Reakcja Schönomanna polega na utlenieniu benzydyny za pomocą nadkwasu, powstałego z utlenienia nadtlenkami.

Czułość reakcji 0,003 mg/l tabunu.

Przebieg reakcji można zobrazować następującym wzorem:



Do wykonania tej reakcji Gehauf i współpracownicy, opracowali metodę, w której zastosowano nadboran sodu jako środek utleniający, a jako aminę tolidynę lub o-dwuanizydynę.

Wykrycie grupy cyjanowej przeprowadza się w oparciu o znaną reakcję bromo-lub chlorocyjanu z pirydyną i aminami aromatycznymi. Do próbki badanej dodaje się nasyconej wody bromowej tak długo, aż próbka będzie zabarwiona na żółto od nadmiaru bromu. Nadmiar bromu usuwa się 1% roztworem fenolu w wodzie, dodaje się go do odbarwienia roztworu. Następnie dodaje się odczynnika na bromocyjan, złożonego z jednoprocentowego roztworu benzydyny w pirydynie.

W obecności bromocyjanu powstaje czerwone zabarwienie roztworu. Czułość reakcji 0,002 - 0,003 mg bromocyjanu w badanej próbce. Poleca się wykonywać równolegle ślepą próbę, tzn. przeprowadzić wszystkie operacje jedynie bez żadnej próbki.

Metoda stwierdzenia w roztworze dwumetyloaminy, powstałej w wyniku hydrolizy tabunu, polega na wytworzeniu związku kompleksowego z kwasem bizmutojodowym. Próbę wykonuje się w ten sposób, że do wodnego roztworu badanej próbki dodaje się kwasu solnego /1 : 1/, a następnie odczynnika otrzymanego w wyniku działania jodku potasu w kwaśnym roztworze na azotan bismutu. Pojawienie się brązowego osadu po dodaniu odczynnika wskazuje na obecność aminy w próbce badanej.

Wykrywanie fosforu oparte jest na wytwarzaniu nierozpuszczalnego w wodzie żółtego fosforomolibdenianu amonowego, powstającego w kwaśnym roztworze /zakwaszenie kwasem azotowym/ w wyniku reakcji z molibdenianem amonowym.

Własności toksyczne.

Tabun działa trującą w postaci pary, cieczy czy też aerozolu /mgły/ poprzez drogi oddechowe, poprzez skórę, szybko przenika przez błony śluzowe oraz w znacznym stopniu poprzez oczy.

W zatruciach lekkich objawami zatrucia są: zwężenie źrenic, łzawienie, duszność. Te objawy typu muskarynowego występują u ludzi o ile zatrucie trwało około 4-5 dni. W przypadkach lekkiego zatrucia tabunem nie notowano wypadku śmiertelnego, nie stwierdzono przy tym

zaburzeń przewodu pokarmowego czy też porażeń skóry.

W przypadkach zatrucia ciężkiego, oprócz wymienionych objawów muskarynowych, występują następujące: wymioty, trudności w oddychaniu, a nawet bezdech, ślinotok, oddawanie kału i moczu, wzmożona perystaltyka jelit. Do objawów nikotynowych w takich zatruciach zalicza się drgawki, drżenie mięśni, obniżenie siły mięśniowej.

Bardzo ciężkie zatrucia charakteryzuje się, poza wymienionymi objawami, drgawkami, silnymi skurczami, konwulsjami, skurczem oskrzeli. Ciężkie zatrucie kończy się utratą przytomności i śmiercią.

Ponieważ tabun działa toksycznie na układ nerwowy, przeto i objawy z tej strony są również obserwowane. Objawami ze strony układu nerwowego są: nadmierna senność lub bezsenność, wzmożone napięcie nerwowe, bóle głowy.

W zatruciach tabunem występuje zjawisko zwolnienia rytmu serca i oddychania. U zatrutych zwierząt obserwowano spadek ciśnienia krwi, zmniejszenie zdolności wyrzutowej serca /nawet do 50%/.

Niezależnie od dróg zatrucia zwierzęcia czy człowieka można następująco przedstawić objawy zatrucia śmiertelnego: w czasie do 10 minut po wstrzyknięciu czy też po 10-cio minutowym wdychaniu par - obserwuje się niepokój zatrutego, następnie występuje silne podniecenie, zwężenie źrenic oczu. Chód staje się chwiejny, zatruty /czy zatrute/ zatacza się. Można obserwować drżenie mięśni, przebiegają poprzeczne drgawki. Występują pojedyncze skurcze, które w coraz krotszych okresach czasu powtarzają się. Zatrutym zaczynają wstrząsać drgawki i skurcze, występuje silne ślinienie się. Oddychanie staje się coraz trudniejsze i coraz więcej zwolnione z głębokimi wdechami. Dalszy etap to oddawanie moczu i kału, śmierć następuje w śpiączce w ciągu czasu zależnego od wstrzykniętej lub wdychanej dawki, która waha się od kilku minut do kilkunastu godzin. W końcowym okresie drgawek i skurczów obserwuje się silne symptomy cyjanozy /niedotlenienia/.

Dawki śmiertelne ustalone na zwierzętach wahają się w pewnych granicach. Są one zależne od sposobu podania oraz właściwości indywidualnych cech osobnika. Pewne spostrzeżenia wskazują na to, że osobniki rodzaju żeńskiego są bardziej odporne na działanie związków toksycznych typu tabunu i innych środków trujących fosforoorganicznych.

Przykładem zależności sposobu podania środka trującego do jego ilości może być fakt, że dawka śmiertelna dla królika, świnki morskiej wynosi:

dożylnie 0,177 mg/kg wagi zwierzęcia
podskórnie 1,5 - 3,0 mg/kg wagi zwierzęcia
doustnie 5 mg/kg wagi zwierzęcia
naskórnie 60 mg/kg wagi zwierzęcia
poprzez spojówki 1,2-1,7 mg/kg wagi zwierzęcia.

Fakt, że dawka śmiertelna dla królika przez zdepilowaną skórę wynosi 10 - 15 mg/kg, by zgon nastąpił w ciągu 20 minut i 1,5 - 3,0 mg/kg by zgon nastąpił w ciągu kilku godzin, ilustruje zależność między czasem zgonu i wielkością dawki dla zatrucia przeprowadzonego w identycznych warunkach.

Inhalacja. Dla stężenia 0,01 miligrama na litr już po 2 minutach występują objawy lekkiego zatrucia. Jeżeli oddychać powietrzem o stężeniu 0,02 mg/litr, to śmierć następuje w ciągu 15 minut.

Stężenie 75 mg/m^3 /0,075 mg/litr/ wywołuje zejście śmiertelne u psa w ciągu 18 godzin, o ile zwierze przebywało w zatrutej atmosferze w ciągu 30 minut. Dla świnki morskiej te same warunki wywołuje zejście śmiertelne w ciągu 20 minut. Podwyższenie stężenia do 100 mg/m^3 /0,1 mg/litr/ i po przebyciu 30 minut w zatrutej atmosferze, powoduje śmierć psa i świnki morskiej po 18 minutach.

Dawka śmiertelna w przypadkach skażenia przez skórę /zgon w ciągu 10 minut/ waha się w granicach 50-75 mg/kg dla królika i około 50 mg/kg dla świnki morskiej.

Należy w tym miejscu podać, że tabun z pocisków niemieckich, podawany podskórnie, wykazywał dawkę śmiertelną 6-6,2 mg/kg, a destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem, wykazywał dawkę śmiertelną w granicach 0,5 - 1,0 mg/kg.

Dawka śmiertelna dla człowieka prawdopodobnie dotychczas nie została ustalona.

Dane, dotyczące działania tabunu na człowieka, pochodzą z doświadczeń wykonanych z ochotnikami. Doświadczenie przeprowadzono w ten sposób, że 10 ludzi umieszczono w komorze gazowej, w której stężenie tabunu wynosiło 0,22 g/m^3/0,22 mg/litr/. Dwie osoby poczuły zapach tabunu, sześć osób w czasie doświadczenia odczuwało skurcz klatki piersiowej. Po upływie 30-60 minut u wszystkich osób wystąpiło zwężenie źrenic. W cztery godziny po pierwszym doświadczeniu 10 ochotników umieszczono w komorze gazowej, w której stężenie tabunu wynosiło 1,09 g/m^3 /1,09 mg/litr/./Siedmiu ponawiało doświadczenie/. Zapach tabunu był wyczuwalny przez wszystkich. Wszyscy uczestnicy mieli zwężone źrenice i dwa dni po doświadczeniach cierpieli z powodu uczucia ucisku. Większość z [illegible]ących udział w doświadczeniu miała bóle głowy, wywołane zaburzeniami wzrokowymi, 4 osoby wymiotowały następnego dnia po doświadczeniu. Występowała również trudność widzenia na odległość 5-7 cm. Światło zapałki wywoływało silny ból oczu.

Dane, dotyczące toksyczności u ludzi, są cytowane z dużą rezerwą, a poza tym różnią się między sobą.

Jeżeli stosować sztuczne oddychanie z ciśnieniem przewyższającym siłę skurczu, to tolerancja na tabun u kotów zwiększa się 85-krotnie; podając jednocześnie atropinę tolerancja zwiększa się do 100 razy. Stosowanie samej tylko atropiny powoduje zwiększenie tolerancji na tabun dwukrotnie.

Stwierdzono, że tabun bardzo łatwo wsysa się przez skórę ludzką.

Prawdopodobnie wdychanie par tabunu o stężeniu 0,12 mg/l powoduje śmierć w ciągu 1 minuty. Wdychanie pary tabunu o stężeniu 0,001 - 0,002 mg/l powoduje wystąpienie miozy na przeciąg 2 - 3 dni.

Działanie na skórę - LCt 50 - dla człowieka, 0,23 g/70 kg. Niewielka kropla na skórze człowieka wywołuje śmierć w przeciągu krótkiego okresu czasu. Ciekłe ST nie wywołują porażenia skóry, lecz przenikają przez skórę dość szybko.

Pierwsza pomoc w przypadkach zatrucia tabunem polega na podaniu atropiny, która zwiększa tolerancję tabunu oraz znosi objawy muskarynowe i częściowo nikotynowe. Mimo usunięcia objawów zatrucia poziom cholinosterazy w organiźmie powraca do normy dopiero po upływie dwu tygodni /a nawet trzydziestu do dziewięćdziesięciu dni/ w zależności od stopnia zatrucia/. Atropinę stosuje się w postaci siarczanu lub winianu. Jednorazowo stosuje się 2 miligramy atropiny w postaci zastrzyków lub też per os. Działanie atropiny rozpoczyna się już w pierwszej minucie przy podaniu dożylnym, w ósmej - przy podaniu domięśniowym lub w dwudziestej - przy podaniu per os. Najsilniejsze działanie wywierane jest w szóstej, trzydziestej piątej czy odpowiednio pięćdziesiętej minucie po podaniu. W ciężkich przypadkach podawanie atropiny w tej samej ilości powinno się odbywać w odstępach 3-8 minutowych. W przypadkach konwulsji stosować dawkę 4-6 miligramów jednorazowo. Stosowanie atropiny powinno być prowadzone w obecności lekarza i nie powinno doprowadzać do przeatropinizowania organizmu. Podawanie atropiny w ciężkich przypadkach powinno towarzyszyć podawaniu tlenu, by zwiększyć wymianę tlenową.

Stosowanie sztucznego oddychania nie jest wskazane, chyba że prowadzi się je za pomocą specjalnych aparatów /np. sztuczne płuca/ lub w wyniku wspólnego oddychania z zatrutym za pomocą odpowiednio przygotowanych półmasek /rysunki w załączeniu/.

Ochrona. Maska przeciwgazowa filtracyjna chroni w sposób dostateczny drogi oddechowe przed parami tabunu. Część ciała, nie chroniona przez maskę należy chronić tak przed parami jak i kroplami za pomocą ubrań gazoszczelnych. Pary tabunu szybko przenikają przez ubranie normalne i impregnowane.

Odzież ochronna, chroni skórę przed kroplami tabunu w takim mniej więcej stopniu, jak przed kroplami iperytu.

Odkażanie. Do odkażania tabunu można stosować wodne roztwory tak o charakterze kwaśnym jak i zasadowym, chociaż te ostatnie wydają się być bardziej skuteczne. Badania prowadzone nad odkażaniem oraz dane literaturowe wskazują, na różne czynniki i mieszaniny stosowane do odkażania.

Odkażanie ludzi. Ze względu na to, że tabun podobnie jak i inne estry kwasu fosforowego, szybko przenikają przez nieosłoniętą skórę i mogą powodować duże zagrożenie, przeto należy go szybko z powierzchni skóry usuwać lub szybko prowadzić hydrolizę, by nie mógł przenikać do organizmu przez skórę. Szczególnie należy chronić przed tabunem skórę uszkodzoną i rany otwarte, które umożliwiają również przenikanie tego środka trującego do wnętrza organizmu. Środki odkażające muszą być takie by nie wywoływały podrażnienia skóry.

Miejsce skażone na skórze, pokryte tabunem, należy szybko przetrzeć materiałem dobrze go wchłaniającym /np. gaza lub odpowiedni materiał syntetyczny - gąbczasty/ celem zmniejszenia przenikania. Następnie miejsce skażone zmyć wodą lub wodą z mydłem. Ostatni zabieg jest szczególnie ważny i wskazany gdy skóra jest chropowata i zabrudzona. Można również stosować wodny roztwór kwaśnego węglanu sodu do zmywania skażonej skóry, nie należy stosować silnych roztworów alkalicznych. Ze względu na łatwe przenikanie tabunu przez skórę podrażnioną nie należy używać takich mieszanin odkażających, które powodują podrażnienie skóry. Z tego samego powodu wyklucza się stosowanie rozpuszczalników organicznych. Jeżeli część środka trującego przedostała się do organizmu wskazane jest podanie domięśniowo lub podskórnie około 2 miligramów atropiny.

Oczy należy szczególnie chronić przed skażeniem, a skażone natychmiast przemyć roztworem kwaśnego węglanu sodu z wodą i to w ten sposób, by krople zmyć.

Odkażanie sprzętu i odzienia. Odkażanie może się odbywać na drodze fizycznej, fizyko-chemicznej lub chemicznej.

Odkażanie na drodze fizycznej polega na odparowaniu środka trującego. Operację tę można przeprowadzić w ten sposób, że ubiory lub sprzęt umieszcza się w zamkniętej komorze i przepuszcza gorące powietrze. Powietrze wylotowe należy przeprowadzić przez roztwory silnie alkaliczne, które będą powodowały rozkład par tabunu.

Po półgodzinnym przepuszczaniu powietrza o temperaturze 100°C /przy przepływie około 3000 litrów na godzinę/ trudno stwierdzić w badanych próbkach obecność tabunu. Naturalnie ilość przepuszczanego powietrza i czas przedmuchiwania zależy od wielkości skażenia.

Uwaga. Ilość tabunu wydmuchiwana z powietrzem może być groźna dla niezabezpieczonych ludzi, znajdujących się w pobliżu.

Odkażanie na drodze fizyko-chemicznej może odbywać się w komorze analogicznej jak poprzednio z tą różnicą, że należy doprowadzić parę wodną lub parę wodną zmieszaną z amoniakiem. Szybkość odkażania zostaje zwiększona w porównaniu z poprzednią metodą, gdy tylko zastosować samą parę wodną. Poza zjawiskiem destylacji z parą wodną mamy również drugi kierunek działania, a mianowicie hydrolizę tabunu. Szybkość odkażania gorącą parą wodną z dodatkiem amoniaku zostaje jeszcze bardziej zwiększona. Piętnastominutowe odkażanie w tych warunkach dla niewielkich próbek daje w wyniku zupełne usunięcie środka trującego.

Odkażanie chemiczne wiąże się z zastosowaniem przeważnie procesu mokrego, polegającego na działaniu przeważnie wodnych roztworów alkalicznych.

Tak np. wodne roztwory wodorotlenku sodowego niszczą tabun w zależności od stężenia:

1% wodny roztwór NaOH w ciągu 30 minut powoduje zniszczenie 85% tabunu;

1% wodny roztwór NaOH w ciągu 120 minut powoduje zniszczenie 89% tabunu;

5% wodny roztwór NaOH w ciągu 60 minut powoduje zniszczenie 100% tabunu.

Odpowiednio szybko przebiega również reakcja z odpowiednimi stężeniami węglanu sodowego. Np. 5% wodny roztwór Na_2CO_3 niszczy tabun w ciągu dwóch trzech godzin w temperaturze normalnej /około 20°C/, natomiast w temperaturze wrzenia roztworu próba skażona już po piętnastu minutach nie wykazuje obecności tabunu.

Suchy tlenek wapnia /wapno palone/ niszczy tabun bardzo powoli, natomiast zawiesina wapna palonego w wodzie w stosunku 1 : 10 powoduje zniszczenie środka trującego już w ciągu 5 minut.

Wapno chlorowane w zawiesinie wodnej w stosunku 1 : 10 niszczy tabun również stosunkowo szybko, natomiast w postaci suchej bardzo powoli, bo w ciągu 24 godzin.

Chloramina T, w postaci 5% roztworu wodnego jak również dwuchloramina T, w postaci 5% roztworu w dwuchloroetanie lub czterochlorku węgla powoduje szybkie unieczynnienie tabunu.

Ostatnie trzy czynniki chlorujące powodują jednak powstanie innej substancji trującej, a mianowicie chlorocyjanu.

W praktyce laboratoryjnej do odkażania stosuje się 25% wodny roztwór amoniaku z 10% dodatkiem menoetanoloaminy. Po dwudziestoczterogodzinym działaniu takiego roztworu odkażającego nie stwierdzono dotychczas jakichkolwiek objawów zatrucia tabunem.

Według poglądów amerykańskich odzież silnie skażona tabunem powinna być odkażana za pomocą gotowania w wodzie nie mniej jednak niż 1-ną godzinę, a następnie suszona na powietrzu.

W przypadku lekkiego skażenia wystarczy wietrzenie na słońcu /skażenie parami/; szczególnie sprzyjającą jest do tego rodzaju zabiegów pogoda wietrzna.

Rękawice silnie skażone poleca się gotować w ciągu dwu godzin, a następnie suszyć.

Skażone gumowe części maski przeciwgazowej odkaża się przez gotowanie w ciągu 4-8 godzin w zależności od wielkości skażenia.

Maskę skażoną za pomocą par tabunu wystarczy zanurzyć na dwie godziny w alkalicznym od sody wodnym roztworem, by po wypłukaniu i wysuszeniu można było ponownie używać.

Buty, rzemienie, paski i inne oporządzenie można odkażań od tabunu przez moczenie w wodzie w ciągu 4-5 godzin w temperaturze 55 - 59°C.

Do odkażania terenu poleca się mieszaninę, otrzymaną w następujący sposób: do 60 litrów 15% wodnego roztworu sody dodaje się powoli, podczas stałego mieszania 5 kg wapna cglorowanego. Mieszanką taką pokrywa się teren dwukrotnie stosując pierwszy raz 1 litr/metr^2, a drugi raz 0,5 litra/metr^2.

Amunicja. Tabun został użyty przez Niemców do napełniania pocisków o kalibrze 105 mm, 150 mm oraz do zapełniania bomb 250 kg i rakiet.

Tabun służący do napełniania pocisków i rakiet zawierał początkowo 5% chlorobenzenu, w późniejszym okresie stosowano tabun zawierający 20% chlorobenzenu. Pierwszy z nich nazwano "tabun A", a drugi "tabun B".

Pociski naładowane tabunem, posiadały na zaostrzonej części namalowaną obwódkę zieloną z cyfrą arabską 3, malowaną również zieloną farbą ponad obwódką. Drugá obwódka żółta, znajdowała się u podstawy ostrza pocisku.

Ładowanie pocisków przeprowadza się podobnie jak ładowanie pocisków iperytem, poprzez otwór boczny nagwintowany o średnicy 30 mm, nawiercony w osłonie pocisku.

Amunicja, zawierająca tabun posiadała następującą charakterystykę:

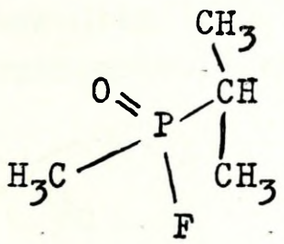
Kaliber	105 mm	150 mm	bomba zwana 250 kg
Waga brutto pocisku naładowanego	13 kg	34,3 kg	151,7 kg
Ciężar produktu czynnego	1,2 kg	4,4 kg	93,9 kg
Ciężar substancji wyb	0,225 kg	0,7 kg	4,1 kg

Obecnie w Stanach Zjednoczonych A.P. firma Vitro wybudowała całkowicie zmechanizowane zakłady do produkcji gazów nerwów, które posiadają zdolność produkcyjną wyrażającą się w tonach.

Zakłady są również przygotowane do mechanicznego napełniania gazami nerwów bomb i pocisków.

Ester izopropylowy kwasu metylofluorofosforowego

S a r i n



C.cz. 137,071. t.t. - 37,0°C t.w. 147,2°C.

Sarin był produkowany przez Niemców podczas II wojny światowej i w pewnych ilościach był przez nich przygotowany do użycia. Niemcy stosowali dla niego w okresie badań i produkcji kryptonimy takie jak trylon 46 lub T 46, a początkowo trylon 146 lub T-146. Nie został on użyty jako gaz bojowy.

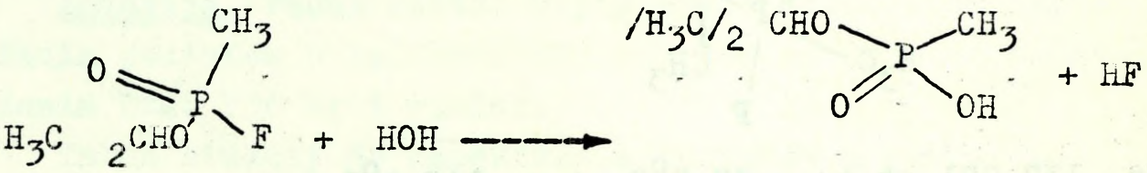
Własności fizyczne. Ester izopropylowy kwasu fluorofosforowego w stanie czystym jest bezbarwną cieczą nie posiadającą zapachu. Jego temperatura wrzenia w warunkach normalnych wynosi 147,2°C. U poszczególnych badaczy istnieją pewne niewielkie różnice w danych dotyczących temperatury wrzenia sarinu. Również podobne różnice występują w danych, dotyczących temperatury krzepnięcia. Temperatury te podaje się w pewnych granicach. Temperaturę krzepnięcia czystego sarinu przyjęto - 37,7°C. Prężność pary w 20°C wynosi 2,2 tor. Prężność pary w 100°C wynosi 144,6 torów, a więc prężności par są większe niż prężności par dla tabunu. W temperaturze 20°C w jednym metrze sześciennym powietrza w stanie nasycenia w postaci pary jest 18 gram sarinu, natomiast w 100°C

jeden metr sześcienny powietrza zawiera 590 gram sarinu w stanie nasycenia.

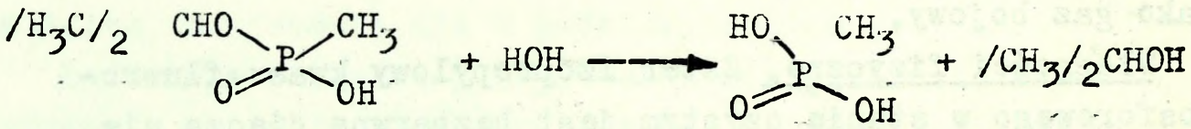
Sarin dobrze rozpuszcza się w wodzie we wszystkich stosunkach. Również dobrze jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych np. benzenie, chloroformie, alkoholu, dwuchloroetanie.

Sarin przechowywany w naczyniach szklanych wykazuje ciekawą własność "pełzania" podobnie jak iperyt, z tego powodu należy zwracać uwagę na naczynia zawierające sarin, które bierze się do ręki. Sarin jest trwały w postaci roztworu w alkoholu metylowym.

Własności chemiczne. Sarin pod wpływem wody ulega szybko hydrolizie z wydzieleniem fluorowodoru.

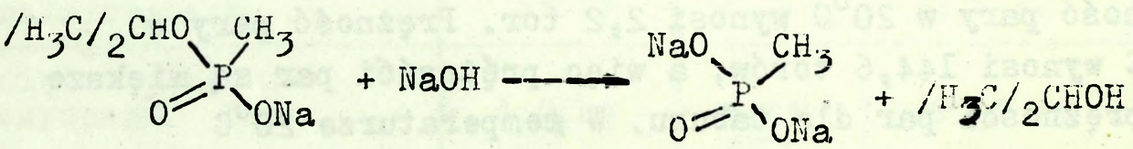


Dalsza hydroliza prowadzi do otrzymania kwasu metylofosforowego, który nie daje reakcji z molibdenianem amonowym. Tabun po hydrolizie całkowitej dawał kwas fosforowy, który można wykryć za pomocą molibdenianu amonowego.



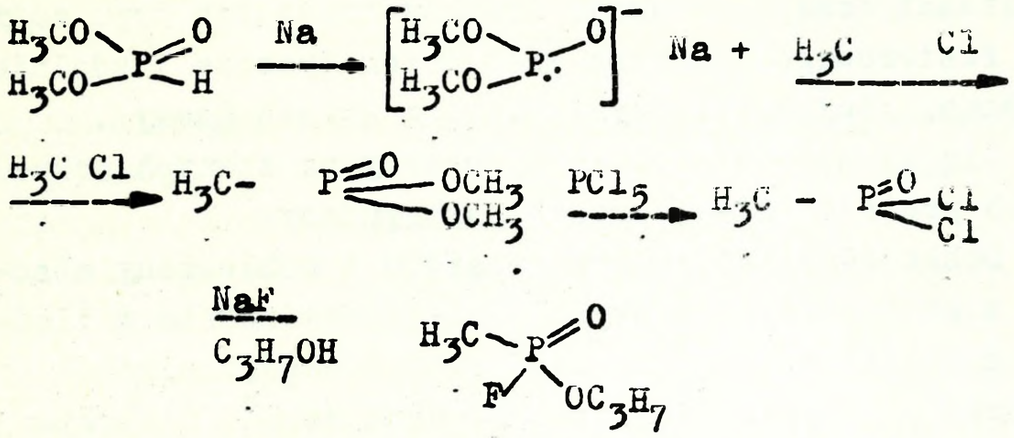
Wodne roztwory wodorotlenku sodu czy też węglanu sodu powodują hydrolizę sarinu w bardzo krótkim czasie. Podobnie zachowuje się sarin w stosunku do innych wodorotlenków alkalicznych.

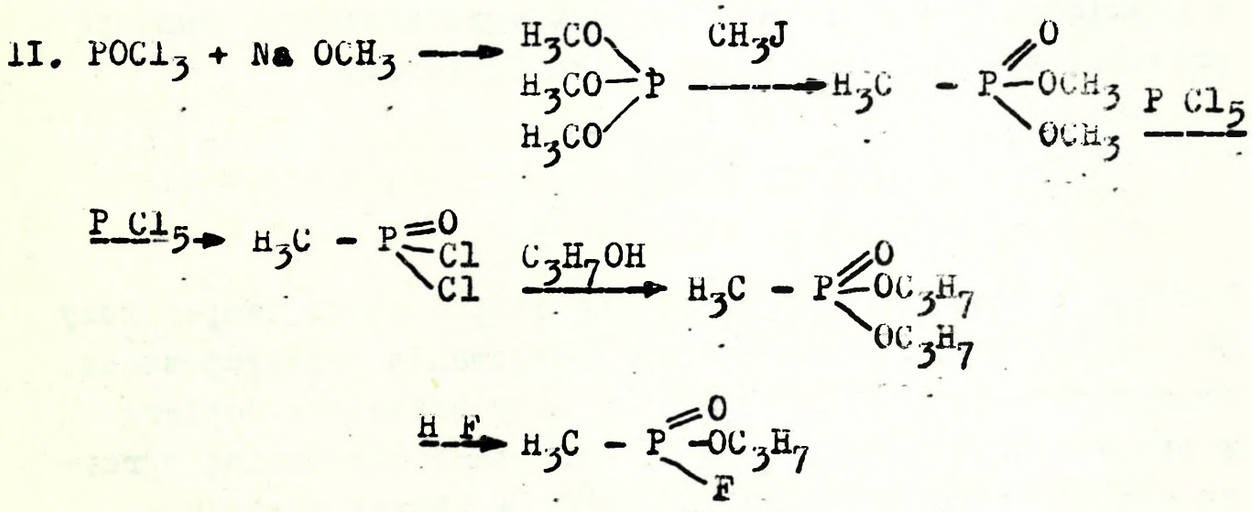


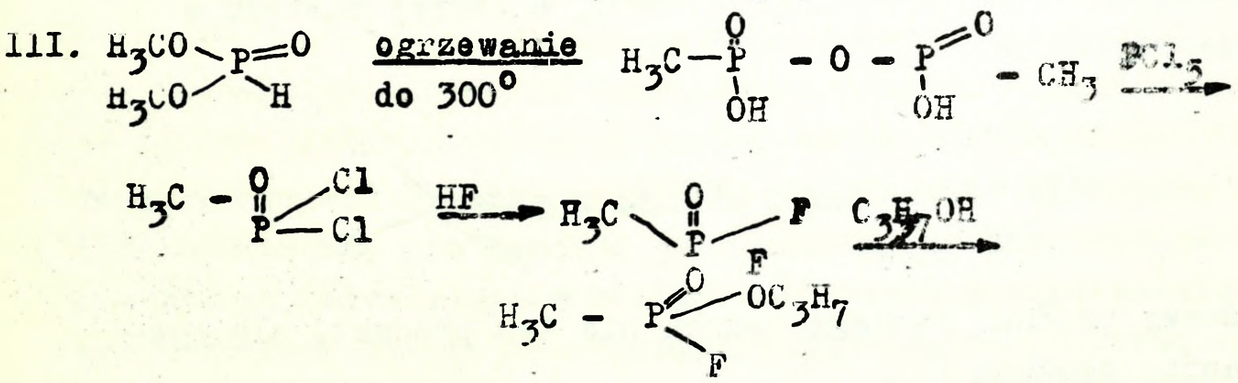


Sarin stabilizuje się trójmetyloaminą lub trójetylo- albo dwumetyloaminą.

Metody otrzymania sarinu. Można go otrzymać kilkoma metodami, które w sposób schematyczny przedstawiają się następująco:

I. 

II. 

III. 

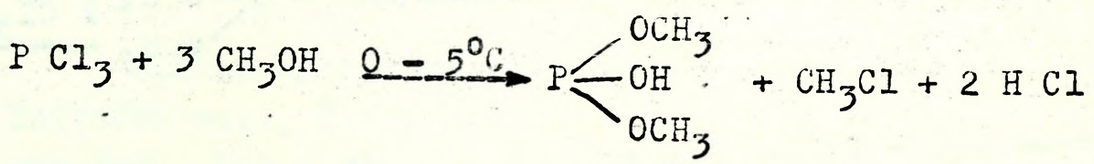
Wyjaśnić należy, że w procesie mamy do czynienia z przegrupowaniem A. Arbuzowa fosforynu trójalkilowego na alkilofosforan. Reakcja ta znana jest od roku 1906.

Późniejsze wyjaśnienie tej reakcji podał Kossolapoff.

Produkcja sarinu na skalę techniczną została opracowana przez Niemców, a po drugiej wojnie światowej w Stanach Zjednoczonych A.P. przez firmę Vitro opracowana technologia automatycznej produkcji środków trujących typu estrów kwasu fosforowego. Fabryka jest automatycznie i zdalnie sterowana. /Zdjęcie fabryki Vitro w górach Racky/.

Ciągły sposób produkcji, oparty na znanych dokumentach prowadzi się w sposób następujący:

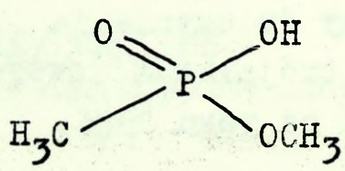
Ochłodzony trójchlorek fosforu i ochłodzony absolutny alkohol metylowy wkrapla się równocześnie w ilościach 1 część trójchlorku fosforu i 3 części alkoholu metylowego, na powierzchnię chłodzoną do $0^{\circ}C$ i utrzymuje w granicach $0 - 5^{\circ}C$. Reakcja jest egzotermiczna. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem około 52 torów.



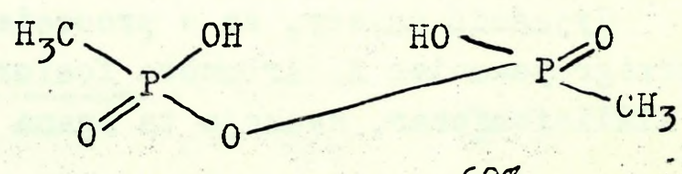
Następnie mieszaninę ogrzewa się stopniowo do temperatury $50 - 60^{\circ}C$, która służy do zapoczątkowania przegrupowania. Przegrupowanie jest kompletne i natychmiastowe dopiero w temperaturze powyżej $250^{\circ}C$. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury $270 - 300^{\circ}C$, w której następuje przegrupowanie



Końcowy produkt zawiera jednak nie ten produkt, ale mieszaninę złożoną z

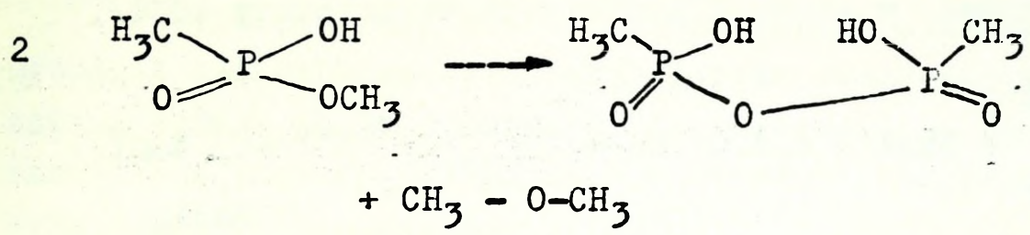


40%



60%

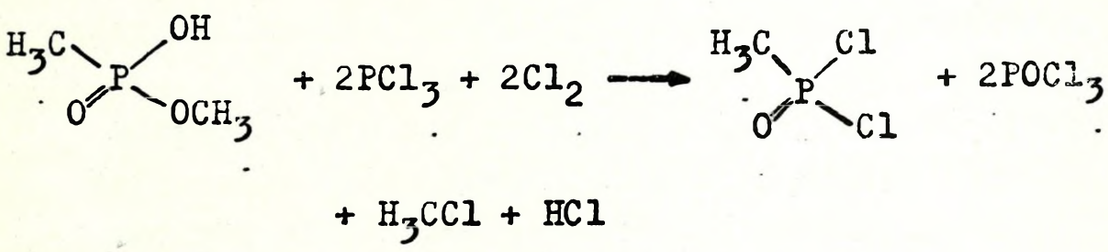
Ten ostatni powstaje w wyniku wydzielenia eteru metylowego

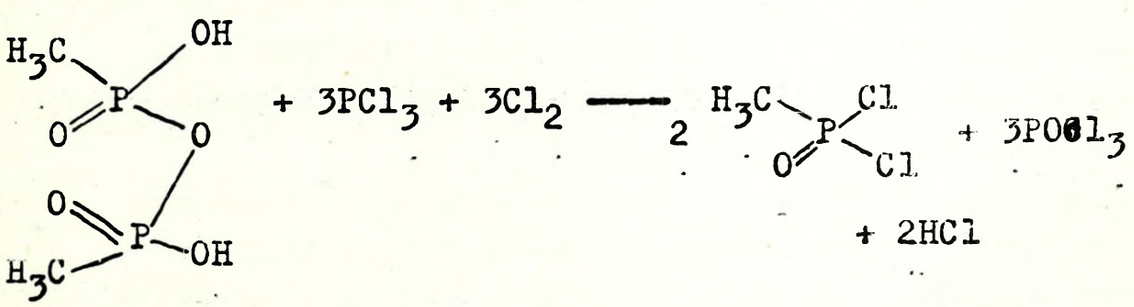


Wydajność osiągnięta w tej fazie wynosi 80-90%wydajności teoretycznej.

Otrzymana mieszanina posiada temperaturę topnienia około 110°C, dlatego należy utrzymywać odpowiednią temperaturę, by mieszanina pozostawała w stanie ciekłym.

Następna faza obejmuje proces otrzymywania dwuchlorku kwasu metylofosforowego. Polega ona na działaniu chloru w obecności trójchlorku fosforu

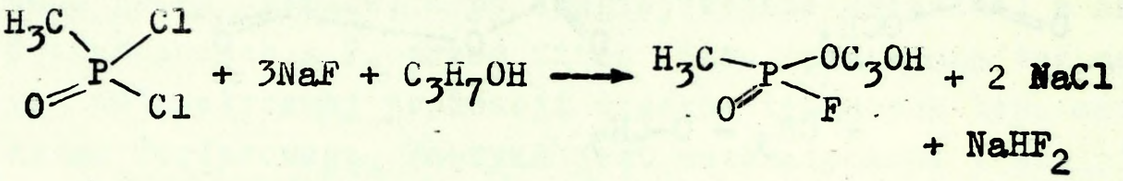




Temperaturę chlorowania utrzymuje się w granicach 70-90°C. Końcowa temperatura procesu jest zachowana przy nadmiarze chloru. Wytwarzany w reakcji chlorowodór odpędza się pod ciśnieniem zmniejszonym wynoszącym około 66 torów, oddestylowuje tlenochlorek i wreszcie destyluje dwuchlorek metylofosforylu.

Ostatni etap otrzymywania sarinu przebiega w ten sposób, że do benzenowego roztworu alkoholu izopropylowego z zawieszonym suchym fluorkiem sodu, wkrapla się w temperaturze około 10°C ochłodzony benzenowy roztwór

dwuchlorku metylofosforylu. Tempraturę mieszaniny podnosi się stopniowo /w ciągu 1 godziny do temperatury 60°C/.



Produkt reakcji zobojętnia się suchym amoniakiem gazowym i odsącza od wydzielonego chlorku sodowego, fluorku sodowego oraz flucrku amonowego. Osad przemywa się parokrotnie rozpuszczalnikiem. Po odpędzeniu pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnika, surowy produkt destyluje się również pod ciśnieniem 19,7 torów w temperaturze 56-57°C i stabilizuje się dwuetylo - lub trójetyloaminą /w ilości 1%/.

Aparatura do otrzymywania sarinu powinna być wykonana ze srebra lub powinna być posrebrzana.

Niemiecka fabryka Dehernfurth nad Odrą /obecnie teren fabryki Rokita/, posiadała wydajność produkcyjną do 40 ton miesięcznie fosforynu dwumetylu. Ze względu na dużą toksyczność jak i silne korozyjne działanie mieszanim, uruchomienie produkcji sarinu napotykało na duże trudności, mimo to Niemcy wyprodukowali około 25 - 30 ton sarinu.

Należy podkreślić, że aparatura znajdowała się w podwójnych osłonach hermetycznych i była zdalnie sterowana. Bezpośrednie osłony były zrobione ze szkła, by można było obserwować przebieg reakcji. Druga osłona oparta na konstrukcji stalowej i szklanej, posiadała cały szereg śluz o odpowiednim ciśnieniu. Mimo zastosowania doskonałej wentylacji produkcja estrów fosforowych w tej niemieckiej wojennej fabryce pochłonęła masę istnień ludzkich - więźniów obozów koncentracyjnych, a w tym i dużą liczbę Polaków.

Metody wykrywania:

Wykrywanie sarinu jest oparte na analogicznych metodach jak wykrywanie tabunu. Odróżnienie tabunu od sarinu polega na braku reakcji i powstawaniem czerwonego barwnika z pochodną pirydyny /brak reakcji na chlorocyjan/ oraz dodatnią reakcję na obecność fluoru.

Sarin, podobnie jak i inne estry fosforowe można wykryć, o ile zawierają fluor, przez stwierdzenie obecności tego jonu. Druga grupa funkcjonalna w postaci alkoholu izopropylowego daje możność identyfikacji sarinu.

Wykrycie jonu fluorowego prowadzi się w następujący sposób: 1-2 ml spirytusowy wyciąg badanej próbki w próbowce zadaje się kawałkiem sodu metalicznego. Po zakończeniu reakcji próbkę ostrożnie odparowuje się do niewielkiej objętości / 1/3 początkowej/ i kroplami dodaje kwasu solnego do odczynu słabo kwaśnego. Otrzymany roztwór dodaje się kroplami do 1 ml odczynnika cyrkonowo-alizarynowego. Odczynnik cyrkonowo-alizarynowy wiśniowo-czerwony w obecności jonów fluorowych barwi się na żółto.

Przygotowanie odczynnika: a/ 0,12 g azotanu cyrkonu rozpuścić w 600 ml wody destylowanej i dodać 10 ml kwasu solnego o c. wł. 1,9; b/ 0,08 g soli sodowej kwasu alizarynosulfonowego rozpuścić w 400 ml wody destylowanej. 6 objętości roztworu a/ mieszać z 4-ma objętościami roztworu, b/ mieszaninę najlepiej przygotować przed badaniem, a dla porównania wykonać ślepą próbę.

Czułość reakcji 0,002 mg fluoru w próbce.

Wykrycie grupy izopropylowej. Badaną próbkę rozpuścić w 5-6 ml dwuchloroetanu /1-2 krople/. Roztwór wymieszać; 1 - 1,5 ml roztworu zadać jednoprocentowego roztworu paradwumetyloaminobenzaldehydu w dwuchloretanie i ostrożnie po ściance wlać 1 ml stężonego kwasu siarkowego.

Mieszaninę z wyraźnie zaznaczoną granicą cieczy, ogrzać w ciągu jednej minuty na łaźni wodnej o temperaturze 75°C. W ciągu 5-10 minut na granicy cieczy pojawić się może różowe lub wiśniowe zabarwienie, wskazujące na obecność sarinu. Nadmienić należy, że podobną reakcję dają również alkohole występujące w niektórych smarach.

Czułość reakcji 0,0003 - 0,0004 mg sarinu w próce.

Wskazanym jest również wykonanie ślepej próby z czystym dwuchloroetanem dla porownania.

Metodą Schonemanna /z benzydyną/, opisaną poprzednio można wykryć około 0,0005 mg sarinu.

Sass i współpracownicy opracowali metodę wykrywania związków fosforoorganicznych z dwuizonitrozoacetonem w wyniku wykonywanej reakcji powstaje niezidentyfikowany produkt o barwie czerwonej i kwas fosforowy. Czułość metody wynosi 0,001 mg sarinu w próbce.

Gehauf i Goldenson w wyniku wielu prac zaobserwowali, że utlenienie indolu jest proporcjonalne do stężenia środka trującego typu sarinu. Podczas utleniania występuje zielona fluorescencja, którą można obserwować w świetle ultrafioletowym. Maksimum fluorescencji występuje w minutę po dodaniu indolu i wodorotlenku baru. Autorzy przypuszczając, że metodą tą będzie można wykryć 0,000001 mg sarinu.

Goldenson[12/] opracował metodę, która oparta jest na chemiluminescencji a mianowicie luminal /hydrazyd kwasu 3-aminoftalowego/ w alkalicznym roztworze nadtlenku w obecności gazu nerwów daje zieloną luminescencję, która utrzymuje się w ciągu 2 minut. Czułość reakcji 0,0005 mg sarinu w próbce.

Do ilościowego oznaczenia sarinu można wykorzystać jedną z metod kolometrycznych lub luminescencyjnych po wykonaniu odpowiednich wzorców.

Do ilościowego oznaczenia środków trujących typu sarinu opracowano metody, ktore opierają się na unieczynnieniu esterazy cholinowej surowicy końskiej. Metody te mogą również posłużyć do badań jakościowych.

Własności toksyczne.

Sarin określa się jako jeden z najbardziej toksycznych gazów nerwów i w przybliżeniu jest trzy razy więcej toksyczny niż tabun.

Sarin, podobnie jak tabun, działa na organizm ludzki w postaci pary i cieczy. Drogi przeniku są analogiczne. Przed parami i krplami sarinu należy szczególnie chronić oczy, ponieważ minimalne ilości sarinu, które mogą przedostać się przez oko, powodują w ciągu paru minut śmierć.

Ze względu na zbyt małe dotychczas możliwości wykonywania prób, posiadamy zbyt mało wiadomości o danych dotyczących działania na organizm ludzki. Dane dotychczasowe wskazują, że działanie sarinu na organizm ludzki niewiele odbiega od działania tabunu. Według de Candoica i Holmesa, sarin działa na narząd oddechowy przez wywołanie skórczu oskrzeli, bloku nerwowo-mięśniowego i porażenia ośrodka oddechowego.

Działanie na serce polega na dużym zwolnieniu akcji serca, a nawet na przejściowym zatrzymaniu działalności na okres pół do jednej minuty.

Zatrucie laboratoryjne przez skórę ilością 0,1 mg u dorosłego człowieka prowadziło do podwyższenia ciśnienia krwi oraz złego samopoczucia w ciągu trzech tygodni.

Jelita wykazują wzmożoną perystaltykę w przypadkach zatruć sarinem.

Elan i współpracownicy w ten sposób opisują objawy zatruć parami sarinu:

w ciągu 50 sekund:	suchość w przełyku i gardle;
	zawroty głowy;
	brak koordynacji ruchów;
do 1 minuty	utrata świadomości;
	prostracja;
	zwężenie źrenic;

do 5 minut silny ślinotok;
ogólne drżenie mięśni;
konwulsje;
zablokowanie górnej drogi oddechowe;
nadciśnienie;
słaby paraliż, początki paraliżu;
brak oddechu;
5 do 15 minut: cyjanoza;
spadek krążenia;
śmierć.

Inny opis działania minimalnych dawek sarinu mówi o tym, że dwie krople roztworu sarinu w oleju arachidowym w ilości 2 mg w milimetrze pozostawione na paznokciu w ciągu 5 minut zmyte etylanem sodowym, a następnie wodą z mydłem, spowodowały po pół godzinie uczucie osłabienia, po którym wystąpiło uczucie gorąca, dające początkowo wrażenie, że w żyły wstrzyknięto jakiś palący płyn. Po pół minucie wystąpiły objawy pocenia się i mdłości. W ciągu godziny powtórzyło się dwanaście takich ataków, przerywanych okresami, w których odczuwa się jedynie suchość w ustach. W ciągu kilku godzin ataki zmniejszają nasilenie w czasie, wreszcie ustają. W następnych dniach obserwowano biegunkę, ustępującą od preparatu bizmutowego, spadek ciśnienia tętniczego, chudnięcie.
W trzy tygodnie po wypadku następuje poprawa: ciśnienie powraca do normy, jednak utrzymuje się duszność i wychudzenie.

W zatruciach inhalacyjnych na pierwsze miejsce wysuwa się skurcz oskrzeli.

U personelu pracującego w laboratoriach pojawiły się objawy patologiczne, powodowane zatruciem: duszność, brak apetytu, chudnięcie, zaburzenia wazomotoryczne, napady gorąca, zmiany ciśnienia tętniczego.

Zwężenie źrenic nie zawsze towarzyszy zatruciom, może jednak występować.

Na podstawie dotychczasowych danych można stwierdzić, że dla człowieka dawka na skórę nie może przekroczyć 0,1 mg.

Dawki śmiertelne dla różnego rodzaju zwierząt są następujące: kot dożylnie 0,02 mg/kg, śmierć w ciągu 4-5 minut.

Schröder podaje dla kota dawkę 0,15 mg na kg wagi zwierzęcia, lecz nie podaje w jaki sposób następuje zatrucie, myszy - 0,28 mg na kg wagi zwierzęcia;
pies - 0,12 - 0,2 mg na kg wagi zwierzęcia;
małpa - 0,2 - 0,3 mg na kg wagi zwierzęcia.

Wydaje się, że Schröder operował niezbyt czystymi sarinami, ponieważ wszelkie późniejsze dane wskazują, na niższe dawki toksyczne. Np. dla maszy dawka śmiertelna wynosi 0,05 - 0,07 mg na kg wagi zwierzęcia, dla królika $L.D._{50}$ wynosi 0,010 mg na kg wagi zwierzęcia.

Trzydziesto minutowe oddychanie parami sarinu w stężeniu 0,003 - 0,006 mg na litr powietrza powoduje śmierć, natomiast oddychanie powietrzem o stężeniu sarinu 0,005 mg na litr może spowodować śmierć już w ciągu 15 minut.

Dawka toksyczna per os wynosi 1 - 1,5 mg na kg wagi zwierzęcia.

Działanie na skórę i oczy. - Działanie na oczy - całkowicie toksyczne; pary powodują miozę, słaba zdolność widzenia o zmroku, światłowstręt. LCt_{50} dla człowieka 0,31 g/70 kg.
Niewielka kropla naniesiona na skórę człowieka powoduje śmierć w ciągu krótkiego czasu. Ciekły ST szybko przenika przez skórę.

Ochrona przed sarinem. Maska ogólnowojskowa jak również ogólnie stosowane ubranie ochronne chronią w stopniu dostatecznym przed kroplami sarinu. Maska ogólnowojskowa chroni również w stopniu dostatecznym przed parami sarinu drogi oddechowe. Ubranie gazoszczelne prawdopodobnie będzie chronić pozostałe części ciała przed parami sarinu. Ubranie zwykłe czy impregnowane nie stanowi ochrony przed parami sarinu, szybko przez nie przenikają.

Należy pamiętać, że odzież ochronna chroni przed kroplami sarinu tylko określoną ilość czasu, po której krople przenikają i działają trująco.

To samo odnosi się i do części twarzowej maski. Czas ochrony zależny jest od rodzaju użytego surowca do wyrobu odzieży czy maski i grubości warstwy izolacyjnej. Jest on zbliżony do czasu ochronnego dla iperytu.

Pierwsza pomoc w przypadkach zatrucia.

Zatrutego usunąć z atmosfery zatrutej bądź założyć odpowiednią maskę /półmaskę/ i zmusić przestrzeń płucną do wymiany zatrutego powietrza na czyste, wolne od par sarinu. Stosowanie tlenu pod ciśnieniem nie jest wskazane jak również i sztuczne oddychanie. Należy pamiętać, że górne drogi oddechowe znajdują się w stanie skórczu, język wpada bezwładnie do gardła, również i on musi być przytrzymywany, by umożliwić przepływ powietrza.

Podanie atropiny, podobnie jak przy tabunie jest nieodzowne. Od szybkiego podania atropiny zależy możliwość uratowania zatrutego człowieka. Dawki analogiczne jak w przypadkach zatrucia tabunem.

W związku z koniecznością szybkiego podania atropiny zatrutemu wiele ośrodków badawczych na świecie zajmuje się opracowaniem odpowiednich przyrządów i metod pozwalających na odpowiednio szybkie wykonanie zabiegu.

Amerykanie podają następującą półmaskę /na usta i nos/ za pomocą której można prowadzić wymuszone oddychanie w przestrzeni niezatrutej i w przestrzeni zatrutej /fotografie/.

Odkażanie. Odkażanie skóry, odzieży i terenu prowadzi się w sposób analogiczny jak w przypadkach skażenia tabunem.

Szybkość odkażania sarinu w porównaniu z szybkością odkażania tabunu większa, a więc i samoodkażanie terenu czy odzieży wynikające z większej szybkości hydrolizy, następuje w czasie znacznie krótszym.

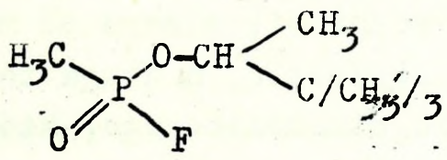
Należy nadmienić, że szybkość hydrolizy jest większa przy wysokich pH, a niskie pH powodują pozostawanie sarinu nawet i po dwudziestu godzinach, wprawdzie w niewielkich ilościach.

Tak np. wodny roztwór sody powoduje 90% odkażanie w ciągu jednej godziny, a 96% odkażanie w ciągu 20 godzin; natomiast 5% wodny roztwór wodorotlenku sodowego odkaża w 98% w ciągu 5 minut. 25% odkażenie w ciągu 5 minut powoduje 0,5% wodny roztwór wodorotlenku sodowego, dalsze odkażanie następuje bardzo wolno.

Wodna zawiesina tlenku wapnia w stosunku 1 : 10 odkaża natychmiast. Wapno chlorowane, użyte w wodnym roztworze w takim samym stosunku również powoduje natychmiastowe odkażanie. Wapno chlorowane suche odkaża bardzo powoli, jeszcze na drugi dzień występują znaczne ilości nieodkażonego sarinu. Wodne roztwory amoniakalne o niskiej procentowości amoniaku odkażają również wolno. Np. 0,5% wodny roztwór amoniaku powoduje odkażanie w 50% po upływie 10 minut, a 78% odkażanie po upływie 18 godzin.

Ester pinakolinowy kwasu metylofluorofosforowego

S o m a n



t.w. 167,7°C

c.cz. 182,15 t.w. 0,13 42°C d = 1,408 t.t. - 70°C.

Soman został otrzymany na skalę laboratoryjną i uznany za substancję bardziej toksyczną niż sarin. Dane literaturowe na temat somanu są bardzo skąpe. Produkcja somanu na skalę techniczną jest narazie stosunkowo mało opłacalna ze względu na brak w dużych ilościach alkoholu pinakolinowego. Rozwiązanie przemysłowej produkcji alkoholu pinakolinowego pozwoli na fabryczną produkcję somanu.

Własności fizyczne. Soman w temperaturze pokojowej jest cieczą o charakterystycznym zapachu kamfory. Pod ciśnieniem około 0,13 tora wrze w temperaturze 42 - 43°C, zaś pod ciśnieniem 0,5 - 0,63 tora wrze w 49°C.

Współczynnik załamania światła dla czystego somanu w zależności od źródła podawany jest z różnicą na trzecim miejscu.

Wynosi on w temperaturze 20°C 1,408 /1,403/, a spółczynnik załamania w temperaturze 18°C wynosi 1,4106 /1,4076/.

Próżność pary w 20°C jest taka, że w jednym metrze sześciennym powietrza w stanie nasycenia znajduje się 10 g somanu, więc prężność jego par jest zbliżona do prężności par sarinu.

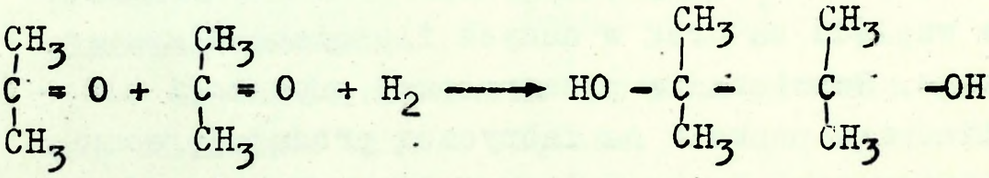
Własności chemiczne. Soman pod względem budowy przypomina sarin, a więc i jego własności będą bardzo zbliżone do własności sarinu. Szybkości hydrolizy są prawdopodobnie analogiczne, jednak danych literaturowych na ten temat brak.

Można ogólnie powiedzieć, że danych literaturowych, dotyczących somanu jest bardzo niewiele i jedynie na podstawie podobieństwa budowy i pewnych danych fizycznych można wnioskować o zachowaniu się chemicznym.

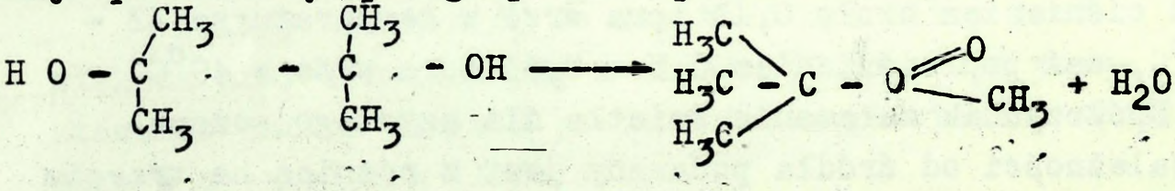
Otrzymywanie somanu.

Metoda otrzymywania somanu da się podzielić na dwie części. Jedna z nich nie różni się niczym od metody otrzymywania dwuchlorku metylofosforylu, a druga to zagadnienie otrzymywania alkoholu pinakolinowego, który w końcowej syntezie stosuje się do otrzymania somanu w analogiczny sposób jak w syntezie sarinu alkohol izopropylowy. Najpierw więc otrzymywanie alkoholu pinakolinowego.

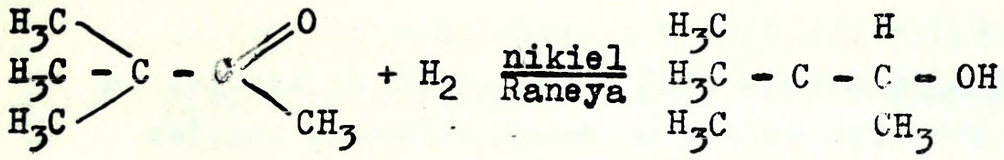
1. Redukcja acetonu za pomocą wodoru w odpowiednich warunkach doprowadza do otrzymania pinakolu



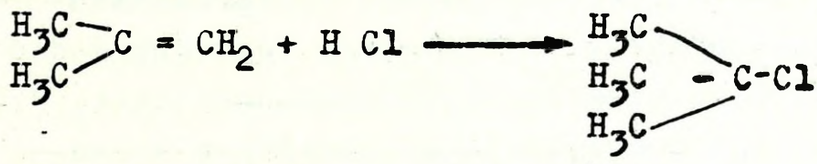
Pinakól ogrzewany z rozcieńczonym kwasem siarkowym daje pinakolinę /przegrupowanie pinakolinowe/.



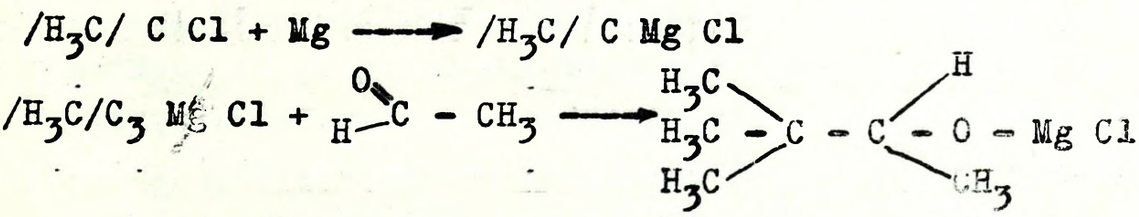
Pinakolina redukowana magnezem lub na drodze elektrolitycznej prowadzi do otrzymania alkoholu pinakolinowego.

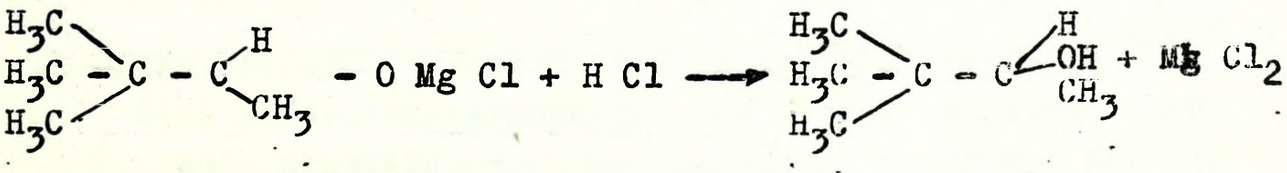


2. Inna metoda otrzymywania alkoholu pinakolowego poprzez związek magnezoorganiczny posiada jako produkt wyjściowy izobutylen. Izobutylen przyłącza łatwo cząstkę chlorowodoru, w wyniku czego otrzymuje się chlorek izobutylu:



Chlorek izobutylu reagując z magnezem daje związek magnezoorganiczny, który z aldehydem octowym daje połączenie magnezo-organiczne, łatwo hydrolizujące na alkohol pinakolinowy w roztworze kwasu solnego:





Alkohol pinakolinowy musi być dobrze rozfrakcjonowany przez destylację.

Do mieszaniny fluorku sodowego, alkoholu pinakolinowego w chlorobenzonie wkrapla się dwuchlorek metylofosgorylu, początkowo w temperaturze 5-10°C. Następnie temperaturę podnosi się do 80 - 81°C. Po 2-3 godzinach ogrzewania podczas stałego mieszania, chłodzimy mieszaninę i przepuszczamy suchy amoniak. Po odsączeniu substancji stałych i przemyciu osadu kilkakrotnie rozpuszczalnikiem, oddestylowuje

się rozpuszczalnik pod ciśnieniem około 53 torów, a następnie destyluje soman w temperaturze 68-69°C pod ciśnieniem około 8 torów. Rektyfikację prowadzi się pod ciśnieniem 0,5 - 0,6 tora w temperaturze 48 - 49°C.

Wykrywanie somanu jest analogiczne do wykrywania poprzednio podanych estrów kwasu fosforowego czy też metylofosforowego, a więc wykrycie fosforu po mineralizacji, wykrycie fluoru za pomocą laki cyrkonowo-alizyrynowej oraz do odróżnienia od innych estrów kwasu metylofluorofosforowego może posłużyć reakcja wykrycia alkoholu pinakolinowego.

Za pomocą 5-6 ml dwuchloroetanu przeprowadzić ekstrakcję badanej próbki. Do 1 ml tego roztworu dodać 10 kropel 1% roztworu piperonalu w dwuchloroetanie, 0,5 ml 30% kwasu nadchlorowego i 0,5 ml stężonego kwasu siarkowego, nie mieszać. Probówkę z zawartością ogrzać w ciągu jednej minuty na łaźni wodnej w temperaturze 70-80°C, następnie dobrze wymieszać i pozwolić na rozdzielenie się warstw. Zabarwienie się warstwy dwuchloroetanowej na kolor liliowo-bzowy wskazuje na obecność somanu w probówce. Jeżeli stężenie somanu duże, to warstwa dolna może być zabarwiona na oranżowo, równolegle wykonywać ślepą próbę i porównać zabarwienia. W przypadku małej ilości somanu lub jego braku dolna warstwa zabarwiona na żółto.

Własności toksyczne. Dotychczasowe dane literaturowe podają, że soman jest najbardziej toksyczną substancją z dotychczas poznanych. W przybliżeniu jego toksyczność określono jako 45 razy większą niż DFP, czy też jako substancję bardziej toksyczną niż sarin.

Dotychczasowe, dostępne skąpe dane określają, że pary somanu w stężeniu 0,008 mg w litrze powietrza przy 10 minutowej ekspozycji powodują śmierć.

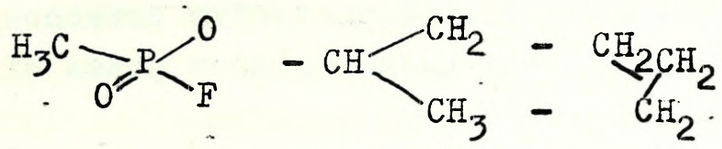
Dawka śmiertelna dla myszy wynosi 0,25 mg na kg wagi zwierzęcia.

Odkażanie. Odkażanie somanu odbywa się w sposób analogiczny z analogicznymi czynnikami jak odkażanie tabunu czy sarinu.

Ochrona. Maska ogólnowojskowa chroni przed parami somanu w sposób dostateczny, trudno podać jakiekolwiek dane cyfrowe ze względu na brak danych literaturowych.

Ester Cykloheksanonowy Kwasu metylofluorofosforowego

C y k l o z i n



C.cz. 151,13. t.w. 275°C

Związek ten, znany z literatury pod nazwą cyklozin, jest cieczą bezbarwną, bez zapachu. W wodzie nie rozpuszcza się, natomiast rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem 96% torów wynosi 275°C, a pod ciśnieniem 2,5 torów 85°C. W zetknięciu z wodą ulega hydrolizie.

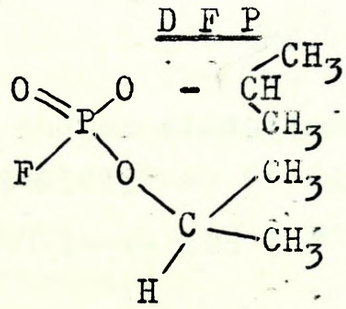
Dawki śmiertelne wynoszą:

domięśniowo	0,[illegible] mg/kg
doustnie	0,5 mg/kg
podskórnie	5-6 mg/kg

Własności chemiczne. Metody otrzymywania, ochrona i odkażanie są analogiczne jak dla sarinu czy somanu.

Ester dwuizopropylowy kwasu fluorofosforowego.

D F P



C.cz. 184,15 t.t. - 82°C t.w. 18[illegible]°C d = 1,058 n = 1,4093

Ester dwuizopropylowy kwasu fluorofosforowego znany jest w literaturze pod nazwą D F P jako skrót w postaci pierwszych liter nazwy Di-iso-propyl - Phosphorofluoridate.

Został on prawdopodobnie otrzymany przez Schradera już w roku 1938, gdyż w roku tym został opatentowany przez tego badacza sposób otrzymywania estrów kwasu fluorofosforowego.

Własności. Ester dwuizopropylowy kwasu fluorofosforowego jest bezbarwną, ruchliwą cieczą nie posiadającą zapachu. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem normalnym wynosi 183°C. Temperatura topnienia, uzyskana przez ekstropelacje wynosi - 82°C. DFP w stanie czystym przechowywany w naczyniach szklanych nie ulega zmianom przez wiele lat.

Rozpuszczalność w wodzie w 15°C wynosi 1,5%.

Hydroliza w 15°C przy nadmiarze wody odbywa się w ciągu 72 godzin. Półokres hydrolizy wynosi 16 godzin. Hydroliza przebiega zgodnie z równaniem:

$$/C_3H_7O/_2P/O/F + HOH = /C_3H_7O/_2P/P/CI + HF$$

Hydroliza w wodzie jest autokatalityczna, jak stwierdzili to Watter i Worm i podali przypuszczalny jej mechanizm.

Hydroliza pod wpływem N/2 wodorotlenku sodowego przebiega całkowicie w ciągu 30 minut, o ile mieszaninę ogrzewać do wrzenia. W zależności od ilości użytego ługu reakcja ma przebieg następujący:

$$/C_3H_7O/_2POF + 2\ NaOH = /C_3H_7O/_2P/P/ONa + NaF + H_2O$$

$$/C_3H_7O/_2POF + 2\ NaOH = /NaO/_2POF + 2\ C_3H_7OH$$

$$/C_3H_7O/_2POF + 4\ NaOH = Na_3PO_4 + NaF + 2\ C_3H_7OH + H_2O$$

Metoda otrzymywania. Schematycznie metodę otrzymywania można przedstawić w sposób następujący:

$$PCl_3 + 3\ C_3H_7OH \longrightarrow P/OC_3H_7/_3 + 3\ HCl \longrightarrow P/OH/OC_3H_7/_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow OP/H/\ /\ OC_3H_7/_2 \xrightarrow{Cl_2} OPCl/C_3H_7O/_2 \xrightarrow{NaF} OPF/\ C_3H_7O/_2$$

Do 187 g alkoholu izopropylowego /absolutnego/ dodaje się podczas mieszania w temperaturze 10-15°C 141 g trójchlorku fosforu /PCl_3/ rozpuszczonego w 200 ml suchego

benzenu. Następnie w ciągu godziny mieszaninę przedmuchuje się suchym powietrzem. W temperaturze bliskiej zera przepuszcza się przez godzinę i 45 minut suchy chlor. Dodaje się 100 ml suchego benzenu i ogrzewa do 25-45°C. Po zakończeniu ogrzewania oddestylowuje się rozpuszczalnik pod ciśnieniem około 66 torów łącznie z powstałym chlorkiem izopropylu. Do pozostałości dodaje się 120 g fluorku sodowego i 150 ml suchego benzenu i stopniowo ogrzewa się do 94°C podczas stałego mieszania.

Osad odfiltrowano i przemyto benzenem, a przesącz poddano destylacji pod ciśnieniem około 21 torów w granicach temperatur 75 - 78°C. Tak otrzymany produkt poddano rektyfikacji pod ciśnieniem 21 torów. W temperaturze 74 - 75°C. Praktyczna wydajność 109 g /57%/. Cały proces należy prowadzić z suchymi odczynnikami bez dostępu wilgoci.

Wykrywanie. Metody wykrywania są analogiczne jak dla sarinu czy somanu i opierają się na wykryciu jonu fluorowego lub wytworzenia barwnego zespołu w reakcji z izonitrozoacetonem bądź też na zjawiskach fluorescencyjnych jak podano poprzednio.

Własności toksyczne. Grob i współpracownicy przeprowadzili badania na około 200 osobnikach /ludziach/. Ustalili oni następujące dawki śmiertelne dla człowieka:

domięśniowo	20 mg/kg
doustnie	100 mg/kg
naskórnie	500 mg/kg

LD_{50} dla królików dożylnie wynosi 0,5 mg/kg. Dane, dotyczące LD_{50} dla poszczególnych zwierząt wykazują pewne wahania i przedstawiają się następująco:

mysz	per os	36,8 ± 0,98 mg/kg
	podskórnie	3,71 ± 0,16 mg/kg
szczur	domięśniowo	1,81 ± 0,09 mg/kg
królik	per os	9,78 ± 0,65 mg/kg
	dożylnie	0,34 ± 0,01 mg/kg
	podskórnie	4 mg/kg

pies dożylnie	3,43 ± 0,62 mg/kg
kot dożylnie	1,64 ± 0,02 mg/kg

Podczas badań nad oddychaniem przy stężeniu 1 : 10000 przy ekspozycji 10 minut śmierć następowała w ciągu 25 minut. Bardziej precyzyjne badania dały LC_{50} dla maszy 0,44 kg na litr powietrza i dla szczurów 0,36 mg na litr powietrza. Dla myszy następuje śmierć w ciągu 1 minuty przy stężeniu 8 mg na litr powietrza.

DFP prawdopodobnie działa na esterazę tkankową, a nie na esterazy krwinek i osocza. Wniosek ten można wyciągnąć na tej podstawie, że objawy zatrucia ustępowały po 48 godzinach od chwili przerwania podawania DFP.

Pseudoesteraza pod wpływem DFP traci aktywność bardzo szybko, a esteraza prawdziwa powoli.

Badania prowadzone na ludziach w czasie podawania 1,5 - 3 mg domięśniowo dały objawy muskarynowe u 65% osobników, objawy nikotynowe u 12% osobników, objawy ze strony centralnego układu nerwowego u 80% osobników, zaś bez objawów było 10% osobników.

Zmniejszenie źrenic następuje po 2 minutach od momentu injekcji.

Jednorazowe podanie DFP uczula jelita w odniesieniu do ponownego wstrzyknięcia. Jelita tak uczulone reagują znacznie silniej.

Atropina podana w przypadkach zatruć znosi objawy muskarynowe bez usunięcia objawów nikotynowych.

Według danych Kodama DFP należy do nielicznych esterów fosforowych wywołujących zwyrodnienie tkanki nerwowej w centralnym układzie nerwowym i obwodowym.

O c h r o n a.

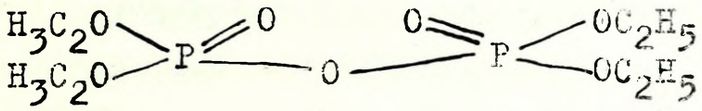
Ogólnowojskowa maska przeciwgazowa chroni w stopniu dostatecznym przed parami DFP. Przed działaniem kropli na skórę chroni odzież ochronną wykonaną z tkanin powlekanych gumą, w takim samym czasie jak przed działaniem kropel iperytu.

Odkażanie.

Odkażanie prowadzi się w ten sam sposób co w przypadkach skażenia tabunem i tymi samymi środkami.

ESTER CZTEROETYLOWY KWASU PIROFOSFOROWEGO

TEPP



C.cz. 280,19 t.w. 140 - 142°C, d = 1,184, n = 1,4230

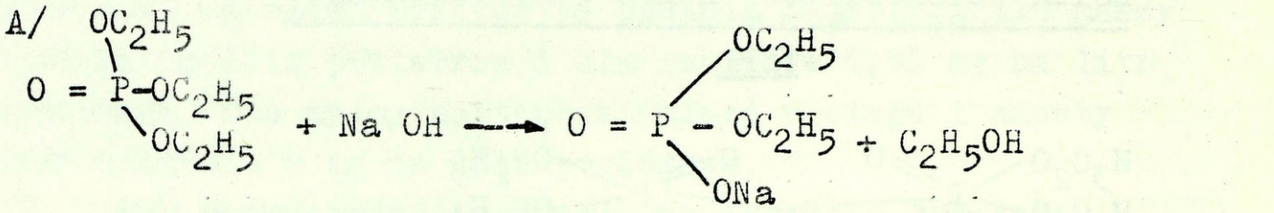
Ester czteroetylowy kwasu pirofosforowego znany jest w literaturze pod nazwą TEPP /tetraethylpirophosfat/. Związek ten po raz pierwszy został otrzymany w laboratorium Würtza w 1850r. przez Moschnina.

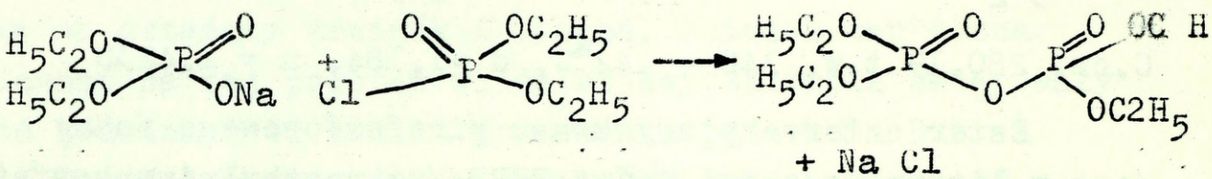
Własności.

Ester czteroetylowy kwasu pirofosforowego jest cieczą o przyjemnym zapachu. Z wodą miesza się we wszystkich stosunkach, jest substancją hygroskopijną, przyciąga wodę z powietrza. Podczas stania na powietrzu ulega hydrolizie i w tych warunkach reaguje silnie kwaśno. Powyżej temperatury 170°C następuje rozpad estru z wydzieleniem etylenu. W związku z tym TEPP daje się destylować bez rozkładu pod ciśnieniem niższym od normalnego i tak dobranym, by temperatura wrzenia leżała poniżej 170°C. Pod ciśnieniem 2,6 tor. destyluje w temperaturze 140 - 142°C. W zależności od okresu czasu, w którym publikowano dane dotyczące estru czteroetylowego kwasu pirofosforowego istnieją różne dane co do temperatury wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem.
A. Rosenheim i M. Pritze stwierdzili, że ester jest nierozpuszczalnym w wodzie. Clermont, który otrzymał ester w 1854r. stwierdza, że ester "nie daje się destylować i posiada piekący smak". Dziś trudno zrozumieć dlaczego tak poważni autorzy nie spostrzegli własności toksycznych estru oraz jego własności owadobójczych.

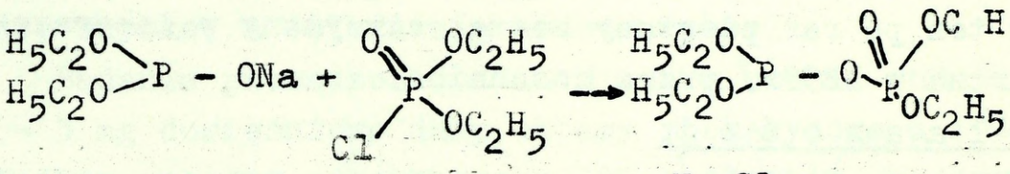
Metoda otrzymywania.

Ze względu na to, że związek jest od dawna znany, przeto istnieje cały szereg metod jego otrzymywania, które zostaną podane schematycznie:

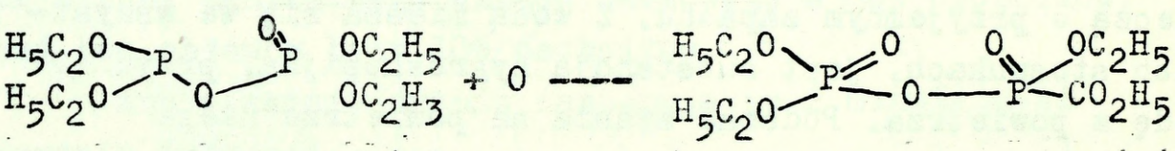
A/ 

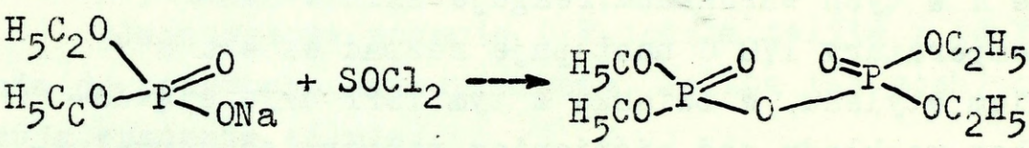


+ Na Cl

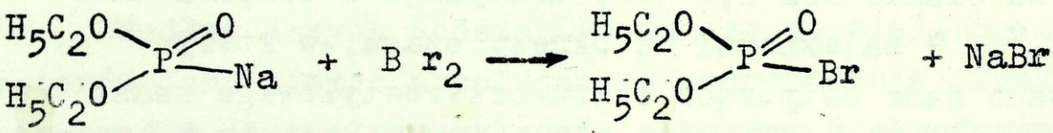


+ Na Cl

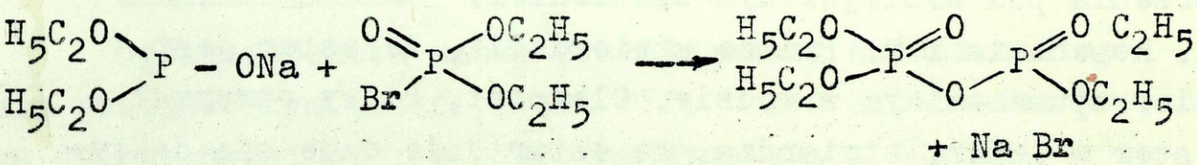


C. 

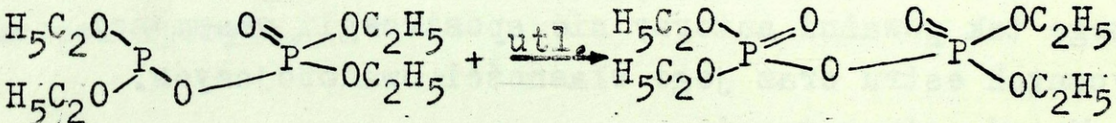
+ 2 NA Cl + SO_2

D. 

forma aldolowa



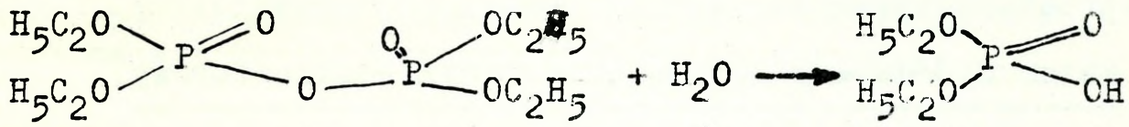
forma enolowa



Wspólną cechą tych wszystkich metod jest tworzenie wiązania bezwodnikowego za pomocą tlenu i w pewnych jako druga faza -utlenianie. Wszystkie syntezy odbywają się

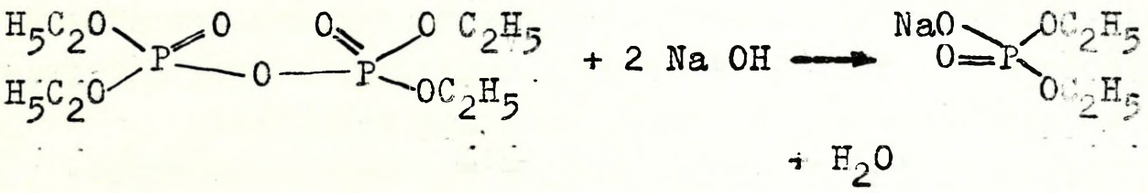
w warunkach bezwzględnej izolacji od wilgoci.

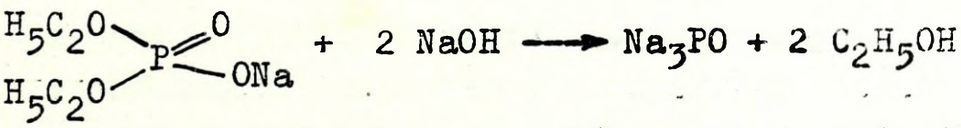
Własności chemiczne. TEPP pod wpływem wody ulega hydrolizie w wyniku czego otrzymuje się ester dwuetylowy kwasu fosforowego.



Pod wpływem działania dużych ilości wody hydroliza przebiega dalej do wytworzenia kwasu fosforowego i alkoholu etylowego.

Wodne roztwory wodorotlenków hydrolizują ester czteroetylowy kwasu pirofosforowego wytwarzając sól sodową estru kwasu dwuetylofosforowego, a następnie fosforan trójsodowy i alkohol etylowy.





Własności toksyczne. Ester czteroetylopirofosforowy jest silną trucizną dla ciepłokrwistych. Dawka śmiertelna dla białej myszki wynosi 1 mg/kg. Schrader i Gross stwierdzili, że wywołuje on również zjawisko miozy. W roztworach wodnych w stężeniu 0,01 - 0,001% jest silnym środkiem kontaktowo-insektycydowym w stosunku do mszyc, młodych gąsienic, czerwonych pająków. Środek ten w wodnym roztworze musi być szybko użyty ze względu na to, że wodny roztwór już po dwu godzinach traci swą moc antyinsektycydową do połowy.

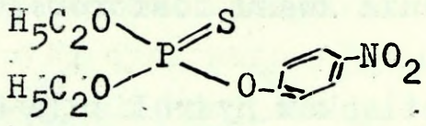
Dawki śmiertelne dla ludzi według Groba są podobne do dawek dla DFP. TEPP wywołuje obniżenie działalności cholinesterazy. U szczurów objawy zatrucia występowały, gdy aktywność prawdziwej cholinesterazy malała do 29%, a pierwsze objawy występowały dla stanu 33% aktywności.

LD_{50} dla szczurów w podaniu do przewodu pokarmowego wynosi około 15 mg.

Ochrona i odkażanie podobnie jak przy skażeniu poprzednio opisanymi estrami kwasu fosforowego.

Ester O,O-dwuetylo, O-p.nitrofenylo-tiofosforowy.

E - 605



Cz.cz. 167,19 t.t. 6°C d = 1,2655, n = 1,5370.

W literaturze ester ten znany jest pod symbolem E-605 lub pod nazwą tiofos. Znajduje on szerokie zastosowanie jako środek insektycydowy. Jest on siarkowym analogiem preparatu E-600 zwanego mintakolem. Został otrzymany przez Schradera w pierwszej połowie roku 1944.

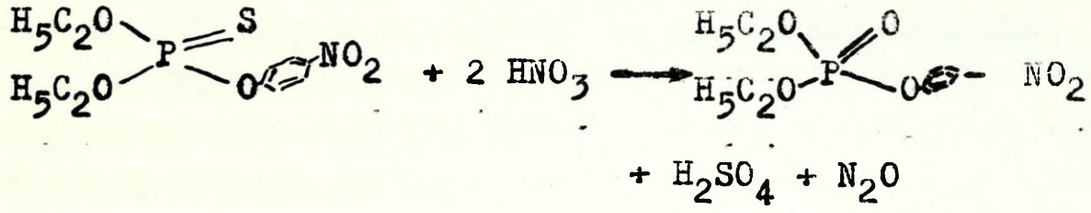
Własności fizyczne. Ester dwuetylo-p-nitrofenylotiofosforowy jest cieczą o lekko żółtym zabarwieniu, która krzepnie w temperaturze 6°C. Gęstość w 25°C wynosi 1,2655, a spółczynnik załamania w tej samej temperaturze wynosi 1,5370. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem 0,8 tora wynosi 157 - 162°C. Prężność pary w 25°C wynosi 0,0008 tora. Rozpuszczalność w wodzie 1 : 50000. W rozpuszczalnikach organicznych powszechnie używanych E-605 rozpuszcza się dobrze, stosunkowo słabo rozpuszcza się w eterze naftowym.

Produkt techniczny jest zabarwiony brunatno - czerwono, posiada zapach przypominający zapach czosnku. Temperatura wrzenia produktu technicznego pod ciśnieniem 1,3 torów wynosi 162 - 168°C, a odpowiedni spółczynnik załamania światła w 20°C wynosi 1,5340, gęstość produktu technicznego wynosi w tej samej temperaturze d = 1,2630. Rozpuszczalność produktu technicznego w wodzie 1 : 20000.

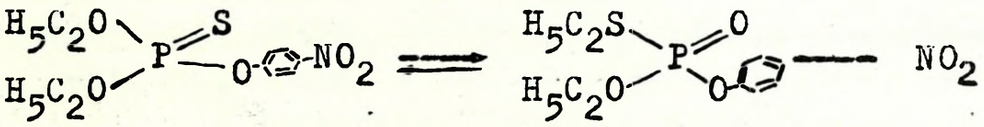
Lotność tiofosu jest bardzo mała i dla odpowiednich temperatur przedstawia się następująco:

20°C	0,09 mg/m^3
30°C	0,35 mg/m^3
40°C	1,05 mg/m^3

<u>Własności chemiczne.</u> Silne środki utleniające przeprowadzają tioester w odpowiedni ester fosforowy.



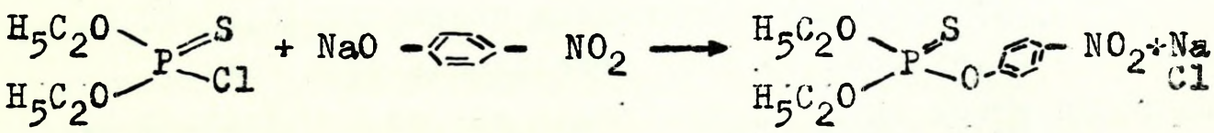
W wyższych temperaturach ester tiofosforowy wykazuje tendencje do izomeryzacji, zgodnie z następującym schematem:



W kwaśnym środowisku grupa nitrowa może ulegać redukcji do grupy aminowej.

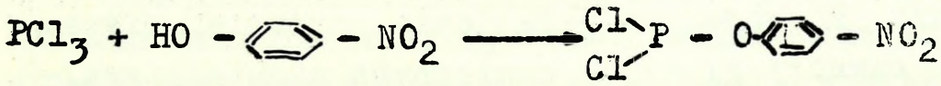
Wodne roztwory o małych wartościach pH są trwałe, nie ulegają szybko hydrolizie, natomiast powyżej pH - 7,5 ester ulega szybko zmydleniu.

<u>Metody otrzymywania.</u> Otrzymywanie esteru dwuetylowego p-nitrofenylotiofosforowego polega na działaniu soli sodowej p-nitrofenolu na chlorek estru dwuetylowego kwasu tiofosforowego.

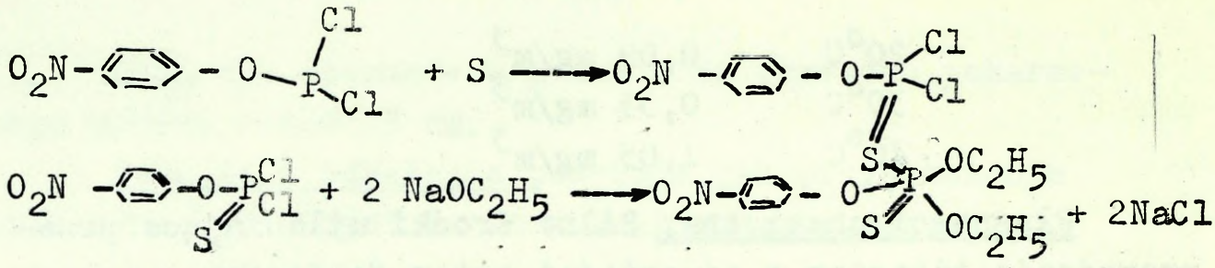


Ta metoda jest opatentowana przez Schradera i współpracowników, jednak ze względów na stosunki powojenne patent musiał być udostępniony władzom okupacyjnym.

Druga metoda otrzymywania polega na następującym:



Następnie przyłączenie siarki



Estryfikacja za pomocą alkoholanu sodowego.

Metoda oznaczania. Do oznaczania E-605 wykorzystano zdolność grupy nitrowej do redukcji w kwaśnym środowisku. W roztworze kwasu octowego prowadzi się redukcję za pomocą pyłu cynkowego. Powstałą grupą aminową poddaje się dwuazowaniu i sprzęga z N - 1/naftylo/-etylenodwuaminą na czerwono-fioletowy barwnik, który oznacza się kolorymetrycznie. Metoda ta pozwala na kolorymetryczne oznaczenie E-605, a nie produktów jego rozpadu.

Własności toksyczne. Paration tak nazywa się E-605 w Ameryce, był przyczyną wielu zatruć w latach powojennych szczególnie wówczas gdy Stany Zjednoczony A.P. zaczęły go stosować masowo w rolnictwie. Przypadki śmiertelne powstały w wyniku działania preparatu podczas pracy przez skórę i przez drogi oddechowe.

Dawki śmiertelne według Laschona i Wiringera są dla człowieka następujące: przez skórę 2,5 - 5,0 g, doustnie 500 mg.

W wodnych roztworach ilości 0,6 - 0,8 mg/kg wagi zwierzęcia w stosunku do maszy podskórnie jest dawką śmiertelną jak podają laboratoria Bayera /prace G. Hechta/.

Objawy zatrucia u człowieka uzewnętrzniają się w czasie w zależności od dróg przenikania oraz dawki. Zatrucie przez skórę uzewnętrznia się po 2-6 godzinach; doustnie - w ciągu 10 minut do 2 godzin, a poprzez drogi oddechowe już w ciągu 1 do 20 minut.

Objawy zatrucia doustnego przedstawiały się następująco: uczucie gorąca i palenie w żołądku obserwowano w ciągu 15 minut. Po godzinie osłabienie, drżenie, niepewność w nogach, zawroty głowy. W następnych minutach gwałtowne bóle brzucha, nudności, drgawki, oddanie stolca, utrata przytomności. Na twarzy sinica, oddech trudny i przerywany, piana na ustach. Skóra pokryta potem, błony

śluzowe ze zwiększoną czynnością, łzawienie i ślinienie się. Tętno zmienne od 60 do 120 na minutę. Źrenice silnie zwężone, brak odruchu rogówkowego. Występuje drżenie mięśni. Powtarzają się napady drgawek z zatrzymaniem oddechu /skórcz naczyń wieńcowych/.

Obraz sekcyjny pozwolił stwierdzić również następujące objawy: czerwone zabarwienie śluzówek żołądka i dwunastnicy bez śladów uszkodzenia. Uszkodzenie wątroby, nabłonków nerkowych, stłuszczenie mięśnia sercowego, obrzęk płuc, obrzęk mózgu, przekr-wienie narządów wewnętrznych.

Zatrucie parationem, o ile chory powraca do zdrowia, nie pozostawiają po sobie trwałych uszkodzeń narządów, a zmiany obserwowane podczas zatrucia mają charakter przejściowy.

Cholinoesteraza właściwa jest bardziej wrażliwa na zatrucia parationem niż pseudocholinoesteraza.

Paration podczas działania na nieosłoniętą skórę może wywołać objawy rumieni lub wyprysk.

Pomoc w zatruciach.

Podobnie jak w innych zatruciach esterami kwasu fosforowego stosuje się zastrzyki atropiny.
W przypadkach braku oddechu zastosować urządzenie typu sztucznych płuc. Wskazanym jest podawanie odpowiednich pochodnych kwasu hydroksamowego jak np. PAM. Atropina musi być podawana w znacznych ilościach, np. zatruty w pierwszych 24 godzinach otrzymał 50 mg atropiny.
W pewnych przypadkach powrót do przytomności nastąpił dopiero po 18 godzinach, a objawy zatrucia ustąpiły po 4 dniach. Leczenie zatruć nie jest jeszcze dostatecznie opanowane.

Ochrona przed zatruciem. Maska przeciwgazowa wojskowa oraz osłonięcie skóry przed zetknięciem się z parami i kroplami chroni organizm od zatruć w dostatecznej mierze.

Odkażanie. Przeprowadza się jak w innych przypadkach zakażenia estrami kwasu fosforowego.

Cyjanowodór /A C, Vincennit, Forestit, Manganit/.

H C N c.cz. 27,03 t.t. - 13,3° t.w. 26° gęstość d=0,6876

Ogólna charakterystyka. Cyjanowodór już 100 lat przed pierwszą wojną światową był znany jako jeden z najbardziej toksycznych substancji przemysłowych. Tylko Francuzi użyli cyjanowodoru do wypełniania pocisków artyleryjskich. Zastosowano je 1 sierpnia 1916r. nad Sommą, lecz nie osiągnięto spodziewanego efektu, ponieważ Niemcy dowiedzieli się o zamiarze stosowania tego SP i zabezpieczyli się pochłaniaczami, zawierającymi tlenek srebra.

Początkowo stosowano go w stanie czystym, później w mieszaninie z trójchlorkiem arsenu, czterochlorkiem cyny i chloroformem.

Własności fizyczne.

Czysty cyjanowodór jest cieczą wrzącą w temperaturze 26°, w 14° zestala się na białą masę. Gęstość jego w 20° wynosi 0,6876 g/cm^3. Posiada ostry, silny zapach, przypominający w dużym rozcieńczeniu woń gorzkich migdałów. Pali się czerwonym płomieniem.

Produkt techniczny posiada zabarwienie żółte lub brązowe. W stanie gazowym cyjanowodór nie posiada zabarwienia. 1 litr cyjanowodoru waży w normalnych warunkach 1,21 g. Temp. krytyczna wynosi 138,5°, a ciśnienie 53,3 atm.

Zależność prężności pary w torach od temperatury wynosi:

temp. °C	ciśnienie T
- 10°	165
0	256
4	380
10,8	427
14,8	504
18,8	567
25,6	757

Ze względu na dużą prężność par i lotność cyjanowodoru uzyskanie jego dużych stężeń w terenie jest niemożliwe.

Cyjanowodór rozpuszcza się doskonale w alkoholach, eterach, chloroformie, benzenie i innych odczynnikach organicznych. Nie rozpuszcza się w gumie, żelatynie, nitrocelulozie.

lotność 37.000 mg/m^3 w - 40°C
1.075.000 mg/m^3 w 25°C

temp. zapłonu - niska. Podczas wybuchu pocisków artyleryjskich z kwasem pruskim w 50% przypadków następuje zapłon czynnika.

temp. rozkładu - nie rozkłada się w ciągu dłuższego czasu przy 60°C.

utajone ciepło parowania - 210 kol/g. Tworzenie się niskiej przyziemnej chmury przy stosowaniu kwasu pruskiego w znacznym stopniu niweluje dużą szybkość dyfuzji dzięki małej gęstości pary.

Mieszaniny z powietrzem w granicach 5,6% do 12,8% są wybuchowe.

Własności chemiczne.

1/ Cyjanowodór rozpuszcza się w wodzie, zachodzi przy tym jego powolna hydroliza. Poprzez amid kwasu mrówkowego do mrówczanu amonowego

$$HCN + H_2O \longrightarrow HCONH_2;\quad HCONH_2 + H_2O \longrightarrow HCO\,ONH_4$$

2/ W obecności amoniaku i alkaliów hydroliza ta przebiega znacznie szybciej:

$$HCN + H_2O + NaOH \longrightarrow HCOONa + NH_3$$

3/ W podobny sposób przyśpieszają hydrolizę dwutlenek węgla i kwasy mineralne.

4/ Woda utleniona hydrolizuje cyjanowodór do amidu kwasu szczawiowego, topiącego się powyżej 400°.

$$\left[2\ HCN + H_2O_2 \longrightarrow \begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}\right.$$

5/ Cyjanowodór reaguje z chlorem, powstają przy tym różne produkty, niektóre silnie toksyczne, zależnie od warunków reakcji i środowiska.

6/ Cyjanowodór daje związki addycyjne z wieloma solami nieorganicznymi np.

$SnCl_2 \cdot 2HCN$ $TiCl_4 \cdot 2HCN$ $ZnCl_2 \cdot 3\ HCN$

7/ Cyjanowodór nie posiada własności korodujących, może więc być transportowany w żelaznych zbiornikach ciśnieniowych. Stabilizuje się go niewielkimi ilościami H_3PO_4

Otrzymywanie

Do niedawna otrzymywano cyjanowodór przez ogrzewanie żelazocyjanku potasowego z rozcieńczonym kwasem siarkowym.

$$2\ K_4Fe\ /CN/_6 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 6\ HCN + 3\ K_2SO_4 + K_3Fe/CN/_6$$

lub też syntetycznie z metanu, z azotu, przepuszczając je przez wirujący łuk elektryczny

$$2\ CH_4 + N_2 \longrightarrow 2HCN + H_2$$

Zużycie energii elektrycznej jest tu jednak bardzo duże /1 kw na 23 g HCN/.

W ostatnich latach cyjanowodór otrzymuje się głównie a/ z cyjanków sodowego czy potasowego lub też b/ z melasu.

a/ Metoda cyjankowa polega na reakcji cyjanków z 50% kwasem siarkowym

$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow HCN + NaHSO_4$$

Do zawartego w kotle cyjanku sodowego wlewa się powoli 50% wodny roztwór kwasu siarkowego, następnie mieszaninę ogrzewa się. Wydzielający się cyjanowodór przechodzi przez kolumny, wypełnione granulowanym chlorkiem wapniowym, gdzie ulega suszeniu, do chłodnic

spiralnych, chłodzonych wodą lub solanką.

b/ Melas zawiera około 4%, t.zw. azotu betainowego, który wykorzystuje się do produkcji cyjanowodoru. Melas zagęszcza się do ok. 40° Be, oddziela smoły, wypadające przy ochłodzeniu i przepuszcza przez rury kwarcowe ogrzane do 1000°. W czasie tego procesu azot betainowy zamieniony zostaje na amoniak i cyjanowodór. Gazy płucze się kwasem siarkowym w celu usunięcia amoniaku, cyjanowodór suszy $CaCl_2$ i wykrapla solanką.

Reakcja jakościowa.

1/ Cyjanowodór wykryć można w powietrzu z pomocą papierków Ganassiniego, zmieniających barwę z powodu tworzenia się błękitu pruskiego. Papierki przygotowuje się nasycając bibułę roztworem siarczanu żelazowego i alkalicznym winianem sodowo-potasowym.
Przed użyciem należy je zwilżyć i zakwasić parami chlorowodoru. W razie obecności cyjanowodoru barwią się na kolor błękitnozielony.

2/ Papierki Grignarda barwią się od cyjanowodoru na kolor krwistoczerwony. Są one nasycone roztworem pikrynianu sodowego.

3/ Octan benzydyny wobec niewielkich ilości octanu miedziowego daje z cyjanowodorem intensywne błękitne zabarwienie.

4/ Metoda amerykańska stosowana w czasie I wojny światowej i obecnie w przemyśle polega na wykrywaniu cyjanowodoru zaczernionym papierkiem jodoskrobiowym, który w obecności HCN odbarwia się szybko.

Oznaczenie ilościowe.

1/ Metoda wagowa polega na wytrąceniu z roztworu nierozpuszczalnego cyjanku srebrowego.

2/ Według Seila cyjanowodór oznacza się ilościowo przez miareczkowanie jodem w roztworze alkalicznym.

CYKLON B

W czasie II wojny światowej stosowali Niemcy w komorach gazowych wielu obozów koncentracyjnych ziemię okrzemkową nasyconą cyjanowodorem. Preparat ten, noszący nazwę Cyklon B zawierał na 1000 g ziemi okrzemkowej 500 g cyjanowodoru. Parowanie HCN trwało około 40 godzin.

Własności trujące.

Cyjanowodór jest jedną z najsilniej działających trucizn. Przenika on łatwo i szybko przez błony śluzowe i ściany pęcherzyków płucnych oraz przez skórę. W małych ilościach działa jedynie lekko pobudzająco na ośrodek oddechowy i naczynioruchowy, nie wpływając na funkcje fermentów oddechowych. Większe nieco ilości wywołują powoli rozwijające się zatrucie, objawiające się silnymi bólami i zawrotami głowy, wymiotami, zwolnieniem akcji serca, przyśpieszeniem oddechu itp. Zatrucia takie kończą się zazwyczaj wyzdrowieniem. Stężenia 0,02 - 0,04 mg/l są nieszkodliwe nawet przy dłuższym działaniu. Stężenie 0,1 mg/l jest groźne dla życia i przy dłuższym wdychaniu wywołuje śmierć. W stężeniu 0,2 - 0,3 mg/l wywołuje cyjanowodór gwałtowną śmierć wskutek porażenia ośrodka oddechowego i zahamowania czynności serca.

Dawka śmiertelna cyjanowodoru wprowadzonego do przewodu pokarmowego wynosi około 1 mg na 1 kg masy ciała.

Istota trującego działania cyjanowodoru polega na porażeniu oddychania tkankowego, gdyż łącząc się z fermentami oddechowymi komórek uniemożliwia im pobieranie tlenu z krwi.

O b r o n a

Maska przeciwgazowa chroni dostatecznie przed działaniem cyjanowodoru.

Jego ciężar cząsteczkowy jest niewielki, przenika więc on po jakimś czasie przez pochłaniacz maski. O ile istnieje możliwość wytworzenia dużych stężeń cyjanowodoru, jedyną ochroną jest izolacyjny aparat tlenowy oraz ubranie ochronne.

Ze względu na dużą lotność cyjanowodoru, terenu w zasadzie nie odkaża się. Pomieszczenia zamknięte, odzież i umundurowanie odkaża się przez wietrzenie.

Produkty żywnościowe i pasza mogą być skażone jedynie na bardzo krótki okres czasu i wystarcza ich przewietrzenie, aby osiągnąć pełną używalność. Wodę skażoną ciekłym cyjanowodorem odtruwa się przez gotowanie. W przypadku gdy jest ona alkaliczna, powstaną cyjanki, zachodujące długo swe własności toksyczne, dlatego polecone jest nie używać jednak skażonej wody do celów spożywczych nawet po wygotowaniu.

2. Chlorocyjan, chlorek cyjanu /Vivrit, Marguinit/ CK.

Cl - CN c.cz. 61,47 t.t. $-6,5^{\circ}$ t.w. $12,5^{\circ}$
gęstość d = 1,222

Pierwsze zastosowanie bojowe.

Austria, wrzesień 1916r. w granatach i bombach lotniczych.

Własności fizyczne.

Chlorocyjan jest bezbarwną cieczą o ostrej, przenikliwej woni. Wrze w temperaturze $12,5^{\circ}$, zestala się w $-6,5^{\circ}$ na białą masę. Gęstość w 0° wynosi 1,222 g/cm^3.

Chlorocyjan posiada dużą prężność pary i dużą lotność. Zależność prężności par w torach od temperatury charakteryzuje poniższa tabelka:

Temp. °C	ciśnienie
-10	270,51
0	444,11
10	681,92
20	1001,87
30	1427,43

Chlorocyjan rozpuszcza się bardzo dobrze we wszystkich prawie rozpuszczalnikach jak również i wodzie.

Lotność - 6,132.000 mg/m^3 w temperaturze 25°C. Nie zapala się.

Temperatura rozkładu - stabilizowany może być przechowywany przez dłuższy okres czasu w temperaturze 100°C.

Ciepło utajone parowania - 103 kal/g. Utajone ciepło parowania jest stosunkowo wysokie i dlatego podczas wybuchu pocisków tworzy się niski przyziemny obłok.

Własności chemiczne.

1/ Chlorocyjan jest produktem mało stabilnym, powoli polimeryzuje dając trimer - chlorek cyjanurylu, który jest substancją stałą o t.t. 190°. Chlorek cyjanurylu jest fizjologicznie nieaktywny. Polimeryzacji, która często może przebiegać wybuchowo, sprzyja wilgoć, chlor i kwas solny.

2/ Pod wpływem wody chlorocyjan ulega powolnej hydrolizie. W temperaturze około 100° rozkład ten przebiega dosyć gwałtownie. Produktami rozpadu są kwas solny i kwas cyjanowy, który następnie rozkłada się dalej i polimeryzuje.

$$Cl\,CN + H_2O \longrightarrow H\,Cl + HCNO$$

W roztworach kwaśnych hydroliza chlorocyjanu jest bardziej kompletna i szybsza. Ostatecznymi produktami są wtedy dwutlenek węgla i chlorek amonowy.

$$Cl\,CN + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + NH_4Cl$$

3/ Chlorocyjan hydrolizuje szybko również pod wpływem alkalii

$$Cl\,CN + 2\,NaOH \longrightarrow Na\,Cl + Na\,CNO + H_2O$$

4/ Z roztworami amoniaku daje chlorocyjan cyjanamid i chlorek amonowy

$$Cl\,CN + 2\,NH_3 \longrightarrow NH_2CN + NH_4Cl$$

5/ Chlorocyjan nie reaguje w normalnej temperaturze z żelazem, ołowiem, cyną i srebrem, atakuje jednak miedź

i jej stopy. W temperaturze podwyższonej koroduje chlorocyjan prawie wszystkie metale.

Otrzymywanie.

Chlorocyjan na skalę przemysłową otrzymywany jest przez chlorowanie cyjanku sodowego w roztworze wodnym w/g równania:

$$Na\,CN + Cl_2 \longrightarrow Na\,Cl + Cl\,CN$$

Roztwór cyjanku sodowego umieszcza się w żelaznym kotle, zaopatrzonym w wężownicę grzejno-chłodzącą. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury około 10° wprowadza się chlor pod powierzchnię cieczy. Gdy chlor przestanie się pochłaniać, kocioł ogrzewa się. Oddestylowujący chlorocyjan przepuszczany jest przez dwie wieże z chlorkiem wapniowym, następnie przez dwie, zawierające trójtlenek arsenu, osadzony na pumeksie, które mają za zadanie usunąć resztki chloru z produktu. Chlorocyjan wykrapia się w wężownicach, chłodzonych solanką.

Reakcje jakościowe.

1/ Chlorocyjan reaguje z roztworami siarczku sodowego i chlorku żelazowego, dając czerwone zabarwienie od powstającego sodanku żelazowego.

2/ Z wodnym roztworem $AgNO_3$ chlorocyjan nie reaguje, dopiero z roztworów alkoholowych azotanu srebrowego wytrąca się biały osad Ag Cl.

3/ Chlorocyjan wydziela jod z roztworów jodowodoru. Reakcję tę można wykonać na zakwaszonym rozc. H_2SO_4 papierku jodoskrobiowym.

4/ W odróżnieniu od bromocyjanu chlorocyjan nie daje ż solami żelaza błękitu pruskiego.

Oznaczenie ilościowe.

Chlorocyjan oznacza się ilościowo hydrolizując go mianowanym ługiem sodowym, a następnie odmiareczkowując nadmiar ługu kwasem siarkowym wobec fenoloftaleiny.

Własności trujące.

Chlorocyjan, w odróżnieniu od cyjanowodoru drażni silnie spojówki oczu i błony śluzowe dróg oddechowych, działając poza tym ogólnie trujące, analogicznie jak cyjanowodór. Własności drażniące obserwuje się przy stężeniach od 0,0025 mg/l. Granica wytrzymałości wynosi 0,05 mg/l. Przebywanie w atmosferze w takim stężeniu powoduje w ciągu paru minut zapalenie spojówek, ostre napady kaszlu i chrypkę oraz ogólne zatrucie centralnego systemu nerwowego.

Stężenie 0,25 mg/l wywołuje śmierć w ciągu 30 minut.

Zapach - Zapach chlorocyjanu jest zamaskowany działaniem drażniącym i łzawiącym.

Średnie wykrywalne stężenie-12 mg/m^3 po działaniu łzawiącym

średnia dawka wykluczająca z walki - 11.000 mgmin/m^3

dawka powodująca zgon - 7000 mg.min/m^3

szybkość detoksykacji - od 0,02 do 0,1 mg/kg/min

działanie na skórę i na oczy - działanie łzawiące; na skórę działa słabo, znacznie w działaniach bojowych - słabe łzawiące

szybkość działania - dane o szybkości działania chlorocyjanu nie są zbyt ścisłe. Uważa się, że toksyczne działanie chlorocyjanu jest uwarunkowane jego zmianą w organiźmie na cyjanowodór. Można uważać, że chlorocyjan jest szybko działającym ST.

O b r o n a.

Węgiel aktywowany obsorbuje dobrze pary chlorocyjanu, poza tym wypełnienie zasadowe pochłaniacza reaguje szybko z chlorocyjanem. Maska p-gaz chroni więc w zupełności przed działaniem nawet znacznych stężeń par chlorocyjanu.

Wodę, żywność, umundurowanie i broń odkaża się przez przedmuchiwanie gorącego powietrza lub wietrzenie. Chlorocyjan w terenie niszczyć można ługami, roztworami amoniaku i siarczku sodowego.

Arsenowodór /Arseniak, arsyna/.

AsH_3 c.cz. 77,93 t.w.-55° gęstość d = 10,002695

Arsenowodór pomimo swoich silnych własności trujących nie znalazł zastosowania bojowego ze względu na dużą lotność i zbyt małą gęstość. Niektórzy autorzy amerykańscy i angielscy rozważają jednak możliwość stosowania arsenku wapniowego Ca_3AS_2, który rozpylony w terenie wydzielał by arsenowodór pod wpływem wilgoci zawartej w powietrzu i glebie.

Własności fizyczne.

Arsenowodór jest bezbarwnym gazem, wrzącym w -55°, ciśnienie par w 20° wynosi 11360 torów, gęstość jego w 20° d = 0,002695 g/cm^3.

Posiada on charakterystyczny słaby zapach czosnku i metaliczny smak. Pali się na powietrzu, dając biało-zielony płomień i gęsty biały dym. T.zwany "przyduszony" płomień, czyli spalanie arsenowodoru w niedomiarze tlenu powoduje wydzielanie się arsenu pod postacią czarnego, drobnego proszku, który na przedmiotach szklanych lub porcelanowych tworzy "lustro arsenowe".

Własności chemiczne.

1/ Podczas spalania arsenowodoru utlenia się on do trójtlenku arsenu /arszeniku/, który tworzy gęsty, biały, silnie toksyczny dym.

$$2AsH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow AS_2O_3 + 3\,H_2O$$

2/ Spalanie arsenowodoru w niedomiarze tlenu daje czarny osad metalicznego arsenu, zwany "lustrem arsenowym" Podobny efekt uzyskuje się podczas prowadzenia procesu w niskiej temperaturze

$$2AsH_3 + 1{,}5\,O_2 \longrightarrow 2\,AS + 3\,H_2O$$

3/ Arsenowodór posiada silne własności redukujące, uwadarnia jod, powodując odbarwienie zaczernionego papierku jodoskrobiowego.

$$2AsH_3 + 3\,J_2 \longrightarrow 6\,HJ + 2\,As$$

Utleniając się, odbarwia szybko wodne roztwory nadmanganianu potasowego

$$4\,kMnO_4 + 2AsH_3 \longrightarrow As_2O_3 + H_2O + 2KOH + 4MnO_2$$

Otrzymywanie.

1/ Czysty arsenowodór otrzymuje się przez hydrolizę, najlepiej zakwaszoną wodą arsenku wapniowego lub cynkowego:

$$Ca_3As_2 + 6H_2O \longrightarrow 2AsH_3 + 3\,Ca(OH)_2$$

$$Zn_3As_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 2AsH_3 + 3\,ZnSO_4$$

2/ Arsenowodór otrzymuje się również ze wszystkich prawie związków arsenu, redukując je po przeprowadzeniu w kwas arsenowy przy pomocy cynku i kwasu siarkowego.

Reakcje jakościowe.

1/ Arsenowodór odbarwia zaczerniony, wilgotny papierek jodoskrobiowy, powoduje również odbarwienie wodnego roztworu nadmanganianu potasowego.

2/ Arsenowodór wytrąca ze stężonego wodnego roztworu azotanu srebrowego żółtą sól zespoloną w składzie $AsAg_3 . 3AgNO_3$.

Nadmiar wody rozkłada ten związek na kwas arsenowy i srebro metaliczne /próba Gutzeita/.

Reakcję tą można doskonale przeprowadzić na papierkach, nasyconych azotanem srebrowym. W obecności arsenowodoru barwią się one na żółto, czerniejąc po zwilżeniu wodą.

Oznaczenie ilościowe.

Arsenowodór w powietrzu oznacza się ilościowo, przepuszczając obliczoną ilość gazów przez mianowany

roztwór jodu aż do jego odbarwienia lub też na podstawie tworzenia soli zespolonej z azotanem srebrowym.

W USA opracowano metodę kolorymetryczną opartą na odbarwianiu bardzo rozcieńczowych roztworów wodnych $KMnO_4$.

Własności trujące.

Arsenowodór jest gazem o dużej toksyczności. Poprzez drogi oddechowe dostaje się on do krwi, niszcząc jej czerwone ciałka.

Niewielkie stężenia, ok. 0,5 mg/l wywołują silne bóle głowy i okolicy pasa, uczucie ogólnego osłabienia i zmęczenia. W stężeniach ok. 1 mg/l objawy są bardzo silne, śmierć następuje w czasie od kilku godzin do paru dni. Przy wysokich stężeniach rzędu kilkunastu mg/l zejście śmiertelne następuje w ciągu kilkudziesięciu sekund.

Charakterystyczne przy zatruciu arsenowodorem jest żółtopomarańczowe zabarwienie skóry oraz obecność krwi w moczu.

Należy zaznaczyć, że arsen kumuluje się w organiźmie, dlatego też śmierć spowodować mogą minimalne nawet stężenia arsenowodoru, działające przez dłuższy okres czasu.

O b r o n a.

Arsenowodór nie jest adsorbowany przez zwykły pochłaniacz maski p-gazowej ze względu na jego stosunkowo niewielki ciężar cząsteczkowy. Mankament ten można jednak usunąć przez zastosowanie w pochłaniaczach węgla aktywowanego tlenkami metali lub przed filtra hopkalitowego, gdzie arsenowodór zostaje katalitycznie utleniony do As_2O_3, ten zaś zatrzymany przez warstwy przeciwpyłowe pochłaniacza.

Arsenowodór nie [illegible] się ze względu na jego dużą lotność.

chlorek karbonylu

Fosgen, chlorek kwasu węglowego. /Collongit,Zusatz, D-Stoff. P.G. i White Star/

$CO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ c.cz.98,92 t.w.8,2° gęstość d = 1,3760

Pierwsze zastosowanie bojowe.

Fosgen jest jedynym nietrwałym ST będącym na wyposażeniu, który znalazł szerokie zastosowanie w pierwszej wojnie światowej. Spowodował on, spośród wszystkich stosowanych bojowych środków trujących w czasie I wojny światowej, 80% śmiertelnych wypadków. Jest on jednym z najlepiej przebadanych ST ze względu na możliwości stosowania nie tylko jako środka trującego,ale również jako surowca chemicznego.

Niemcy 19 grudnia 1915r. pod Wieltje zastosowali w napadzie polowym razem z chlorem. Następnie wypełniono fosgenem granaty, miny i pociski artyleryjskie.

Własności fizyczne.

Czysty fosgen jest bezbarwnym gazem, o duszącym zapachu, wrzącym w temp. 8,2°. Produkt techniczny zabarwiony jest na kolor szarożółty lub pomarańczowy.

Fosgen ulega łatwo skropleniu, jego temp. krytyczna wynosi 181,7°, a ciśnienie 55,3 atm. Gazowy fosgen jest 3,505 razy cięższy od powietrza.

Ciśnienie pary nasyconej fosgenem obliczyć można w zależności od temperatury ze wzoru:

$$\lg p = 7{,}5595 - \frac{1326}{273 + t}$$

temperatura °C	-13,7	-10	-5	0	8,2	10	20	25	40	60
ciśnienie T	335	365	452	555	760	839,9	1173,4	1379	2470	5250

Fosgen posiada ciepło właściwe 0,243 kal i ciepło parowania równe 60 kal. łatwo więc przechodzi z fazy ciekłej w gazową.

Fosgen rozpuszcza się dość dobrze w wielu odczynnikach organicznych jak również olejach i tłuszczach, np.

1 g fosgenu rozpuszcza się w 1 g benzenu
" 1,5 g tolnenu
" 1,2 g nafty
" 1,7 g chloroformu
" 3,6 g czterochlorku węgla
" 1,6 g kwasu octowego
" 0,3 g trójchlorku arsenu

W stanie ciekłym fosgen jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu bojowych środków trujących jak chloru, iperytu, chloropikryny, dwufenylochloroarsyny itp.

lotność 422000 mg/m^3 w - 40°C
2200000 mg/m^3 w - 10°C
6370000 mg/m^3 w - 20°C

Wysoka lotność fosgenu wskazuje na to, że warunki klimatyczne nie wpływają na bojowe zastosowanie fosgenu w tym stopniu w jakim powinno określać się trwałość.

temperatura zapłomu - nie ma
temperatura rozkładu - 800°C

Własności chemiczne.

1/ Fosgen rozkłada się bardzo szybko pod wpływem wody. Stwierdzono doświadczalnie, że 100 ml wody hydrolizuje 1 g fosgenu w temp. 0° w ciągu 20 sekund.

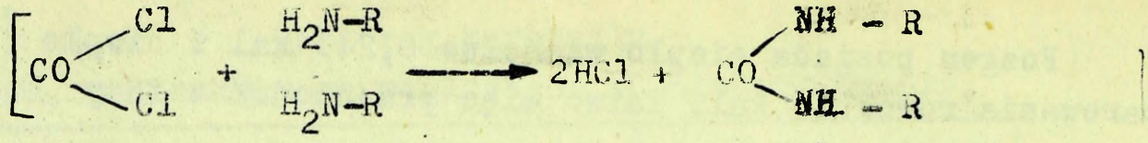
$$COCl_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HCl + CO_2$$

Alkalia przyśpieszają hydrolizę w znacznym stopniu.

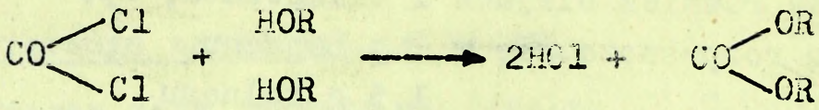
2/ W nieobecności wody fosgen reaguje ilościowo z jodkiem potasowym w roztworze acetonu wg równania:

$$COCl_2 + 2\,NaJ \longrightarrow CO + J_2 + 2\,NaCl$$

3/ Fosgen reaguje bardzo łatwo z amoniakiem i aminami dając odpowiednie pochodne mocznika



4/ W analogicznych warunkach powstaje z alkoholi i fenoli estry kwasu węglowego.



5/ Fosgen reaguje z pirydyną i urotropiną dając związki koordynacyjne.

6/ Suchy fosgen nie reaguje z metalami, ślady wilgoci powodują jednak jego częściowy rozkład i silne własności korodujące.

Otrzymywanie.

Fosgen otrzymuje się drogą bezpośredniej syntezy z tlenku węgla i chloru na katalizatorach węglowych.

Suchy chlor i suchy tlenek węgla wprowadza się do zbiornika A gdzie następuje ich dokładne wymieszanie. Mieszalnik jest zwykle ołowianym cylindrem podzielonym na parę komór dziurkowanymi płytami. Mieszanina przechodzi następnie do reaktora B, w którym umieszczone są ołowiane rury wysokości ok. 5 m i 1 m średnicy, wypełnione granulowanym węglem aktywnym, spełniającym rolę katalizatora.

Reakcja $CO + Cl_2$ jest silnie egzotermiczna, dlatego reaktor musi być chłodzony zewnątrz.

Optimum syntezy leży w internale 125 - 150°. Gazy poreakcyjne, zawierające ok. 40% fosgenu uchodzą poprzez chłodnicę D, gdzie większość fosgenu zostaje wykroplona i spływa do zbiornika F, pozostałe przechodzą do wieży absorpcyjnej G, zraszanej od góry czterochloroetanem. Roztwór ten przelewa się do kotła, połączonego z kolumną H. Fosgen oddestylowuje się i po ochłodzeniu w wężownicy E zlewa do zbiornika F, pozostały czterochloroetan poprzez zbiornik K tłoczy się montejusem z powrotem na górę kolumny.

Otrzymany tą metodą fosgen zawiera około 1,5-2% chloru i ślady tlenku węgla.

Metoda amerykańska posługuje się specjalnym węglem aktywnym tzw. "Filtchar", który umieszczony jest w rurach żelaznych z wyłożeniem grafitowym.

Temperatura reakcji wynosi 250°. Gazy poreakcyjne zawierające ok. 85% fosgenu kierowane są do drugiej baterii kontaktowej pracującej w temp. 95°. Ostatecznie otrzymuje się produkt 93-94%, który suszy się przepuszczając przez stężony kwas siarkowy, chłodzi do -20° skraplając w ten sposób fosgen.

Gazowe zanieczyszczenia /chlor i tlenek węgla/ zawierające niewielką ilość fosgenu absorbuje się w oleju lnianym.

Reakcja jakościowe.

1/ Przepuszczając powietrze przez wodny 3% roztwór aniliny otrzymuje się w obecności fosgenu zmętnienie lub krystaliczny, topiący się w 235° osad dwufenylomocznika.
2/ Wilgotne papierki, nasycone roztworem lakmusu lub oranżu metylowego, wykazują w obecności fosgenu odczyn kwaśny.
3/ Gazowy amoniak daje biały dym w obecności fosgenu w powietrzu,
4/ Fosgen wywołuje ciemnienie wilgotnego papierka jodoskrobiowego.
5/ Papierki Dubinina barwią się w zależności od stężenia fosgenu na kolory od jasnożółtego do czerwonobrunatnego. Papierki te nasycone są alkoholowymi roztworami aldehydu p-dwumetyloaminobenzoesowego i dwufenyloaminy. Czułość tej barwnej reakcji jest duża, stosuje się ją również do orientacyjnego oznaczenia ilościowego.
6/ Bibuła nasycona roztworami ksylenowymi m-dwumetyloaminofenolu i 2-nitrozo-4-dwumetyloaminofenolu barwi się od fosgenu na zielono.
Reakcja ta jest najlepszą specyficzną metodą identyfikacji fosgenu.
7/ Mikroilości fosgenu wykryć można metodą Angera i Wanga: Na bibułę nasyconą 1% siarczanem miedziowym nanosi się niewielką ilość cynamonianu fenylohydrazyny, a następnie badany roztwór. W razie obecności fosgenu występuje czerwonofioletowe zabarwienie wilgotnego papierka.

8/ Fosgen ma charakterystyczny zapach gnijących liści, wyczuwalny już przy stężeniu 0,004 mg/l.

Oznaczenie ilościowe.

1/ Fosgen w powietrzu określa się ilościowo metodą Klinga i Schmutza, która oparta jest na reakcji z wodą anilinową i wagowym oznaczeniu dwufenylotmocznika. Modyfikacja Vlesa poleca na miareczkowaniu powstałego chlorowodorku aniliny.

2/ W metodzie Delepine'a hydrolizuje się fosgen alkoholowodnym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie miareczkuje azotanem srebrowym wytworzony w reakcji chlorek sodowy.

3/ Reakcja fosgenu z jodkiem sodowym lub potasowym wykorzystana została również do oznaczeń ilościowych. Wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodowym.

Własności trujące.

Podrażnienie błon śluzowych górnych dróg oddechowych i spojówek oczu, zaznaczające się wyraźnie dopiero przy dużych stężeniach wywołane jest tylko przez działanie powstałego przy hydrolizie kwasu solnego.

Fosgen zalicza się do środków duszących. Istota jego działania polega na szybkim niszczeniu tkanki płucnej przez kwas solny, a ponadto na zamianie hemoglobiny w naczyniach włosowatych płuc na hematynę, co prowadzi do wstrzymania wymiany gazowej. W przypadkach tych następuje w ciągu paru minut śmierć przez uduszenie, do czego przyczynić się może również odruchowy skurcz oskrzeli.

Powyższy proces przebiega w płucach tak szybko, że nie dochodzi do wytworzenia się obrzęku.

Fosgen, wdychany w ciągu 10 - 30 minut w stężeniu 0,01 mg/l, powoduje ciężkie zatrucia, stężenia 0,04-0,05 mg/l są już śmiertelne. Duże ilości fosgenu /5 mg/l/ wywołują śmierć w ciągu kilku sekund.

Fosgen posiada dość długi okres utajenia wahający się od kilku do kilkunastu godzin. Przy zatruciu obserwujemy się czasami kaszel, drapanie w gardle, wymioty

i bóle w klatce piersiowej. Objawy te jednak szybko mijają.

O b r o n a.

Obrona przed fosgenem jest ułatwiona jego dużą czynnością chemiczną. Maska gazowa chroni doskonale przed średnimi stężeniami fosgenu. Stężenia wysokie tzw. "przebijające" np. przy wybuchu butli fosgenowej w zamkniętym pomiszczeniu, wybuch pocisku artyleryjskiego w bezpośredniej bliskości wymagają jednak wstrzymania na kilkanaście sekund oddechu lub też użycia izolacyjnego aparatu tlenowego.

Fala fosgenowa jest doskonale widoczna w terenie, szczególnie w czasie dni wilgotnych.

Duża lotność fosgenu eliminuje potrzebę odkażania terenu. Pomieszczenie zamknięte odkaża się przez rozpylanie wodnego roztworu amoniaku lub, co jest mniej wygodne, rozcieńczonego ługu sodowego. Woda, produkty żywnościowe, pasze mogą być skażone fosgenem tylko na bardzo krótki okres czasu, potrzebny do jego wyparowania i hydrolizy, toteż w zasadzie nie przeprowadza się ich odkażania.

Zdolność produktów żywnościowych do spożycia określa się na podstawie reakcji papierków lub rurek wskaźnikowych.

Chloromrówczany mono-dwu-i trójchlorometylowe.

Cl COO CH_2Cl c.cz. 128,94 t.w. 107° gęstość d = 1,315

Cl COO $CHCl_2$ c.cz. 163,41 t.w. 111° gęstość d = 1,56

Cl COO C Cl_3 c.cz. 197,84 t.w. 128° gęstość d = 1,65.

Pierwsze zastosowanie bojowe

Niemcy 18 lipca 1915r. w pociskach artyleryjskich, bombach, miotaczach gazowych. Mieszanina tych trzech substancji nazywana była przez Niemców "K - Stoff", "Perstoff", "Superpalit" przez Francuzów "Palit", "Cipalit", potem "Dwufosgen".

Własności fizyczne

Mieszanina chloromrówczanów chlorometylowych jest oleistą cieczą, wrzącą w granicach 105 - 130° o gęstości w 15° d = 1,21 - 1,68 g/cm^3. Produkt techniczny, brunatno-żółty posiada zwykle gęstość d = 1,5 w 15°. Zapach ostry, duszący, pary dużo cięższe od powietrza /zależnie od składu ok. 4-7 razy/. Mieszanina estrio rozpuszcza się doskonale w odczynnikach organicznych.

Własności chemiczne

1/ Wszystkie chloromrówczany hydrolizują łatwo pod wpływem wody, alkalia przyśpieszają ten proces w znacznym stopniu.

$$Cl\ COO\ CH_2Cl + H_2O \longrightarrow HCHO + 2\ HCl + CO_2$$

$$Cl\ COOCHCl_2 + H_2O \longrightarrow 3HCl + CO + CO_2$$

$$Cl\ COOC\ Cl_3 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ HCl + 2\ CO_2$$

2/ Chloromrówczany wydzielają jod z roztworów jodku sodowego lub potasowego

$$Cl\ COOCH_2Cl + 2\ NaJ \longrightarrow HCHO + CO + 2\ Na\ Cl + J_2$$

$$Cl\ COOCH\ Cl_2 + 3\ NaJ \longrightarrow CO_2 + HJ + 3\ Na\ Cl + J_2$$

$$Cl\ COO\ C\ Cl_3 + 4\ NaJ \longrightarrow 2\ CO + 4\ Na\ Cl + 2\ J_2$$

3/ Alkohole i fenole, szczególnie w środowisku słabo alkalicznym reagują łatwo z chloromrówczanami dając odpowiednie estry kwasu węglowego.

$$Cl\ COO\ CH_2Cl + ROH \longrightarrow HCl + RO\ COO\ CH_2Cl$$

$$Cl\ COO\ CH\ Cl_2 + ROH \longrightarrow HCl + RO\ COO\ CH\ Cl_2$$

$$Cl\ COO\ C\ Cl_3 + ROH \longrightarrow HCl + RO\ COO\ C\ Cl_3$$

4/ Mieszanina chloromrówczanów chlorometylowych reaguje bardzo energicznie z roztworami amoniaku i aminu dając nietoksyczne pochodne kwasu karbominowego lub mocznika np.

$$Cl\ COO\ C\ Cl_3 + 8\ NH_3 \longrightarrow 4\ NH_4Cl + 2\ CO\ \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

$$Cl\ COO\ C\ Cl_3 + 4\ R\ NH_2 \longrightarrow 4\ NCl + 2\ C{=}O\ \begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}$$

$$Cl\ COO\ C\ Cl_3 + R_2NH \longrightarrow HCl + C = O\ \begin{matrix}CCl_3\\N/R/_2\end{matrix}$$

5/ Siarczek sodu reaguje łatwo z chloromrówczanami dając głównie dwusiarczek węgla, dwutlenek węgla i chlorek sodowy.

$$Cl\ COO\ CH_2Cl + Na_2S \longrightarrow 2\ NaCl + CO : HCHO + S$$

$$2\ Cl\ COO\ CH\ Cl_2 + 3\ Na_2S \longrightarrow 6\ NaCl + CS_2 + HCO\ OH + CO_2 + S$$

$$Cl\ COO\ C\ Cl_3 + 2\ Na_2S \longrightarrow 4\ NaCl + CO_2 + CS_2$$

6/ Z pirydyną i urotropiną chloromrówczany dają krystaliczne połączenia, dobrze rozpuszczalne w wodzie.

7/ Estry chlorometylowe kwasu chloromrówkowego rozkładają się łatwo pod wpływem węgla aktywnego i innych substancji porowatych oraz chlorków glinu, miedzi, żelaza i cynku.

8/ Czyste estry nie korodują żelaza, pociski mogą być elaborowane ich mieszaniną bez stosowania specjalnych wykładzin.

Otrzymywanie

Mieszaninę chloromrówczanów chlorometylowych otrzymuje się na skalę przemysłową przez chlorowanie mrówczanu metylu. Wyjściowy ester przygotowywany jest z metanolu i kwasu mrówkowego wobec chlorku wapniowego, jako środka odciągającego wodę.

$$H\ CO\ OH + CH_3OH \longrightarrow H_2O + H\ COO\ CH_3$$

Mrówczan metylu poddawany jest chlorowaniu w fazie gazowej przy jednoczesnym naświetlaniu

$$H\ COO\ CH_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\ COO\ CH_3$$

$$Cl\ COO\ CH_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\ COO\ CH_2\ Cl$$

$$Cl\ COO\ CH\ Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\ COO\ CHCl_2$$

$$Cl\ COO\ CH\ Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\ COO\ C\ Cl_3$$

Druga metoda, stosowana głównie w czasie I wojny światowej polegała na wstępnym otrzymaniu chloromrówczanu metylu z fosgenu i metanelu wg reakcji:

$$C{=}O{<}^{Cl}_{Cl} + CH_3OH \longrightarrow HCl + Cl\ COO\ CH_3$$

i dalszym chlorowaniu w żelaznych kotłach.

Mieszaninę trzech estrów rozdystylowano początkowo, pod koniec wojny używano jednak w stanie surowym do elaborowania pocisków i bomb.

Reakcje jakościowe

1/ Mieszanina chloromrówczanów chlorometylowych daje wszystkie reakcje jakościowe identycznie jak fosgen.
2/ Większe próbki cieczy zidentyfikować można na podstawie temp. wrzenia dużo wyższej od t.w. fosgenu.

Oznaczenia ilościowe

1/ Chloromrówczan chlorometylu oznacza się jodometrycznie po hydrolizie ługiem sodowym.
2/ Chloromrówczan dwuchlorometylu hydralizuje się ługiem sodowym i oznacza w nitrometrze ilość wydzielonego tlenku węgla.
3/ Chloromrówczan trójchlorometylowy oznacza się ilościowo na podstawie reakcji z wodą anilinową metodą Panczenki.

Własności trujące

Mieszaniny chloromrówczanów chlorometylowych wywierają na organizm działanie podobne do fosgenu, drażnią jednak silniej spojówki oczu i drogi oddechowe. Działanie duszące nieco mniejsze od fosgenu. Stężenie 0,04 mg/l wywołuje po upływie paru sekund zupełną niezdolność do walki; stężenie 0,16 mg/l powoduje ciężkie zatrucie w ciągu paru minut. Wdychanie mieszaniny o stężeniu 0,5 mg/l w ciągu 5-10 minut wywołuje szybką śmierć.

O b r o n a

Estry chlorometylowe kwasu chloromrówkowego są substancjami dosyć trwałymi.

Utrzymują się w terenie od kilkunastu minut do kilkudziesięciu godzin. Współczesna maska gazowa chroni doskonale przed działaniem toksycznym par tych związków. Duże ich ilości w terenie odkaża się najszybciej roztworem amoniaku. Umundurowanie, produkty żywnościowe odkaża się przez wietrzenie, pranie lub przedmuchiwanie gorącym, wilgotnym powietrzem.

Dwufosgen /DP/

Dwufosgen pierwszy raz zastosowano w maju 1916 roku pod Verdun przez Niemców w odwet za zastosowanie przez Francuzów fosgenu w lutym 1916r. Dwufosgen był głównym środkiem trującym o działaniu porażającym w pierwszej wojnie światowej. Był bardziej dogodnym środkiem do wypełniania pocisków ze względu na dość wysoką temperaturę wrzenia w porównaniu z fosgenem. Napełnianie pocisków mogło odbywać się w warunkach polowych, podczas gdy fosgen musiał być ochładzany, szczególnie w okresie letnim, gdy napełniano skorupy amunicyjne.

Dwufosgen wykazuje słabe działanie trujące, co nie pozwala na zaskoczenie nieprzyjaciela, jak w przypadku fosgenu. Jest mniej lotny niż fosgen, co utrudnia wytworzenie stężeń skutecznych. W organiźmie przemienia się na fosgen i działa toksycznie.

Nazwa - ester trójchlorometylowy kwasu chloromrówkowego

wzór - $ClCOO\,CCl_3$

ciężar cząsteczkowy - 197,85

gęstość pary - 6,9 w porównaniu z powietrzem

c.wł. - 1,66 w 20°C

t.t. - 57,2°C

t.w. - 128,1°C

prężność pary - 10,3 mm sł. kg w 20°C

lotność 19 300 mg/m^3 w 0°C
54 300 w 20°C
72 500 w 25°C

Lotność dwufosgenu jest znacznie niższa niż fosgenu, skutkiem obniżonej lotności

trwałość jest większa niż trwałość fosgenu w analogicznych warunkach.

temperatura zapłonu - nie ma
temperatura rozkładu - 300-350°C rozkład na dwie cząsteczki fosgenu
ciepło utajone parowania - brak danych. Paruje z niewielką szybkością.
szybkość hydrolizy - w zwykłych warunkach hydrolizuje powoli
produkty hydrolizy - chlorowodór i dwutlenek węgla
trwałość w przechowywaniu - nietrwały skutkiem przemiany w fosgen
działanie na metale i inne materiały - Metale działają jako katalizatory przemiany dwufosgenu w fosgen.
zapach - świeżego siana lub trawy - zielonej kukurydzy
stężenie wykrywalne powonieniem - 4 mg/m^3 wykrywa się łatwiej niż fosgen dzięki słabemu działaniu łzawiącemu.
średni spółczynnik śmiertelności - 3200 $mg.min/m^3$
Wielkość nie zależy od stężenia ST ze względu na działanie kumulatywne.
średnia dawka wykluczająca z walki - 1600 $mg/min/m^3$
szybkość detoksykacji - nie wytrzymuje detoksykacji
działanie na skórę i oczy - nie działa na skórę, powoduje słabe łzawienie,
szybkość działania - działanie powolne, dla niskich stężen pojawienie się objawów zatrucia poprzedzone okresem utajenia 3 i więcej godzin, duże stężenia mogą dać natychmiastowe objawy.
działanie fizjologiczne - Dwufosgen w organiźmie przekształca się w fosgen i w związku z tym działanie identyczne.
środki ochrony - maska pgaz
odkażanie - w zamkniętych pomieszczenia gorącą parą lub amoniakiem; w warunkach polowych odkażanie nie jest konieczne;

amunicja - stosuje się w pociskach moździerzowych, minach artyleryjskich, pociskach dużego kalibru, bombach lotniczych, pociskach rakietowych.
znakowanie amunicji - D P - Gas, jeden pasek zielony /USA/
trwałość - miernie trwały środek trujący
klasyfikacja taktyczna - ST o działaniu spowolnionym.

Metylodwuchloroarsyna, /Methyldick, Medicus, Sternit, MD/

CH_3AsCl_2 c.cz. 160,86 t.w. 133° gęstość = 1,838.

Pierwsze zastosowanie bojowe

Niemcy 14 marca 1918r. w granach ręcznych i pociskach artyleryjskich.

Własności fizyczne

Metylodwuchloroarsyna jest cieczą wrzącą w 133° o gęstości w 20° d = 1,838 g/cm^3.

Pary jej są około 5,5 raza cięższe od powietrza. Ciśnienie pary nasyconej w zależności od temperatury obliczyć można ze wzoru

$$\lg p = 8{,}6944 - \frac{2281{,}7}{273 + t}$$

Ciśnienia te wynoszą w torach dla niższych temperatur:

temp.°	ciśnienie T
- 15	0,67
0	2,17
15	5,94
25	10,83
35	19,33

Metylodwuchloroarsyna posiada ostry, duszący zapach, rozpuszcza się trudno w wodzie, natomiast łatwo w większości rozpuszczalnikach organicznych.

Własności chemiczne

1/ Metylodwuchloroarsyna hydrolizuje powoli w roztworach wodnych dając tlenek metyloarsyny /tlenek metyloarsenawy/, dobrze rozpuszczalny w większości odczynników

organicznych

$$CH_3As_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3AsO + 2\ HCl$$

W obecności ługów i węglanów alkalicznych hydroliza przebiega znacznie szybciej:

$$CH_3AsCl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow CH_3AsO + 2\ NaCl + H_2O$$

$$CH_3AsCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CH_3AsO + 2\ NaCl + CO_2$$

Tlenek metyloarsyny jest substancją stałą, topiącą się 95^0. Jest to substancja parząca, dość toksyczna, lotna z parą wodną.

2/ Metylodwuchloroarsyna przyłącza chlor w niskich temperaturach powstaje przy tym nietrwała metylocztero-chloroarsyna, rozkładająca się łatwo na trójchlorek arsenu i chlorek metylu.

$$CH_3As\ Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3As\ Cl_4$$

$$CH_3AsCl_4 \longrightarrow AsCl_3 + CH_3Cl$$

3/ Woda bromowa hydrolizuje metylodwuchloroarsynę do kwasu metyloarsenowego. Podobny efekt uzyskuje się również przy stosowaniu niektórych środków utleniających

$$CH_3As\ Cl_2 + Br_2 + 3\ H_2O \longrightarrow CH_3AsO(OH)_2 + 2HCl : 2HBr$$

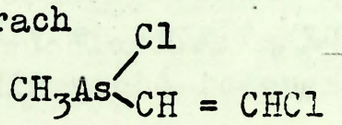
4/ Gazowy amoniak daje z metylodwuchloroarsyną stały metyloarsinimid, który posiada ostry zapach i silne własności drażniące

$$CH_3As\ Cl_2 + NH_3 \longrightarrow 2HCl + CH_3As = NH$$

5/ Metylodwuchloroarsyna reaguje z siarkowodorem dając osad siarczku metyloarsenawego

$$CH_3As\ Cl_2 + H_2S \longrightarrow CH_3AsS + 2\ HCl$$

6/ Metylodwuchloroarsyna reaguje z acetylenem w obecności chlorku glinowego dając mieszaninę 2-chlorowinylometylo-chloroarsyny i 2,2-dwuchlorodwuwinylometyloarsyny o wzorach



$$CH_3As(Cl)(CH = CHCl)$$

$$CH_3As(CH = CHCl)_2$$

Są to wysokowrzące ciecze mające mniejsze nieco niż metylodwuchloroarsyna własności drażniące, powodują jednak powstawanie na skórze bolesnych, trudnych do wygojenia pęcherzy.

7/ Czysta metylodwuchloroarsyna nie koroduje stali, żelaza i cynku.

Otrzymywanie

Znanych jest wiele metod otrzymywania metylodwuchloroarsyny np: przez

1/ rozkład trójchlorku kakodylu w temperaturze 50°

$$/CH_3/_2\ AsCl_3 \longrightarrow CH_3\ As\ Cl_2 + CH_3Cl$$

2/ działanie chlorowodoru na kwas kakodylowy

$$/CH_3/_2\ AsO/OH/ + 3\ HCl \longrightarrow CH_3As\ Cl_2 + CH_3Cl + 2\ H_2O$$

3/ chlorowanie dwumetyloarsyny

$$/CH_3/_2\ AsH + 2\ Cl_2 \longrightarrow CH_3As\ Cl_2 + CH_3Cl + HCl$$

Metody te nie znalazły praktyczne zastosowania ze względu na trudnodostępne i kosztowne substancje wyjściowe.

Na skalę przemysłową otrzymuje się metylodwuchloroarsynę z trójtlenku arsenu, w/g metody ogłoszonej dopiero po I wojnie światowej.

Synteza składa się z następujących etapów:

a/ Otrzymanie arseninu sodowego przez rozpuszczenie arszeniku w ługu sodowym:

$$As_2O_3 + 6\ NaOH \longrightarrow 2\ Na_3AsO_3 + 3\ H_2O$$

b/ Metylowanie arseninu sodowego, dające w wyniku metyloarsemian sodowy:

$$Na_3\ AsO_3 + /CH_3/_2SO_4 \longrightarrow CH_3AsO\ /ONa/_2 + CH_3Na\ SO_4$$

c/ Redukcja dwutlenkiem siarki metyloarsenianu sodowego do tlenku metyloarsyny:

$$CH_3\ AsO\ /ONa/_2 + SO_2 \longrightarrow CH_3AsO + Na_2\ SO_4$$

d/ Chlorowanie tlenku metyloarsyny:

$$CH_3\ AsO + 2\ HCl \longrightarrow H_2O + CH_3\ As\ Cl_2$$

Aparatura do syntezy metylodwuchloroarsyny: rys. 21. W kotle żelaznym, zaopatrzonym w mieszadło rozpuszczono wodorotlenek sodowy i do ciepłego, ogrzanego do 70° roztworu wsypywano porcjami arszenik. Otrzymany w ten sposób roztwór arseninu sodowego przelewano do reaktora A, zaopatrzonego w mieszadło F i połączonego poprzez ołowianą chłodnicę pionową P z płuczkami J i L, służącymi do kontroli gazów odlotowych.

Podczas intensywnego mieszania doprowadzano siarczan metylu z dozownika C, umieszczonego na wadze w takim tempie, by temperatura reakcji nie przekraczała 85°. Po ustaleniu egzotermicznego procesu, o czym świadczył spadek temperatury w reaktorze do 50-55° wprowadzano przez bełkotkę dwutlenek siarki z butli D i D', umieszczonych także na wadze.

Następnie tempetaturę mieszaniny podnoszono do 65° i poprzez zawór R wysycano zawartość chlorowodorem. Suchy chlorowodór otrzymywano w kotle B, zaopatrzonym w mieszadło i podwójne ścianki do ogrzewania parą wody, z mieszaniny chlorku sodowego i kwasu siarkowego w temperaturze 100°. Kwas siarkowy dostarczony był do kotła B z montejusa E poprzez miernik G.

Ilość chlorowodoru potrzebnego do reąkcji określono na podstawie miareczkowania pobieranych z A próbek, najlepsze wyniki osiągano stosując 20% nadmiar HCl.

Pod koniec reakoji temperaturę procesu podwyższano do 85° i zawartość w reaktorze mieszano jeszcze około godziny po odłączeniu dopływu chlorowodoru, następnie zamykano kran R', łączący reaktor z chłodną P, otwierano zaś przepust do destylatora M. Reaktor A ogrzewano do temperatury 110° i do odbieralnika N zbierano frakcję wrzącą w granicach 95 - 106°. Składała się ona z kwasu solnego i metylodwuchloroarsyny.

Ciecz przelewano do odstojników, gdzie wysycano ją siarczanem sodowym i oddzielano górną warstwę metylodwuchloroarsyny. Destylowano ją ponownie, zbierając frakcję wrzącą w granicach 129 - 133°.

Reakcja jakościowe.

1/ Metylodwuchloroarsyna wytrąca szary osad metaliczny rtęci z zakwaszonego kwasem azotowym roztworu azotanu rtęciowego.

2/ Z wodą siarkowodorową daje metylodwuchloroarsyna białe, opalizujące zmętnienie lub biały osad siarczku metyloarsenowego.

3/ Obecność arsenu stwierdzić można za pomocą znanej metody Marsha, polegającej na redukcji związków arsenowych do arsenowodoru i spaleniu AsH_3 pod dnem parowniczki.

Oznaczenie ilościowe.

Metylodwuchloroarsynę oznacza się ilościowo w/g Mehlingera i Cooka przez ogrzewanie z wodą, zobojętnienie wytworzonego kwasu solnego na lakmus i miareczkowanie decynormalnym roztworem jodu.

Własności trujące.

Metylodwuchloroarsyna działa parzącą na skórę, powoduje rumień, obrzęk i tworzenie się pęcherzy. Związek ten uszkadza przy tym silnie błony śluzowe nosa i gardła oraz spojówki oczu. Wdychanie par metylodwuchloroarsyny prowadzi do obrzęku płuc i śmierci.

Przy stężeniu 0,002 mg/l wywołuje silnie drażniące działanie. Maksymalne stężenie, przy którym mcżna wytrzymać w ciągu 1 minuty wynosi 0,025 mg/l.

O b r o n a

Środki obrony przed metylodwuchloroarsyną nie różnią się niczym od metod ochrony przed iperytem. Są nimi więc maska przeciwgazowa i odzież ochronna. Należy jednak pamiętać, że wszystkie arsyny wsiąkają w gumę i skórę, dlatego też czas używalności odzieży ochronnej, rękawic i butów jest ograniczony.

Do odkażania metylodwuchloroarsyny nadaje się szczególnie dobrze wapno chlorowane oraz chloraminy. Ługi niszczą wprawdzie ten związek szybko, powstaje jednak tlenek metyloarsyny odznaczający się także dużą toksycznością i własnościami parzącymi.

Etylodwuchloroarsyna /Dick, Gelbkreutz 1, Gelbkreutz 3, Sternit, ED/.

$C_2H_5As\ Cl_2$ c.cz. 174,92 t.w. 156° gęstość d = 1,742

Pierwsze zastosowanie bojowe.

Niemcy 29 marca 1918r. pod Morlin de Laffaux w granatach i pociskach artyleryjskich.

Etylodwuchloroarsynę stosowano w mieszaninie z eterem chlorometylowym oraz z etylodwubromoarsyną.

Własności fizyczne.

Etylodwuchloroarsyna jest gęstą , oleistą cieczą, wrzącą w 156° o gęstości w 14° d = 1,742 g/cm^3. Produkt techniczny zabarwiony jest na kolor brunatny, w dużym rozcieńczeniu posiada ostry, owocowy zapach, czysty związek posiada ostry, nieprzyjemny zapach podobny do zapachu czosnku, cebuli.

Etylodwuchloroarsyna jest prawie pięciokrotnie mniej lotna od swego homoligu metylowego. Rozpuszcza się źle w wodzie, dobrze w większości odczynników organicznych.

Własności chemiczne.

Etylodwuchloroarsyna posiada własności chemiczne identyczne prawie z własnościami metylodwuchloroarsyny:

1/ Hydroliza wodą powoduje powstanie tlenku etyloarsyny /tlenku etyloarsenawego/

$$C_2H_5As\ Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + C_2H_5AsO$$

Tlenek etyloarsyny jest cieczą o zapachu czosnku i t.w. 182° przy 10 t. Związek ten posiada silne własności parzące i trujące, rozpuszcza się dobrze w alkoholu, benzenie, eterze. Na powietrzu utlenia się szybko, dając mało toksyczny kwas etyloarsenowy rozpuszczalny w wodzie.

$$2\ C_2H_5AsO + 2\ H_2O + O_2 \longrightarrow 2\ C_2H_5AsO\ (OH)_2$$

2/ W podobny sposób utleniają etylodwuchloroarsynę kwas azotowy i woda utleniona.

$$C_2H_5AsCl_2 + 2\ H_2O_2 \longrightarrow C_2H_5AsO\ /OH/_2 + 2\ HCl + O$$

3/ Etylodwuchloroarsyna reaguje z jodkiem potasowym w roztworze acetonu, dając etylodwujodoarsynę.

$$C_2H_5As\ Cl_2 + 2\ KJ \longrightarrow C_2H_5AsJ_2 + 2\ K\ Cl$$

4/ Siarkowodór reaguje z etylodwuchloroarsyną w roztworze wodnym lub alkoholowym, powstaje przy tym żółty olej siarczku etyloarsenawego.

$$C_2H_5AsCl_2 + H_2S \longrightarrow C_2H_5As\ S + 2\ HCl$$

5/ Wapno chlorowane lub podchloryn wapniowy w stanie stałym lub jako wodna zawiesina niszczy zupełnie etylodwuchloroarsynę w bardzo krótkim czasie, nadaje się więc szczególnie dobrze do odkażania terenu.

6/ W stanie suchym etylodwuchloroarsyna nie reaguje z żelazem nawet w temperaturze 50^0, koroduje jednak silnie stopy miedzi.

<u>Otrzymywanie.</u>

1/ Amerykanie otrzymywali etylodwuchloroarsynę metodą analogiczną do metylodwuchloroarsyny, tzn. z arsenianu sodowego i siarczanu etylu, redukując następnie SO_2 etyloarsenian sodowy i chlorując tlenek etyloarsyny.

Metoda niemiecka różniła się od poprzedniej tylko sposobem otrzymywania etyloarsenianu dwusodowego, w którym jako środka etylującego używano chlorku etylu. Przebieg syntezy był następujący:

a/ $As_2O_3 + 6\ NaOH \longrightarrow 2\ Na_3AsO_3 + 3\ H_2O$

b/ $Na_3AsO_3 + C_2H_5Cl \longrightarrow NaCl + C_2H_5AsO/ONa/_2$

c/ $C_2H_5AsO/ONa/_2 + SO_2 \longrightarrow C_2H_5AsO + Na_2SO_4$

d/ $C_2H_5AsO + 2\ HCl \longrightarrow H_2O + C_2H_5AsCl_2$

Alkilowanie arsenianu przeprowadzano w 300 l autoklawach, przebiegało ono w ciągu 10-12 godzin w temperaturze 90 - 95° i pod ciśnieniem 10 - 15 atmosfer.

Po skończonej reakcji oddestylowano z autoklawu alkohol etylowy, który tworzył się w niewielkich ilościach z powodu hydrolizy chlorku etylu, pozostałość przepompowywano do kotła, gdzie zakwaszano masę przy pomocy kwasu siarkowego, a następnie redukowano przez wysycanie dwutlenkiem siarki w temperaturze 70°.

Wydzielony olej, zawierający ok. 95% tlenku etyloarsyny oddzielano w seperatorze i przenoszono do drugiego, wyłożonego ołowiem kotła, gdzie następował ostatni etap procesu - chlorowanie. Wysycanie gazowym chlorowodorem proeadzono w temperaturze 95° i trwało ono 2 dni. Surową etylodwuchloroarsynę oczyszczano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

W metodzie niemieckiej otrzymywano dużo większe wydajności niż przy alkilowaniu siarczanem etylowym, prócz tego proces etylowania przy pomocy chlorku etylu był dużo tańszy pomimo długotrwałości reakcji i użycia autoklawów oraz końcowej, próżniowej destylacji produktu.

Reakcje jakościowe

Jedyną reakcją jakościową, pozwalającą odróżnić etylodwuchloroarsynę od analogu metylowego jest próba z zakwaszonym HNO_3 roztworem azotanu rtęciowego, z którego etylodwuchloroarsyna wytrąca biały osad, ciemniejący w ciągu paru sekund. Metylodwuchloroarsyna daje w tych samych warunkach od razu osad koloru szarego.

Oznaczenie ilościowe.

Etylodwuchloroarsynę oznacza się kolorymetrycznie przez rozkład do trójtlenku arsenu i reakcję jego z chlorkiem rtęciowym.

Własności trujące.

Etylodwuchloroarsyna w stężeniu 0,003 mg/l wywołuje w ciągu 1 minuty podrażnienie górnych dróch oddechowych,

utrzymujące się przez 24 godziny. Większe stężenie wywołuje poza tym uczucie duszności i obrzęk płuc.

Pary etylodwuchloroarsyny wywołują jedynie runień skóry bez tworzenia się pęcherzy. W stanie płynnym przy zetknięciu się ze skórą powoduje ona natomiast oparzenia podobne do oparzeń iperytowych. Na spojówki oczu działa słabiej od iperytu, silniej natomiast od innych arsyn. Po wchłonięciu do ustroju wywołuje etylodwuchloroarsyna ogólne zatrucie, objawiające się osłabieniem, omdleniami i biegunką.

Obrona - identyczna jak przy metylodwuchloroarsynie.

Fenylodwuchloroarsyna /Sternit, Pfifficus DJ/

$C_6H_5-AsCl_2$ c.cz. 222,92 t.t. -20^0 t.w. 255^0
gęstość d = 1,654

Pierwsze zastosowanie bojowe

Niemcy 11 września 1917r. w pociskach artyleryjskich, następnie Francja jako rozpuszczalnik do dwufenylochloroarsyny.

Własności fizyczne

Fenylodwuchloroarsyna jest gęstą, lekko żółtawą cieczą o gęstości d = 1,654 g/cm^3. Wrze ona w temp. 255^0, w -20^0 zestala się na drobnokrystaliczną masę. Substancja ta dymi lekko na powietrzu i posiada ostry, drażniący zapach.

Ciśnienie pary nasyconej fenylodwuchloroarsyny w temperaturze t obliczyć można ze wzoru:

$$\lg p - 9{,}150 - \frac{3164}{273 + t}$$

Fenylodwuchloroarsyna nie rozpuszcza się w wodzie, jest za to dobrze rozpuszczalna w części używanych odczynnikach organicznych, sama jest również dobrym rozpuszczalnikiem wielu bojowych środków trujących.

Własności chemiczne

1/ Fenylodwuchloroarsyna hydrolizuje powoli pod wpływem wody dając tlenek fenyloarsenowy

$$C_6H_5AsCl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + C_6H_5AsO$$

2/ Alkalia w znacznym stopniu przyśpieszają proces hydrolizy, a powstały w tej reakcji fenyloarsenin sodowy nie posiada zupełnie własności trujących

$$C_6H_5AsCl_2 + 4NaOH \longrightarrow 2\ NaCl + 2H_2O + C_6H_5As(ONa)_2$$

3/ Chlor przyłącza się do fenylodwuchloroarsyny dając nietrwałą fenyloczterochloroarsynę, rozkładającą się pod wpływem wody na kwas fenyloarsenowy:

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5As\ Cl_4$$

$$C_6H_5AsCl_4 + 3\ H_2O \longrightarrow 4\ HCl + C_6H_5AsO\ (OH)_2$$

4/ Brom rozkłada zupełnie fenylodwuchloroarsynę na p-dwubromobenzen, dwuchlorobromoarsen i bromowodór według równania:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2Br_2 \longrightarrow Br\ C_6H_4Br + Cl_2AsBr + HBr$$

5/ Fenylodwuchloroarsyna reaguje z gazowym amoniakiem, dając silnie drażniący fenyloarsenimid

$$C_6H_5AsCl_2 + 3\ NH_3 \longrightarrow 2\ NH_4Cl + C_6H_5As + NH$$

Związek ten hydrolizuje jednak szybko pod wpływem wilgoci do tlenku fenyloarsenawego

$$C_6H_5As + NH + H_2O \longrightarrow NH_3 + C_6H_5AsO$$

6/ Pierwsze i drugo rzędowe aminy reagują gwałtownie z fenylodwuchloroarsyną z wytworzeniem odpowiednich chloroaminofenyloarsyn chloroarsyn.

$$C_6H_5AsCl_2 + H_2N - R \longrightarrow HCl + C_6H_5As\begin{matrix}NH-R\\Cl\end{matrix}$$

$$C_6H_5As\ Cl_2 + NH\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \longrightarrow HCl + C_6H_5As\begin{matrix}N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\\Cl\end{matrix}$$

Związki te są zwykle bardzo nietrwałe, w roztworach wodnych hydrolizują na tlenek fenyloarsenowy i chlorowodorki amin

$$C_6H_5As\begin{matrix}NH\text{-}R\\Cl\end{matrix} + H_2O \longrightarrow C_6H_5AsO + [R\,NH_3]\,Cl$$

Jednym z nielicznych wyjątków jest produkt reakcji z dwufenyloaminy - 10-chloro-5,10 - dwuhydrofenarsyna /adamsyt/, który ulega tylko bardzo powolnej hydrolizie.

$$C_6H_5AsCl_2 + HN/C_6H_5/_2 \longrightarrow HN\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}AsCl + C_6H_6 + HCl$$

7/ Fenylodwuchloroarsyna reaguje łatwo z siarkowodorem, wytrąca się przy tym nierozpuszczalny w wodzie osad siarczku fenyloarsenawego.

$$C_6H_5AsCl_2 + H_2S \longrightarrow 2HCl + C_6H_5AsS$$

Otrzymywanie.

Fenylodwuchloroarsynę otrzymuje się przez ogrzewanie pod ciśnieniem mieszaniny trójchlorku arsenu i trójfenyloarsyny

$$/C_6H_5/_3As + 2AsCl_3 \longrightarrow 3\,C_6H_5AsCl_2$$

lub też metodą jednoczesnej redukcji i chlorowania kwasu fenyloarsenowego:

$$C_6H_5AsO/OH/_2 \xrightarrow{SO_2} H_2SO_4 + C_6H_5AsO$$

$$C_6H_5AsO + 2HCl \longrightarrow H_2O + C_6H_5AsCl_2.$$

Kwas fenyloarsenowy otrzymuje się metodą Barta, działając arsenianem sodowym na zdwuzowaną anilinę:

$$C_6H_5N_2Cl + Na_2\,HAsO_3 \longrightarrow NaCl + N_2 + C_6H_5AsO/OH/ONa$$

W dużych drewnianych kotłach rozpuszczano anilinę o rozcieńczonym kwasie solnym i roztwór chłodzono wężownicami z solanką do temperatury około 0^o. W tej temperaturze powoli roztwór azotynu sodowego w takim tempie, by podczas intensywnego mieszania temperatura masy reagującej nie przekroczyła $+5^o$. Następnie wlewano powoli roztwór arsenianu sodowego, otrzymanego przez rozpuszczenie trójtlenku arsenu w ługu sodowym.

Dla przyśpieszenia reakcji arseninu dodano również do roztworu niewielką ilość stałego siarczanu miedziowego.

Zawartość kotła mieszano i po dojściu temperatury do 15° mieszanie kotynuowano jeszcze w ciągu 3 godzin, następnie zakwaszano kwasem solnym i sączono wydzielony kwas fenyloarsonowy.

Kwas fenyloarsonowy przenoszono do żelaznych, emalionowanych kotłów, zadawano pewną ilością kwasu solnego i podczas silnego mieszania przepuszczano dwutlenek siarki, aż do zupełnego prawie wysycenia.

Zawartość reaktora rozcieńczano ostrożnie wodą, wydzielony olej oczyszczano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Opisany proces jest bardzo kosztowny i mało ekonomiczny dlatego pod koniec I wojny światowej stosowany był w Niemczech głównie do otrzymywania mieszaniny fenylodwuchloroarsyny i dwufenylochloroarsyny, których nie rozdzielano lecz używano w stanie surowym.

Rekacje jakościowe

1/ Fenylodwuchloroarsyna daje z siarkowodorem osad siarczku fenyloarsenowego, który topi się w temp. 152°.
2/ Roztwór jodu lub zaczerniony papierek jodoskrobiowy odbarwia się pod wpływem fenylodwuchloroarsyny.

Oznaczenie ilościowe

Fenylodwuchloroarsynę oznacza się metodą Flevry'ego przez hydrolizę w alkoholowodnym roztworze i miareczkowanie jodem, zgodnie z reakcją:

$$C_6H_5AsCl + J_2 + 3\ H_2O \longrightarrow C_6H_5AsO\ /OH/_2 + 2HJ + 2HCl$$

Własności trujące

Fenylodwuchloroarsyna posiada własności łzawiące, drażniące i parzące. Maksymalne stężenie, przy którym nie można przebywać dłużej jak 1 minutę w zatrutej atmosferze wynosi 0,016 mg/l. Stężenie 0,26 mg/l wywołuje śmierć po dziesięciominutowym wdychaniu par fenylodwuchloroarsyny.

Obrona

Fenylodwuchloroarsyna zatrzymywana jest przez filtr normalnej maski przeciwgazowej.

Do odkażania terenu nadaje się doskonale zawiesina wapna chlorowanego oraz ługi.

Uzbrojenie i sprzęt odkaża się roztworami etanolowo- i dwutanoloaminy amoniaku oraz chloroaminami. Dobre wyniki dają również roztwory siarczku sodowego. Umundurowanie i bieliznę odkaża się przez długotrwałe gotowanie w wodzie z dodatkiem amoniaku.

Dwufenylochloroarsyna /Sternit, Clark, Blaukreutz, DA/

$C_6H_5 \diagdown AsCl$ c.cz.264,52 t.t. 41° t.w. 333° gęstość d=1,363
$C_6H_5 \diagup$

Pierwsze zastosowanie bojowe.

Niemcy 9 września 1917r. w pociskach artyleryjskich.

Własności fizyczne

Czysta dwufenylochloroarsyna jest bezbarwną, krystaliczną substancją, topiącą się w temp. 41° i wrzącą w atmosferze dwutlenku węgla w 333°. Gęstość jej w temp. 40° wynosi 1,363 g/cm^3.

Produkt techniczny jest zwykle półstałą, brązowo-czarną masą, posiadającą słaby zapach przypominający cebulę. Wywołuje kaszel i kichanie.

Ciśnienie pary nasyconej dwufenylochloroarsyny obliczyć można ze wzoru:

$$\log p = 7{,}8930 - \frac{3288}{273 + t}$$

W zależności od temperatury /t°C/ ciśnienie to wynosi

temp. °C	0	20	25	45	55	65	75
ciśn. T	0.0001	0.0005	0.0007	0.0036	0.0074	0.0146	0.0275

Temperatury wrzenia dwufenylochloroarsyny pod zmniejszonymi ciśnieniami przedstawia poniższa tablica:

ciśnienie T	5	10	15	20	30	55	102
t.w. ^{o}C	161	180	185	193	205	224	245

Dwufenylochloroarsyna rozpuszcza się bardzo słabo w wodzie /ok. 0,2%/, jest jednak dość dobrze rozpuszczalna w dwuchloroetanie, czterochlorku węgla, alkoholu /ok. 20%/, benzenie /ok. 45%/, fosgenie, chloropikrynie. Szczególnie dobrze rozpuszcza się dwufenylochloroarsyna w węglowodorach aromatycznych np. rozpuszczalność w benzenie wynosi 100% tzn., że w 100 ml benzenu rozpuszcza się 100 g dwufenylochloroarsyny.

Własności chemiczne

1/ Pod wpływem wody dwufenylochloroarsyna hydrolizuje powoli do tlenku dwufenyloarsenawego, topiącego się w 95,5°. Rozkład ten przyśpieszają w znacznym stopniu alkalia oraz obecność niewielkich ilości oliwy lub terpentyny. W tym ostatnim przypadku następuje utlenienie tlenku do kwasu dwufenyloarsenawego.

$$2/C_6H_5/_2AsCl + H_2O \longrightarrow [/C_6H_5/_2\ As/]_2O + 2\ HCl$$

2/ Gazowy amoniak daje z roztworem dwufenylochloroarsyny w benzenie dwufenyloarsamid, substancję stałą, drażniącą silnie drogi oddechowe oraz skórę. Związek ten rozkłada się jednak szybko pod wpływem wilgoci do słabo toksycznego tlenku dwufenyloarsenawego.

$$/C_6H_5/_2AsCl + 2NH_3 \longrightarrow NH_4Cl + /C_6H_5/_2AsNH_2$$

$$2/C_6H_5/_2AsNH_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_3 + [/C_6H_5/_2As/]_2O$$

3/ Chlorowanie dwufenylochloroarsyny prowadzi do nietrwałej dwufenylotrójchloroarsyny, która hydrolizuje pod wpływem wody do nietoksycznego chlorku kwasu dwufenyloarsenowego i dalej do kwasu dwufenyloarsenowego. Reakcje te przebiegają wg równań:

$$/C_6H_5/_2AsCl + Cl_2 \longrightarrow /C_6H_5/_2AsCl_3$$

$$/C_6H_5/_2AsCl_3 + 2\ H_2O \longrightarrow 2HCl + /C_6H_5/_2As/OH/_2Cl$$

$/C_6H_5/_2As/OH/_2Cl \longrightarrow HCl + /C_6H_5/_2AsO/OH/$

4/ Stężony kwas azotowy utlenia dwufenylochloroarsynę do kwasu dwufenyloarsenowego, reakcja ta wymaga jednak temperatury co najmniej 40^o.

5/ Ogrzewanie dwufenylochloroarsyny ze stężonym kwasem solnym powoduje jej rozpad na trójchlorek arsenu i trójfenyloarsynę.

$$3/C_6H_5/_2AsCl \longrightarrow AsCl_3 + 2\ /C_6H_5/_3\ As$$

6/ Kwas chlorosulfonowy utlenia dwufenylochloroarsynę do kwasu dwufenyloarsenowego.

7/ Dwufenylochloroarsyna reaguje z jodkiem potasowym dając żółty osad dwufenylojodoarsyny

$$/C_6H_5/_2AsCl + KJ \longrightarrow KCl + /C_6H_5/_2As\ J$$

8/Siarkowodór oraz siarczek sodowy wytrącają z roztworów dwufenylochloroarsyny biały, topiący się w 67^o osad siarczku dwufenyloarsenowego

$$2/C_6H_5/_2AsCl + Na_2S \longrightarrow [/C_6H_5/_2As\ ]_2 + S + 2\ NaCl$$

9/ Dwufenylochloroarsyna reaguje z wodnymi roztworami chloroamin i dwuchloroamin, przy czym zostaje utleniona do kwasu dwufenyloarsenowego.

10/ Dwufenylochloroarsyna nie posiada własności korodowania metali.

Otrzymywanie

Niemiecka metoda otrzymywania dwufenylochloroarsyny polega na redukcji i chlorowaniu kwasu dwufenyloarsenowego przy pomocy SO_2 i HCl. Proces przemysłowy jest identyczny z opisanym dla fenylodwuchloroarsyny. Jedyna różnica polega na dwukrotnym użyciu zdwuazowanej aniliny, dzięki czemu następuje wtórne przereagowanie chlorku benzenodwuazoniowego z solą sodową kwasu fenyloarsonowego.

Dla lepszego zrozumienia tej metody podajemy przebieg reakcji:

a/ $C_6H_5\ Na_2Cl + Na_2HAsO_3 \longrightarrow NaCl + N_2 + C_6H_5AsO\ /OH/\ ONa$

b/ $C_6H_5AsO/OH/\ ONa + HCl \longrightarrow NaCl + C_6H_5AsO/OH/_2$
Kwas fenyloarsenowy

c/ $C_6H_5AsO\ /OH/_2 + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + C_6H_5AsO$

d/ $C_6H_5AsO + 2\ NaOH \longrightarrow H_2O + C_6H_5As\ /ONa/_2$ fenyloarsenin sodowy

e/ $C_6H_5As/ONa/_2 + C_6H_5N_2Cl \longrightarrow NaCl + N_2 + /C_6H_5/_2AsO\ /ONa/$

f/ $/C_6H_5/_2AsO/ONa/ + HCl \longrightarrow NaCl + /C_6H_5/_2AsO/OH/$ kwas dwufenyloarsenowy

g/ $2/C_6H_5/_2AsO/OH/ + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ H_2SO_4 + [/C_6H_5/_2As]_2O$
tlenek dwufenyloarsenawy

h/ $[/C_6H_5/_2As]_2O + 2\ HCl \longrightarrow H_2O + 2/C_6H_5/_2AsCl$ dwufenylochloroarsyna

Dużo prostsza i bardziej opłacalna metoda angielska opierała się na pracy Morgana i Vininga. Dwufenylochloroarsynę otrzymywano w procesie według schematu:

a/ $3C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6\ Na \longrightarrow 6\ NaCl + /C_6H_5/_3As$

b/ $/C_6H_5/_3As + 2\ AsCl_3 \longrightarrow 3\ C_6H_5AsCl_2$

c/ $/C_6H_5/_3As + C_6H_5As\ Cl_2 \longrightarrow 2\ /C_6H_5/_2AsCl$

Reakcję przeprowadzano w żelaznym kotle, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, mieszadło i wężownicę grzejną. W kotle umieszczono obliczoną ilość sodu w grubych kawałkach, zalewano go suchym benzenem i po ogrzaniu kotła do temperatury około 80^o wlewano powoli mieszaninę chlorobenzenu i trójchlórku arsenu. Po skończonej reakcji odsączano wydzielony chlorek sodowy z przesączu oddestylowywano benzen i nieprzereagowany chlorobenzen.

Pozostałość stanowiła ciemnożółtą półstałą masa

trójfenyloarsyny, którą przenoszono do obrotowego autoklawu i po dodaniu nowej porcji trójchlorku arsenu ogrzewano do temp. 250 - 280° przy początkowym ciśnieniu 4-7 atm.

Po upływie 2 godzin zawartość autoklawu przelewano do próżniowej aparatury destylacyjnej, gdzie pod ciśnieniem 20-50 torów zbierano nast. frakcje:

I wrząca w granicach 150° - 190° składała się z fenylodwuchloroarsyny i dwufenylochloroarsyny

II wrząca w 190° - 220° była czystą dwufenylochloroarsyną

III wrząca w interwale 220° - 250° zawierała trójfenyloarsynę i dwufenylochloroarsynę.

Frakcję III zawracano do produkcji, dwie pierwsze magazynowano w żelaznych beczkach.

Reakcje jakościowe

Obecność dwufenylochloroarsyny w powietrzu można stwierdzić na podstawie jej działania drażniącego, wywołującego kichanie i kaszel. Obłok dymny dwufenylochloroarsyny posiada charakterystyczne stalowoszare zabarwienie.

Jak dotąd nie stosuje się odczynników chemicznych, specyficznych dla wykrywania dwufenylochloroarsyny.

Oznaczenie ilościowe

1/ Metoda Fleury'ego polega na miareczkowaniu dwufenylochloroarsyny jodem w roztworze chloroformowym lub benzenowym, do którego dodano pewną ilość nasyconego wodnego roztworu kwaśnego węglanu sodowego. Przebieg reakcji jest następujący:

$$/C_6H_5/_2AsCl + J_2 + H_2O \longrightarrow /C_6H_5/_2AsO/OH/ + 2HJ + HCl$$

2/ Według Sievertsa w podobny sposób oznaczyć można ilościowo zawartość dwufenylochloroarsyny w powietrzu, wypłukując ją benzenem, a następnie miareczkowując otrzymany roztwór jodem.

3/ Jurcew stosuje ilościowe oznaczenie dwufenylochloroarsyny przy pomocy określenia arsenu metodą koloro-

metryczną na podstawie reakcji z papierkiem nasyconym roztworem chlorku rtęciowego.

Własności trujące

Fizjologiczne działanie dwufenylochloroarsyny polega na podrażnieniu błony śluzowej nosa i gardła. W stężeniach od 0,001 - 0,002 mg/l wywołuje gwałtowne ataki kaszlu i silne łzawienie, powodując w ciągu paru minut całkowitą niezdolność do walki.

Stężenia około 0,01 mg/l działają silnie wymiotnie z powodu ogólnego zatrucia organizmu. Wdychanie w ciągu paru minut powietrza, zawierającego 2,16 mg/l dwufenylochloroarsyny uszkadza narząd oddechowy i wywołuje ogólne zatrucie, kończące się zwykle zejściem śmiertelnym.

Ciekła lub stała dwufenylochloroarsyna wywołuje silne oparzenia skóry. Tworzą się trudno gojące pęcherze i wrzody, podobnie jak przy oparzeniach luizytem.

O b r o n a

Dwufenylochloroarsyna posiada bardzo małą prężność pary. W warunkach polowych występuje zwykle jako zawiesina stała lub ciekła /aerozol lub mgła/. Stosuje się ją celem wytworzenia napastliwego obłoku dymnego, który "przebija" pochłaniacz maski gazowej, nie zawierający filtra przeciwdymnego.

Trwałość dwufenylochloroarsyny nie przekracza w praktyce czasu przejścia obłoku dymnego przez atakowany odcinek terenu.

Używane obecnie maski p-gazowe chronią doskonale przed działaniem trującym dwufenylochloroarsyny.

Przy pracy z dwufenylochloroarsyną oraz w przypadku możliwości wystąpienia wysokich stężeń należy chronić również skórę przed zetknięciem z zawiesinami tego związku.

Odkażanie terenu ze względu na małą lotność dwufenylochloroarsyny nie przeprowadza się.

W przypadkach wyjątkowych związek ten niszczy się roztworami wapna chlorowanego lub innymi utleniaczami.

Odkażanie umundurowania i bielizny osiąga się przez wietrzenie i przedmuchiwanie gorącym powietrzem.

Woda skażona stałą lub ciekłą dwufenylochloroarsyną nie nadaje się już do użytku. Produkty żywnościowe i pasza mogą ulec skażeniu tylko w swej warstwie powietrznicwej, którą należy usunąć i zniszczyć.

Broń i sprzęt odkaża się przez zmycie benzyną, benzenem lub innym rozpuszczalnikiem.

Dwufenylocyjanoarsyna /Sternit, Clark II, Blaukreutz I, CA/.

C_6H_5>AS-CN c.cz. 255,06 t.t.35° t.w.377° gęstość d=1,4503
C_6H_5

Pierwsze zastosowanie bojowe

Niemcy 27 maja 1918r. pod Banzières w pociskach artyleryjskich.

Własności fizyczne

Czysta dwufenylocyjanoarsyna jest substancją stałą, bezbarwną, topiącą się w 35°, wrzącą z rozkładem w 377°. Posiada zapach czosnku i gorzkich migdałów. Gęstość tego związku w 15° wynosi d = 1,4503 g/cm.^{3}

Produkt techniczny jest żółtobrązową, półstałą masą.

Dwufenylocyjanoarsyna posiada bardzo małą prężność pary, wynosi ona np. w 20°C zaledwie 0,0002 tora.

Związek ten jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, dobrze zaś w alkoholu, benzenie, chloroformie, dwuchloroetanie, eterze, olejach i benzynie.

Własności chemiczne

1/ Woda, a nawet wilgoć atmosferyczna rozkładają powoli dwufenylocyjanoarsynę na cyjanowodór i tlenek dwufenyloarsenowy.

Podwyższona temperatura oraz obecność alkalii w znacznym stopniu przyśpiesza ten rozkład.

$$2/C_6H_5/_2AsCN + H_2O \longrightarrow 2HCN + [/C_6H_5/_2As]_2O$$

Dwufenylocyjanoarsyna hydrolizuje dużo szybciej od opisanych poprzednio fenylodwuchloroarsyny i dwufenylochloroarsyny.

2/ Dwufenylocyjanoarsyna reaguje z chlorem w rozpuszczalnikach niewodnych dając nietrwały bezwodnik kwasu czterofenyloczterochloroarsenowego

$$2/C_6H_5/_2AsCN + 2\ Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCN + [/C_6H_5/_2As\ Cl_2]_2O$$

Związek ten hydrolizuje pod wpływem wody dając nietoksyczny kwas dwufenyloarsenowy

$$[/C_6H_5/_2AsCl_2]_2O + 3\ H_2O \longrightarrow 4\ HCl + 2/C_6H_5/_2AsO/OH/$$

3/ Substancje utleniające reagują łatwo z dwufenylocyjanoarsyną dając jako ostateczny produkt kwas dwufenyloarsenowy, którego sole są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

4/ Dwufenylocyjanoarsyna nie koroduje metali.

Otrzymywanie

Dwufenylocyjanoarsynę otrzmuje się przez ogrzewanie dwufenylochloroarsyny ze stężonym wodnym roztworem cyjanku potasowego lub sodowego

$$/C_6H_5/_2AsCl + NaCH \longrightarrow NaCl + /C_6H_5/_2AsCN$$

w żelaznych kotłach, zaopatrzonych w szybkoobrotowe mieszadło, wężownicę chłodzącą i chłodnicę zwrotną umieszcza się roztwór cyjanku, a następnie podczas mieszania, utrzymując temperaturę mas w granicach 40-45°, dodaje małymi porcjami dwufenylochloroarsynę w ciągu paru godzin. Wydzielony po skończonej reakcji olej sączy się do separatorów, oddziela dokładnie od wody i oczyszcza przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Druga, rzadziej stosowana, metoda otrzymywania dwufenylocyjanoarsyny polega na reakcji tlenku dwufenyloarsenawego z ciekłym cyjanowodorem.

$$/C_6H_5/_2As\ _2O + 2\ HCN \longrightarrow H_2O + 2\ /C_6H_5/_2AsCN$$

Reakcje jakościowe

1/ Dwufenylocyjanoarsyna ogrzewana z ługiem sodowym daje z azotanem srebra po zakwaszeniu kwasem azotowym biały, nie ciemniejący na świetle, osad cyjanku srebrowego.

2/ Wielogodzinne ogrzewanie dwufenylocyjanoarsyny z jodkiem metylu w zatopionych rurach powoduje powstanie fioletowego jodku dwufenylometyloarsoniowego.

Oznaczenie ilościowe

Dwufenylocyjanoarsynę oznacza się ilościowo przez hydrolizę w roztworze kwasnego węglanu sodowego i miareczkowanie jodem wydzielonego cyjanowodoru

$$HCN + J_2 \longrightarrow HJ + CN-J$$

Własności trujące

Dwufenylocyjanoarsyna w stężeniu 0,0001 mg/l wywołuje po paru sekundach podrażnienie błony śluzowej nosa i gardła. W większych stężeniach ok. 0,003 mg/l działa natychmiast, powodując kaszel, kichanie, wymioty oraz silne bóle w klatce piersiowej.

Dłuższe przebywanie w atmosferze skażonej dwufenylocyjanoarsyną powoduje śmierć, z powodu zatrucia cyjanowodorem, powstającym podczas hydrolizy.

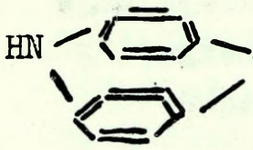
O b r o n a

Obroną przed działaniem trującym dwufenylocyjanoarsyny stanowi maska p-gazowa.

Odkażanie, o ile jest w ogóle potrzebne, wykonuje się przy pomocy substancji utleniających oraz alkaliów. Odnośnie możliwości skażenia wody, produktów żywnościowych i paszy dwufenylocyjanoarsyna zachowuje się analogicznie do dwufenylochloroarsyny.

Chlorek fenarsazyny, dwufenyloaminochloroarsyna

/Adamsyt, DM/



c.cz. 277,51 t.t.195° t.w. 410°
gęstość d = 1,648

W roku 1918 amerykański profesor Adams zaproponował użycie chlorku fenarsazyny jako bojowego środka trującego, nie doszło jednak do zastosowania jego w czasie I wojny światowej.

Pierwsze, na niewielką stosunkowo skalę zastosowanie bojowe adamsytu miało miejsce w czasie wojny włosko-abisyńskiej w roku 1937.

Własności fizyczne

Adamsyt jest substancją stałą koloru żółtozielonego lub brązowego. Zapachu nie posiada. Topi się w temp. 195°, wrze z rozkładem w temp. 410° w atmosferze dwutlenku węgla.

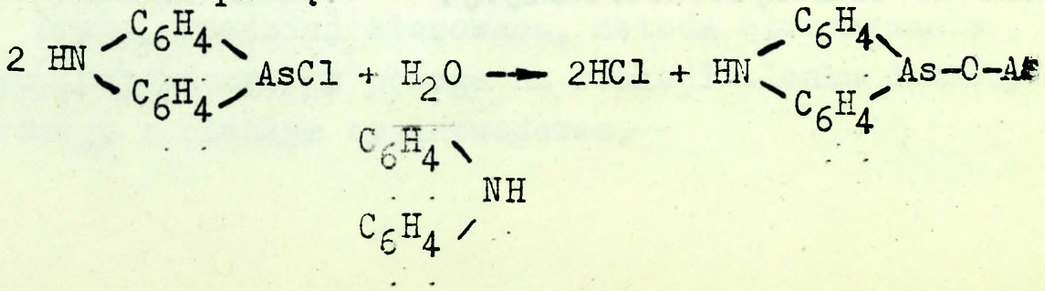
Ciśnienie jego par jest znikome i wynosi dla różnych temperatur

temp. °C	0	20	40	100	150
ciśn. T	5x10-16	2x10-13	2x10-11	2x10-6	0,003

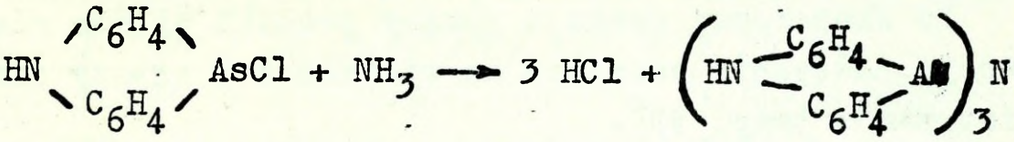
Gęstość adamsytu w 20° wynosi 1,648 g/cm^3. Jest on praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, fosgenie, słabo rozpuszczalny w czterochlorku węgla i dwuchloroetanie, nieco lepiej w benzenie i alkoholu.

Własności chemiczne

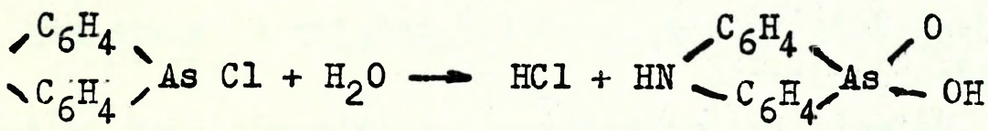
1/ Adamsyt hydrolizuje bardzo trudno pod wpływem wody, środowisko alkaliczne przyśpiesza tę reakcję. Produkt hydrolizy - tlenek fenarsazyny rozpuszcza się dobrze w odczynnikach organicznych i posiada silne własności parzące



2/ W środowisku bezwodnym gazowy amoniak daje z adamsytem trójfenarsazynoaminę, topiącą się w 300°

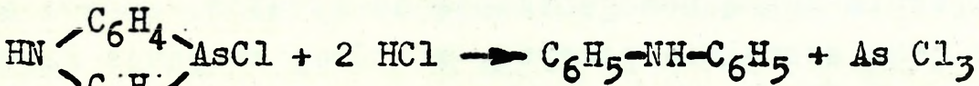


3/ Niektóre substancje utleniają adamsyt do kwasu fenarsazynowego



Kwas azotowy nie działa jednak utleniającą lecz nitrująco; powstały nitrozwiązek posiada silne własności parzące.

4/ Kwasy solny i jodowodorowy rozkładają adamsyt w podwyższonej temperaturze na dwufenyloaminy i odpowiednie kalogenki arsenu np.

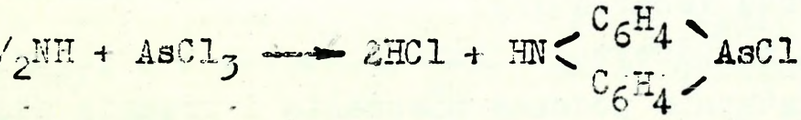


5/ Chloroamina T utlenia adamsyt na zimno w roztworach wodnoalkoholowych do kwasu fenarsazynowego.

6/ Adamsyt działa korodującą na żelazo, stal i wszystkie stopy miedzi.

Otrzymywanie

Metoda amerykańska oparta na doświadczeniach Wielanda i Rheinheimera polega na reakcji dwufenyloaminy z trójchlorkiem arsenu:



Syntezę przeprowadza się w żeláźnym, emaliowanym kotle, zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wężownicę grzejną.

Do stopionej i ogrzanej do 150° dwufenyloaminy wprowadza się małymi porcjami, podczas mieszania, trójchlorek arsenu. Następnie mieszanie kontynuuje się w ciągu 5 godzin, podwyższając stopniowo temperaturę reakcji do 275°.

Wydzielający się chlorowodór uchodzi przez chłodnicę zwrotną i jest wypłukiwany wodą skruberach.

Po skończonej reakcji gorący produkt wylewa się do wody, następnie oddziela na wirówkach i suszy ciepłym powietrzem w temp. 30°.

Metoda włoska opracowana została przez profesora Contardiego . W porównaniu z metodą amerykańską proces ten jest dużo tańszy, bardziej wydajny i łatwiejszy do przeprowadzenia.

Materiałami wyjściowymi są chlorowodorek dwufenyloaminy i arszenik, które reagują ze sobą w myśl równania:

$$2/C_6H_5/_2NH \cdot HCl + As_2O_3 \longrightarrow 3\,H_2O + 2HN\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}AsCl$$

Aparatura do syntezy adamsytu metodą Contardiego.

Reakcję przeprowadzano w żelaznych emaliowanych kotłach A zaopatrzonych w śrubowe mieszadło B, które zapewnia dobrą homogenizację substratów. Kocioł zamknięty jest szczelnie pokrywą, w której znajduje się wsyp C i termometr T. W dnie kotła znajduje się zamykany wylew D, pod którym umieszczono zbiorniki transportowe.

Kocioł ogrzewano gorącym olejem, przepływającym przez cyrkulatory f f' i f", całe urządzenie znajdowało się w tunelu o podwójnych ścianach L, między którymi płynęła gorąca woda.

Bateria, składająca się z czterech kotłów o sumarycznej pojemności 30 litrów pozwalała na dzienną produkcję 6 ton chlorku fenarsazyny.

Do kotła załadowywano dwufenyloaminę i stężony kwas solny, następnie podczas mieszania i grzania oddestylowywano wodę aż temperatura masy osiągnęła 197°. Dodawano wtedy arszenik i kocioł ogrzewano. W temp.130° zawartość kotła topiła się.

Podczas mieszania w ciągu paru godzin osiągano temp. 200°, w której oddestylowywały resztki wody. Stopiony produkt wylewano do zbiorników transportowych, gdzie krzepł w czasie wysuwania ich z tunelu.

Reakcje jakościowe

1/ Chloroformowy roztwór adamsytu barwi się od stężonego kwasu siarkowego na intensywny czerwony kolor.

2/ Podczas ogrzewania adamsytu z kwasem azotowym powstaje żółtawe, a następnie czerwone zabarwienie, znikające po ostygnięciu próbki.

3/ Adamsyt rozkłada się podczas ogrzewania z wodnym roztworem jodowodoru. Powstałe dwufenyloaminy wykrywamy na podstawie niebieskiego zabarwienia jakie daje z mieszaniną kwasu siarkowego i azotowego.

Oznaczenie ilościowe

Adamsyt oznacza się ilościowo hydrolizując go jodowodorem i miareczkując powstały kwas arsenowy.

Metoda kolorymetryczna polega również na hydrolizie i oznaczeniu pozostałej dwufenyloaminy na podstawie jej barwnych reakcji z substancjami utleniającymi.

Własności trujące

Adamsyt jest substancją drażniącą silnie drogi oddechowe. Objawy podrażnienia /niepowstrzymane kichanie/ występują po pewnym okresie utajenia począwszy od stężeń rzędu 0,0001 mg/l. Przebywanie w ciągu 1 minuty w atmosferze, zawierającej 0,0004 mg/l czyni człowieka zupełnie niezdolnym do walki.

Oprócz własności drażniących posiada adamsyt, podobnie do innych arsyn, występujących w dużym stężeniu, działanie ogólnotrujące. Objawia się ono wymiotami, bólami głowy, bólami klatki piersiowej, dusznością, krwotokami z nosa.

O b r o n a

Ze względu na małą lotność adamsytu używa się go do napełniania pocisków artyleryjskich ze zwiększonym ładunkiem materiałów wybuchowych, bomb lotniczych i świec dymnych, gdzie związek ten zostaje rozpylony i występuje zawsze pod postacią aerozolu. Trwałość adamsytu nie przekracza czasu przejścia obłoku dymnego

ponad atakowanym terenem.

Cząsteczki adamsytu opadając na glebę są już nieszkodliwe, ponieważ w warunkach polowych nie mogą powtórnie odparować.

Adamsyt, podobnie do innych napastliwych substancji dymotwórczych, zatrzymywany jest całkowicie przez filtr przeciwdymny pochłaniacza.

Jak dotąd nie znaleziono odkażalników, które by w sposób szybki i niezawodny niszczyły adamsyt.

Z powierzchni broni i sprzętu usuwa się osad adamsytu za pomocą typowych rozpuszczalników - dwuchloroetanu, benzenu, acetonu lub alkoholu.

W Stanach Zjednoczonych i Niemczech Zachodnich przeprowadzane są obecnie próby odkażania umundurowania za pomocą ultradźwięków, nie posiadamy jednak dokładnych danych o przydatności tej metody.

Chloroacetofenon, chlorek fenacylu /C.A.F., C.N./

$C_6H_5C\ O\ CH_2Cl$ c.cz.154,59 t.t.59° t.w.245° gęstość d=1,321

Pierwsze zastosowanie bojowe

Większe ilości chloroacetofenonu pod kryptonimem "CN" wyprodukowane zostały przez zakłady w Edgewood w czerwcu 1918r, w lipcu 1918r. użyli go Amerykanie w pociskach artyleryjskich i świecach dymnych.

Własności fizyczne

Chloroacetofenon jest lekko żółtawą substancją stałą o t.t. 59° i t.w. 245° /z częściowym rozkładem/.

Produkt techniczny ma zabarwienie żółtopomarańczowe lub brunatne. Gęstość chloroacetofenonu czystego wynosi d = 1,321 g/cm^3 w temperaturze 20°. W dużym rozcieńczeniu posiada przyjemny zapach kwiatu czeremchy.

Chloroacetofenon rozpuszcza się dobrze w benzenie, alkoholu, eterze, dwusiarczku węgla i dość dobrze w większości ciekłych ST np. w fosgenie 9,5%, w chlorocyjanie 6%.

Jest substancją słabo /około 1%/ rozpuszczalną w wodzie, czterochlorku tytanu i czterochlorku krzemu.

Prężność par chloroacetofenonu jest niewielkie i wynosi dla różnych temperatur:

t^o	0	15	25	35	55
p.tor	0,0017	0,0078	0,0198	0,0473	0,158

Ciepło właściwe chloroacetofenonu wynosi 0,264 kal., ciepło parowania 89 kal.

Własności chemiczne

1/ Trwałość termiczna chloroacetofenonu jest bardzo wysoka, w pociskach używa się jednak tlenku magnesowego, jako moderatora.

2/ Pod wpływem silnych środków redukujących, chloroacetofenon odszczepia atom chloru przechodząc w nietoksyczny acetofenon.

$$C_6H_5\ CO\ CH_2\ Cl + 2\ HJ \longrightarrow C_6H_5\ CO\ CH_3 + HCl + J_2$$

3/ Alkoholowy roztwór amoniaku reaguje na zimno z chloroacetofenonem dając w-aminoacetofenon i izo-indol.

$$C_6H_5\ CO\ CH_2\ Cl + NH_3 \longrightarrow C_6H_5\ CO\ CH_2\ NH_2 \text{ aminoacetofenon}$$

$$C_6H_5\ CO\ CH_2\ NH_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5 - C{=}N \text{ izo-indol}$$

4/ Roztwory wodne wodorotlenku sodowego hydrolizują powoli chloroacetofenon. Tworzy się przy tym nietoksyczny w-hydroksyacetofenon.

$$C_6H_5\ CO\ CH_2\ Cl + NaOH \longrightarrow Na\ Cl + C_6H_5\ CO\ CH_2\ OH$$

5/ Z aminami alifatycznymi i aromatycznymi daje chloroacetofenon odpowiednie pochodne N-fenacylowe np:

$$C_6H_5\ COCH_2\ Cl + H_2N - C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5COCH_2NHC_6H_5 + HCl$$

6/ Utrotropina reaguje z chloroacetofenonem, przy czym powstaje substancja krystaliczna o t.t. 145° i wzorze:

$$C_6H_5CO\ CH_2\ \left[N_4\ /CH_2/_6\right]^+\ Cl^-$$

7/ Chloroacetofenon reaguje łatwo w roztworze alkoholowym z siarczkiem sodowym, przy czym powstaje nietoksyczny siarczek fenacylu.

$$2\ C_6H_5\ CO\ CH_2\ Cl + Na_2S \longrightarrow 2NaCl + C_6H_5COCH_2 - S - CH_2CO - C_6H_5$$

8/ Słabe środki utleniające praktycznie biorąc nie reagują z chloroacetofenonem.

Otrzymywanie

Przemysłowa metoda produkcji oparta jest na starym przepisie Friedela i Craftsa, gdzie chlorek chloroacetylu kondensuje się z benzenem wobec chlorku glinowego.

Chlorek kwasowy otrzymuje się działaniem chlorku siarki na kwas chlorooctowy.

Synteza przebiega w dwóch etapach w/g wzorów:

$$4\ Cl\ CH_2\ COOH + S_2Cl_2 + 3\ Cl_2 \longrightarrow 4\ Cl\ CH_2\ CO\ Cl + 2SO_2 + 4HCl$$

$$C_6H_6 + Cl\ CH_2\ CO\ Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\ CO\ CH_2Cl + HCl$$

Surowy kwas chlorooctowy umieszcza się w kotle i dodaje powoli obliczoną ilość chlorku siarki, wprowadzając jednocześnie chlor przez denną bełkotkę. Temperatura reakcji wynosi 45°. Po wprowadzeniu wszystkich substratów mieszaninę ogrzewa się jeszcze 2 godziny w tej samej temperaturze, następnie poddaje destylacji.

W drugim etapie syntezy umieszcza się w emaliowanym kotle obliczone ilości suchego benzenu i chlorku glinowego, mieszaninę ogrzewa do 25° i podczas silnego mieszania dodaje powoli chlorek chloroacetylu.

Po skończonym wydzielaniu chlorowodoru mieszaninę ogrzewa się podczas mieszania 2 godziny w temperaturze 60-70° i po ochłodzeniu wylewa do zimnej wody. Warstwę chloroacetofenonową oczyszcza się ostatecznie przez destylację z parą wodną.

Metoda chlorowania cetofenonu opracowana przez Scholla nie znalazła większego praktycznego zastosowania ze względu na ekonomikę procesu.

Reakcje jakościowe

1/ Próbkę chloroacetofenonu ogrzewa się z metylanem sodowym, hydrolizuje wodą, ekstrahuje eterem, a następnie dodaje ostrożnie niewielką ilość stężonego kwasu siarkowego. Ciecz barwi się na kolor pomarańczowy, po ogrzaniu zmienia barwę na brunatną, przy czym roztwór wykazuje silną niebieskozieloną fluorescencję.

2/ Chloroacetofenon daje z alkalicznym alkoholowym roztworem m-dwunitrobenzenu zabarwienie czerwone, intensywniejące w ciągu 5 minut i zanikające następnie pod wpływem reakcji z dwutlenkiem węgla, zawartym w powietrzu.

3/ Reakcja Feigla i Zapperta. Do roztworu chloroacetofenonu dodaje się krople roztworu nitroprusydku sodowego, alkalizuje 30% ługiem sodowym i zakwasza kwasem octowym. Powstaje intensywne czerwone lub niebieskie zabarwienie.

Własności trujące

Chloroacetofenon jest substancją o bardzo dużej napastliwości. Drażni nie tylko spojówki oczu i błony śluzowe dróg oddechowych, ale również i skórę. W stężeniu 0,0003 mg/l wywołuje silne podrażnienie spojówek, ból oczu i obfite łzawienie. Większe stężenia wywołują zaburzenia wzrokowe, trwające nieraz przez całą dobę.

Niewielkie stężenia powodują lekkie stany zapalne skóry, większe wywołują zaczerwienienie, obrzęk, pęcherze. Zmiany te są podobne do oparzeń słonecznych i przebiegają z towarzyszeniem silnych bólów. Stan zapalny mija zazwyczaj po 24 godzinach, w miejscach oparzonych pozostają jednak brunatne plamy.

Obrona

Chloroacetofenon dzięki swojej dużej trwałości termicznej stosowany jest w świecach dymnych, pociskach artyleryjskich i lotniczych bombach odłamkowych oraz dymnych. W warunkach bojowych występuje on w postaci dymu. W czasie gorących dni letnich lotność stałych cząsteczek chloroacetofenonu zwiększa się o tyle, że może on wywołać bojowe stężenie oparów, zachowuje się więc jak typowy trwały ST. Wzrost stężenia spowodowany jest parowaniem i sublimacją chloroacetofenu.

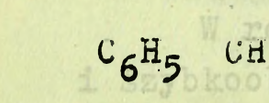
Filtr przeciwdymny, umieszczony w pochłaniaczu każdej nowoczesnej maski przeciwgazowej chroni niezawodnie przed działaniem dymu chloroacetofenonowego.

Pary acetofenonu pochłaniane są doskonale przez warstwę węgla aktywnego pochłaniacza.

W warunkach polowych nie ma potrzeby ochrony skóry przed chloroacetofenonem, natomiast przy pracy z nim, zwłaszcza w czasie lata i w zamkniętym lokalu, należy prócz maski nałożyć gumowe rękawice i zabezpieczyć szyję.

Jedynym odpowiednim odkażalnikiem na chloroacetofenon są roztwory alkoholowe, wodnoalkoholowe lub wodne siarczku sodowego. Całkowite zniszczenie chloroacetofenonu wodnym roztworem Na_2S wymaga jednak kilku godzin czasu i dużej ilości odkażalnika. Ponieważ roztwory siarczku sodowego działają niszczącą na tkaniny, umundurowanie i bieliznę, odkaża się przez długotrwałe wietrzenie lub przedmuchiwanie gorącym powietrzem. Produkty żywnościowe chroni doskonale przed skażeniem nawet cienkie opakowanie papierowe.

BROMOCYJANEK BENZALU /KAMIT/ BBC



C_6H_5 CH(Br) CN c.cz.196,07 t.t. 25,4° gęstość d=1,516

Pierwsze zastosowanie bojowe

Francja we wrześniu 1918r. w pociskach artyleryjskich.

Własności fizyczne

Czysty bromocyjanek benzalu jest bezbarwnym ciałem

stałym o t.t. 25,4° i gęstości d = 1,516 g/cm^3.

Techniczny kamit stanowi oleistą ciecz koloru pomarańczowego lub szarozielonego o zapachu gorzkich migdałów i topi się w granicach 16-22°. W temperaturze 150 - 160° rozkłada się całkowicie, nie może więc znaleźć zastosowania w świecach dymnych.

lotność - 22 mg/m^3 w 0°C, 130 mg/m^3 w 20°C, 420 mg/m^3 w 30°C

temperatura zapłonu - nie istnieje i substancja rozkłada się, lecz nie pali się

temperatura rozkładu - powoli rozkłada się w 60°C. W miarę wzrostu temperatury szybkość rozkładu wzrasta. Podczas rozkładu wydziela się bromowodór i powstaje cyjanostylben;

ciepło parowania - 55,7 kal/g w temperaturze wrzenia

prężność par - 0,011 mmsl.Hg w 20°C

W wodzie jest nierozpuszczalny, w większości rozpuszczalników organicznych jak alkohol, eter, czerochlorek węgla, dwuchloroetan rozpuszcza się dobrze.

Własności chemiczne

Chemicznie czysty kamit jest odporny na działanie odczynników chemicznych.

Produkt techniczny, im bardziej zanieczyszczony, tym łatwiej ulega różnym reakcjom.

1/ Wilgoć, dwutlenek węgla i tlen nie reagują z bromocjankiem benzalu, może więc on zalegać bardzo długo w terenie, nie tracąc swych własności toksycznych.

2/ Ług sodowy reaguje z kamitem dopiero na gorącą, hydroliza zachodzi szybciej w roztworach alkoholowych, prowadząc do powstania soli kwasu dwufenyloc maleinowego:

$$2\ C_6H_5CH\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} + 4\ NaOH \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5C-COONa\\C_6H_5C-COONa\end{matrix} + 2\ NaBr + 2NH_3$$

3/ Pod wpływem działania alkoholowodnego roztworu siarczku sodowego kamit traci swe własności trujące przechodząc

w siarczek dwucyjanodwubenzylowy

$$2C_6H_5CH\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} + Na_2S \longrightarrow 2\ NaBr + C_6H_5CH\begin{matrix}-CN\\S\\C_6H_5CH-CN\end{matrix}$$

4/ Silne środki utleniające jak mieszanina chromowa, nadmanganian potasowy i wapno chlorowane reagują bardzo powoli z kamitem, dając w ostatecznym efekcie kwas benzoesowy.

5/ Kamit ulega w temperaturach 150-160° rozkładowi, przy czym powstaje nietoksyczny dwucyjanostylben

$$2\ C_6H_5\ CH\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} \xrightarrow[160]{} o\begin{matrix}C_6H_5\ C-CN\\C_6H_5\ C-CN\end{matrix} + 2H\ Br$$

W ten sam sposób ulega kamit częściowemu rozkładowi podczas wybuchu pocisków.

6/ Techniczny kamit koroduje bardzo silnie skorupy pocisków, powinny więc być one malowane od wewnątrz odpowiednimi lakierami, emaliowane lub zawierać naczynia szklane z kamitem.

Otrzymywanie kamitu

Materiałem wyjściowym do syntezy jest chlorek benzylu z którego w pierwszym stadium otrzymuje się cyjanek benzylu, ten zaś poddaje bromowaniu w drugim etapie procesu:

$$C_6H_5\ CH_2Cl + NaCN \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + NaCl$$

$$C_6H_5CH_2CN + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CH\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} + HBr$$

a/ Synteza cyjanku benzylu

W reaktorze A zaopatrzonym w wężownicę grzejną i szybkoobrotowe mieszadło umieszcza się 33% wodny roztwór cyjanku sodowego, następnie w temp. ok. 80° wlewa się ze zbiornika B podczas mieszania 50% alkoholowy roztwór chlorku benzylu.

Mieszaninę ogrzewa się dalej pod chłodnicą zwrotną C w ciągu 4 godzin, następnie oddestylowuje alkohol do zbiornika D, a potem mieszaninę wody i cyjanku

benzylu destyluje się do separatora E.

Oddzielony i wysuszony cyjanek benzylu rektyfikuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

b/ Bromowanie cyjanku benzylu.

Bromowanie przeprowadza się w aparaturze szklanej naświetlanej lampami Marda. Reakcja zachodzi w temp. 100 - 105°, przy czym brom wprowadza się do reaktora za pomocą wdmuchiwania jego par strumieniem ogrzanego i suchego powietrza, które usuwa jednocześnie bromowodór, powstający w czasie procesu.

Surowy bromocyjanek benzalu zlewa się do kamionkowych lub emaliowanych odbieralników.

Jak widzimy z tego krótkiego opisu metoda otrzymywania kamitu jest dość skomplikowana i kosztowna ze względu chociażby na wysokie ceny surowców.

Reakcje jakościowe

1/ Roztwór kamitu reaguje z alkalicznym wodnoalkoholowym roztworem m-dwunitrobenzenu dając fioletowe zabarwienie, przechodzące po rozcieńczeniu wodą w różowe.

2/ Kamit podczas ogrzewania z wodnym roztworem NaOH wydziela amoniak, po zakwaszeniu roztworu wydziela się z niego bezwodnik kwasu dwufenylomaleinowego o t.t. 153°.

Oznaczenie ilościowe

Oznaczenie ilościowe sprowadza się do oznaczenia amoniaku, wydzielonego w czasie alkalicznej hydrolizy kamitu.

Własności trujące

Kamit należy do najsilniej działających lakrymatorów. Stężenie 0,003 mg/l wywołuje silne podrażnienie spojówek i obfite łzawienie. Dłuższe przebywanie w zatrutej atmosferze może spowodować ostre zapalenie spojówek nawet ślepotę.

Krople bromocyjanku benzalu wywołują również silne podrażnienie naskórka.

śr. - wykrywalne stężenie - 0,12 mg/m^3 po podrażeniu oczu/ w przybliż. 1.000mg/min/m^3 lotność bromocyjanku benzalu
śr. współczynnik śmiertelności/benzalu w warunkach polowych jest zbyt niski aby można było wytworzyć śmiertelne stężenie działające na organizm ludzki.
śr. dawka wykluczająca z walki - około 30 mg/min/m^3
szybkość detoksykacji - ulega szybkiej detoksykacji w normalnych /dość niskich/ stężeniach spotykanych w warunkach polowych
szybkość działania - natychmiastowa
działanie fizjologiczne - wywołuje pieczenie błon śluzowych, silne podrażnienie oczu i łzawienie połączone z równocześnie występującym silnym bólem w czołowej części głowy. Jest mniej trujący niż fosgen.

O b r o n a

Maska przeciwgazowa chroni całkowicie przed działaniem par i zawiesin kamitu.

Do odkażania stosuje się alkoholowodny roztwór siarczku sodu, stały podchloryn wapniowy oraz w wypadku skażenia terenu - mechaniczne usuwanie wierzchniej warstwy ziemi lub też wypalanie zatrutych miejsc.

Trójchloronitrometan, nitrochloroform, chloropikryna

/Klop, Grünkreutz - 1, Aquinit, PS. NC - mixture, Vomiting-Gas, Green-Star, Yellow-Star/.

C Cl_3NO_2 c.cz. 164,39 t.w. 112° gęstość d = 1,6579

Pierwsze zastosowanie bojowe

Rosja 25 października 1916r. pod Kumiłowem, w granatach ręcznych jako 50% dodatek do chlorku sulfurylu.

Własności fizyczne

Chloropikryna jest żółtawą cieczą, silnie załamującą światło. Wrze w temp. 112°, zestala się w -69,2°. Gęstość w różnych temp. podaje tabelka:

Temp. °C	gęstość g/cm^3
0	1,6930
10	1,6755
20	1,6579
30	1,6400
40	1,6219

Ciepło właściwe chloropikryny wynosi 0,235 kal/ a ciepło parowania 59 kal/g.

Pary jej są 5,7 raza cięższe od powietrza.

Prężność par chloropikryny obliczyć można ze wzoru empirycznego:

$$\lg p = 8{,}2424 - \frac{2045{,}2}{273 + t}$$

Wpływ temperatury na prężność par chloropikryny /w torach/ i jej lotność /w mg/l/ charakteryzuje tabelka:

temp. °C	ciśnienie T	lotność mg/l
0	5,91	0,0571
10	10,87	0,1014
15	14,12	0,1294
20	18,91	0,1703
25	23,81	0,2109
30	30,50	0,2657
35	40,14	0,3438
50	80,7	0,6593

Chloropikryna rozpuszcza się w wodzie bardzo nieznacznie /ułamki procenta/. W odczynnikach organicznych rozpuszcza się dość dobrze.

Zapach chloropikryny przypomina w dużym bardzo rozcieńczeniu woń topionego wosku, w większych stężeniach jest on ostry, kłujący.

Własności chemiczne

1/ Chloropikryna jest związkiem bardzo stabilnym. Nie hydrolizuje ona pod wpływem wody i kwasów mineralnych nawet przy długotrwałym ogrzewaniu. Dopiero 10% oleum powoduje rozkład jej na fosgen i kwas nitrozylosiarkowy

$$C\,Cl_3NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow COCl_2 + HOSO_2ONO + HCl$$

2/ W podobny sposób rozkłada się chloropikryna podczas długotrwałego ogrzewania w temp. wrzenia dając fosgen i chlorek nitrozylu

$$C\,Cl_3NO_2 \longrightarrow COCl_2 + NOCl$$

3/ Na świetle zachodzi pod wpływem promieniowania ultrafioletowego powolny rozkład chloropikryny zgodnie z reakcją:

$$C\,Cl_3NO_2 \longrightarrow NOCl + COCl_2 + CO + Cl_2$$

Podobny rozkład ma miejsce podczas wytrząsania wodnych zawiesin chloropikryny z węglem drzewnym, aktywowanym alkaliami.

4/ Roztwory wodne wodorotlenku sodowego czy potasowego oraz amoniaku nie reagują z chloropikryną. Alkoholowy amoniak rozkłada ją dopiero pod ciśnieniem w temp. 100° z wytworzeniem guanidyny:

$$C\,Cl_3NO_2 + 3\,NH_3 \longrightarrow C(=NH)(NH_2)_2 + HCl + HNO_2$$

5/ Chloropikryna reaguje łatwo z alkoholowym roztworem siarczku sodowego. Powstają przy tym produkty smoliste oraz tlenek i dwutlenek węgla, azot i jego tlenki oraz siarka i chlorek sodu. Przebieg reakcji jest prawdopodobnie następujący:

$$4\,C\,Cl_3NO_2 + 6\,Na_2S \longrightarrow 6\,S + 2\,CO + 2\,CO_2 + N_2 + 2\,NO + 12\,NaCl$$

6/ Chloropikryna reaguje z roztworami siarczynu sodowego, dając sól sodową kwasu nitrometanodwusulfonowego

$$CCl_3NO_2 + 3\,Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow CHNO_2(SO_3Na)_2 + NaHSO_4 + 3NaCl$$

7/ Jodek potasowy rozkłada chloropikrynę na czterojodometan i odpowiednie sole nieorganiczne zgodnie z równaniem:

$$C\,Cl_3NO_2 + 4\,KJ \longrightarrow CJ_4 + 3\,KCl + KNO_2$$

8/ Chloropikryna reaguje łatwo z alkoholanami sodu i potasu już w zwykłej temperaturze, przy czym powstają odpowiednie estry kwasu ortowęglowego

$$C\,Cl_3NO_2 + 4\,CH_3ONa \longrightarrow C(OCH_3)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2$$

9/ Chloropikryna reaguje w początkowej fazie ze wszystkimi metalami, później jednak wytwarza się warstewka ochronna produktów rozkładu i soli nieorganicznych, chroniąca dość dobrze głębsze warstwy metali przed dalszą korozją.

Otrzymywanie

Istnieje cały szereg metod otrzymywania chloropikryny. Najczęściej stosowane polegają na jednoczesnym utlenianiu i chlorowaniu kwasu pikrynowego przy pomocy podchlorynów wg schematu

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O + 2\,O_2 + 7\,Cl_3 \longrightarrow 3C\,Cl_3NO_2 + 3CO_2 + 5\,HCl$$

Niemcy otrzymywali chloropikrynę w żelaznych kotłach do których wprowadzano najpierw kwas pikrynowy i wodorotlenek wapniowy w postaci paru procentowego roztworu. Po godzinnym mieszaniu zawartości rozcieńczano wodą i dodawano porcjami zawiesiną wodną wapna chlorowanego, utrzymując temp. reakcji w granicach 70-80°. W tej temperaturze wytworzona chloropikryna oddestylowywała samorzutnie z reaktora wraz z parą wodną. W separatorach oddzielano chloropikrynę od wody, suszono kwasem siarkowym lub częściej jeszcze tlenkiem wapniowym, który następnie zawracano do produkcji.

W podobny sposób otrzymują chloropikrynę w Ameryce. Niewielka zmiana metody polega na działaniu od razu wapnem chlorowanym na zawiesinę kwasu pikrynowego bez wstępnego przygotowywania pikrynianu wapniowego. W początkowej fazie kocioł reakcyjny ogrzewany jest parą wodną.

Po zapoczątkowaniu reakcji aparaturę chłodzi się, by temperatura nie przekraczała 85°.

Anglicy otrzymują chloropikrynę przez bezpośrednie działanie chlorem na wodną zawiesinę kwasu pikrynowego w temperaturze około 5°.

W czasie I wojny światowej otrzymywano we Francji chloropikrynę z acetonu, działając na niego wodą królewską. Pomimo dużej wydajności reakcji była jednak ona bardzo kosztowna.

Synteza ta przebiegała wg równania:

$$CH_3CO\,CH_3 + 2\,NOCl + 8\,Cl_2 + 3\,H_2O \longrightarrow 2CCl_3NO_2 + 12\,HCl + CO_2$$

W rumuńskich laboratoriach naftowych opracowano ciekawą metodę otrzymywania chloropikryny z ropy naftowej. Polega ona na kolejnym nitrowaniu i chlorowaniu podchlorynem wapniowym węglowodorów, zawartych w ropie.

Reakcje jakościowe

1/ Chloropikryna daje z solami potasowymi merkaptanów nierozpuszczalne osady.
W podobny sposób przebiega reakcja z trofenolami.

2/ Wg Aleksejewskiego chloropikrynę redukuje się metalicznym wapniem i stwierdza obecność kwasu azotowego.

3/ Chloropikryna reaguje z alkoholowym roztworem KOH w obecności tymolu dając związek barwiący się po zakwaszeniu na kolor czerwonofioletowy.
Podobnie reaguje rezorcyna dając zabarwienie czerwone.

4/ W USA stosuje się do wykrywania chloropikryny rurki indykacyjne, zawierające etylan sodowy, kwas sulfanilowy i metyloaminę. Barwią się one na kolor różowy.

5/ Chloropikryna daje z pirydyną, cyjankiem potasowym i floroglucyną intensywne czerwone zabarwienie.

Oznaczenie ilościowe

1/ Metoda Aksjenowa polega na reakcji chloropikryny z wodno-alkoholowym roztworem siarczku potasowego i oznaczeniu chlorku potasowego metodą Volharda.

2/ Metoda Dubinina opiera się na hydrolizie chloropikryny przy pomocy nadtlenku sodowego i ilościowym oznaczeniu jonów chlorkowych.

3/ W USA stosuje się obecnie kolorymetryczne oznaczenie chloropikryny na podstawie zabarwień jakie daje z cyjankiem potasowym i floroglucyną lub dimedonem.

Własności trujące

Ze względu na działanie fizjologiczne zalicza się chloropikrynę, o ile występuje ona w niewielkich stężeniach, do gazów łzawiących. Większe stężenia, praktycznie trudno osiągalne w terenie, działają także duszące i ogólnie trującą oraz parząco.

Chloropikryna działa podobnie jak fosgen, a poza tym drażni spojówki oczu i błony śluzowe, wywołuje gwałtowne wymioty oraz uszkadza prócz tego hemoglobinę krwi.

Pary chloropikryny w stężeniu 0,009 mg/l wywołują silne łzawienie i ból gałek ocznych. W stężeniach 0,03 mg/l następują wymioty, skurcz powiek, bolesny kaszel. Objawy te powodują natychmiastową prawie niezdolność do walki.

Wdychanie w ciągu 30 minut powietrza, zawierającego 0,8 mg/l chloropikryny powoduje ciężkie zatrucia, kończące się przeważnie zejściem śmiertelnym.

Stężenia 2-7,5 mg/l wywołują natychmiastową śmierć wskutek zahamowania czynności serca.

Chloropikryna wywołuje obrzęk płuc, mechaniczne jej działanie nie polega jednak na hydrolizie, lecz na bezpośredniej reakcji z naczyniami włosowatymi.

Chloropikryna jest około 4 razy mniej toksyczna od fosgenu, własnościami trującymi przewyższa jednak kilkakrotnie chlor.

O b r o n a

Maska gazowa chroni bardzo dobrze przed drażniącymi i trującymi własnościami chloropikryny.

W razie możliwości wystąpienia dużych stężeń chloropikryny należy ze względu na jej działanie parzące stosować ubrania ochronne.

Zwykle stosowane odkażalniki o działaniu utleniającym i chlorującym nie niszczą chloropikryny. Dobre wyniki osiąga się jedynie przez stosowanie wodnych lub wodnoalkoholowych roztworów siarczku sodowego. Umundurowanie odkaża się przez wietrzenie lub gotowanie w otwartych kotłach. Oleje i tłuszcze skażone chloropikryną niszczą się przez spalenie lub zakopanie w ziemi.

Duże plamy chloropikryny najlepiej zasypać trocinami, popiołem lub węglem aktywnym, które następnie zbiera się i pali.

Ze względu na częste stosowanie chloropikryny w celach ćwiczebnych należy zwrócić uwagę na fakt, że rozkłada się ona w podwyższonej temperaturze i powstaje przy tym fosgen. W komorach gazowych, ze względu na bezpieczeństwo, chloropikryna powinna być więc rozpylana mechanicznie, nigdy zaś przez odparowywanie. W braku odpowiednich urządzeń można ją wydestylowywać z parą wodną, wkraplając do naczynia z wrzącą wodą.

Ćwiczebne środki trujące

Ćwiczebne środki trujące służą do szkolenia wojsk w warunkach napadu chemicznego zastosowanego przez nieprzyjaciela.

Przez ćwiczebny środek trujący rozumie się taki, który pozwoli na zapoznanie się z podstawowymi własnościami środków trujących nie powodując poważnego zagrożenia dla pracujących z nim, a więc daje możność wykonania rozpoznania, przeprowadzenia odkażania sprzętu, uzbrojenia i terenu.

Ćwiczebne środki trujące pozwalają na zapoznanie się z następującymi własnościami środków trujących:

1. zapachem
2. stężeniem

3. działaniem na oczy i skórę
4. lotnością
5. zdolnością do wytwarzania zastojów
6. trwałością wobec wody
7. trwałością wobec odkażalników
8. warunkami składowania.

a przede wszystkim przyzwyczajają wojska do prawidłowego postępowania w warunkach skażenia.

Skład ćwiczebnych środków trujących może być najrozmaitszy. Zależy on od celu jakiemu ma służyć. Ćwiczebny środek trujący może być mieszaniną złożoną z niewielkiej ilości związków posiadających określone cechy i własności przydatne do wykonania danego zadania lub zawierać tylko jeden z środków trujących z mieszaniną innych, obojętnych środków.

Na wyposażeniu wojsk chemicznych znajdują się mieszaniny ćwiczebnych środków trujących oparte o takie środki trujące jak iperyt, chloroacetofenon i chloropikrynę. Poza wymienionymi ST w skład mieszanek ćwiczebnych wchodzą substancje nośnikowe w postaci rozpuszczalników takich jak dwuchloroetan lub trójchloroetylen, ropa naftowa lub nafta oraz niewielkie ilości substancji o nieprzyjemnym zapachu jak merkaptan etylowy, terpentyna siarczynowa i środki zagęszczające jak asfalt lub polimery organiczne.

Niezależnie od obecnie przyjętych składów mieszanin ćwiczebnych środków trujących były prowadzone próby zastosowania mieszanek ćwiczebnych imitujących określony środek trujący we wszystkich jego własnościach lecz nie wywołujący szkodliwych dla organizmu ludzkiego następstw. Tak np. opracowana została mieszanina imitująca iperyt pod względem własności takich jak:

a/ zapach
b/ zdolność indykacji za pomocą rurek z PChR
c/ działania fizjologicznego ale jedynie do opóźnionego wywołania rumieni.

Ze względu na stosowanie w mieszance zbyt specyficznych związków trudno dostępnych na rynku krajowym, mieszanki tego typu nie znalazły zastosowania w praktyce i nie weszły na wyposażenie.

W okresie letnim i zimowym do celów ćwiczebnych do skażenia terenu stosuje się mieszankę, zawierającą iperyt lub beziperytową.

Skład mieszanki letniej, posiadającej temperaturę krzepnięcia około $-4^{\circ}C$ jest następujący:

chloroacetofenon	10 kg
dwuchloroetan lub trójchloroetylen	30 litrów
ropa naftowa	65 litrów
iperyt	5 litrów

Mieszanka ta posiada oznaczenie C B T S T - 1 - L, a więc jest to trwały ćwiczebny środek trujący o zdolności utrzymywania się w terenie do 6 godzin.

Mieszanka pozwala na wykrycie w wymienionym okresie iperytu i chloroacetofenonu.

W okresie zimowym stosuje się mieszankę o niższym punkcie krzepnięcia, który wynosi około $-35^{\circ}C$ i pozwala na utrzymanie środka trującego w ciągu kilku dni w terenie.

Skład mieszanki jest następujący:

chloroacetofenon	5 kg
dwuchloroetan lub trójchloroetylen	30 litrów
chloropikryna	20 litrów
ropa naftowa	45 litrów
iperyt	5 litrów

Oznaczenie mieszanki : C B T S T - 1 - Z.

Dla mniej wprawnych oddziałów i pododdziałów można stosować mieszankę ćwiczebną, która nie zawiera iperytu, a więc nie istnieje niebezpieczeństwo następstw poparzenia iperytem.

Mieszanina złożona jest z:

oleju zielonego	100 litrów
chloroacetofenonu	10 kg
chloropikryny	5 litrów
merkaptanu etylowego	2 litry
lub sulfenu	5 litrów

Temperatura krzepnięcia tej mieszanki jest około -40°C o jej oznaczenie C B T S T - 2 i stosuje się jako trwały ST.

Wymienione ćwiczebne środki trujące przygotowuje się w ten sposób, że chloroacetofenon i substancję stałą rozpuszcza się najpierw w dwuchloroetanie lub trójchloroetylenie, a następnie dodaje się chloropikrynę, naftę lub ropę naftową, a na końcu iperyt podczas stałego mieszania.

W przypadku CBTST-2 najszybciej przygotowuje się mieszaninę rozpuszczając chloroacetofenon w chloropikrynie, dodając olej i merkaptan.

Przygotowywanie mieszanek należy przeprowadzać przy zabezpieczeniu skóry i dróg oddechowych oraz oczu, a więc w masce pgaz i odzieży ochronnej.

Do napełniania ćwiczebnych fugasów chemicznych i ćwiczebnych granatów chemicznych, imitujących moździerzowe pociski chemiczne stosuje się mieszankę opartą na rozpuszczalniku zagęszczonym asfaltem bitumicznym lub poliizobutylenem do którego wprowadza się chloroacetofenon, chloropikrynę i środki zapachowe jak merkaptan etylowy lub terpentynę siarczynową.

trójchloroetylen	100 litrów	lub czterochlorek węgla
chloroacetofenon	10 kg	
chloropikryna	5 litrów	
merkaptan etylowy lub sulfon	2 litry	lub terpentyna siarczynowa

i w recepturze b. - asfalt bitumiczny Nr-5 - 10 kg
a w recepturze p - poliizobutylen 2 kg

W recepturze tej substancje stałe należy rozpuścić oddzielnie, a następnie wlać do jednego naczynia podczas stałego mieszania.

Receptura ta została przyjęta pod symbolem C B T S T - b lub C B P S T - p.

Do ćwiczebnych granatów chemicznych C G N - 49 stosuje się mieszankę złożoną ze sproszkowanej mączki torfowej i drobno zmielonego chloroacetofenonu w ilościach wzajemnych 48% i 52%.

Lotnictwo używa do ćwiczebnych skażeń za pomocą lotniczych przyrządów wylewczych mieszanek nie zawierających środków trujących, a jedynie wodne, zabarwione roztwory, zawierające produkty suchej destylacji drzewa, więc nie będą one przedmiotem dalszych rozważań.

Przytoczone powyżej ćwiczebne mieszanki środków trujących stosuje się do skażeń prócz użycia ich w ćwiczebnych fugasach chemicznych CFCh-50 lub ćwiczebnych granatach chemicznych CGT-50.

Mieszanka, zawierająca środki trujące zostaje rozproszona w terenie w wyniku poderwania granatu lub fugasa za pomocą petardy umieszczonej wewnątrz w komorze ładunkowej.

Ponieważ ćwiczebne granaty chemiczne CGT-50 jak i ćwiczebne fugasy chemiczne CFCh-50 są wykonane z tektury lub masy papierowej przeto napełnianie ich za pomocą mieszanek ćwiczebnych powinno następować tuż przed użyciem, ponieważ dłuższe przechowywanie w takiej tarze nie jest możliwe /przecieki przez ścianki/.

Skażanie ciekłymi mieszankami można wykonać również za pomocą samochodowych instalacji rozlewczych lub plecakowych przyrządów do odkażania.
Po wykonaniu zadania instalacja rozlewcza jak również plecakowy przyrząd do odkażania należy odkazić, wymyć i zakonserwować.

Stosowanie ćwiczebnych środków trujących może mieć miejsce na terenach odosobnionych, na których nie ma

osiedli ludzkich oraz zwierząt hodowlanych, ponieważ u tych ostatnich mogą wystąpić zatrucia.

Do celów ćwiczebnych stosowane są również małe świece o zapachu środków trujących. W świecach tych są umieszczone środki trujące osadzone na kaolinie lub pumekcie i umieszczone w wyparnikach. W świecach tych stosuje się przeważnie takie środki trujące, które są odporne na działanie wysokiej temperatury. Odporność ta jest konieczna, ponieważ rozproszenie ST w atmosferze odbywa się w wyniku odparowania w wysokiej temperaturze. Ilość środka trującego zawarta w świecy pozwala na przeprowadzenie indykacji za pomocą środków rozpoznania i powonienia. Środek trujący rozprzestrzenia się, w granicach wykrywalnych, do 10 m w kierunku wiatru.

Świece o zapachu środków trujących nie mogą być stosowane w pomieszczeniach zamkniętych ze względu na niebezpieczeństwo zatrucia.

Na wyposażeniu wojsk chemicznych znajdują się rownież świece chloroacetofenonowe C-8, w których jest mieszanka złożona z chloroacetofenona, utleniacza - saletry potasowej, napełniacza w postaci trocin, torfu, odtracehu technicznego i środka dymotwórczego - salmiaku. Stosuje się je do imitacji ćwiczebnego dymu trującego.

Własności fizjologiczne poszczególnych ćwiczebnych środków trujących zależne są od składu stosowanej mieszanki. ST zawarte w środkach ćwiczebnych zostały pod tym kątem omówione, przeto nie jest wskazanym omawianie ich obecnie. Należy zwrócić uwagę jedynie na to, że objawy działania będą znacznie słabsze ze względu na rozcieńczenie i małe stężenia par w atmosferze.

Wydrukowano w 30 egz.
Egz.nr 1-30 bibl.jawna
Wyk. Grochowski mjr mgr
Druk.OH, dnia 1.4.60r.
Nr. 801/WW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Zbiorów Dziedzictwa Przyrodniczego Akademii ON
4303