

**Общая и неорганическая химия**  
**ЛЕКЦИИ**

Лекция 8. **Галогены**

<b>Свойства атомов галогенов</b>				
	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
Атомная масса, г/моль	19,0	35,5	79,9	126,9
Ковалентный радиус атома, $10^{-12}$ м	71	99	114	133
Радиус аниона $\text{Э}^-$ , $10^{-12}$ м (пм)	133	181	196	220
Сродство к электрону, кДж/моль	328	<u>349</u>	325	295
Энергия ионизации до $\text{Э}^+$ , кДж/моль	1681	1251	1140	1008
<b>Свойства молекулярных галогенов <math>\text{Э}_2</math></b>				
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	-223	-101,4	-7,2	113,6
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	-188	-34	58,2	184,5
Межъядерное расстояние, $10^{-12}$ м (пм)	142	199	228	267
Энтальпия диссоциации, кДж/моль	151	<u>243</u>	199	151
<b>Свойства галогенводородов HЭ</b>				
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	<u>-19,5</u>	-85,0	-66,7	-35,3
Станд. энтальпия образования, кДж/моль	-271	-92	-36	+27
Энтальпия диссоциации, кДж/моль	566	432	360	298
Степень ионизации 0,1 М водн. раств-ра	0,09	0,93	0,94	0,95

В таблице подчеркнуты величины, выходящие из монотонного ряда свойств.

<b>Свойства анионов галогенов в водном растворе</b>				
	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>
Ковалентный радиус атома, $10^{-12}$ м	71	99	114	133
Радиус аниона $\text{Э}^-$ , $10^{-12}$ м (пм)	133	181	196	220
$E^0$ процесса, В: $\text{Э}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Э}^-$	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54

Максимальным сродством к электрону обладает не фтор, а хлор, потому что из-за малого размера атома фтора у него сильнее, чем у хлора, межэлектронное отталкивание.

У фтора самая высокая **электроотрицательность ( $\chi$ )**, наиболее распространенный способ вычисления которой (по Малликену) – полусумма энергии ионизации атома (I) и его сродства к электрону (F) [<sup>1</sup>]:  $\chi = S(I + F)$ . Для упрощения шкалы электроотрицательностей элементов их сравнивают с  $\chi$  углерода, принятой за 2,5.

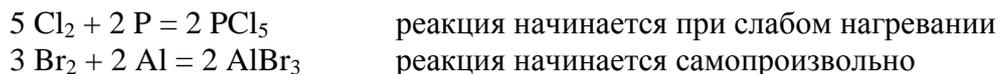
Бо́льшая прочность молекулы  $\text{Cl}_2$  по сравнению с  $\text{F}_2$  объясняется участием свободных d-орбиталей в образовании связи в молекуле хлора.

Аномально высокая температура кипения фтороводорода обусловлена вкладом водородных связей в межмолекулярное взаимодействие в HF.

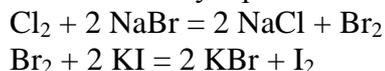
**Демонстрации:**

- возгонка иода;
- экстракция иода из иодной воды;
- взаимодействие брома с алюминиевыми стружками.

Галогены – типичные активные неметаллы, реагируют с другими неметаллами и с металлами; реакции обычно экзотермические:



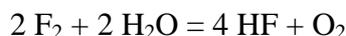
Окислительные свойства галогенов ослабевают сверху вниз по подгруппе, поэтому вышестоящие молекулярные галогены вытесняют из галогенид-ионов нижестоящие:



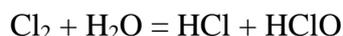
Фтор – самый сильный окислитель из простых веществ. Он реагирует даже с некоторыми “инертными” газами:



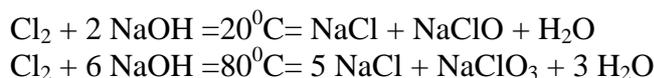
Фтор отличается от остальных галогенов в реакции с водой. Фтор реагирует только как окислитель:



Остальные галогены при взаимодействии с водой диспропорционируют:



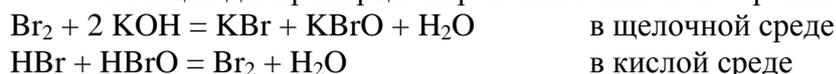
При взаимодействии галогенов с растворами щелочей состав продуктов реакции зависит от температуры:



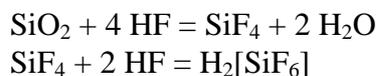
### Демонстрация:

взаимодействие бромной воды с раствором NaOH, затем с соляной кислотой.

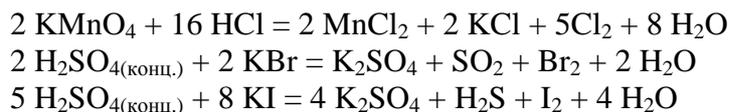
Реакция диспропорционирования галогенов обратима:



В отличие от всех остальных кислот, плавиковая HF растворяет стекло по реакциям:



Галогенводороды, кроме HF, проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от HCl к HI :



### Кислородные кислоты хлора

Кислота	гипохлористая	хлористая	хлорноватая	хлорная
Соль	гипохлорит	хлорит	хлорат	перхлорат
Формула	HClO	HClO <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
Конст. дисс. K <sub>a</sub>	3,4*10 <sup>-8</sup>	1,1*10 <sup>-2</sup>	10	10 <sup>10</sup>
Рост силы к-ты	----->>			
Рост силы ок-ля	<<-----			

#### Демонстрация:

воспламенение смеси хлората калия с сахаром при действии конц. серной кислоты

Хлорная кислота устойчива в концентрированных растворах; это одна из самых сильных кислот.

### Галогены и их соединения в быту и технике

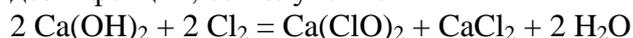
Хлор долго получали по реакции Шееле (К.Шееле, 1774):



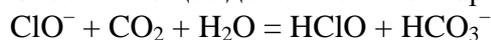
Или по стадиям:



Широко применяется хлорная известь CaCl(OCl) – для отбеливания, дегазации и дезинфекции, ее получение:



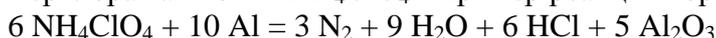
Отбеливающее действие гипохлоритов связано с образованием атомарного кислорода:



Выделяющийся атомарный кислород – сильный окислитель, обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы..

Хлорат калия (бертолетова соль) KClO<sub>3</sub> используется в спичках (около 50% состава спичечной головки) и капсюлях-воспламенителях.

Главный компонент современных твердых ракетных топлив (65-75% от состава ТРТ) – перхлорат аммония NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. Пример реакции горения ТРТ:



Перхлорат магния используется в сельском хозяйстве как дефолиант (например, при уборке хлопка).

#### Демонстрация:

искристый фонтан (смесь на основе перхлората аммония с чугуном)

Главный светочувствительный компонент всех фотоэмульсий – смесь галогенидов серебра с преобладанием бромида. В цветных процессах соединения серебра вымываются из эмульсии в процессе обработки и готовые негативы и фотографии (диапозитивы) их уже не содержат.

### Содержание в живом организме и биологическое действие

Содержание фтора в организме человека около 10<sup>-5</sup>% – в костной ткани, ногтях и зубах. В зубах в виде фторапатита Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F содержится 0,01% фтора. В земной коре содержание фтора 9,5\*10<sup>-2</sup> % [2]. При избытке фтора повышается хрупкость костей (флюороз). У рабочих электролизных цехов алюминиевых заводов со стажем работы более 10 лет заболеваемость флюорозом превышает 10%.

Содержание хлора в организме человека около 0,15%, в земной коре 0,013% .  
 Массовая доля соляной кислоты в желудочном соке (рН 1÷3) около 0,3%. Она необходима для перехода фермента пепсина в активную форму. Хлорид-анион участвует вместе с катионами калия и натрия в солевом обмене между клетками и межклеточными тканями. Суточная потребность в хлориде натрия – 5-10 г.

Содержание брома в организме человека  $10^{-5}\%$  – преимущественно в гипофизе; в земной коре  $3,7 \cdot 10^{-5}\%$  брома . Бромид-анионы накапливаются в мозге и действуют успокаивающе. В 1910 г. один из учеников И.П.Павлова, П.М.Никифоровский, установил в опытах на собаках, что бромиды не снижают возбудимость, а усиливают торможение [3].

Больше половины содержащегося в человеке иода (всего  $4 \cdot 10^{-5}\%$  ) находится в щитовидной железе – в составе гормонов тироксина и трийодтиронина. В земной коре  $1,4 \cdot 10^{-5}\%$  иода.

<b>Содержание галогенов в организме человека и в земной коре</b>				
	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
В организме человека, % по массе	$10^{-5}\%$	0,15	$10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
В земной коре, % по массе	$9,5 \cdot 10^{-2}\%$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

<b>Токсические свойства галогенов [4]</b>				
	<b>F<sub>2</sub></b>	<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>Br<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>
ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	0,2	1,0	0,5	1,0
Раздражение глаз и носа, мг/м <sup>3</sup>	30	6	13	1,5
Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	320	360	1200	
<b>Токсические свойства галогеноводородов</b>				
	<b>HF</b>	<b>HCl</b>	<b>HBr</b>	<b>HI</b>
ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	0,5	5,0	2,0	
Раздражение глаз и носа, мг/м <sup>3</sup>	25	30	26	
Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	70	5000		

#### **Флюороз (спутник производства алюминия) [5]**

При профессиональном флюорозе (у рабочих алюминиево-магниевого производства, имеющих контакт с криолитом  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и окисью алюминия, а также при изготовлении фторсодержащих минеральных удобрений), эмаль не меняется, но системные проявления флюороза имеются. На биохимическом уровне повышенное содержание фтора влияет на многие биохимические процессы. Фтор взаимодействует с кальцием, магнием, марганцем, железом и другими металлами. Кроме того, он оказывает угнетающее действие на ферменты, что вносит нарушения в обмен веществ; фтор способен замещать йод в таких неорганических соединениях или изменять их свойства. Специфическое действие фтора на ферменты объясняется взаимодействием его с Ca, Mn, Fe, Mg, входящими в состав ферментов, а также с фосфопротеинами.

Фтор способен снижать гликолиз в связи с торможением фермента эналазы, что приводит к задержке мешучного обмена углеводов на уровне образования 2-фосфорнопировиноградной кислоты. Это объясняется тем, что фтор вступает во взаимодействие с магнием с образованием магний фторфосфата. Обмен липидов блокируется фтором на этапе окисления жирных кислот. Тормозит фтор и аденозинтрифосфатазу, обуславливающую расщепление АТФ с образованием неорганического фосфата.

Влияние фтора на холинэстеразу, фермент, гидролизующий ацетилхолин на холин и уксусную кислоту, опосредуется взаимодействием фтора с Mg, Mn, Ca, Ba, которые активируют этот фермент. При этом повышается уровень ацетилхолина в синаптической

щели холинергических нейронов, что приводит к повышению чувствительности как скелетных мышц, так и гладкой мускулатуры кишечника и желез к ацетилхолину. Фтор нарушает и процессы кальцификации. Известно, что процесс кальцификации состоит из двух этапов. На первом этапе происходит гидролиз фосфорнокислого эфира щелочной фосфатазой с образованием фосфорной кислоты. На втором - фосфорная кислота взаимодействует с кальцием с образованием трикальцийфосфата, который выпадает в осадок и откладывается. Фтор тормозит вторую реакцию, что приводит к компенсаторному увеличению действия щелочной фосфатазы и образованию экзостозов и пр.

Кроме того, фтор угнетает *in vitro* липазы, пتيالлин, панкреатическую амилазу, диастазу, уреазу, некоторые протеолитические ферменты, сычужный фермент, каталазу, пероксидазу, карбоксилазу, сукциндегидрогеназу, цитохром С. К числу немногих ферментов, активируемых фтором, принадлежит мальтаза.

Из ферментов, инактивируемых фтором, привлекает внимание дезоксирибонуклеаза, осуществляющая ферментативное расщепление ДНК на тетрауклеотиды. Этот фермент, играющий, возможно, роль в процессе роста злокачественных опухолей, активируется магнием и также подавляется фтором.

В некоторых случаях показано, что фтор способен активировать адренэргические влияния. Но в отношении нервной системы при хроническом флюорозе преобладает раздражение парасимпатических отделов нервной системы, о чем свидетельствует гипогликемия у рабочих фтор производств и у больных с тяжелым эндемическим флюорозом, а также ваготонические симптомы со стороны сердечно-сосудистой системы (брадикардия, гипотония) и морфологические изменения состава крови (лейкопения, лимфоцитоз).

### Хлорсодержащие (органические) соединения и экологические проблемы

Вещество	Влияние на здоровье* [6]						
	1	2	3	4	5	6	7
Дихлорбензолы	X			X	X	X	
Гексахлорбензол	X	X	X	X	X		
Хлортолуолы	X	X					
Хлороформ		X	X	X		X	
CCl <sub>4</sub>		X		X	X	X	X
Дихлорэтилен	X	X		X	X	X	X
Тетрахлорэтилен		X			X	X	X
Трихлорэтилен	X	X			X	X	
Полихлорбифенилы (ПХБ)	X	X	X	X	X	X	
Тетрахлордибензодиоксин	X	X		X	X	X	

\*1 – мутации; 2 – рак; 3 – врожденные дефекты; 4 – мертворожденные; 5 – нервные нарушения; 6 – заболевания печени; 7 – заболевания почек.

#### Инсектицид ДДТ:

1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4хлорфенил) этан (p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CHCCl<sub>3</sub>

Наиболее эффективное средство против малярийных комаров, вшей и иксодовых (энцефалитных) клещей.

В 1948 г. Пауль Мюллер получил за открытие ДДТ (1939 г.) Нобелевскую премию (физиология и медицина).

### Накопление ДДТ в пищевых цепях (озеро Мичиган) [7]

Донный ил, мг/кг	0,014
Донные ракообразные, мг/кг	0,41
Рыбы, мг/кг	3-6
Чайки, питающиеся рыбой, мг/кг	24

“Диоксин”: 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин

LD<sub>50</sub> = 0,022 мг/кг для человека

Канцероген (саркома), тератоген.

Примесь в дефолианте 2,4,5-Т (2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота)

## Дополнение 1 к лекции 8

### “Голубая кровь” [8]

В начале 60-х годов появились сообщения об идее американца Генри Словитера, предлагавшего создать насыщенные кислородом воздуха эмульсии перфторуглеродов в качестве дыхательной среды и возможных кровезаменителей. В 1966 г. Лиленд Кларк поместила мышь – как рыбу – в аквариум, наполненный перфторэмульсией.

В конце семидесятых по "специальным каналам" правительство СССР получило сообщение о проводимых в США и Японии работах по созданию кровезаменителей на основе перфторуглеродных эмульсий. Сообщение взволновало. Стало очевидным стратегическое значение этих исследований.

Работы были поручены Институту биофизики АН СССР (Пушино). Основную работу выполняли Феликс Федорович Белоярцев, Евгений Ильич Маевский, Бахрам Исламович Исламов и Сергей Иванович Воробьев.

После двух тысяч экспериментов на животных 26 февраля 1984 года Фармкомитет СССР дал разрешение на проведение 1-й фазы клинических испытаний. 15 марта 1985 года было дано разрешение "на проведение 2-й фазы клинических испытаний препарата перфторан в качестве кровезаменителя с функцией переноса кислорода...".

Средний размер частиц эмульсии в перфторане около 0,1 микрона. Размер эритроцита – 7 микрон. Это соотношение обусловило все успехи.

Для операций по пересадке почки берут у "доноров" – погибших в катастрофах людей. Жизнеспособность таких почек сохранить очень трудно. Существует специальная служба – хирурги, вылетающие к месту катастрофы за "материалом". Обычно почку промывают – перфузируют физиологическим раствором с разными добавками, охлаждают и в сосуде Дьюара везут в клинику, где уже подготовлен к операции "реципиент". Почку пересаживают. Это сложная операция. И очень часто – почти в половине случаев – пересаженная почка "не работает": жизнеспособность ее недостаточна. Эту неработающую почку удаляют, а пациенту почти не остается надежды на новую операцию. Когда же почку донора перфузировали перфтораном, успех стал почти стопроцентным.

Введение перфторана спасло многих солдат в госпиталях Афганистана. Он был не только кровезаменителем, но и оказался неожиданно эффективным средством против "жировой эмболии" – внезапной закупорки крупных кровеносных сосудов каплями жира, попадающими туда из костного мозга. Жировая эмболия – наиболее частая причина смерти при ранениях на войне. То, что перфторан "пробивает", предупреждает заторы в кровообращении, самое важное достоинство препарата.

Весной 1985 года работы по производству и испытаниям перфторана были выдвинуты на соискание Государственной премии СССР.

Однако в результате спровоцированной ведомственными и личными амбициями клеветнической кампании лаборатория в ИБФ была разгромлена. В декабре 1985 г.

Ф.Ф.Белоярцев покончил с собой, директор ИБФ Г.Р.Иваницкий подал заявление об уходе.

...

Удивительным образом перфторан все еще не устарел и по ряду свойств не уступает лучшим зарубежным препаратам. Когда представители фирм США или Франции бывают в Пущине, им показывают почти все, но в некоторые помещения не пускают – "коммерческая тайна, господа!" В Пущине проходят регулярные конференции по применению перфторуглеродов в биологии и медицине. Труды этих конференций можно рекомендовать тем, кто захочет узнать больше обо всем этом.

## Дополнение 2 к лекции 8

### *Галотерапия* [9]

Одним из популярных методов, применяемых в условиях курортов, является спелеотерапия (СТ) – использование с целью лечения микроклимата подземных соляных пещер. СТ легла в основу методов, использующих микроклиматические факторы соляных спелеолечебниц в условиях наземных помещений.

#### Микроклимат соляных спелеолечебниц

Большой опыт лечения больных различными формами болезней органов дыхания доказал высокую эффективность СТ в условиях соляных копий Величка (Польша), Солотвино (Западная Украина), Нахичевани (Армения), Чон-Туза (Киргизия), Березняков (Россия) и др. Исследованиями показано, что в процессе лечения происходит адаптация организма к специфическим особенностям микроклимата и постепенная перестройка деятельности всех функциональных систем организма. Многолетние медицинские исследования, проведенные в этих спелеолечебницах, позволили определить факторы, оказывающие лечебное воздействие.

Для микроклимата характерны постоянство температуры и давления, газового состава воздуха, низкая относительная влажность, повышенное содержание отрицательно заряженных ионов, отсутствие бактериальной флоры и аллергенов, несколько повышенное содержание углекислого газа. Но самым главным обстоятельством является то, что, пребывая в подземной лечебнице, пациенты вдыхают воздух, насыщенный сухим аэрозолем соли.

Воздух спелеолечебниц (галитовых, сильвинитовых), расположенных в бывших соляных выработках, содержит сухие частички соли. Параметры этого аэрозоля изучены. Плотность (концентрация) аэрозоля соли составляет наиболее часто 2–5 мг/м<sup>3</sup>. Немаловажный факт, что природный аэрозоль содержит в своем составе значительное количество респираторных частиц (1–5 мкм) соли, которые имеют решающее значение для лечебного действия в дыхательных путях. Как показали многочисленные исследования, именно сухой солевой аэрозоль является главным действующим фактором СТ. Кроме того, именно солевой аэрозоль и очищает воздух подземных спелеолечебниц, создавая безмикробную, почти стерильную атмосферу.

#### Механизмы действия сухого аэрозоля хлорида натрия

Улучшая реологические свойства бронхиальной слизи и способствуя работе реснитчатого эпителия, сухой аэрозоль хлорида натрия оказывает мукорегулирующее действие, улучшает дренажную функцию дыхательных путей, способствует выведению чужеродных частиц, микроорганизмов, продуктов их метаболизма.

Действуя в качестве регидранта, сухой аэрозоль хлорида натрия уменьшает отек стенок бронхов и способствует уменьшению застойных явлений в сосудах. Он оказывает подавляющее действие на рост и жизнедеятельность микроорганизмов, сопровождающееся процессом потери ими патогенных свойств.

При действии галоаэрозоля возрастает устойчивость клеток эпителия к действию патогенных микроорганизмов. Кроме биологических свойств аэрозоля хлорида натрия,

большое значение придается его физическим свойствам. Преобладание респираторных частиц в составе галоаэрозоля обеспечивает его проникновение во все отделы дыхательных путей, вплоть до самых глубоких. При изучении поглощения в органах дыхания капельно-жидкого и сухого аэрозоля хлорида натрия было установлено, что степень задержки частиц одинаковой дисперсности выше у сухого аэрозоля, поэтому использование сухого высокодисперсного аэрозоля дает возможность назначения низких доз и предотвращения развития нежелательных побочных реакций. Физико-химические свойства сухого аэрозоля определяют специфику методики ГТ, особенностью которой является многокомпонентное лечебное действие чрезвычайно малых доз вещества

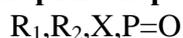
### Дополнение 3 к лекции 8

#### *Содержащие фтор и хлор боевые отравляющие вещества*

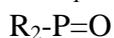
В тропическом растении *Dichapetalum cymosum* (гифблаар) обнаружена калиевая соль монофторуксусной кислоты  $\text{FCH}_2\text{COOK}$ . Для человека  $\text{LD}_{50} = 10 \text{ мг/кг}$  [10]. Такой же ядовитостью обладает монофторэтанол  $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  – **диверсионный яд**, не отличающийся по запаху от этанола [11].

Перспективными боевыми ОВ считались трехфтористый хлор и пятифтористая сера.

Основную часть запасов современных военно-химических арсеналов составляют **нервно-паралитические ОВ**. Это фосфорорганические соединения общей формулы:



или



где P – атом фосфора,  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  – органические радикалы, X – или галоген (Cl, F), или CN-группа, или нитрофенол.

В 1937 г. синтезировано первое боевое ОВ этого ряда – диметиламид этилового эфира цианфосфорной кислоты или табун ( $\text{R}_1 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ;  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ;  $\text{X} = \text{CN}$ ), а в 1938 г. – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты или зарин, до сих пор имеющийся в арсеналах многих стран ( $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ ;  $\text{X} = \text{F}$ ). В конце 1944 г. синтезирован пинаколиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты или зоман ( $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ ;  $\text{X} = \text{F}$ ). К концу второй мировой войны в Германии было накоплено 8770 т табуна, 1260 т зарина и 20 т зомана [12].

Вещество	Смертельная доза при попадании на кожу, мг/кг массы тела для человека
Табун	60
Зарин	24
Зоман	1,4

Механизм отравляющего действия всех нервно-паралитических ОВ одинаков – они блокируют холинэстеразу – фермент, имеющий важнейшее значение в передаче нервных импульсов.

До сих пор сохраняет свое военное значение давно известное **удушающее ОВ** – фосген  $\text{COCl}_2$ , поскольку он широко используется в мирной химической промышленности и его производство не запрещено международными соглашениями.

Смертельная концентрация фосгена в воздухе – свыше 0,02 мг/л. Фосген образуется при взаимодействии хлора и оксида углерода (II) (угарного газа), которые тоже являются ядовитыми газами. Смертельная концентрация угарного газа в воздухе – свыше 6 мг/л, смертельная концентрация хлора – свыше 0,5 мг/л. Видно, что продукт реакции гораздо более ядовит, чем исходные вещества.

Особая опасность фосгена в том, что человек, получивший смертельное отравление, несколько часов чувствует себя хорошо; затем быстро развивается острый отек легких и наступает смерть.

В течение первой мировой войны было произведено 150000 т фосгена; около 80% погибших от отравляющих веществ за 1915-1918 гг. (до 80000 человек) были отравлены именно фосгеном [13].

Во время первой мировой войны было широко использовано **кожно-нарывное ОВ** – иприт (первое применение 13 июля 1917 г. против англо-французских войск под г. Ипром в Бельгии). Его главное отличие от уже известных к тому времени ОВ – возможность смертельного отравления при попадании капель жидкости на кожу. Противогаз, таким образом, не спасал от иприта, и его даже назвали "королем газов". За время первой мировой войны от иприта пострадало около 400 тыс человек. В 1917 году было синтезировано еще более мощное кожно-нарывное ОВ – люизит, названное по имени американского химика У.Ли Льюиса, впервые получившего это соединение.



Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид)

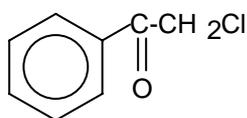
При попадании на кожу свыше 0,01 мг возникают волдыри; смертельн. концентрация в воздухе 0,03 мг/л; смертельная доза через кожу – 50 мг/кг массы тела.



Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)

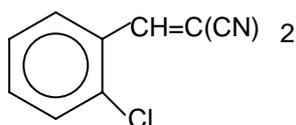
Волдыри на коже образуются при попадании свыше 0,1 мг; смертельная концентрация в воздухе 0,05 мг/л; смертельная доза через кожу – 20 мг/кг массы тела

Из **раздражающих ОВ** в настоящее время наиболее широко применяются хлорацетофенон (амер. CN, рос. "черемуха") и 2-хлорбензилиденмалодинитрил (амер. CS), "Си-Эс". В отличие от хлорацетофенона, "Си-Эс" действует не только на глаза и нос, но вызывает сильное жжение кожи.



Хлорацетофенон

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,0005 мг/л



2-хлорбензилиденмалодинитрил

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,001 мг/л

## *Химики и война*

Авторами идеи использовать отравляющие вещества как оружие массового уничтожения оказались, как это ни печально признать, не генералы, а ученые-химики. Первым предложил использовать хлор в широких масштабах как боевое отравляющее вещество профессор Берлинского университета Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941, Нобелевская премия по химии 1920 года). Полевые опыты проводил профессор Фриц Габер (1868-1934, Нобелевская премия по химии 1918 года) [<sup>14</sup>; <sup>15</sup>]. К началу первой мировой войны Германия была государством с наиболее развитой химической промышленностью, что позволило в короткие сроки произвести большие количества ядовитых веществ.

22 апреля 1915 года при благоприятном направлении ветра немецкие войска выпустили из баллонов за 5 минут около 180 т хлора. На участке фронта шириной 6 км в долине реки Ипр было поражено около 15 тысяч человек, из них сразу погибли 5 тысяч. Англо-французский фронт был на этом участке уничтожен. Но немецкое командование, не верившее расчетам Габера, не ожидало такого страшного эффекта и не использовало реальный шанс победы в сражении. Вот описание очевидца [<sup>16</sup>]:

"Мы не верили своим глазам... Мы не могли верить тому, что услышали от беглецов: мы приписывали их слова расстроенному воображению: зеленовато-серое облако, спустясь на них, становилось желтым по мере своего распространения и опаляло на своем пути все, до чего касалось, заставляя растения гибнуть. Никакой самый мужественный человек не мог устоять перед подобной опасностью.

Среди нас, шатаясь, появились французские солдаты, ослепленные, кашляющие, тяжело дышащие, с лицами темно-багрового цвета, безмолвные от страданий, а позади их в отравленных газом траншеях остались, как мы узнали, сотни их умирающих товарищей. Это самое злодейское, самое преступное деяние, которое я когда-либо видел".

### **ОВ в художественной литературе**

Приведенные ниже литературные отрывки посвящены первой мировой войне – самым позорным годам для химиков, когда вся мощь "науки-волшебницы" была брошена на службу смерти. В романах английского и немецкого писателей показано, как выглядело химическое оружие с разных сторон фронта. В первую мировую войну химическое оружие применяли все воюющие страны, включая Россию. С апреля 1915 года по ноябрь 1918 года немецкая армия совершила 50 газобаллонных атак, а английская – 150. К концу войны более половины производимых в Германии артиллерийских снарядов были химическими – их снаряжали в основном ипритом (9 млн. снарядов).

*Олдингтон Р. Смерть героя. Роман. Пер. с англ. – М.: "Худож. лит.", 1976. – 320 с., с.260-261*

Известный английский писатель Ричард Олдингтон написал свой роман о первой мировой войне в 1929 году. В приведенном отрывке говорится, как главный герой романа, 20-летний англичанин Джордж Уинтерборн, читает на фронте письмо от жены:

"Стоя у входа в свой погреб, Уинтерборн снял каску и отогнул верх противогаза, чтобы оглядеться, но зажим с носа не снял и большого резинового мундштука изо рта не выпустил. В белесом свете утра все казалось холодным и смутным, и с безжалостной настойчивостью снова и снова глухо рвались химические снаряды. Уинтерборн следил за разрывами: из каждой воронки всплывало кудрявое облачко желтого газа...

Сердце его сжалось от внезапной мысли, что впервые в жизни он за всю весну не видел ни одного цветка, не видел хотя бы первоцвета. Крохотная желтая мать-и-мачеха, которую он так любит, вся загублена фосгеном. Дальше Элизабет писала:

"На прошлой неделе я видела Фанни. Она изящна и очаровательна, как никогда, и на ней изумительная шляпа! Говорят, она очень привязалась к одному блестящему

молодому ученому, он химик и делает какие-то *поразительные* вещи. Он смешивает всякие вещества и делает опыты с дымом и убивает им десятки бедных маленьких обезьянок. Ужасно, правда? Но Фанни говорит, что это *очень важно* для войны".

*Ремарк Э.М. На Западном фронте без перемен. Возвращение. Пер. с нем. – М.: Выш. школа, 1982. – 380 с., с.43, 79*

Выдающийся немецкий писатель Эрих Мария Ремарк посвятил несколько романов поколению, ставшему жертвой мировой войны. Самый известный из романов этой серии, "На Западном фронте без перемен", рассказывает о судьбе ребят, всем классом ушедших добровольцами воевать за "великую Германию".

с.43 Глухие хлопки химических снарядов смешиваются с грохотом разрывов. Между разрывами слышно гудение набатного колокола; гонги и металлические трещотки взвещают далеко вокруг "Газ, газ, газ!"

За моей спиной что-то шлепается о дно воронки. Раз-другой. Я протираю запотевшие от дыхания очки противогаза. Это Кат, Кропп и еще кто-то. Мы лежим вчетвером в тягостном, напряженном ожидании и стараемся дышать как можно реже.

В эти первые минуты решается вопрос жизни и смерти: герметична ли маска? Я помню страшные картины в лазарете: отравленные газом, которые еще несколько долгих дней умирают от удушья и рвоты, по кусочкам отхаркивая перегоревшие легкие.

Я дышу осторожно, прижав губы к клапану. Сейчас облако газа расплзается по земле, проникая во все углубления. Как огромная мягкая медуза, заползает оно в нашу воронку, лениво заполняя ее своим студенистым телом. Я толкаю Ката: нам лучше выбраться наверх, чем лежать здесь, где больше всего скапливается газ. Но мы не успеваем сделать это: на нас снова обрушивается огненный шквал. На этот раз грохочут, кажется, уже не снаряды, – это бушует сама земля...

с.79 Многих уносит внезапная химическая атака. Они даже не успевают сообразить, что их ожидает. Один из блиндажей полон трупов с посиневшими лицами и черными губами. В одной из воронок новобранцы слишком рано сняли противогазы; они не знали, что у земли газ держится особенно долго; увидав наверху людей без противогазов, они тоже сняли свои маски и успели глотнуть достаточно газа, чтобы сжечь себе легкие. Сейчас их состояние безнадежно, они умирают медленной, мучительной смертью от кровохарканья и приступов удушья.

## Библиография к лекции 8

1. Ахметов Н.С., Общая и неорганическая химия, М., 1988, стр. 42-44
2. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ., М., 1993
3. . Популярная библиотека химических элементов. Кн.1-я, Водород-палладий. – М.: Наука, 1983. – 575 с., с.458
4. . Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
5. Флюороз [http://www.medicus.ru/mprofilactics/pats/?cont=article&art\\_id=4091](http://www.medicus.ru/mprofilactics/pats/?cont=article&art_id=4091)
6. . Небел Б. Наука об окружающей среде: Как устроен мир: В 2-х т., Т.1, Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 424 с., с.328
7. . Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 189с., с.41
8. . Шноль С. "Голубая кровь" Знание-Сила, № 10-11, 1997, Интернет: [http://vivovoco.nns.ru/VV/PAPERS/HISTORY/VV\\_HI12W.HTM](http://vivovoco.nns.ru/VV/PAPERS/HISTORY/VV_HI12W.HTM)
9. Сухой аэрозоль хлорида натрия главный действующий фактор спелео- и галотерапии <http://www.kved.ru/php/content.php?id=488&pr=print>
10. . Леенсон И. Яды и токсины Химия и жизнь – XXI век, 2001, № 7-8, с. 64-67
11. . Франке З. Химия отравляющих веществ. Т.1. Пер. с нем. – М.: Химия, 1973. – 440 с.
12. . Антонов Н.С. Химическое оружие на рубеже двух столетий М.: "Прогресс", 1994. – 174 с., с.33
13. . Оксенгендлер Г.И. Яды и организм: Проблемы химической опасности. СПб.: Наука, 1991. – 320 с., с.192

14. Павлович М. Химическая война. М., 1925, Интернет <http://magister.msk.ru/library/revolt/pavlm007.htm>
15. Антонов Н.С. Химическое оружие на рубеже двух столетий М.: “Прогресс”, 1994. – 174 с., с.11
16. Павлович М. Химическая война. М., 1925, Интернет <http://magister.msk.ru/library/revolt/pavlm007.htm>

---

<sup>1</sup> Ахметов Н.С., Общая и неорганическая химия, М., 1988, стр. 42-44

<sup>2</sup> Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ., М., 1993

<sup>3</sup> Популярная библиотека химических элементов. Кн.1-я, Водород-палладий. – М.: Наука, 1983. – 575 с., с.458

<sup>4</sup> Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

<sup>5</sup> Флюороз [http://www.medicus.ru/mprofilactics/pats/?cont=article&art\\_id=4091](http://www.medicus.ru/mprofilactics/pats/?cont=article&art_id=4091)

<sup>6</sup> Небел Б. Наука об окружающей среде: Как устроен мир: В 2-х т., Т.1, Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 424 с., с.328

<sup>7</sup> Эйхлер В. Яды в нашей пище: Пер. с нем. – М.: Мир, 1993. – 189с., с.41

<sup>8</sup> Шноль С. “Голубая кровь” Знание-Сила, № 10-11, 1997, Интернет:

[http://vivovoco.nns.ru/VV/PAPERS/HISTORY/VV\\_HI12W.HTM](http://vivovoco.nns.ru/VV/PAPERS/HISTORY/VV_HI12W.HTM)

<sup>9</sup> Сухой аэрозоль хлорида натрия главный действующий фактор спелео- и галотерапии

<http://www.kved.ru/php/content.php?id=488&pr=print>

<sup>10</sup> Леенсон И. Яды и токсины Химия и жизнь – XXI век, 2001, № 7-8, с. 64-67

<sup>11</sup> Франке З. Химия отравляющих веществ. Т.1. Пер. с нем. – М.: Химия, 1973. – 440 с.

<sup>12</sup> Антонов Н.С. Химическое оружие на рубеже двух столетий М.: “Прогресс”, 1994. – 174 с., с.33

<sup>13</sup> Оксенгендлер Г.И. Яды и организм: Проблемы химической опасности. СПб.: Наука, 1991. – 320 с., с.192

<sup>14</sup> Павлович М. Химическая война. М., 1925, Интернет <http://magister.msk.ru/library/revolt/pavlm007.htm>

<sup>15</sup> Антонов Н.С. Химическое оружие на рубеже двух столетий М.: “Прогресс”, 1994. – 174 с., с.11

<sup>16</sup> Павлович М. Химическая война. М., 1925, Интернет <http://magister.msk.ru/library/revolt/pavlm007.htm>