

Odkrycia i wynalazki znacznie przyspieszają rozwój cywilizacji. Często jednak zamiast służyć poprawie jakości życia są stosowane w nieodpowiednim celu, np. do działań militarnych (ryc. 2.12.). Najprostszą bronią mogą być naturalne właściwości substancji, np. ich temperatura wrzenia. Kiedyś na wojska szturmujące mury wylewano wrzącą wodę, rozgrzaną smołę, a nawet stopiony ołów. Do działań zbrojnych powszechnie wykorzystywano też właściwości:

- ▶ żrące, m.in. wapna palonego, czyli tlenku wapnia CaO ,
- ▶ silnie utleniające, np. fosforu białego P,
- ▶ toksyczne, np. cykuty (trującego wyciągu roślinnego).

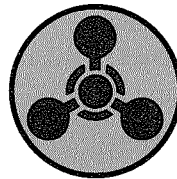


Ryc. 2.12. Ogień grecki – będący pierwowzorem napalmu – to mieszanina ropy naftowej, siarki, saletry oraz wapna palonego. Wykorzystywano ją w bitwach morskich, ponieważ zapalała się w kontakcie z wodą.

Dla niektórych wynalazków, które pierwotnie wykorzystywano do celów wojskowych, znaleziono też pozytywne zastosowanie, np. silnie wybuchową nitroglicerynę stosuje się jako lek nasercowy.

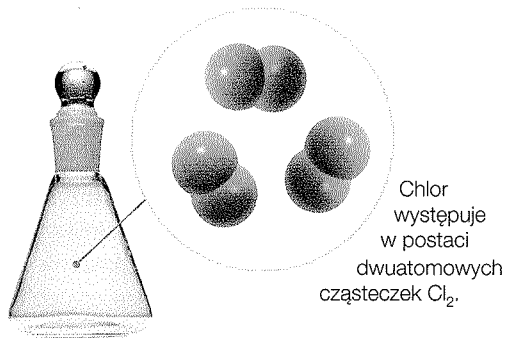
■ Broń chemiczna

Broń chemiczna (ryc. 2.13.) to substancje wykorzystywane w celach militarnych (do rażenia ludzi), a także środki techniczne służące do przenoszenia tych substancji.



Ryc. 2.13. Symbol broni chemicznej.

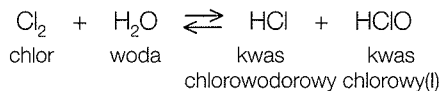
Pierwszym gazem bojowym był **chlor Cl_2** (ryc. 2.14.), zastosowany przez Niemców w 1915 r. podczas I wojny światowej. Pionierem stosowania chloru jako gazu bojowego był **Fritz Haber** (1868–1934). Tego gazu użyli także m.in. powstańcy podczas wojny w Iraku w 2007 r.



Chlor występuje w postaci dwuatomowych cząsteczek Cl_2 .

Ryc. 2.14. Chlor jest gazem o żółtozielonej barwie, ostrym zapachu i gęstości większej od gęstości powietrza.

Właściwości toksyczne chloru objawiają się, gdy reaguje on z wodą znajdującą się w organizmie człowieka:

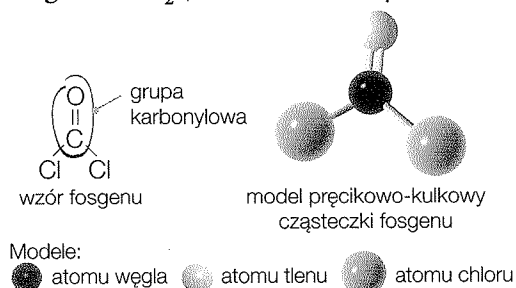


Jednym z produktów tej reakcji chemicznej jest roztwór kwasu chlorowodorowego (kwasu solnego) HCl , który działa drażniąco np. na błony śluzowe układu oddechowego. Chlor jest dość łatwy do wykrycia ze względu na charakterystyczny zapach. Można się przed nim ochronić za pomocą masek gazowych.

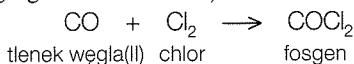
Obecnie chloru nie stosuje się do działań militarnych, lecz np.:

- ▶ w syntezie chemicznej – do otrzymywania kwasu chlorowodorowego,
- ▶ przy uzdatnianiu wody (np. w basenach),
- ▶ do wybielania tkanin.

Ze względu na wady chloru (ma ostry zapach, podczas gdy broń powinna atakować niepostrzeżenie) zaczęto poszukiwać skuteczniejszych środków. Pierwszym z nich był **fosgen** COCl_2 (dichlorek karbonylu):



Fosgen (ryc. 2.15.) to bezbarwny gaz o temperaturze wrzenia $8,3^\circ\text{C}$. Działa on na białka pęcherzyków płucnych, czego skutkiem jest uduszenie. W niskim stężeniu ma zapach świeżo skoszonej trawy lub siana. Otrzymuje się go głównie w reakcji chemicznej:



Fosgen ma również korzystne zastosowania, np. w syntezie chemicznej – do otrzymywania poliwęglanów oraz izocyjanianów (związków chemicznych o wzorze ogólnym $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), będących surowcami do produkcji tworzyw sztucznych – poliuretanów.



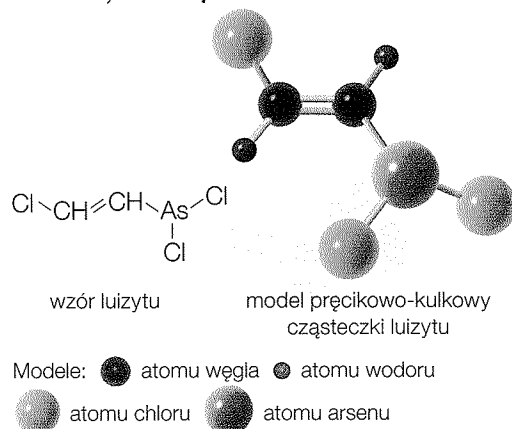
Ryc. 2.15. Fosgen był wykorzystywany jako gaz bojowy w I wojnie światowej oraz podczas wojny chińsko-japońskiej w latach 1937–1945.

Czy wiesz, że...

Fosgen po raz pierwszy został otrzymany przez Fritza Habera – pochodzącego z Wrocławia niemieckiego chemika i laureata Nagrody Nobla (przyznanej mu w 1918 r. za opracowanie przemysłowej metody produkcji amoniaku). Już w czasie I wojny światowej intensywnie pracował nad bronią chemiczną. Odkrył też cyklon B – preparat cyjanowodoru stosowany przez hitlerowców do masowej eksterminacji ludzi w obozach koncentracyjnych. Jego zespół naukowy opracował natomiast iperyt.

Substancje nieorganiczne, do których zaliczają się chlor i fosgen, na ogół nie są zbyt skutecznymi środkami bojowymi, a ich zastosowanie ogranicza się najczęściej do ściśle określonych sytuacji.

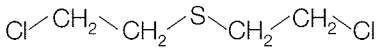
Najwcześniej **wytworzonym związkiem organicznym**, stosowanym jako broń chemiczna, jest **luizyt**:



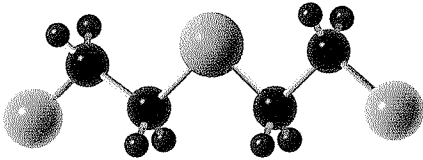
Luizyt to gaz, który łatwo przenika przez ubranie, a nawet przez gumę. Jego działanie toksyczne jest spowodowane obecnością w cząsteczce atomu arsenu As oraz tym, że jednym z produktów jego rozkładu w organizmie jest kwas chlorowodorowy HCl . Odkryto go w 1904 r., a jako środek bojowy był stosowany do lat 50. XX w.

Inną grupę środków bojowych stanowią **iperyty**. Należą do nich **iperyty siarkowe** oraz **iperyty azotowe**. Jednym z iperytów

siarkowych jest **gaz musztardowy**, którego nazwa pochodzi od charakterystycznego zapachu. Nazwa systematyczna tego związku chemicznego to siarczek bis(2-chloroetylu):



wzór gazu musztardowego

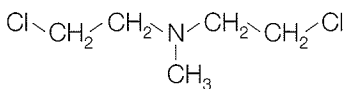


model pręcikowo-kulkowy cząsteczki gazu musztardowego

Modele: ● atomu węgla ● atomu wodoru
● atomu chloru ● atomu siarki

W organizmie gaz musztardowy odszczepia anion chloru Cl^- i tworzy bardzo reaktywny chemicznie kation, który przyłącza się do nukleotydów guaninowych w DNA. Uniemożliwia to podział komórek i prowadzi do ich śmierci – jest to tzw. **działanie cytostatyczne, wykorzystywane w leczeniu nowotworów**. Gaz musztardowy jest silnie mutagenny i rakotwórczy, powoduje bardzo poważne oparzenia chemiczne. Po raz pierwszy otrzymano go już na początku XIX w., ale zastosowano w celach militarnych dopiero podczas I wojny światowej, np. pod Ypres w 1917 r. – stąd wywodzi się nazwa iperyt.

Iperyty azotowe to grupa amin zawierających atomy chloru. Ich najprostszym przykładem jest mustyna, czyli bezbarwna ciecz o rybiym zapachu. Nazwa systematyczna tego związku chemicznego to bis(2-chloroetylo) metyloamina.



wzór mustyny

Mechanizm toksycznego działania iperytów azotowych jest podobny jak w wypadku iperytów siarkowych – również są

cytostatykami i także **służą jako leki przeciwnowotworowe**. Były na wyposażeniu wojsk w czasie II wojny światowej, ale nigdy nie zostały użyte do celów bojowych.

Czy wiesz, że...

Broń chemiczną ze względu na sposób działania można podzielić następująco:

Typ środków bojowych/pomocniczych	Przykłady
paraliżujące	sarin, soman, tabun
parzące	luizyt, iperyty
duszące	chlor, fosgen
drażniące	oksym fosgenu, kapsaicyna, gazy łzawiące
ogólnodziałające (poprzez układ krwionośny)	cyjanowodór, cyjanki
psychochemiczne	LSD

Po zakończeniu II wojny światowej Amerykanie i Rosjanie podjęli decyzję o zatopieniu broni chemicznej przejętej od hitlerowskich Niemiec. Zdobyto jej 296 tys. ton, głównie iperytu. Ze względów ekonomicznych na miejsce zatopienia wybrano Bałtyk. Pojemniki, w których zatopiono te substancje, korodują w wodzie morskiej, uwalniając swoją zawartość. Zestalony iperyt dryfuje po morzu i trafia do rybackich sieci oraz na plaże (bywa mylony z bursztynem). Tymczasem jest to bardzo niebezpieczna substancja, która może powodować oparzenia (nawet III stopnia). Do największej tragedii doszło w 1955 r. w Dartówku. Morze wyrzuciło beczkę z wciąż płynnym iperytem. Ponad setka dzieci przebywających na plaży doznała poparzeń, a cztery z nich straciły wzrok. Zagrożenie ciągle istnieje. W 1997 r. polscy rybacy wyłowili w okolicy Władysławowa bryłę iperytu o masie 5 kg.

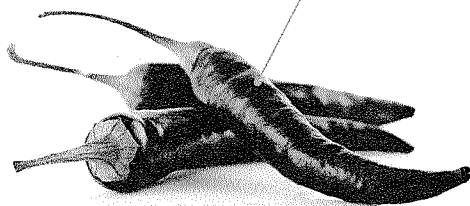
W 1997 r. wprowadzono **Konwencję o zakazie broni chemicznej** (ang. *Chemical Weapons Convention*), która zakazuje produkcji, rozwoju, składowania, przekazywania i nabywania oraz używania broni chemicznej. Nakazuje również zniszczenie lub przestawienie na inną produkcję wszelkich instalacji służących wytwarzaniu tej broni oraz zniszczenie wszystkich zapasów broni chemicznej. Tylko sześć państw nie podpisało tej konwencji: Angola, Egipt, Korea Północna, Somalia, Sudan Południowy i Syria.

■ Bojowe środki pomocnicze

Bojowe środki pomocnicze są to chemiczne środki bojowe **przeznaczone do stosowania w warunkach cywilnych**. Ich celem jest unieszkodliwianie ludzi bez powodowania trwałego uszczerbku na zdrowiu. Stosuje się je najczęściej podczas tłumienia zamieszek. Do najpopularniejszych tego typu środków należą **gazy łzawiące** (lakrymatory), takie jak gaz pieprzowy. Jest on powszechnie stosowany do samoobrony. Składnikiem aktywnym gazu pieprzowego jest **kapsaicyna** (lub jej pochodne). Kapsaicyna to substancja drażniąca o niezwykle silnym działaniu, otrzymywana z papryki, głównie chili (nazwa gazu powstała przez błędne tłumaczenie ang. terminu *pepper gas* jako „gaz pieprzowy”, zamiast „gaz paprykowy”). Działa ona na nerwy czuciowe, a w kontakcie z tkankami powoduje wrażenie palenia.

Osoba, której twarz opryskano gazem pieprzowym, odczuwa najpierw silne pieczenie powiek i oczu, co zmusza ją do ich zamknięcia. Potem, wskutek wdychania i połykania gazu, następuje silny kaszel. Kapsaicyna (ryc. 2.16.) zmywa się i wypłukuje z organizmu bardzo powoli. **Stosuje się ją też w medycynie** jako składnik maści łagodzących bóle oraz do leczenia łuszczycy.

Ze względu na budowę cząsteczek kapsaicyna nie rozpuszcza się w wodzie, lecz w tłuszczach i alkoholach.



Ryc. 2.16. Kapsaicyna występująca w papryce chili jest jedną z najostrzejszych znanych substancji. Ma wartość 16 mln w skali pikantności Scoville'a, podczas gdy np. pieprz cayenne – do 50 tys.

Modele: ● atomu węgla ● atomu wodoru
● atomu azotu ● atomu tlenu

Czy wiesz, że...

Do likwidacji roślinności (zniszczenie osłony przeciwnika) podczas wojny w Wietnamie stosowano Agent Orange (mieszaninę pestycydów). Okazało się, że wyrządził on nie tylko poważne szkody w środowisku przyrodniczym, lecz także miał działanie teratogenne – dzieci żołnierzy rodziły się z wadami rozwojowymi. Agent Orange wraz z Agent Purple, Agent Pink, Agent Green, Agent Blue i Agent White tworzą grupę tzw. tęczyowych herbicydów. Angielskie słowo *agent* nie oznacza w tym wypadku „agenta” na miarę Jamesa Bonda, lecz „środek”.

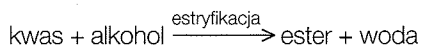
■ Substancje wybuchowe

Wybuch to gwałtowna reakcja spalania lub rozkładu. Wydzielająca się energia podgrzewa układ wybuchający do bardzo wysokiej temperatury, przez co powstające produkty (często gazowe) gwałtownie się rozprężają. Szybki wzrost ciśnienia powoduje falę uderzeniową, która wywiera niszczycielski wpływ na otoczenie. Falę tę odbieramy jako huk eksplozji.

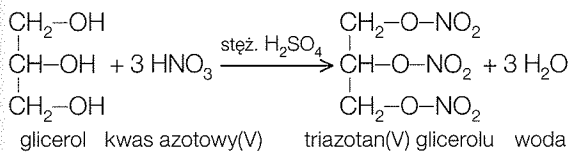
Najstarszą substancją wybuchową jest **proch czarny**, wynaleziony w Chinach prawdopodobnie przed IX w. Do Europy dotarł w średniowieczu przez Bliski Wschód. Składnikami prochu czarnego są węgiel, siarka i saletry: potasowa KNO_3 lub sodowa NaNO_3 . Proch czarny jest substancją wybuchającą wskutek spalania się, podobnie jak mieszaniny gazów, takich jak wodór i tlen (mieszanina piorunująca) lub metan w powietrzu.

Związkiem chemicznym, który wybuch pod wpływem bodźca mechanicznego, np. wstrząsu, jest **triazotan(V) glicerolu** (triazotan(V) propano-1,2,3-triolu), potocznie nazywany **nitrogliceryną**. Do wybuchowego rozkładu nitrogliceryny nie jest konieczny tlen z powietrza!

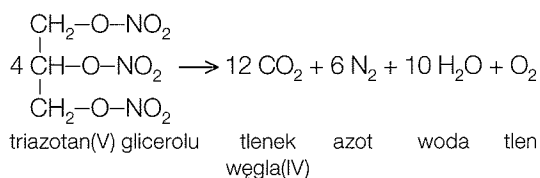
Nitrogliceryna to związek chemiczny należący do estrów nieorganicznych, otrzymywany w reakcji **estryfikacji** (patrz 14. *Barwy i zapachy świata*). Zapis ogólny reakcji estryfikacji:



Wynalazcą nitrogliceryny jest włoski chemik **Ascanio Sobrero** (1812–1888, ryc. 2.17.), który w połowie XIX w. otrzymał ją w reakcji chemicznej przedstawionej równaniem:



Substancja ta była pierwszym materiałem wybuchowym o sile wybuchu większej od prochu czarnego. Wynalazca usilnie odradzał jednak jej zastosowania w praktyce z uwagi na łatwość spowodowania eksplozji, w której wyniku powstaje mieszanina gazów:



Fala uderzeniowa wywołana przez rozkład nitrogliceryny porusza się z prędkością 30



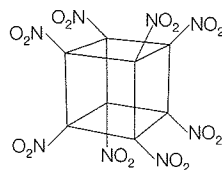
Ryc. 2.17. Ascanio Sobrero w pracach naukowych, a także w prywatnej korespondencji zaznaczał, że otrzymana przez niego nitrogliceryna jest niezwykle niebezpieczna.

razy większą od prędkości dźwięku, temperatura wybuchającej mieszaniny osiąga nawet 5000°C , a powstające gazy mają w warunkach normalnych objętość 1200 razy większą od początkowej objętości nitrogliceryny.

Nitrogliceryna jest trującą, oleistą cieczą o gęstości 1,5 raza większej od gęstości wody. Jej temperatura topnienia wynosi 11°C . Trudno rozpuszcza się w wodzie. Obecnie stosuje się ją głównie do produkcji dynamitu oraz jako **składnik paliw raketowych**. Ponadto **nitrogliceryna znalazła zastosowanie w medycynie w leczeniu choroby niedokrwiennej serca**, gdyż rozszerza naczynia krwionośne.

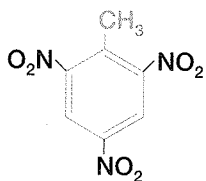
Grupa $-\text{NO}_2$, występująca jako grupa nitrowa lub azotanowa, należy do najczęściej spotykanych **eksplozoforów** – grupy atomów, które nadają związkom organicznym m.in. właściwości wybuchowe. Zwykle im więcej grup $-\text{NO}_2$ w cząsteczce, tym związek chemiczny ma wyższe parametry detonacyjne.

Jedną z najsilniejszych substancji wybuchowych jest oktanitrokuban, czyli pochodna niezwykłego węglowodoru kubanu C_8H_8 , którego szkielet węglowy ma kształt sześcianu. Zawiera on aż osiem grup nitrowych w cząsteczce. Przez odkrywców został nazwany „bum-bum”.

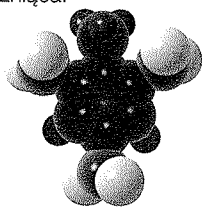


Czy wiesz, że...

Popularnym materiałem wybuchowym jest też trotyl, określane skrótem TNT (od nazwy **trinitrotoluen**). Jest to substancja stała o żółtej barwie, toksyczna i drażniąca:



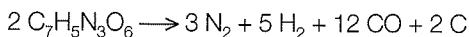
wzór TNT



model czasowy cząsteczki TNT

Modele: ● atomu węgla ● atomu tlenu
● atomu wodoru ● atomu azotu

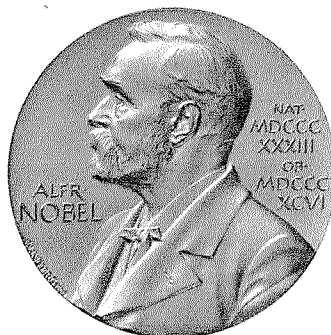
Trotyl otrzymał w 1863 r. niemiecki chemik Julius Wilbrand. W postaci czystej jest to materiał wybuchowy nieco słabszy od dynamitu, ale znacznie bezpieczniejszy w produkcji i stosowaniu. Reakcja wybuchowego rozkładu trotylu zachodzi głównie pod wpływem bodźca uderzeniowego i można ją przedstawić równaniem:



Trotyl służy dziś jako wzorzec siły wybuchu, np. moc bomb atomowych podaje się w kilotonach lub megatonach trotylu. Bomba Little Boy, zrzucona na Hiroszimę, miała moc wybuchu wynoszącą 15–16 kt TNT.

Stosowanie nitrogliceryny rozpowszechnił szwedzki chemik **Alfred Nobel** (1833–1896), który początkowo używał jej do produkcji broni. Jednak w jego fabryce doszło przez nią do wypadku – od wybuchu nitrogliceryny zginęło kilkunastu ludzi, w tym jego młodszy brat. Od tej pory Nobel próbował znaleźć sposób na zwiększenie bezpieczeństwa podczas prac z nitrogliceryną. Efektem tych poszukiwań było połączenie nitrogliceryny z **absorbentem**, czyli substancją pochłaniającą. Jako absorbent stosuje się np. ziemię okrzemkową albo trociny, a zapoczątkowanie wybuchu wymaga użycia zapalnika lub ognia. Swój wynalazek Nobel (ryc. 2.18.) nazwał **dynamitem**. Obecnie **dynamit stosuje się głównie do celów cywilnych** – wysadzania skał w **górnictwie**, **podczas budowy dróg, torów kolejowych, tuneli** oraz do **prac rozbiorczych**.

a)



b)

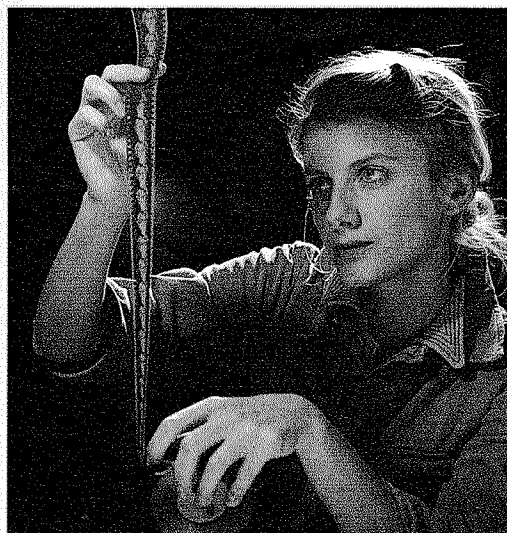


Ryc. 2.18. Nagrodę Nobla otrzymują ludzie, którzy „przynieśli największe korzyści ludzkości” w dziedzinach chemii, fizyki, fizjologii lub medycyny, literatury oraz w zakresie działań pokojowych. Fotografia przedstawia awers (a) i rewers (b) medalu wręczanego laureatom tej nagrody.

Na swoich wynalazkach Alfred Nobel dorobił się fortuny. Był posiadaczem 350 patentów oraz 90 fabryk broni. Jego rodzina zajmowała się produkcją broni podczas wojny krymskiej (1853–1856), a także wydobyciem ropy naftowej w regionie Morza Kaspijskiego. Nobel chciał jednak, aby pieniądze zdobyte głównie dzięki produkcji narzędzi do niszczenia i zabijania przysłużyły się ludzkości. Dlatego w swoim testamencie ufundował przyznawaną do dziś nagrodę. Przeznaczył na ten cel 94% swojego majątku.

■ Proch bezdymny i napalm

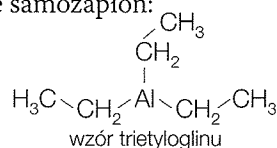
Niemiecki chemik **Christian F. Schönbein** [wym. szunbajn] (1799–1868) rozlał mieszaninę kwasu azotowego(V) z kwasem siarkowym(VI), wytarł plamę tkaniną bawełnianą, a następnie rozwiesił ją na piecu. Tkanina po wysuszeniu eksplodowała. W ten sposób został odkryty materiał wybuchowy – ester kwasu nieorganicznego – azotan(V) celulozy, nazywany bawełną strzelniczą (**nitrocelulozą**). Dawniej stosowano go jako celuloid do wytwarzania **taśm filmowych**, które były **łatwopalne** (fakt ten został wykorzystany w filmie *Bękarty wojny*, ryc. 2.19.).



Ryc. 2.19. Kadr z filmu *Bękarty wojny*, 2009 r., reż. Quentin Tarantino.

Obecnie nitrocelulozę stosuje się do produkcji **prochu bezdymnego**. Ma on dużo większą siłę wybuchu od prochu czarnego i używa się go do broni strzeleckiej i artyleryjskiej.

Napalm to rozpuszczona w ciekłych węglowodorach mieszanina soli organicznych glinu i kwasów stearynowego, palmitynowego, naftenowego, laurynowego, często z dodatkiem związku metaloorganicznego – trietyloglinu, który w kontakcie z powietrzem powoduje samozapłon:



Napalm jest gęstą cieczą, która przykleja się do podpalanej powierzchni i dzięki swojej konsystencji słabo się rozpryskuje, a czasem w wyniku spalania wydziela trujący dym, co dodatkowo zwiększa jej wartość bojową. Temperatura przy spalaniu napalmu może sięgać 1200°C. Dziś stosuje się raczej tzw. napalm B, zawierający polistyren, benzen i benzynę. Napalm był używany m.in. przez wojska amerykańskie w II wojnie światowej oraz podczas wojen w Korei i Wietnamie (przedstawia to jedna ze scen filmu *Czas Apokalipsy*, ryc. 2.20.).



Ryc. 2.20. Kadr z filmu *Czas Apokalipsy*, 1979 r., reż. Francis Ford Coppola.

