

Лекція 8-9

Тема. Отруйні та сильнодіючі речовини, які ізолюються з біологічного матеріалу перегонкою з водяною парою.

Мета. Ознайомити студентів з властивостями, токсичною дією та методами ідентифікації отруйних та сильнодіючих речовин, які ізолюються з біологічного матеріалу перегонкою з водяною парою.

План

1. Ціанідна кислота
2. Формальдегід
3. Метиловий спирт
4. Етиловий спирт
5. Ізоаміловий спирт
6. Ацетон
7. Фенол
8. Крезол
9. Хлороформ
10. Хлоралгідрат
11. Тетрахлорметан
12. Дихлоретан
13. Тетраетилсвинець
14. Оцтова кислота
15. Етиленгліколь

Зміст лекції

1. Ціанідна кислота

Ціанідна (синильна, ціанистоводнева) кислота - газ або безбарвна рідина ($T_{\text{кип}} 25,6^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{топл}} -13,3^{\circ}\text{C}$, густина $0,699 \text{ г/см}^3$), має запах гіркою мигдалю, легко змішується з водою та деякими органічними розчинниками. За $-13,3^{\circ}\text{C}$ ціанідна кислота твердне, утворюючи волокнисту кристалічну масу. HCN є слабкою кислотою, її витісняють з солей навіть карбонатна та слабкі органічні кислоти.

У природі ціанідна кислота не трапляється у вільному стані, а лише у вигляді хімічних сполук, до яких належать глікозиди (амигдалін, пруназин, дурин та ін.). Амигдалін міститься в насінні гіркою мигдалю, кісточках персиків, абрикосів, слив, вишень, у листі лавровишні тощо. Цей глікозид під впливом кислот розщеплюється на глюкозу, бензальдегід і ціанідну кислоту. Пруназин міститься в пенсильванській вишні, дурин - у просі. Синильна кислота може утворюватися під час горіння целулоїду. Сліди цієї кислоти містяться в тютюновому димі.

Солі ціанідної кислоти (ціаніди) легко гідролізуються у воді. Під час зберігання водні розчини ціанідів при доступі карбон (IV) оксиду розкладаються:



Застосування. Дія на організм. Ціанідна кислота та її солі дуже отруйні. За токсичністю синильна кислота перевершує багато відомих отрут. Слід пам'ятати, що при додаванні сильних кислот до ціанідів одразу ж виділяється HCN, яка може бути причиною важких, а іноді й смертельних отруєнь. Отруєння можуть спричинювати і різноманітні сполуки синильної кислоти (хлорціан, бромціан та ін.). Зареєстровані випадки отруєння людей насінням мигдалю. Смерть у дорослих може настати при з'їданні 40-60 шт., а в дітей – 10-20 шт. насінин мигдалю. При вдиханні великих концентрацій HCN смерть може настати миттєво від зупинки дихання і серця. Враховуючи високу токсичність ціанідної кислоти та її солей, працювати з ними в лабораторії можна лише у витяжній шафі з хорошою вентиляцією.

Ціанідна кислота пригнічує активність внутрішньоклітинних ферумвмісних дихальних ферментів. При пригніченні синильною кислотою клітини організму не засвоюють кисень, що надходить з кров'ю. Внаслідок цього виникає клітинне кисневе голодування, незважаючи на те, що кров насичена киснем.

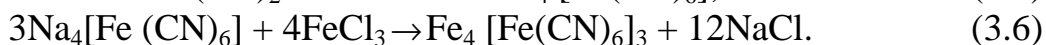
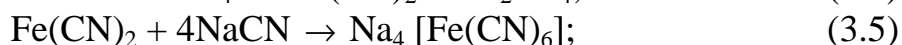
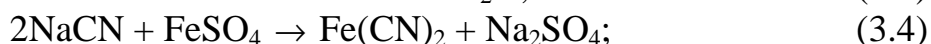
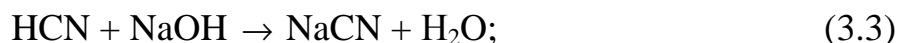
Виявлення HCN і ціанідів. Ізолювання ціанідної кислоти і ціанідів з біологічного матеріалу здійснюють перегонкою з водяною парою. З цією метою 3-5 мл першого дистилляту збирають у пробірку, що містить 2 мл 2 %-го розчину натрій гідроксиду. Оскільки HCN швидко розкладається в організмі, дослідження біологічного матеріалу на наявність цієї кислоти та її солей бажано проводити відразу ж після розтину трупа.

При отруєнні ціанідною кислотою і ціанідами отрути можна виявити у вмісті шлунка і не виявити в паренхіматозних органах.

Роблячи висновок про отруєння ціанідною кислотою і ціанідами на основі результатів хіміко-токсикологічного аналізу біологічного матеріалу, слід враховувати те, що ціаніди в невеликих кількостях (близько 6 мкг) можуть міститися в сечі осіб, які не зазнали дії цих сполук. У сечі курців кількість ціанідів може бути майже в 3 рази більшою, ніж у крові осіб, які не палять. У крові ціаніди можуть утворюватися і посмертно.

Для виявлення ціанідної кислоти в дистиллятах використовують кілька реакцій, з них найбільш доказовою є реакція утворення берлінської блакиті. Інші реакції використовують як допоміжні, а також для виявлення ціанідів у порошках, рідинах та інших об'єктах.

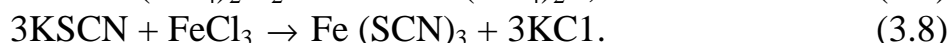
1. Реакція утворення берлінської блакиті. При добавлянні ферум (II) сульфату до лужного розчину ціанідів утворюється ферум (II) ціанід, який при взаємодії з надлишком ціанідів, а потім з ферум (III) сульфатом або хлоридом утворює берлінську блакить:



Під час утворення берлінської блакиті відбуваються й побічні реакції між солями феруму та лугом (утворюються ферум гідроксиди).

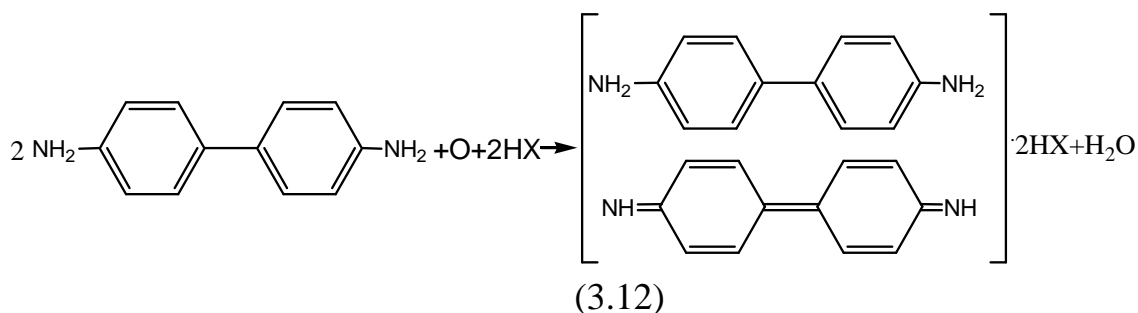
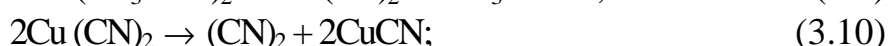
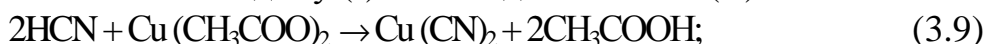
Для розчинення ферум гідроксидів і нейтралізації надлишку луку додають кислоту до появи кислої реакції. Великий надлишок доданої кислоти може сповільнити процес утворення берлінської блакиті.

2. Реакція утворення ферум (III) роданіду. Ця реакція базується на нагріванні ціанідів з розчином амоній полісульфіду, внаслідок чого утворюється роданід, при добавлянні до якого розчину ферум (III) хлориду виникає криваво-червоне забарвлення:



3. Реакція утворення бензидинової сині. Солі купруму (II) з ціанідами утворюють диціан $(\text{CN})_2$, при взаємодії якого з водою виділяється кисень, що окислює бензидин.

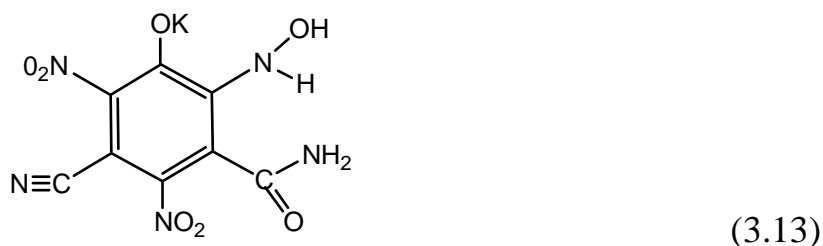
Продуктом окиснення бензидину (I) є бензидинова синь (II):



(I)

(II)

4. Реакція з пікриною кислотою. При додаванні пікринової кислоти і луку до ціанідів утворюється сіль ізопурпурової кислоти, яка має червоне забарвлення:



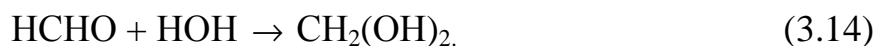
2. Формальдегід

Формальдегід (альдегід мурашиної кислоти) – газ добре розчинний у воді, з гострим специфічним запахом. Водний розчин, що містить 36,5-37,5 %, формальдегіду, називається формаліном. Формальдегід утворюється при неповному згорянні метану, окисненні метилового спирту тощо. Формальдегід, який за кімнатної температури є газом, легко полімеризується з утворенням параформальдегіду.

Відомо кілька продуктів полімеризації формальдегіду. Один з полімерів формальдегіду називається триоксиметиленом $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Він має температуру топлення 63-64°C. У водних розчинах з формальдегіду утворюється

параформальдегід. Він належить до поліоксиметилєнів, які є продуктами полімеризації значно більшої кількості молекул формальдегіду. Параформальдегід при нагріванні, особливо при наявності кислот, частково деполімеризується з утворенням формальдегіду.

Формальдегід ізолюють з біологічного матеріалу перегонкою з водяною парою. Однак за допомогою цього методу переганяються незначні кількості формальдегіду. Вважають, що формальдегід у водних розчинах перебуває у вигляді гідрату (метилєнглїколю), який важко переганяється з водяною парою:



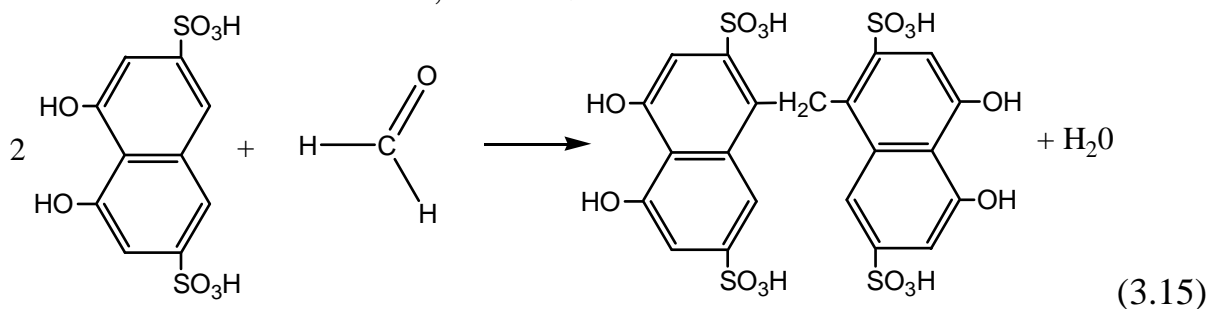
Застосування. Дія на організм. Формальдегід широко використовують у промисловості для добування пластичних мас і фенолоформальдегідних смол, дублення шкіри, одержання гексаметилєнтетраміну, синтетичного каучуку. Його використовують також для консервування анатомічних препаратів, протруювання насіння перед посівом, дезінфекції приміщєнь тощо.

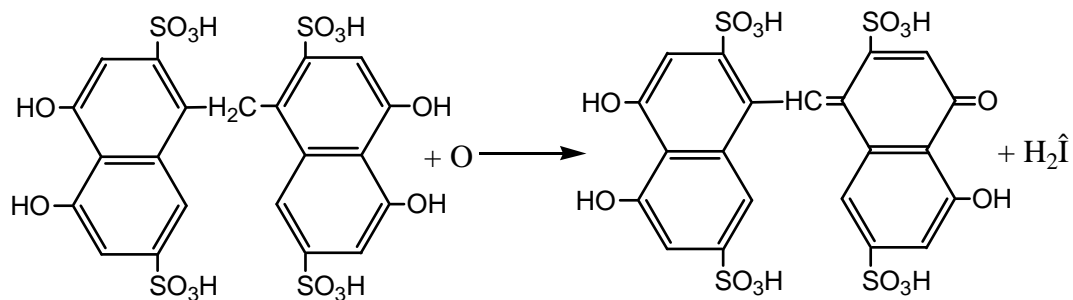
Формальдегіду властива антисептична й дезодоруюча дія. При вдиханні невеликих кількостей формальдегіду він подразнює верхні дихальні шляхи. Вдихання великих концентрацій формальдегіду може спричинити раптову смерть внаслідок набряку і спазму голосової щїлини. Потрапляння формальдегіду в організм через рот може викликати ураження слизової оболонки рота, стравоходу, нудоту, блювання, пронос. Формальдегід пригнічує діяльність центральної нервової системи, що може призвести до втрати свідомості, виникнення судом. Під впливом формальдегіду розвиваються дегенеративні ураження печінки, нирок, серця і головного мозку. Формальдегід впливає на деякі ферменти. 60-90 мл формалїну є смертельною дозою.

Виявлення формальдегіду. У хїміко-токсикологічному аналізі для виявлення формальдегіду використовують реакції з хромотроповою кислотою, фуксинсульфїтною кислотою, розчином кодеїну в сульфатній кислоті, резорцином та ін.

1. Реакція з хромотроповою кислотою. Хромотропова кислота (1,8-діоксинафталїн-3,6-дисульфокислота) з формальдегідом при наявності сульфатної кислоти дає фіолетове забарвлення. Під час взаємодії формальдегіду з хромотроповою кислотою концентрована сульфатна кислота одночасно є водовідбирним засобом і окисником. Спочатку сульфатна кислота спричинює конденсацію формальдегіду з хромотроповою кислотою, а потім окиснює утворений продукт конденсації.

Для успішного перебігу цієї реакції концентрація сульфатної кислоти повинна становити не менше, ніж 72 %.

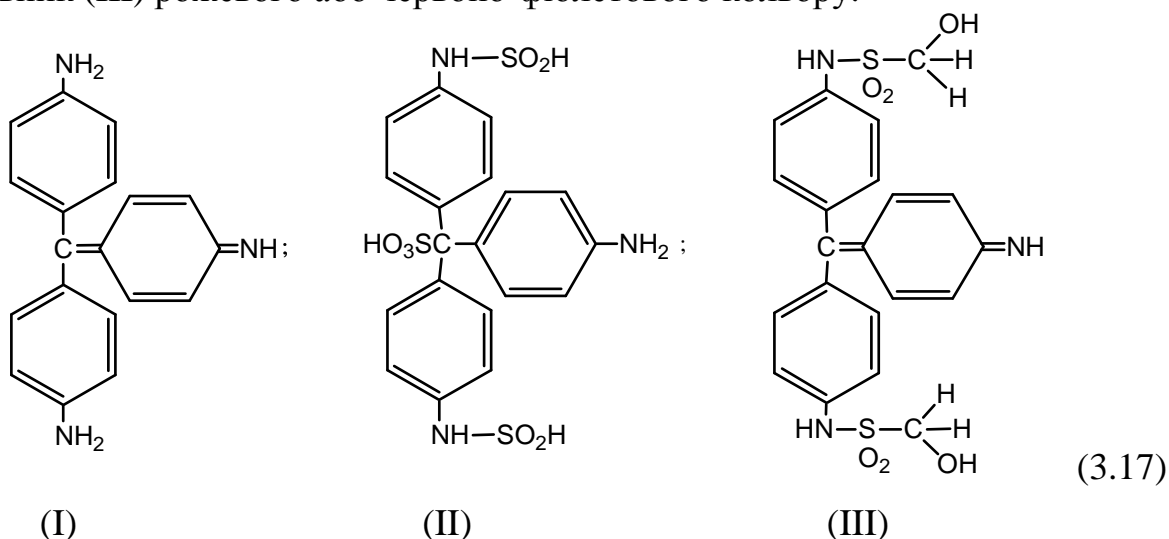




(3.16)

2. Реакція з фуксинсульфитною кислотою. Фуксинсульфитна кислота (реактив Шиффа) з формальдегідом дає синє або синьо-фіолетове забарвлення.

Для приготування фуксинсульфитної кислоти беруть розчин парафуксину (I), що має червоне забарвлення, додають водний розчин сульфур (IV) оксиду або пропускають газ SO_2 . При цьому утворюється фуксинсульфитна кислота (II), яка не має забарвлення. Ця кислота з альдегідами утворює хіноїдний барвник (III) рожевого або червоно-фіолетового кольору:



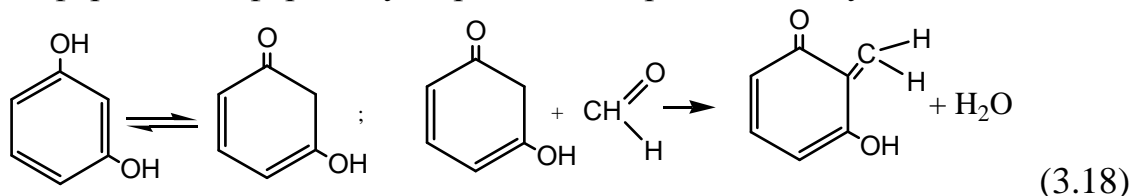
(I)

(II)

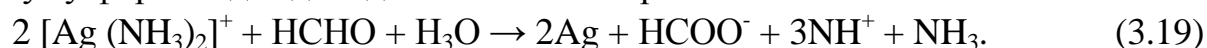
(III)

3. Реакція з кодеїном і сульфатною кислотою. При нагріванні формальдегіду з кодеїном при наявності концентрованої сульфатної кислоти з'являється синє забарвлення. Ця реакція базується на тому, що під впливом концентрованої сульфатної кислоти від кодеїну відщеплюється метоксильна група, в результаті чого утворюється морфін, що містить фенольну групу. При взаємодії морфіну з формальдегідом з'являється синє забарвлення.

4. Реакція з резорцином. Альдегіди реагують з резорцином у його таутомерній формі (кетоформі) з утворенням забарвленої сполуки:

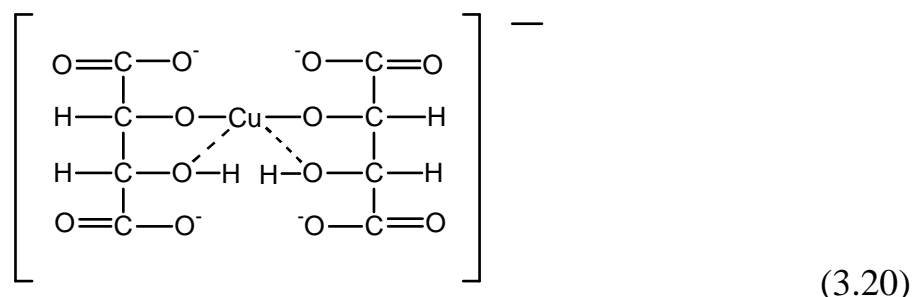


5. Реакція відновлення йонів аргентуму. З амоніачного розчину солей аргентуму формальдегід виділяє металічне срібло:



6. Реакція з реактивом Фелінга. При нагріванні реактиву Фелінга з формальдегідом випадає осад купрум (I) оксиду і гідроксиду. Купрум (I) оксид має червоне забарвлення. Забарвлення купрум (I) гідроксиду залежить від

розміру частинок. Дуже дрібні частинки мають голубувато-зелене забарвлення, а великі - червоне. Тому при взаємодії реактиву Фелінга з відновниками в переважній більшості випадків випадає жовтий або червоний осад. У реактиві Фелінга, що є сумішшю сульфату міді, лугу та сегнетової солі, мідь входить до складу комплексного йона:



3. Метиловий спирт

Метиловий спирт (метанол) - безбарвна рідина ($T_{\text{кип}} 64,5 \text{ }^\circ\text{C}$, густина $0,79 \text{ г/см}^3$), що змішується в будь-яких співвідношеннях з водою та багатьма органічними розчинниками. Метиловий спирт отруйний, горить блідо-голубим не кіптявим полум'ям. З кальцій хлоридом утворює сполуку $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, а з барій оксидом - кристали $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Метиловий спирт за запахом і смаком майже не відрізняється від етилового. Відомі випадки отруєння метиловим спиртом, випадково вжитим замість етилового.

У вільному стані в природі метиловий спирт майже не трапляється. Поширені його похідні - естерні олії, естери тощо. Раніше метиловий спирт добували сухою перегонкою деревини. Тому його ще називають деревним спиртом.

Застосування. Дія на організм. Метиловий спирт широко використовують у промисловості як розчинник лаків, фарб, як вихідну речовину для добування хлористого метилу, диметилсульфату, формальдегіду та ряду інших хімічних сполук. Він застосовується для денатурації етилового спирту, входить до складу антифризу.

Метиловий спирт може потрапляти в організм через травний канал, а також з повітрям, що вдихається, в якому знаходиться пара цього спирту. В незначних кількостях метиловий спирт може проникати в організм через шкіру. Токсичність метилового спирту залежить від обставин отруєння та індивідуальної чутливості організму. Під впливом метилового спирту відбувається ураження сітківки ока та зорового нерва, іноді настає невиліковна сліпота. Отруєння метиловим спиртом у ряді випадків закінчується смертю. Небезпека появи сліпоти виникає вже після вживання 4-15 мл метилового спирту. Смертельна доза прийнятого всередину метилового спирту становить 30-100 мл. Смерть настає в результаті зупинки дихання, набряку головного мозку та легень, колапсу або уремії. Місцева дія метилового спирту на слизові оболонки виявляється сильніше, а наркотична дія - слабше, ніж етилового спирту.

Одночасне надходження метилового і етилового спиртів в організм зменшує токсичність метилового спирту. Це пояснюється тим, що етиловий

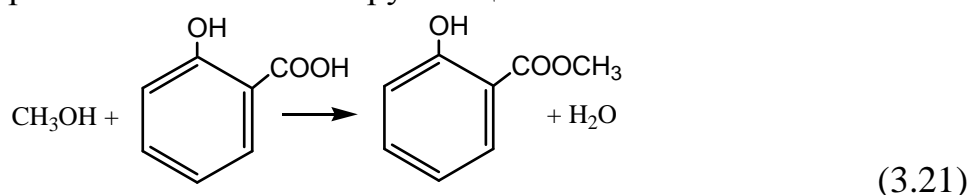
спирт зменшує швидкість окиснення метилового спирту майже на 50%, а отже, знижує його токсичність.

Метиловий спирт, що надійшов в організм, розподіляється між органами і тканинами. Найбільша кількість його накопичується в печінці, потім у нирках. Менша кількість цього спирту нагромаджується в м'язах, жирі та головному мозку.

Роблячи висновок про отруєння метиловим спиртом, слід мати на увазі, що в організмі (в нормі) може міститися 0,01-0,3 мг % метилового спирту і близько 0,4 мг мурашиної кислоти.

Виявлення метилового спирту. Для виявлення метилового спирту застосовують обмежену кількість реакцій. Більшість з них здійснюють після переведення його у формальдегід. Наявність метилового спирту можна виявити реакцією з саліциловою кислотою.

1. Реакція утворення метилового естеру саліцилової кислоти.



За допомогою цієї реакції можна виявити 0,3 мг метилового спирту в пробі.

Ця реакція не специфічна, оскільки етиловий спирт утворює з саліциловою кислотою етиловий естер, запах якого нагадує запах метилового естеру саліцилової кислоти.

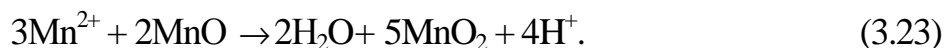
2. Окиснення метилового спирту. Більшість реакцій виявлення метилового спирту базується на окисненні його до формальдегіду і визначенні останнього за допомогою кольорових реакцій.

Перш ніж розпочати окиснення метилового спирту до формальдегіду, слід перевірити наявність цього альдегіду в досліджуваному розчині.

Для окиснення метилового спирту в формальдегід використовують калій перманганат або інші окисники:



Під час взаємодії іонів мангану з надлишком калій перманганату може утворюватися манган (IV) оксид:



Для зв'язування надлишку калій перманганату і манган (IV) оксиду додають натрій сульфід або інші відновники (натрій гідрогенсульфіт, оксалатну кислоту тощо).

3. Виявлення метилового спирту після його окиснення. Після окиснення метилового спирту до формальдегіду останній визначають за допомогою реакцій з хромотроповою кислотою, фуксинсульфітною кислотою і резорцином.

З цих реакцій специфічною на метиловий спирт (після його окиснення) є реакція з хромотроповою кислотою. Не дають цієї реакції етиловий, пропіловий, бутиловий, аміловий та ізоаміловий спирти. Деякі речовини, що містять спиртові групи, при виконанні цієї реакції можуть давати жовте або коричневе забарвлення.

4. Етиловий спирт

Етиловий спирт C_2H_5-OH (етанол, етиловий алкоголь, винний спирт) - безбарвна, летка рідина з характерним запахом, пекуча на смак (густина $0,813-0,816 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} 77-77,5^\circ\text{C}$). Етиловий спирт горить синюватим полум'ям, змішується в будь-яких співвідношеннях з водою, діетиловим етером та багатьма іншими органічними розчинниками, переганяється з водяною парою.

Етиловий спирт добувають бродінням крохмалевмісних продуктів (зерна, картоплі), фруктів, цукру тощо. Добутий бродінням етиловий спирт відганяють і одержують спирт-сирець, який очищають ректифікацією. Спирт-сирець і самогон, виготовлений в домашніх умовах, містять деяку кількість сивушних олив. Сивушні оливи відносно повільно метаболізуються в організмі. Тому тривалість дії їх на організм більша, ніж етилового спирту.

Застосування етилового спирту. Етиловий спирт широко застосовують у промисловості як розчинник і вихідний продукт для добування багатьох хімічних сполук. Цей спирт використовують у медицині як дезінфікуючий засіб. У хімічних лабораторіях він застосовується як розчинник; входить до складу багатьох спиртних напоїв.

Дія на організм і токсичність. Етиловий спирт може потрапляти в організм кількома шляхами: при прийманні всередину, при внутрішньовенному введенні, а також через легені у вигляді пари з повітрям, що вдихається.

Етиловий спирт, який надійшов в організм, діє на кору головного мозку. При цьому настає сп'яніння з характерним алкогольним збудженням. Це збудження не є результатом посилення процесу збудження, а виникає через послаблення процесу гальмування. Отже, під впливом алкоголю процеси збудження переважають над процесами гальмування. У великих дозах етиловий спирт викликає пригнічення функцій як спинного, так і довгастого мозку. При цьому може виникати стан тривалого глибокого наркозу з втратою рефлексів та пригніченням життєво важливих центрів. Під впливом етилового спирту може настати смерть внаслідок паралічу дихального центру.

Про токсичність етилового спирту свідчать випадки гострих отруєнь ним. За останнє десятиліття гострі отруєння етиловим спиртом посідають перше місце (близько 60%) серед отруєнь іншими токсичними речовинами. Алкоголь не лише викликає гострі отруєння, а й сприяє раптовій смерті від інших захворювань (насамперед серцево-судинної системи).

Ступінь токсичності етилового спирту залежить від дози, концентрації його в напоях, наявності в ньому сивушних олив та інших домішок, що додаються до напоїв для певного запаху і смаку. Орієнтовно смертельною дозою для людини вважається 6-8 мл чистого етилового спирту на 1 кг маси тіла. У перерахунку на всю масу тіла це становить 200-300 мл етилового спирту. Однак ця доза може змінюватися від чутливості до етилового спирту, умов його приймання (міцність напоїв, наповнення шлунка їжею) тощо. У одних осіб смерть може настати після приймання 100-150 г чистого етилового спирту, в той час як у інших осіб смерть не настане навіть після вживання 600-800 г його.

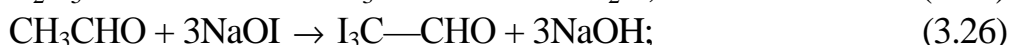
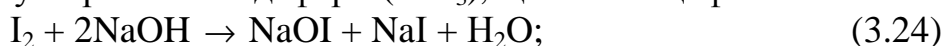
Повторні приймання алкоголю призводять до звикання, у результаті чого малі його дози перестають викликати попередній ейфоричний стан. Щоб викликати ейфоричний стан, таким особам з часом потрібна підвищена доза етилового спирту. Одночасно із звиканням виробляється пристрасть, а потім

розвивається алкогольна залежність (алкоголізм), яка характеризується прикрими переживаннями без вживання алкоголю і сильним бажанням повторних його вживань.

Розподіл в організмі. Етиловий спирт нерівномірно розподіляється в тканинах і біологічних рідинах організму. Це залежить від кількості води в органі чи біологічній рідині. Кількісний вміст етилового спирту прямо пропорційний кількості води і обернено пропорційний кількості жирової тканини в органі. Вміст води в організмі становить близько 65 % загальної маси тіла. З цієї кількості 75-85 % води міститься в крові. Враховуючи великий об'єм крові в організмі, в ній накопичується значно більша кількість етилового спирту, ніж у інших органах і тканинах. Тому визначення етилового спирту в крові має велике значення для оцінки кількості етилового спирту, що надійшов в організм.

Виявлення етилового спирту.

1. Реакція утворення йодоформу. При нагріванні етилового спирту з розчином йоду і лугом утворюється йодоформ (CHI_3), що має специфічний запах:

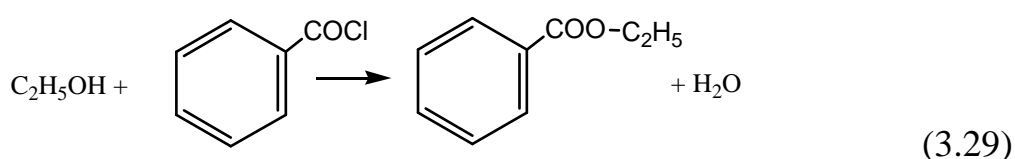


2. Реакція етерифікації. Для етерифікації етилового спирту застосовують натрій ацетат і хлористий бензоїл.

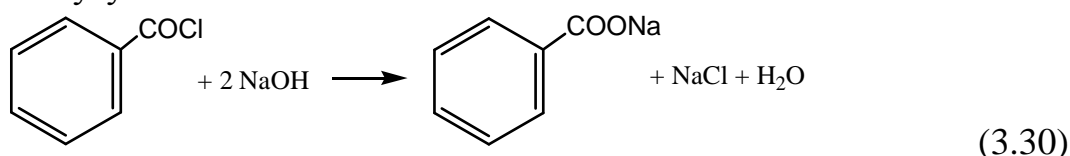
3. Реакція утворення етилацетату. Етиловий спирт з натрій ацетатом при наявності сульфатної кислоти утворює етилацетат із специфічним запахом:



4. Реакція утворення етилбензоату. Під час взаємодії етилового спирту з бензоїлхлоридом (хлористим бензоїлом) утворюється етилбензоат, що має своєрідний запах:



Розпізнанню запаху етилбензоату заважає надлишок бензоїл-хлориду, який має неприємний запах. Тому для руйнування надлишку бензоїлхлориду додають розчин лугу:



5. Реакція утворення ацетальдегіду. Етиловий спирт окиснюється калій дихроматом, калій перманганатом та деякими іншими окисниками до ацетальдегіду:



6. Окиснення етилового спирту та виявлення його за ацетальдегідом. Ацетальдегід, який утворюється при окисненні етилового спирту, можна виявити за допомогою реакції з натрій нітропрусидом і морфоліном.

Цю реакцію дають акролеїн та деякі інші альдегіди. Реакцію з морфоліном і натрій нітропрусидом дає пропіоновий альдегід лише при високій його концентрації. Формальдегід не дає цієї реакції. Тому реакцію окиснення етилового спирту до ацетальдегіду та виявлення його з морфоліном і натрій нітропрусидом можна застосовувати для розрізнення метилового і етилового спиртів.

7. Виявлення етилового спирту в напоях і розчинах методом газорідинної хроматографії. Для виявлення етилового спирту в розчинах, напоях та інших рідинах методом газорідинної хроматографії як еталонну речовину використовують 95%-й етиловий спирт. Перед введенням у дозатор хроматографа цей спирт переводять у більш летку, ніж етиловий спирт ($T_{\text{кип}} 78^{\circ}\text{C}$), сполуку - етилнітрит ($T_{\text{кип}} 17^{\circ}\text{C}$). Для цього до етилового спирту добавляють натрій чи калій нітрит і трихлороцтову кислоту:



Етилнітрит, що утворився, перебуває у вигляді газу над рідиною, його вводять у газовий хроматограф і здійснюють хроматографування.

5. Ізоаміловий спирт

Ізоаміловий спирт (2-метил-бутанол-4, або ізобутилкарбінол) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ є оптично неактивною рідиною з неприємним запахом. Ізоаміловий спирт (2-метилбутанол-4) - основна складова частина сивушних олив. До складу сивушної оливи входять також оптично активний ізоаміловий спирт $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-OH}$ (2-метилбутанол-1), ізобутиловий спирт і n-пропіловий спирт. Крім цих спиртів у сивушних оливах у незначних кількостях містяться жирні кислоти, їхні естери та фурфурол. Наявністю 2-метилбутанолу-4 в сивушних оливах пояснюється їх різкий неприємний запах і висока токсичність.

Ізоаміловий спирт (2-метилбутанол-4) є побічним продуктом спиртового бродіння сполук, які містяться в буряку, картоплі, фруктах, зерні пшениці, жита, ячменю та інших сільськогосподарських культурах.

Основним продуктом спиртового бродіння є етиловий спирт, який містить певну кількість сивушних олив. Однак при спиртовому бродінні сивушні оливи утворюються не за рахунок вуглеводів, а за рахунок амінокислот, що є продуктами гідролізу білків. Так, в умовах спиртового бродіння ізоаміловий спирт утворюється з лейцину, а оптично активний ізоаміловий спирт - з ізолейцину. Для очищення від сивушних олив спирту-сирцю, одержаного при спиртовому бродінні, здійснюють ректифікацію цього спирту.

Застосування. Дія на організм. Ізоаміловий спирт використовують у промисловості як розчинник, а також для приготування есенцій з приємним фруктовим запахом. Деякі з цих есенцій застосовуються в парфюмерії. Ізоаміловий спирт використовують для добування амілацетату, з якого виготовляють нітроцелюлозні лаки, і амілнітриту, який застосовується в медицині.

Ізоаміловий спирт у 10-12 разів токсичніший, ніж етиловий. Він діє на центральну нервову систему, має наркотичні властивості. При прийманні ізоамілового спирту з'являється головний біль, нудота, блювання. Симптоми отруєння виявляються вже після вживання 0,5 г ізоамілового спирту, смерть може викликати приймання всередину 10 -15 г цього спирту.

Виявлення ізоамілового спирту. Для ізолювання ізоамілового спирту з об'єктів біологічного походження використовують метод перегонки з водяною парою. Дослідження дистилятів на наявність ізоамілового спирту проводять для вирішення питання про отруєння самогоном, спиртом-сирцем чи іншими сурогатами етилового спирту. Для виявлення ізоамілового спирту використовують реакцію Комаровського, основу на переведенні вищих спиртів у забарвлені сполуки за допомогою ваніліну, бензальдегіду, п-диметиламінобензальдегіду, саліцилового альдегіду та інших ароматичних альдегідів. Крім реакції Комаровського для виявлення ізоамілового спирту використовують реакцію окиснення його до ізовалеріанової кислоти та реакцію утворення ізоамілацетату.

Усі ці реакції дають позитивний ефект лише при відсутності води або при наявності невеликої кількості її в суміші реагуючих речовин. Тому перед виконанням перелічених реакцій ізоаміловий спирт екстрагують з дистиляту діетиловим етером. Естерну витяжку розділяють на чотири частини, кожна з них вміщують у фарфорову чашку і випарюють. В одержаних залишках визначають наявність ізоамілового спирту.

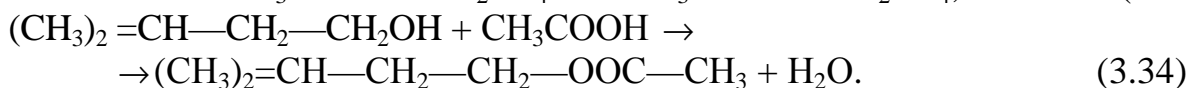
1. Реакція з саліциловим альдегідом. Ізоаміловий спирт з саліциловим альдегідом при наявності концентрованої сульфатної кислоти дає забарвлення. За одними даними, у цій реакції концентрована сульфатна кислота віднімає воду від ізоамілового спирту, в результаті чого утворюється ізоамілен $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH=CH}_2$, який взаємодіє з саліциловим альдегідом. Згідно з іншими даними, концентрована сульфатна кислота окиснює ізоаміловий спирт. Альдегід ізовалеріанової кислоти, що утворюється при цьому, вступає в реакцію конденсації з саліциловим альдегідом.

Цю реакцію дають спирти, що мають більше трьох атомів карбону в молекулі. Не дають цієї реакції метиловий і етиловий спирти.

2. Реакція з п-диметиламінобензальдегідом. Ізоаміловий спирт з п-диметиламінобензальдегідом при наявності концентрованої сульфатної кислоти дає забарвлення (реакція Комаровського).

Цю реакцію не дають метиловий і етиловий спирти. Її дають вищі спирти.

3. Реакція утворення ізоамілацетату. Ця реакція базується на тому, що при взаємодії натрій ацетату з ізоаміловим спиртом при наявності концентрованої сульфатної кислоти утворюється ізоамілацетат, який має запах грушевої есенції:



4. Окиснення ізоамілового спирту до ізовалеріанової кислоти. Ізоаміловий спирт під дією калій перманганату при наявності концентрованої сульфатної кислоти окиснюється до альдегіду ізовалеріанової кислоти

$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, а потім — до ізовалеріанової кислоти $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

6. Ацетон

Ацетон $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ (диметилкетон, пропанон) - безбарвна рухлива рідина ($T_{\text{кип}} 56,3^\circ\text{C}$) з характерним запахом. Він змішується з водою, етиловим спиртом і діетиловим етером у будь-яких співвідношеннях. З водних розчинів ацетон висолюється натрій хлоридом, кальцій хлоридом, натрій карбонатом (рідина розділяється на два шари). Ацетон добре розчиняє солі багатьох неорганічних кислот та деякі органічні сполуки. Ацетон добувають сухою перегонкою деревини, кам'яного вугілля, а також шляхом синтезу.

Застосування. Дія на організм. Ацетон широко використовують у промисловості як розчинник для виділення ряду речовин, для перекристалізації хімічних сполук, хімічної чистки, добування хлороформу тощо. Пара ацетону важча за повітря. Тому в приміщеннях, де випаровується ацетон, виникає небезпека отруєння при вдиханні його пари.

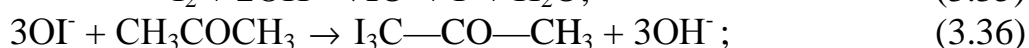
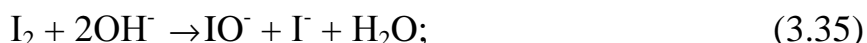
За фармакологічними властивостями ацетон належить до речовин, які мають наркотичну дію. Він має кумулятивні властивості. Ацетон повільно виводиться з організму. Він може потрапляти в організм з повітрям, що вдихається, а також через травний канал та шкіру. Після надходження ацетону в кров частина його потрапляє в головний мозок, селезінку, печінку, підшлункову залозу, нирки, легені та серце. Вміст ацетону в цих органах дещо менший, ніж у крові.

Незначна частина ацетону, який надійшов до організму, перетворюється на карбон (IV) оксид, що виділяється з видихуванням повітрям. Деяка кількість ацетону виділяється з організму у незміненому вигляді з повітрям, що видихається, і через шкіру, деяка - з сечею.

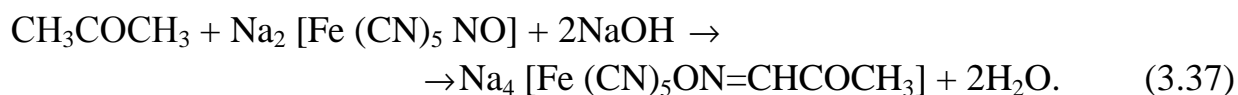
Роблячи висновок про отруєння ацетоном, слід мати на увазі, що певна кількість його може міститися в крові і сечі осіб, які страждають на діабет та деякі інші захворювання. Крім того, ацетон є метаболітом ізопропілового спирту.

Виявлення ацетону. У хіміко-токсикологічному аналізі для виявлення ацетону застосовують реакції з розчинами йоду, натрій нітропрусиду, фурфуролу, *o*-нітробензальдегіду та метод мікродифузії.

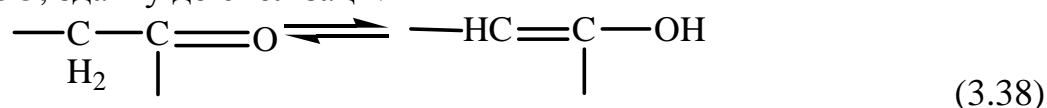
1. Реакція утворення йодоформу. Під час взаємодії ацетону з розчином йоду в лужному середовищі утворюється йодоформ. Цю реакцію дає етиловий спирт.



2. Реакція з натрій нітропрусидом. Ацетон з натрій нітропрусидом в лужному середовищі дає інтенсивно-червоне забарвлення. При підкисленні оцтовою кислотою забарвлення переходить у червоно-фіолетове:

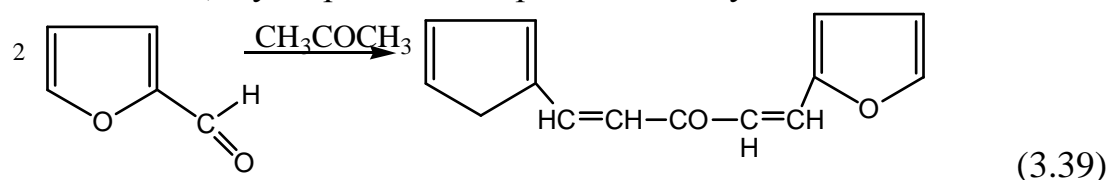


З натрій нітропрусидом забарвлені сполуки утворюють речовини, що містять групу CO, здатну до енолізації:



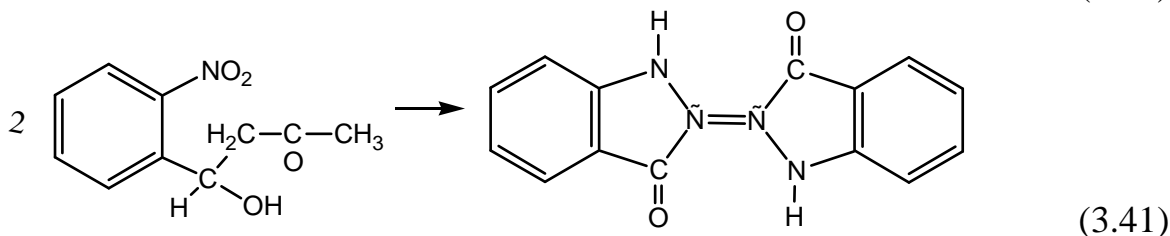
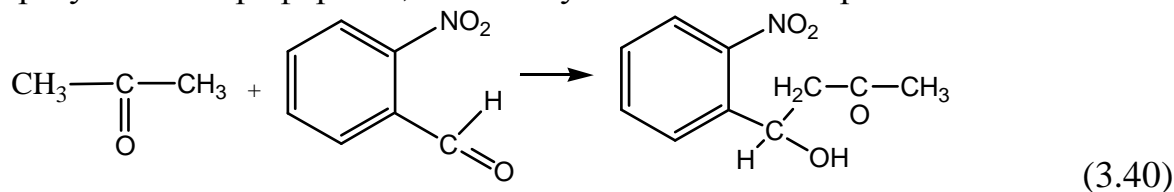
Кетони, в молекулах яких немає метильних чи метиленових груп, сполучених з CO-групами, не дають цієї реакції.

3. Реакція з фурфуролом. Ця реакція основана на здатності ацетону конденсуватися з фурфуролом та деякими іншими альдегідами (ваніліном, саліциловим альдегідом) з утворенням забарвлених сполук:



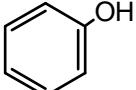
Ця реакція не специфічна для виявлення ацетону. Її дають деякі альдегіди і кетони.

4. Реакція з о-нітробензальдегідом. Під час взаємодії ацетону з о-нітробензальдегідом у лужному середовищі утворюється індиго, який має синє забарвлення. Малі кількості ацетону з о-нітробензальдегідом реагують повільно. При цьому спочатку з'являється жовте забарвлення, яке переходить у жовто-зелене, а потім у зелено-синє. Індиго, що утворилося в цій реакції, добре екстрагується хлороформом, який набуває синього забарвлення.



о-Нітробензальдегід дає забарвлення також з ацетофеноном, ацетилацетоном, діацетилом, ацетооцтовим естером, ацетальдегідом тощо.

7. Фенол

Фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$, ) - це тонкі довгі голчасті кристали або безбарвна кристалічна маса із своєрідним запахом. На повітрі він поступово рожевіє. Фенол розчиняється у воді у співвідношенні 1:20, легко розчиняється в етиловому спирті, діетиловому етері, хлороформі, жирних оліях, розчинах лугів.

Застосування. Дія на організм. Фенол застосовують у медичній практиці як дезінфікуючий засіб. Він широко використовується в хімічній промисловості

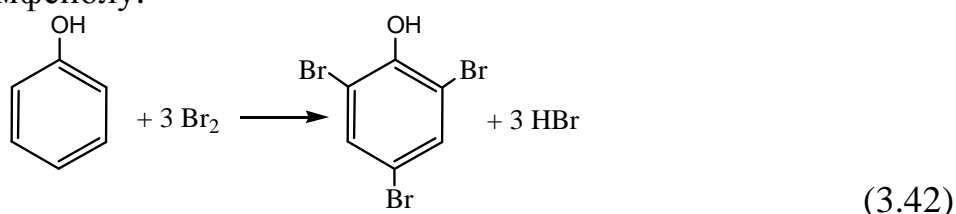
для добування багатьох хімічних сполук (барвників, пластичних мас, фармацевтичних препаратів, засобів захисту рослин).

Фенол всмоктується в кров через слизові оболонки та шкіру, а потім розподіляється в органах і тканинах. Фенол, що надійшов до організму через травний канал, викликає болі в шлунку, блювоту, пронос, іноді з домішками крові. Сеча отруєних фенолом має оливковий або оливково-чорний колір. При пероральному надходженні в організм 10 -15 г фенолу настає смерть.

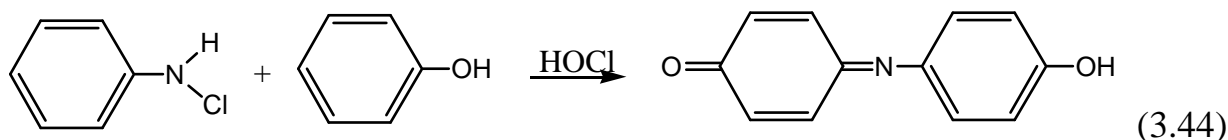
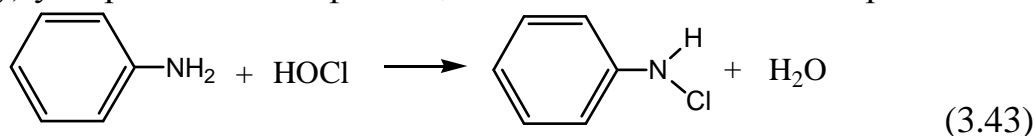
Частина фенолу зв'язується в організмі з білками, частина окиснюється з утворенням гідрохінону і пірокатехіну. Незв'язаний фенол та його метаболіти (гідрохінон і пірокатехін) виділяються з сечею у вигляді кон'югатів з сульфатами і глюкуроною кислотою.

Виявлення фенолу.

1. Реакція з бромною водою. При добавлянні бромної води до фенолу випадає осад трибромфенолу:

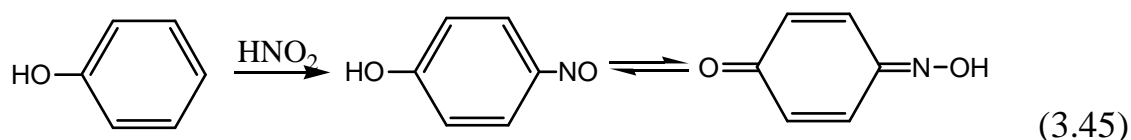


2. Індифенолова реакція. При окисненні суміші фенолів і амінів (у тому числі й амоніаку) утворюються індифеноли, які мають відповідне забарвлення:

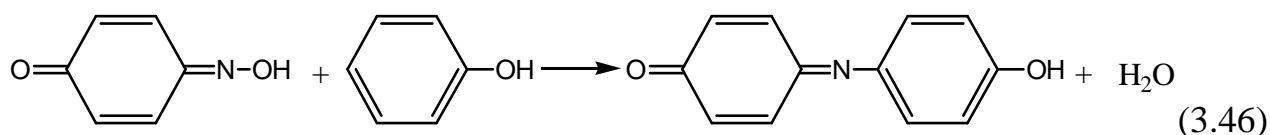


Під час виконання індифенолової реакції, як окисник може бути використаний натрій гіпохлорит, хлорне вапно, хлорна чи бромна вода, гідроген пероксид тощо. Окисником може також бути кисень повітря.

3. Реакція Лібермана. Ця реакція також основана на утворенні індифенолу. Як реактив на феноли застосовують натрій нітрит і сульфатну кислоту. Під час взаємодії натрій нітриту і сульфатної кислоти утворюється нітритна кислота, яка з фенолом утворює п-нітрософенол, при ізомеризації якого утворюється п-хіноїдоксим:



При взаємодії хіноїдоксиму з надлишком фенолу утворюється індифенол, що має синє забарвлення:



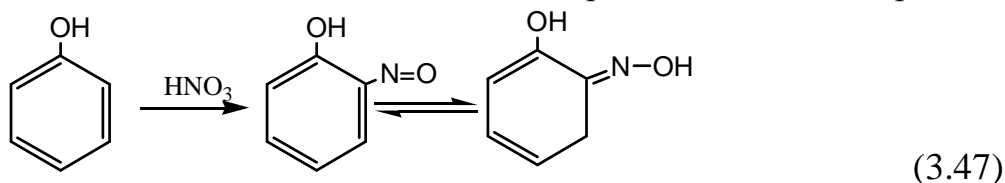
деякі феноли, естери фенолів, тіофен тощо. Не дають цієї реакції нітрофеноли, паразаміщені феноли та ін.

4. Реакція з ферум (III) хлоридом . При добавлянні ферум (III) хлориду до фенолу виникає фіолетове забарвлення.

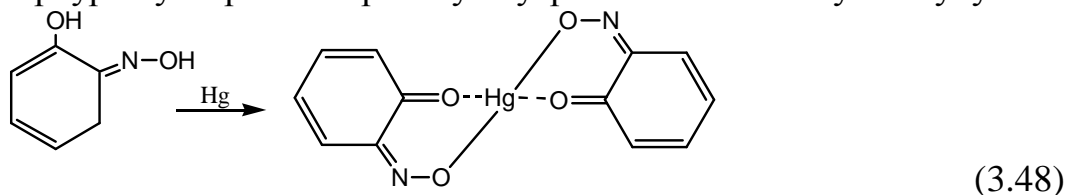
З ферум (III) хлоридом дають забарвлення крезолі, оксипіридині, оксихінолін та інші речовини, що містять фенольні групи. Склад і забарвлення сполук, що утворюються, залежать від природи досліджуваних речовин, розчинників та рН середовища, *o*- і *n*-крезолі дають з ферум (III) хлоридом синє забарвлення, а *m*-крезол - червоно-фіолетове.

5. Реакція з реактивом Міллона. При взаємодії фенолу з реактивом Міллона (суміш меркурій (I) та (II) нітратів, що містить нітритну кислоту) з'являється червоне або оранжеве забарвлення. При малих кількостях фенолів виникає жовте забарвлення. Нагрівання прискорює цю реакцію. Очевидно, під час цієї реакції спочатку утворюється 2-нітрозифенол, який переходить у 1,2-хінонмоноксим:

6. Реакція з бензальдегідом. При нагріванні фенолів у кислому середовищі з бензальдегідом (як і іншими альдегідами) утворюється безбарвний продукт конденсації, при окисненні якого виникає забарвлення. Концентрована



– з йонами меркурію утворює забарвлену внутрішньокмплексну сполуку:



сульфатна кислота у цій реакції відіграє роль дегідратуючого і конденсуючого агента, а також роль окиснювача.

Цю реакцію дають фенол і *o*-крезол. Інші крезолі не дають цієї реакції.

7. Метод мікродифузії. Цей метод, оснований на реакції з реактивом Фоліна - Чіокальто, застосовується для виявлення фенолу в сечі, крові та гомогенатах тканин.

8. Крезолі

Крезолі $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (метилфеноли, метилоксибензени) є похідними фенолу, в яких один атом гідрогену заміщений метильною групою. Залежно від положення метильної групи відносно фенольної крезолі поділяються на *o*-, *m*- і *n*-крезолі.

o-Крезол - кристали з характерним запахом ($T_{\text{топл}} 30,9^\circ\text{C}$), важкорозчинний у воді, легкорозчинний в етиловому спирті, ацетоні, бензині, бензені, хлороформі, розчинах лугів. Він не розчиняється в розчинах карбонатів лужних металів та амоніаку.

m-Крезол – рідина ($T_{\text{топл}} 10,9^\circ\text{C}$), яка розчиняється в різних розчинниках так само, як і *o*-крезол.

n-Крезол – призматичні кристали ($T_{\text{топл}} 34\text{ }^{\circ}\text{C}$), які розчиняються майже так само, як і *o*-крезол.

Застосування. Дія на організм. Крезолі містяться в кам'яновугільній смолі. Вони використовуються для добування смол, барвників, дезінфікуючих засобів тощо. Суміш трьох ізомерів крезолів є складовою частиною креозоту (очищеної букової деревної смоли). Суміш крезолів входить до складу креоліну (суміші технічного мила та неочищених крезолів) і лізолу (суміші крезолів з калійним милом). Лізол застосовують для дезінфекції медичного інструментарію, креолін у ветеринарії як дезінфікуючий засіб.

Пара крезолів проникає в організм через легені. Рідкі крезолі можуть надходити в організм через травний канал, слизові оболонки та шкіру. Після надходження в організм крезолі розподіляються в тканинах і органах, у яких їх ще можна виявити через 12-14 год. після всмоктування в кров. Дія крезолів на організм подібна до дії фенолу. Однак подразнююча та припікаюча дія крезолів на шкіру виражена сильніше, ніж у фенолів.

Метаболізм. Невелика кількість крезолів в організмі окиснюється. З *o*- і *m*-крезолів утворюються діокситолуоли, *n*-крезол перетворюється на 3,4-діокситолуол і *n*-оксибензойну кислоту. Як незв'язані крезолі, так і вказані вище метаболіти виділяються з організму через нирки у вигляді кон'югатів з сульфатами та глюкуроною кислотою. Незначна кількість крезолів, що потрапили в організм, виділяється у незв'язаному вигляді з видихуванням повітрям.

Виявлення крезолів. Крезолі дають більшість кольорових реакцій, які застосовуються для виявлення фенолу. Проте окремі крезолі можна відрізнити один від одного і від фенолу за допомогою якісних реакцій.

1. *o*-Крезол можна виявити за допомогою реакції Лібермана, індофенолової реакції, реакції з ферум (III) хлоридом, бензальдегідом і реактивом Міллона. Щоб відрізнити *o*-крезол від *m*- і *n*-крезолів, використовують реакцію з бензальдегідом і ферум (III) хлоридом. Реакцію з бензальдегідом дає лише *o*-крезол. Інші крезолі не дають цієї реакції. При взаємодії *o*-крезолу з ферум (III) хлоридом з'являється синє забарвлення, а *m*-крезол дає з цим реактивом червоно-фіолетове забарвлення.

2. *m*-Крезол, як і *o*-крезол, дає індофенолову реакцію, реакцію Лібермана, реакцію з ферум (III) хлоридом і реактивом Міллона. Однак *m*-крезол не дає реакції з бензальдегідом. При взаємодії *m*-крезолу з ферум (III) хлоридом виникає червоно-фіолетове забарвлення. Інші крезолі з цим реактивом дають синє забарвлення.

n-Крезол дає забарвлення з хлоридом заліза і реактивом Міллона. Цей крезол не дає забарвлення з бензальдегідом, індофенолової реакції та реакції Лібермана.

9. Хлороформ

Хлороформ (трихлорметан) CHCl_3 - безбарвна прозора летка рідина з характерним запахом. Змішується з діетиловим етером, етиловим спиртом та іншими органічними розчинниками, слабо розчиняється у воді. Під впливом світла, повітря, вологи і температури хлороформ поступово розкладається. При цьому можуть утворюватися фосген, мурашина та хлоридна кислоти.

Застосування. Дія на організм. Хлороформ широко застосовується в хімічній промисловості та хімічних лабораторіях як розчинник. Раніше його застосовували в медицині для наркозу. Тепер хлороформ у суміші з іншими лікарськими препаратами використовують для розтирань. Пара хлороформу легко проникає в організм з повітря, що вдихається. Хлороформ діє на центральну нервову систему, спричинюючи наркоз. Він накопичується в тканинах, багатих на жири. Якщо хлороформ надійшов в організм у великих кількостях, можуть з'явитися дистрофічні зміни у внутрішніх органах, особливо в печінці. При отруєнні хлороформом смерть настає від зупинки дихання.

Метаболізм. Хлороформ, що потрапив в організм, швидко зникає з крові. Через 15 -20 хв. з повітрям, що видихається, у незміненому вигляді виділяється 30 -50 % хлороформу. Протягом години через легені виділяється до 90 % хлороформу, який надійшов до організму. Однак ще й через 8 год. у крові можна виявити незначну кількість хлороформу. Частина хлороформу зазнає біотрансформації. При цьому як метаболіти утворюються карбон (IV) оксид і гідроген хлорид.

Виявлення хлороформу. Хлороформ, що міститься в дистилаті, можна виявити за наявністю хлору в його молекулі, а також за допомогою реакцій Фудживара, утворення ізонітрилу, реакції з резорцином, з реактивом Фелінга тощо. Більшість цих реакцій дають і деякі інші хлоровмісні речовини, що мають токсикологічне значення.

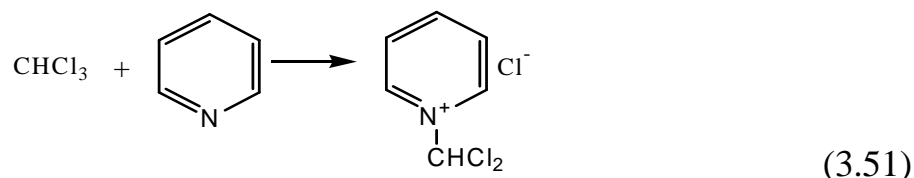
1. Реакція відщеплення хлору. При нагріванні хлороформу із спиртовим розчином лугу відбувається відщеплення атомів хлору, які можна виявити за допомогою реакції з аргентум (I) нітратом:



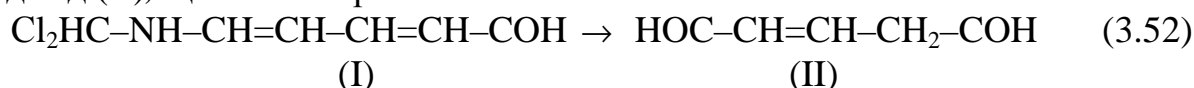
Перед виконанням цієї реакції необхідно переконатись у тому, що в досліджуваному розчині (дистилаті) та в реактивах немає йонів хлору.

Ця реакція не специфічна. Її дають хлоралгідрат, тетрахлорметан, дихлоретан та ін.

2. Реакція Фудживара. Хлороформ та ряд інших галогеновмісних сполук можна виявити за допомогою реакції Фудживара, що базується на взаємодії цих речовин з піридином при наявності лугу. Під час взаємодії хлороформу з піридином і лугом утворюється поліметиновий барвник. Спочатку утворюється сіль піридинію:



Під впливом лугу сіль піридинію перетворюється на похідну глутаконового альдегіду (I), під час гідролізу якої утворюється глутаконовий альдегід (II), що має забарвлення:



Описано два варіанти реакції Фудживара. Перший варіант: спостерігають забарвлення утвореного глутаконового альдегіду. Другий варіант: до утвореного

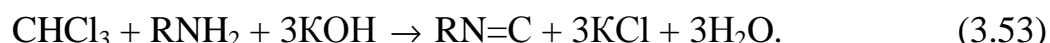
глутаконового альдегіду добавляють ароматичний амін чи іншу сполуку, що містить рухливий атом гідрогену, а потім спостерігають забарвлення. При наявності хлороформу в досліджуваному розчині з'являється червоне забарвлення.

Ця реакція не специфічна. Крім хлороформу її дають хлоралгідрат, тетрахлорметан, дихлоретан, трихлороцтова кислота, трихлоретилен тощо.

3. Реакція з резорцином. При нагріванні хлороформу з резорцином при наявності луку з'являється рожеве або малиново-червоне забарвлення.

Цю реакцію крім хлороформу дають тетрахлоретан, хлоралгідрат тощо. Не дає цієї реакції дихлоретан.

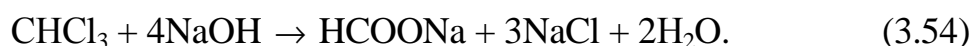
4. Реакція утворення ізонітрилу. При нагріванні хлороформу з первинними амінами та лугом утворюється ізонітрил (карбіламін), який має неприємний запах:



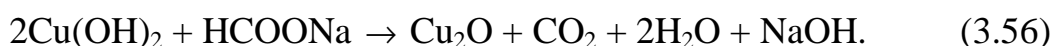
Цю реакцію дають тетрахлорметан, хлоралгідрат та ін. Дихлоретан не дає цієї реакції.

Ізонітрильну реакцію виконують під тягою. Для розкладання ізонітрилу у використаних для виконання реакції пробірках їх кип'ятять з 10%-им розчином сульфатної кислоти.

5. Реакція з реактивом Фелінга. Під час взаємодії хлороформу з лугом утворюється сіль мурашиної (форміатної) кислоти:



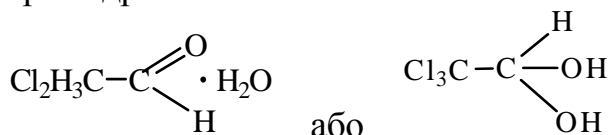
Реактив Фелінга, який містить внутрішньокмплексну сполуку $\text{K}_2\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2]$, що утворюється під час взаємодії йонів купруму (II) з сегнетовою сіллю, при нагріванні окиснює мурашину кислоту та її солі. В результаті реакції випадає осад купрум (I) оксиду червоного кольору:



Крім хлороформу цю реакцію дають хлоралгідрат, формальдегід, оцтовий альдегід. Не дають цієї реакції 1,2-дихлоретан, дихлоретил, тетрахлорметан тощо.

10. Хлоралгідрат

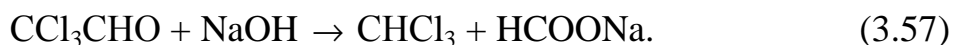
Хлоралгідрати



- безбарвні кристали або дрібнокристалічний порошок з характерним гострим запахом, злегка гіркуватий на смак, розчиняється у воді, етиловому спирті, діетиловому етері і хлороформі.

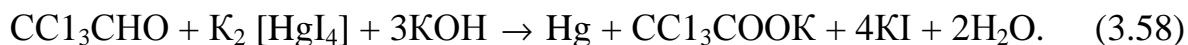
Застосування. Дія на організм. Хлоралгідрат використовують у медицині як заспокійливий, снодійний і анальгезуючий засіб. У великих дозах хлоралгідрат може викликати отруєння. За токсичною дією хлоралгідрат близький до хлороформу. Він застосовується при психічних збудженнях і як протисудомний засіб при правці, еклампсії та інших захворюваннях.

Виявлення хлоралгідрату. Хлоралгідрат дає всі реакції, які в хіміко-токсикологічному аналізі застосовують для виявлення хлороформу. Це пояснюється тим, що реакції, які використовуються в хіміко-токсикологічному аналізі на хлоралгідрат, здійснюються при наявності луку, під впливом якого хлоралгідрат розкладається з виділенням хлороформу:



1. Щоб відрізнити хлоралгідрат від хлороформу, може бути використана реакція з реактивом Несслера. Цю реакцію дає хлоралгідрат, який містить альдегідну групу. Не дає цієї реакції хлороформ.

2. Реакція з реактивом Несслера. Під час взаємодії хлоралгідрату з реактивом Несслера виділяється вільна ртуть:



Цю реакцію не дають хлороформ, чотирихлористий вуглець, дихлоретан і хлористий етилен. З реактивом Несслера дають реакцію альдегіди та деякі інші відновлювальні речовини.

11. Тетрахлорметан

Тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець) CCl_4 - прозора рідина із своєрідним запахом ($T_{\text{кип}} 75-77^\circ\text{C}$). Він змішується в будь-яких співвідношеннях з ацетоном, бенzenом, бензином, сірковуглецем та іншими органічними розчинниками. У воді за 20°C розчиняється близько 0,01% тетрахлорметану. CCl_4 не є вогнебезпечним, його пара у кілька разів важча за повітря.

Застосування. Дія на організм. Тетрахлорметан широко застосовується в промисловості як розчинник жирів, смол, каучуку. Він використовується як консервант при обробці хутра, для виведення жирових плям з одягу. Тетрахлорметан входить до складу рідин для заповнення вогнегасників. Важка пара CCl_4 порушує контакт предметів, які горять, з киснем повітря. Це припиняє процес горіння. Однак за високої температури внаслідок розкладання CCl_4 можуть утворюватися фосген та інші отруйні речовини. Тетрахлорметан використовується у ветеринарії як протиглистний засіб.

Тетрахлорметан потрапляє в організм при вдиханні його пари, може також надходити через непошкоджену шкіру і травний канал. Тетрахлорметан нерівномірно розподіляється в організмі. Кількість його в тканині, багатій на жири, в кілька разів більша, ніж у крові. Вміст CCl_4 в печінці та кістковому мозку значно вищий, ніж у легенях. Потраплення до організму великих його доз викликає тяжкі дистрофічні зміни в печінці, нирках, серці та інших органах. Смертельна доза CCl_4 становить 30 -60 мл. Тетрахлорметан швидко виділяється з організму. Вже через 48 год. після надходження в організм його не можна виявити в повітрі, що видихається. Його метаболітами є хлороформ і карбон (IV) оксид.

Виявлення тетрахлорметану

1. Реакція відщеплення хлору. Тетрахлорметан можна виявити за наявністю в його молекулі атомів хлору (3.50).

2. Реакція Фудживара. При нагріванні CCl_4 з піридином при наявності луку з'являється червоне забарвлення. Спосіб виконання цієї реакції наведений вище (3.51, 3.52).

3. Реакція утворення ізонітрилу. Тетрахлорметан під час взаємодії з аніліном утворює ізонітрил, що має неприємний запах (3.53).

4. Реакція з резорцином. При нагріванні CCl_4 з резорцином при наявності луку з'являється рожеве або малиново-червоне забарвлення.

5. Реакція з 2,7-діоксинафталіном. Для виявлення тетрачлорметану в дистилатах, а також у різних технічних рідинах застосовують реакцію з 2,7-діоксинафталіном, під час якої з'являється світло-буре забарвлення, яке переходить у зелено-жовте.

12. Дихлоретан

Відомі два ізомери дихлоретану ($C_2H_4Cl_2$): 1,1 -дихлоретан і 1,2-дихлоретан.

1,1-Дихлоретан (хлористий етиліден) CH_3-CHCl_2 - безбарвна рідина (густина 1,189 за $10^\circ C$), яка кипить за $58^\circ C$. 1,2-Дихлоретан (хлористий етилен) $Cl-CH_2-CH_2-Cl$ - рідина (густина 1,252 за $20^\circ C$), яка кипить за $83,7^\circ C$. У промисловості 1,2-дихлоретан застосовується ширше, ніж 1,1-дихлоретан.

1,2-Дихлоретан слабо розчиняється у воді, добре розчиняється у більшості органічних розчинників. Він стійкий проти дії кислот і лугів. Спалахує важко. Технічний 1,2-дихлоретан містить домішку трихлоретилену $Cl-CH=CCl_2$.

Застосування. Дія на організм. 1,2-Дихлоретан більш токсичний, ніж 1,1-дихлоретан. У промисловості 1,2-дихлоретан використовують як розчинник жирів, восків, смол, парафінів та інших речовин. Його використовують і в хімічних лабораторіях для екстракції багатьох органічних речовин з водних розчинів. 1,2-Дихлоретан застосовують для вилучення жиру з шерсті тварин, для хімчистки одягу.

Пара 1,2-дихлоретану проникає в організм через дихальні шляхи. Цей препарат у рідкому стані може проникати в організм через непошкоджену шкіру. Відомі випадки отруєння 1,2-дихлоретаном, помилково вжитим замість спиртних напоїв. Картина отруєння 1,2-дихлоретаном подібна до картини отруєння тетрачлорметаном. 1,2-Дихлоретан викликає ураження центральної нервової системи, печінки, нирок і серцевого м'яза.

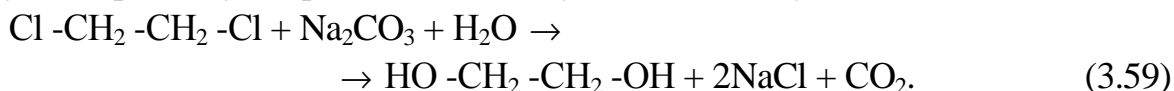
Після приймання токсичної дози 1,2-дихлоретану спостерігаються блювання, пронос, болі в ділянці печінки, здутість живота, уремія. 15 -50 мл 1,2-дихлоретану в переважній більшості випадків викликає смерть.

Виявлення 1,2-дихлоретану. У хіміко-токсикологічному аналізі для виявлення 1,2-дихлоретану використовують реакції, які дають і інші хлорпохідні вуглеводнів. Крім загальних реакцій на хлорпохідні вуглеводнів для виявлення 1,2-дихлоретану застосовують і деякі специфічні реакції.

1. Реакція Фудживара. При нагріванні 1,2-дихлоретану з піридином при наявності луку з'являється червоне забарвлення (див. 3.51).

2. Реакція відщеплення атомів хлору. При нагріванні дихлоретану з лугом відщеплюються атоми хлору, які можна виявити за допомогою реакції з аргентум нітратом (3.49, 3.50). Однак відщеплення атомів хлору від молекули 1,2-дихлоретану при нагріванні з водним розчином луку відбувається важче, ніж від молекули хлороформу, хлоралгідрату тощо.

В.А. Назаренко і Н.В. Лапкіна (1952) показали, що атоми хлору значно легше відщеплюються від молекул дихлоретану, якщо нагріти його з розчином луку чи карбонату натрію під тиском (у запаяній ампулі):



Цю реакцію дають хлороформ, хлоралгідрат, тетрахлорметан, 1,1-дихлоретан (хлористий етиліден) тощо.

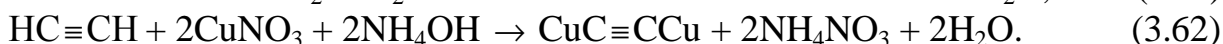
3. Реакція утворення етиленгліколю та виявлення його після переведення у формальдегід. Ця реакція основана на тому, що при нагріванні дихлоретану з розчином натрій карбонату в запаяній ампулі утворюється етиленгліколь.

Під час взаємодії етиленгліколю з калій періодатом KIO_4 утворюється формальдегід:



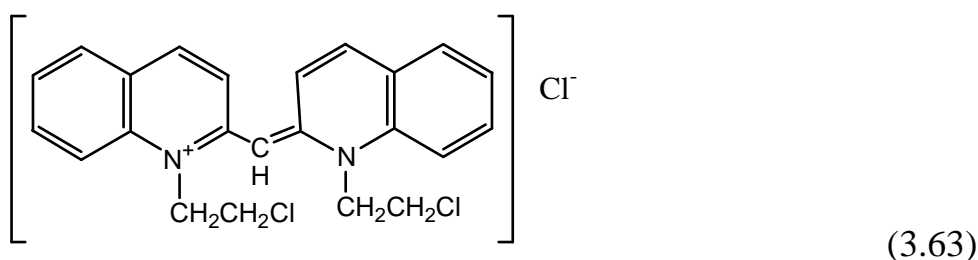
Формальдегід, який утворюється в цій реакції, виявляють за допомогою реакції з хромотроповою або фуксинсульфітною кислотою. Не дають цієї реакції хлороформ, хлоралгідрат, тетрахлорметан, 1,1-дихлоретан тощо.

4. Реакція утворення купрум (I) ацетиленіду. При нагріванні 1,2-дихлоретану в запаяній ампулі з розчином натрій гідроксиду утворюється ацетилен, який під час взаємодії з солями купруму (I) дає купрум (I) ацетиленід (ацетиленисту мідь) рожевого або вишнево-червоного кольору:



Цю реакцію дає також 1,1-дихлоретан (хлористий етиліден). Не дають цієї реакції хлороформ, хлоралгідрат і тетрахлорметан.

5. Реакція з хіноліном. Для виявлення 1,2-дихлоретану в технічних рідинах використовують реакцію з хіноліном. При нагріванні дихлоретану з хіноліном утворюється ціаніновий барвник:



Крім 1,2-дихлоретану при нагріванні з хіноліном дають забарвлення хлористий, бромистий і йодистий етил. Не дають забарвлення хлороформ, хлоралгідрат, тетрахлорметан, 1,1-дихлоретан (хлористий етиліден) та ін.

Для того щоб відрізнити 1,2-дихлоретан від хлороформу, хлоралгідрату і тетрахлорметану, можуть бути використані ізонітрильна реакція, реакція з резорцином та реактивом Фелінга. Цих реакцій 1,2-дихлоретан не дає.

6. Реакції, що дають змогу відрізнити одні хлорпохідні від інших. Вище описані реакції, за допомогою яких можна виявити хлороформ, хлоралгідрат, тетрахлорметан і 1,2-дихлоретан. Деякі з цих реакцій є загальними для виявлення всіх перелічених препаратів. Однак кожна з цих сполук дає окремі реакції, яких не дають інші препарати (табл. 3.1). Користуючись наведеними властивостями окремих препаратів, їх можна відрізнити один від одного.

Реакції для виявлення хлорпохідних,
які мають токсикологічне значення

Досліджувані речовини				
Реакція	Хлороформ	Хлорал-гідрат	Тетархлор-метан	Дихлоретан
Відщеплення хлору	+	+	+	+
Фудживара	+	+	+	+
Утворення ізонітрилу	+	+	+	-
з резорцином	+	+	+	-
з реактивом Фелінга	+	+	-	-
з реактивом Несслера	-	+	-	-
Утворення етиленгліколю	-	-	-	+
Утворення ацетиленіду міді	-	-	-	+
з хіноліном	-	-	-	+
з 2,7-діоксинафталіном	-	-	-	-

Примітка. Знаком «плюс» (+) позначені позитивні, знаком «мінус» (-) негативні результати реакції.

13. Тетраетилсвинець

Тетраетилсвинець (ТЕС) $(C_2H_5)_4Pb$ - прозора безбарвна рідина ($T_{кип}$ 195 -200°C з розкладом), що має подразнюючий запах. Дуже розбавлені розчини ТЕС мають приємний фруктовий запах. ТЕС майже не розчиняється у воді, легко розчиняється в бензині, хлороформі, етиловому спирті, діетиловому етері та деяких інших органічних розчинниках. Він також добре розчиняється в жирах та оліях. ТЕС переганяється з водяною парою. Він горить на повітрі, утворюючи жовтувато-білий дим. ТЕС розкладається під впливом температури, сонячного, ультрафіолетового та рентгенівського випромінювання. Він починає розкладатися за 135°C, а за 400°C розкладається з вибухом. Під впливом кислот і галогенів ТЕС розкладається з утворенням триетил- і діетилпохідних п्लомбуму, а при подальшому розкладанні утворюються неорганічні солі п्लомбуму.

Застосування. Дія на організм. ТЕС становить понад 50% так званої етилової рідини, яку додають до бензину як антидетонатор. Бензин з добавкою ТЕС (етилової рідини) називається етильованим.

Рідину, яку використовують для етилування бензину, забарвлюють у червоний, оранжевий або синій колір. ТЕС, етилова рідина і етильований бензин токсичні. ТЕС та ТЕС-вмісні рідини спричинюють отруєння після потрапляння їх в організм з повітрям під час дихання та через непошкоджену шкіру. При отруєнні тетраетилсвинцем спостерігаються розлади нервової системи, зору, стан збудження, з'являються головні болі, безсоння, судороги та інші явища. Смерть настає протягом перших 2 -5 діб після гострого отруєння. Якщо за цей час смерть не настала, пізніше виявляються ознаки хронічного отруєння свинцем.

Виділення тетраетилсвинцю. Для виділення тетраетилсвинцю з досліджуваних об'єктів користуються приладом, зображеним на рис. 3.1. Цей прилад відрізняється від апарата для перегонки з водяною парою токсичних речовин з біологічного матеріалу (рис. 2.1) лише тим, що в приладі для виділення тетраетилсвинцю додатково встановлений вловлювач цієї сполуки (6) спиртовим розчином йоду.

Дослідження біологічного матеріалу на наявність ТЕС проводять відразу після одержання відповідних об'єктів. Не виявивши ТЕС в біологічному матеріалі, його досліджують на наявність продуктів розкладання цього препарату. З цією метою вміст колби, з якої проводили відгонку ТЕС, вносять у фарфорову чашку і випарюють на водяному огрівнику майже досуха. Біологічний матеріал, що залишився при цьому, руйнують сумішшю сульфатної і нітратної кислот, а мінералізацію досліджують на наявність іонів плумбуму.

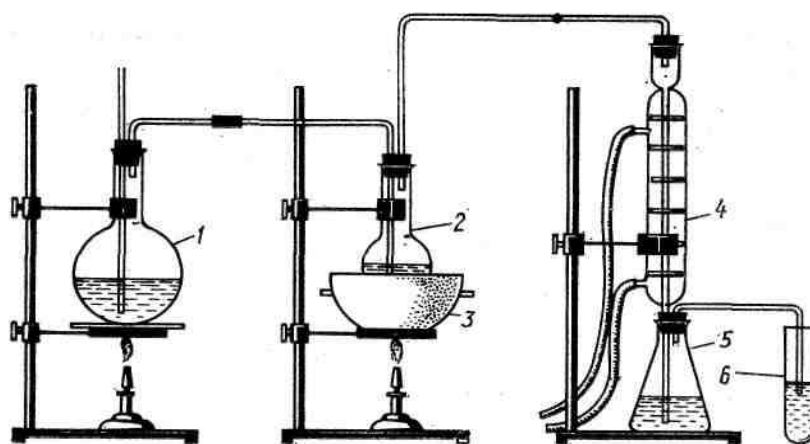


Рис. 3.1. Прилад для виявлення тетраетил свинцю.

1. Виявлення іонів плумбуму. Для виявлення іонів плумбуму, що утворилися в результаті розкладання ТЕС, застосовують реакції з калій йодидом, калій хроматом, сірководневою водою тощо.

2. Виявлення ТЕС у нафтопродуктах. Виявлення ТЕС у нафтопродуктах основане на тому, що при опроміненні цих продуктів УФ-випромінюванням відбувається розкладання ТЕС. Йони плумбуму, що утворюються при цьому, визначають за допомогою дитизону та інших реакцій на плумбум.

14. Оцтова кислота

Безводна (льодяна) оцтова кислота CH_3COOH - це безбарвна гігроскопічна рідина або безбарвні кристали з різким запахом. Вона змішується з водою, етиловим спиртом і діетиловим етером у будь-яких співвідношеннях. Ця кислота переганяється з водяною парою. Оцтову кислоту добувають бродінням деяких органічних речовин і шляхом синтезу. Ця кислота міститься в продуктах сухої перегонки деревини. У невеликій кількості оцтова кислота може міститися і в організмі людини.

Застосування. Дія на організм. Оцтову кислоту використовують для синтезу барвників, добування ацетату целюлози, ацетону та багатьох інших речовин. У вигляді оцту і оцтової есенції вона застосовується в харчовій промисловості та побуті для приготування їжі. Відмічені випадки отруєння

оцтовою кислотою (переважно оцтовою есенцією), вжитою всередину. 10 -20 г оцтової есенції або 200- 300 мл оцту є смертельною дозою. Оцтова кислота діє на кров і нирки. При контакті зі шкірою льодяна оцтова кислота спричинює опіки та утворення пухирів. Після приймання концентрованої оцтової кислоти або оцтової есенції всередину уражається верхня частина травного каналу, з'являється криваве блювання, пронос, розвиваються гемолітична анемія, гемоглобінурія, анурія і уремія. При вдиханні пари оцтової кислоти відбувається подразнення слизових оболонок дихальних шляхів, можуть розвинутися бронхопневмонія, катаральний бронхіт, запалення глотки тощо.

Оцтова кислота належить до речовин, що ізолюються з об'єктів перегонкою з водяною парою. На відміну від інших речовин цієї групи, оцтову кислоту відганяють з об'єктів біологічного походження, підкислених 10 %-м розчином сульфатної або ортофосфатної кислоти.

Перегонку оцтової кислоти проводять до негативної реакції дистилату на наявність цієї кислоти. Зважаючи на її леткість, дистилат збирають у посудину, що містить 0,1 н розчин гідроксиду натрію. В дистилаті ацетат-іони визначають за допомогою наведених нижче реакцій.

Виявлення оцтової кислоти.

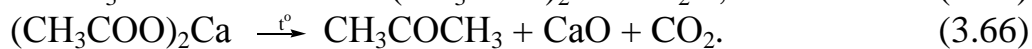
1. Реакція з ферум (III) хлоридом. При добавлянні ферум (III) хлориду до ацетат-іонів з'являється червоне забарвлення, зумовлене утворенням основного ферум (III) ацетату:



2. Реакція з нітратом лантану і йодом. Під час взаємодії ацетат-іонів з нітратом лантану $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ при наявності йоду і аміаку розчин набуває темно-синього забарвлення або випадає осад такого самого кольору. Поява цього забарвлення чи осаду зумовлена адсорбцією йоду основним ацетатом лантану. Подібне забарвлення дають і пропіонати.

Цій реакції заважають сульфати, фосфати і катіони, що утворюють з амоніаком осади.

3. Реакція утворення індиго. При нагріванні оцтової кислоти або ацетатів з солями кальцію утворюється ацетон:



Ацетон, що утворився, при наявності лугів взаємодіє з о-нітробензальдегідом. При цьому утворюється ряд проміжних продуктів. Кінцевим продуктом реакції є індиго.

Цю реакцію дають сполуки, під час гідролізу яких утворюється група CH_3CO -. До таких сполук належить діацетил та ін.

4. Реакція утворення оцтовоетилового естеру. При нагріванні ацетатів з етиловим спиртом при наявності сульфатної кислоти утворюється оцтовоетиловий естер (етилацетат):



15. Етиленгліколь

Етиленгліколь ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) є одним з представників двохатомних спиртів, які мають токсикологічне значення. Це безбарвна оліїста рідина ($T_{\text{кип}}$

197°C), солодкувата на смак. Етиленгліколь змішується з водою в будь-яких співвідношеннях, важко розчиняється в діетиловому етері, добре - в етиловому спирті. Етиленгліколь переганяється з водяною парою.

Застосування. Дія на організм. Етиленгліколь використовують у техніці як мастило для шарикопідшипників і особливо як антифриз (суміш рідин, яку застосовують для запобігання замерзанню води, що охолоджує двигуни автомобілів). Технічний етиленгліколь іноді забарвлюють у винно-червоний чи інший колір. Етиленгліколь може надходити в організм через травний канал і шкіру. У зв'язку з малою леткістю етиленгліколю лише незначні кількості його можуть надходити в організм з повітрям, що вдихається. Після потрапляння в організм етиленгліколь діє як судинна і протоплазматична отрута, що пригнічує окиснювальні процеси і спричинює дегенеративні зміни судин.

Метаболізм. Метаболізм етиленгліколю складний. Основний шлях метаболізму цього препарату полягає в тому, що він окиснюється до альдегіду гліколевої кислоти $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, який далі окиснюється до гліколевої кислоти $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, що розкладається на карбон (IV) оксид і мурашину кислоту. Частина етиленгліколю в організмі перетворюється на щавлеву кислоту, яка може бути причиною ушкодження нирок внаслідок відкладання оксалатів у ниркових каналцях. Карбон (IV) оксид, як метаболіт етиленгліколю, виділяється з організму з повітрям, що видихається. Решта метаболітів та частина незміненого етиленгліколю виділяються з організму.

Виділення етиленгліколю з біологічного матеріалу. Метод виділення етиленгліколю з об'єктів хіміко-токсикологічного аналізу запропонований Н.В. Лапкіною і В.А. Назаренко. Цей метод оснований на використанні бензену як селективного переносника етиленгліколю з об'єктів у дистилят. Бензен разом з парою етиленгліколю та невеликою кількістю водяної пари переносяться в дистилят. Вода, що переганяється при цьому, практично містить весь етиленгліколь. Для ізолювання етиленгліколю користуються апаратом, зображеним на рис. 3.2.

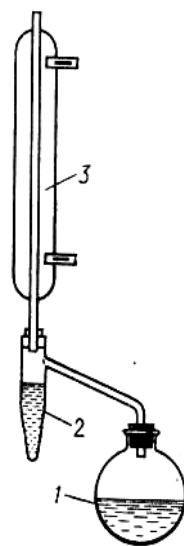
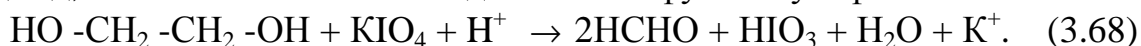


Рис. 3.2. Апарат для ізолювання етиленгліколю.

Виявлення етиленгліколю. Для виявлення етиленгліколю застосовують кольорові та мікрокристалоскопічні реакції.

1. Реакція окиснення етиленгліколю періодатом і виявлення формальдегіду, що утворився при цьому. Ця реакція основана на окисненні

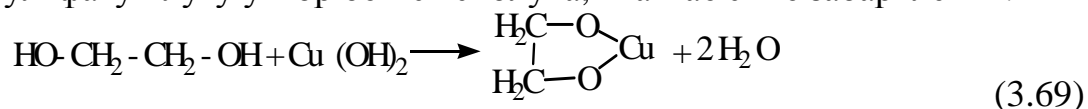
етиленгліколю натрій або калій періодатом. В результаті реакції утворюється формальдегід, який можна виявити за допомогою фуксинсульфітної кислоти:



Під час виконання цієї реакції надлишок йонів йодату і періодату зв'язують розчином сульфитної кислоти, а потім добавляють фуксинсульфітну кислоту.

2. Окиснення етиленгліколю нітратною кислотою і виявлення щавлевої кислоти. При багаторазовому випарюванні етиленгліколю з нітратною кислотою утворюється щавлева кислота, яка з солями кальцію утворює кристали оксалату цього металу, що мають характерну форму. Ці кристали в деяких випадках з'являються через 2-3 доби.

3. Реакція з купрум (II) сульфатом. При добавлянні до етиленгліколю купрум (II) сульфату і лугу утворюється сполука, яка має синє забарвлення:



Цю реакцію застосовують для дослідження етиленгліколю в технічних рідинах.

Література

1. Вредные химические вещества: Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов/ под общей ред. В.А. Филова. - Л.: Химия, 1990. – 734 с.
2. Губський Ю.І. Біологічна хімія. – Київ-Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508с.
3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2005. – 464 с.: іл. – ISBN 966-7890-71-6.
4. Дубініна А.А. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: Підручник/ А.А. Дубініна, Л.П. Малюк, Г.А. Селютіна та ін. – К.: ВД «Професіонал», 2007. – 384 с.: табл. – Бібліогр.: с. 371-375 (68 найм.).– ISBN 978-966-370-054-0.
5. Крамаренко В.П. Токсикологічна хімія: Підруч.: Пер. з рос. - К.: Вища школа, 1995. - 423с.: іл. – Бібліогр.: с. 409-410 (28 найм.).
6. Могош Г. Острые отравления.- Бухарест: Мед. Изд-во, 1984. - 580 с.
7. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія/ Видання друге, стереотипне/. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2008. – 776 с. – ISBN 978-966-382-086-6.
8. Общая токсикология/ под ред. Б.А. Курляндского. - М.: Медицина, 2002. – 614 с.
9. Пішак В.П. Вплив харчування на здоров'я людини: Підручник / В.П. Пішак, М.М. Радько, А.В. Бабюк, О.О. Воробйов та ін. – Чернівці: Книги-XXI, 2006. – 500с.: табл. – Бібліогр.: с. 409-411 (57 найм.).– ISBN 966-8653-45-9.
10. Трахтенберг І.М. Книга про отрути та отруєння: Нариси токсикології: пер. з рос. –Тернопіль: ТДМУ, 2008. - 364с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 355-360 (116 найм.). – ISBN 978-966-673-108-4.