

Днепропетровская государственная медицинская академия
Кафедра общей и клинической фармации



***Токсикологическая
химия***



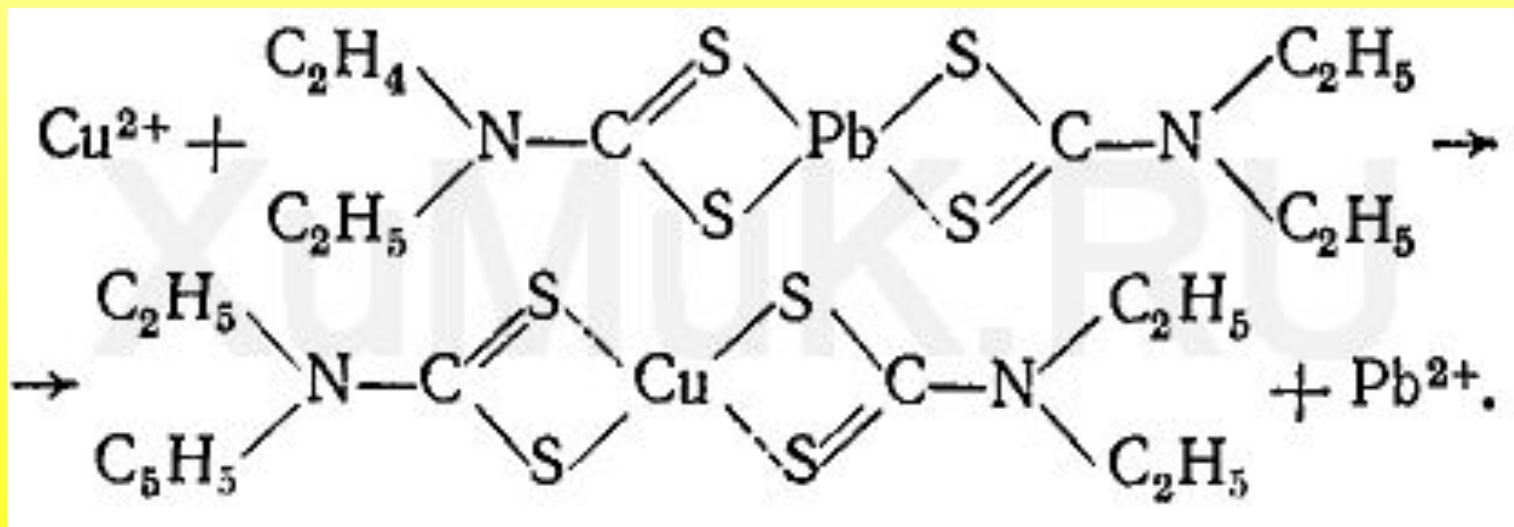
Исследование минерализата

Преподаватель к.б.н.
Слесарчук Владлена Юрьевна



Определение ионов меди

- Выделение ионов меди из минерализата. К минерализату прибавляют раствор диэтилдитиокарбамата свинца. При этом образуется диэтилдитиокарбамат меди:



ДДТК меди из минерализата экстрагируют хлороформом (желто-коричневая окраска). Диэтилдитиокарбамат меди разлагают хлоридом ртути (II) (образуется диэтилдитиокарбамат ртути, а ионы меди переходят в водную фазу).

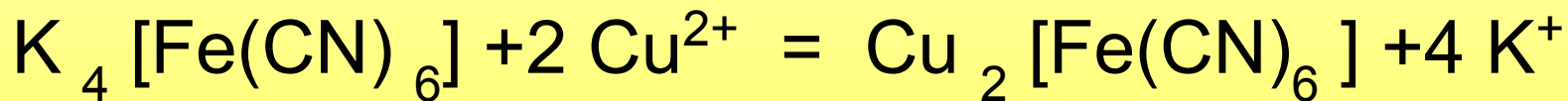
Подтверждающие реакции на медь

- **Реакция с тетрароданомеркуроатом аммония.**
От прибавления раствора тетрароданомеркуроата аммония $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ к раствору, содержащему ионы меди, образуется желтовато-зеленый кристаллический осадок $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.
От прибавления ионов цинка выпадает осадок $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \cdot \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, имеющий розовато-лиловую или фиолетовую окраску.
- Предел обнаружения: 0,1 мкг меди в 1 мл.
- Выполнению реакции на ионы меди с тетрароданомеркуроатом аммония мешают ионы железа (II), кобальта и никеля, которые с указанным реактивом тоже дают окрашенные осадки.

Подтверждающие реакции на медь

- **Реакция с гексацианоферратом (II) калия.**

От прибавления гексацианоферрата (II) калия к соединениям меди образуется красно-бурый осадок

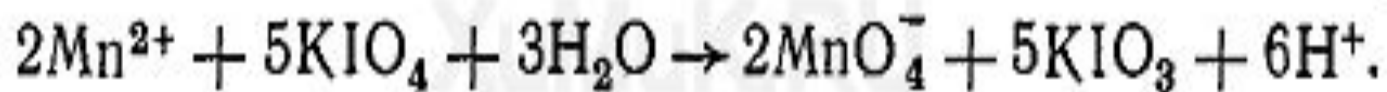


- **Реакция с пиридин-роданидным реактивом.**

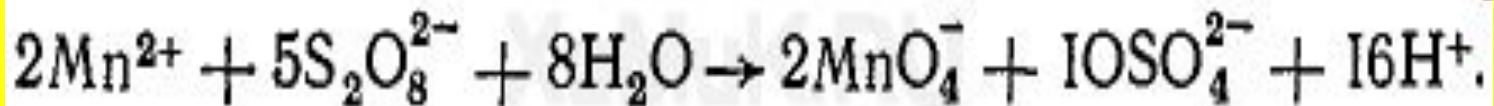
От прибавления пиридин-роданидного реактива к раствору, содержащему ионы меди, образуется комплекс $[(\text{PyH})_2] [\text{Cu}(\text{SCN})_4]$, который выпадает в осадок или образуется муть того же состава. Образовавшийся осадок пиридин-роданидного комплекса меди растворяется в хлороформе, окрашивая его в изумрудно-зеленый цвет.

Исследование минерализатов на наличие соединений марганца

- Ионы марганца, содержащиеся в минерализатах, определяют при помощи реакций с периодатом калия и персульфатом аммония (образуются перманганат-ионы, имеющие фиолетовую окраску). Обе реакции являются специфичными для обнаружения ионов марганца.
- **Реакция с периодатом калия KIO_4 .** При взаимодействии ионов марганца с периодатом калия образуется темно-красный осадок.

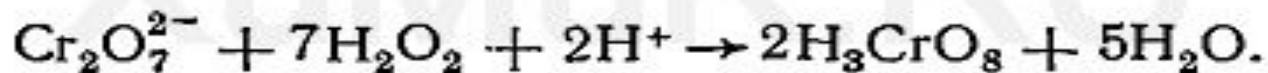
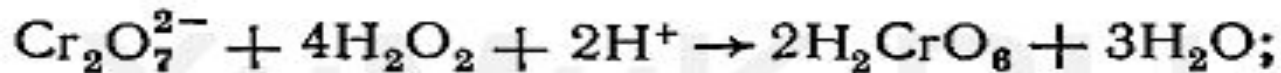


- **Реакция с персульфатом аммония** (катализатор – ионы серебра, сильно кислая среда)



Исследование минерализатов на наличие хрома

- После разрушения биологического материала в полученном минерализате хром в основном находится в трехвалентном состоянии. Для обнаружения хрома в минерализатах применяют реакцию образования надхромовой кислоты и реакцию с дифенилкарбазидом.
- **Реакция образования надхромовой кислоты.**
- Ионы хрома Cr^{3+} окисляют при помощи персульфата аммония в присутствии катализатора (соли серебра) до дихромат-ионов. После прибавления пероксида водорода к дихромату образуется надхромовая кислота, имеющая голубую или сине-голубую окраску.

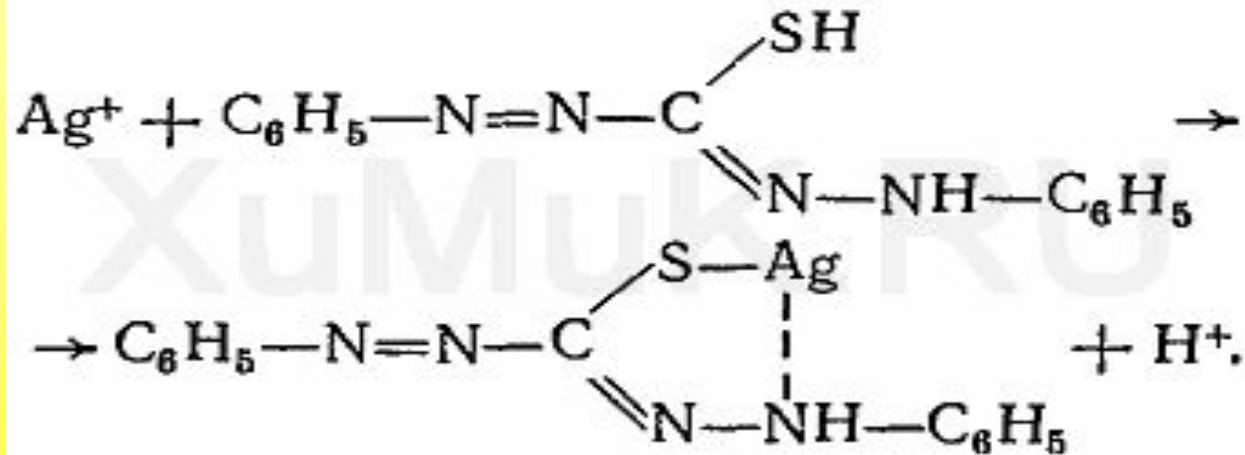


Исследование минерализатов на наличие хрома

- **Реакция с дифенилкарбазидом.** При выполнении этой реакции ионы хрома, находящиеся в минерализате, окисляются персульфатом аммония в присутствии катализатора (ионы серебра) до дихромат-ионов.
- Образовавшиеся дихромат-ионы реагируют с дифенилкарбазидом. Вначале дихромат-ионы окисляют дифенилкарбазид (I) до дифенилкарбазона (II), который не имеет окраски. При дальнейшем окислении образуется дифенилкарбадиазон (III), имеющий светло-желтую окраску.

Исследование минерализатов на наличие серебра

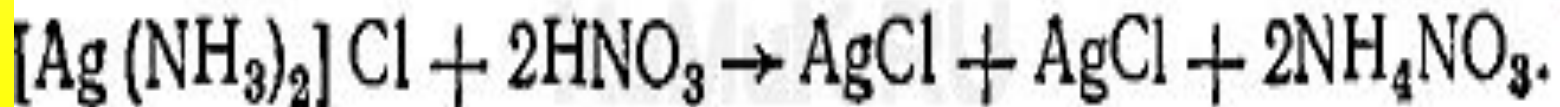
- **Реакция с дитизоном.** Ионы серебра с молекулами дитизона в кислой среде образуют однозамещенный дитизонат этого металла AgHDz :



- Выполнению реакции образования дитизоната серебра мешают ртуть. Однако дитизонат серебра отличается от дитизонатов ртути окраской и отношением к растворам кислот. Однозамещенный дитизонат серебра имеет **желтую окраску**, а *дитизонат ртути окрашен в оранжево-желтый цвет*. Дитизонат серебра *разлагается раствором соляной кислоты*, а дитизонат ртути в этих условиях не разлагается.

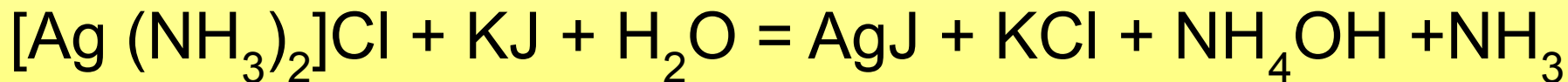
Исследование минерализатов на наличие серебра

- **Реакция с хлоридом натрия.** Если в минерализате содержатся ионы серебра, то образуется белый осадок AgCl .
- Находящийся на фильтре осадок хлорида серебра промывают раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой. После этого осадок растворяют в раствора аммиака. Полученный при этом аммиакат серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ используют для обнаружения ионов серебра при помощи реакций с азотной кислотой, иодидом калия и тиомочевинной.
- **Реакция с азотной кислотой.** К раствору, содержащему аммиакат серебра, добавляют азотную кислоту до $\text{pH} = 1$. Образование белого осадка указывает на наличие ионов серебра в растворе:



Исследование минерализатов на наличие серебра

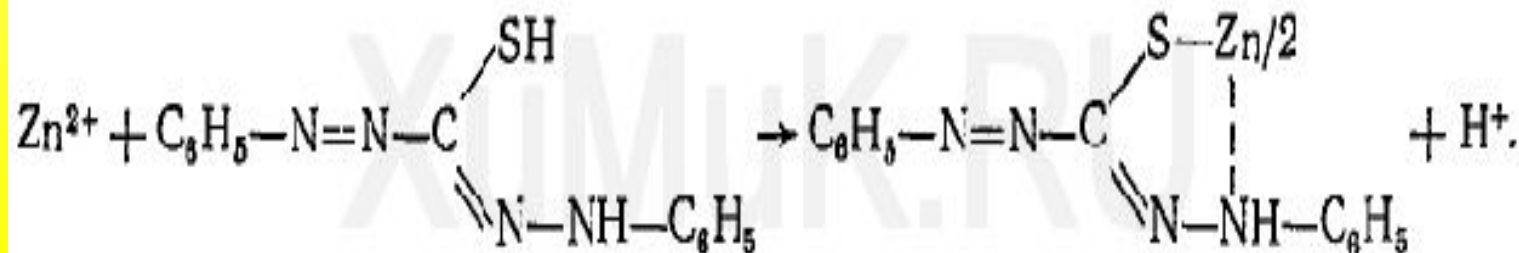
- **Реакция с иодидом калия.** К раствору, содержащему аммиакат серебра, прибавляют насыщенный раствор иодида калия. Появление мути или желтого осадка AgI указывает на наличие серебра в исследуемом растворе.



- **Реакция с тиомочевинной и пикратом калия.** Р-р, содержащего аммиакат серебра, наносят на предметное стекло и выпаривают досуха. На сухой остаток наносят несколько капель насыщенного раствора **тиомочевины**, а затем — каплю насыщенного раствора **пикрата калия**. Образование **желтых призматических кристаллов** или сrostков из них указывает на наличие серебра в исследуемой пробе.

Исследование минерализатов на наличие цинка

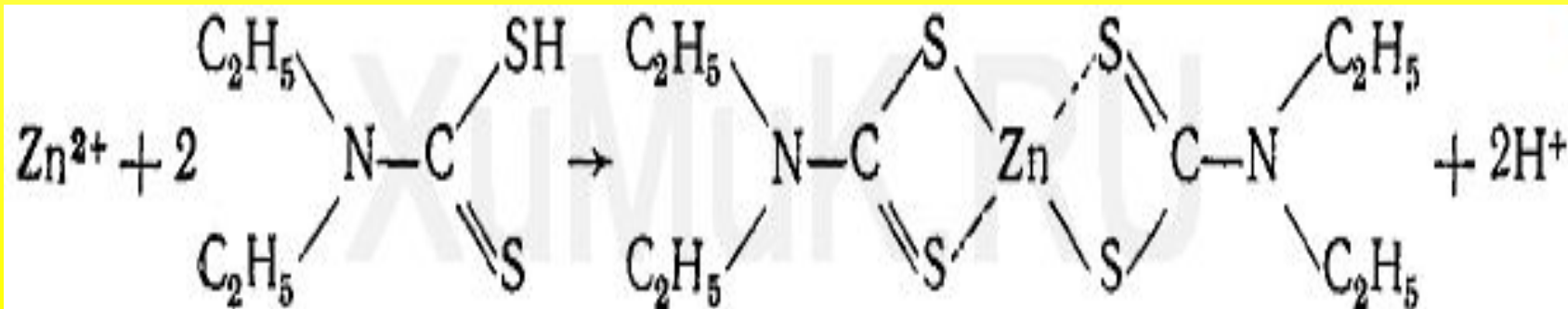
- **Наличие ионов цинка в минерализате вначале определяют при помощи реакции с дитизоном.** Если результат этой предварительной реакции отрицательный, то дальнейшее исследование минерализата на наличие ионов цинка не проводят.
- **Реакция с дитизоном.** При взаимодействии ионов цинка с дитизоном образуется однозамещенный дитизонат этого металла. Дитизонат цинка хорошо экстрагируется хлороформом и некоторыми другими органическими растворителями. Раствор дитизоната цинка в хлороформе имеет пурпурно-красную окраску



Исследование минерализатов на наличие цинка

- **Выделение ионов цинка из минерализата.**

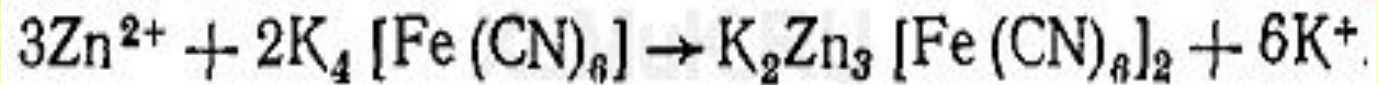
От прибавления раствора диэтилдитиокарбамата натрия к минерализату образуется внутрикомплексное соединение (розовое окрашивание). Диэтилдитиокарбамат цинка экстрагируют хлороформом, а затем разлагают кислотой.



Исследование минерализатов на наличие цинка

- **Реакция с гексацианоферратом (II) калия.**

К водному реактрaktu минерализата прибавляют раствор гексацианоферрата (II) калия. При наличии ионов цинка выделяется белый осадок:



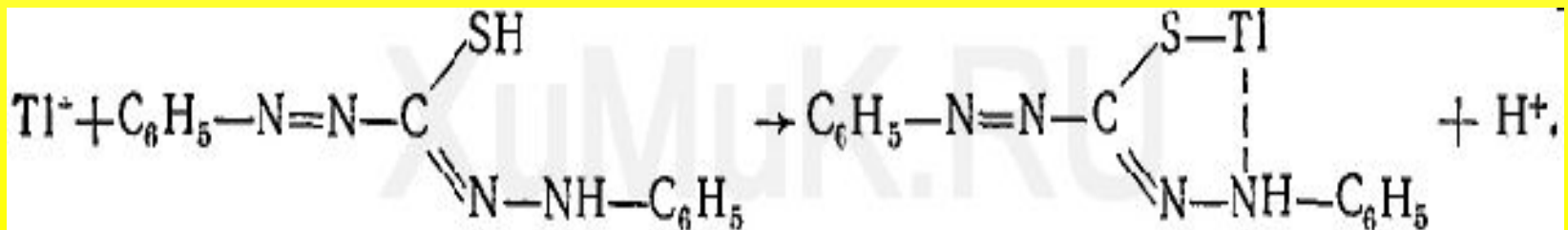
- **Реакция с сульфидом натрия.**

Образование белого осадка ZnS указывает на наличие ионов цинка в водной фазе.

- **Реакция с тетрароданомеркуроатом аммония.** На предметное стекло наносят 3—4 капли водной фазы, и каплю тетрароданомеркуроата аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. В присутствии ионов цинка образуются *бесцветные одиночные клиновидные кристаллы* или дендриты $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

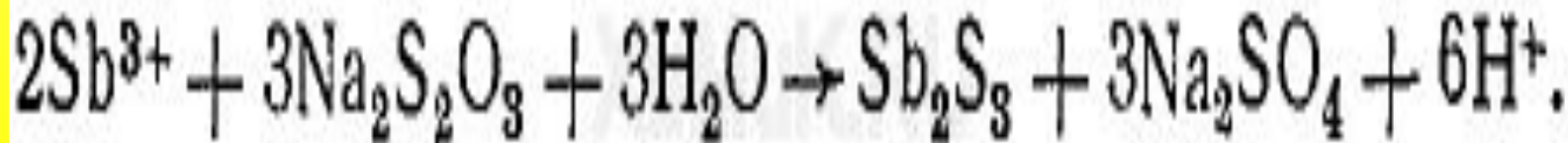
Исследование минерализатов на наличие таллия

- **Предварительная реакция** с малахитовым зеленым основана на взаимодействии ацидокомплекса $[TiCl_4]$ - с малахитовым или бриллиантовым зеленым, в результате чего образуется ионный ассоциат, имеющий синюю или голубую окраску,
- **Подтверждающая реакция с дитизоном.** От прибавления дитизона к минерализату, содержащему ионы таллия, образуется дитизонат этого металла. Дитизонат таллия $TiHDz$ хорошо экстрагируется хлороформом, слой которого приобретает красную окраску.



Исследование минерализата на наличие сурьмы

- **Реакция с малахитовым зеленым.** Эта реакция основана на том, что малахитовый зеленый, являющийся основным красителем, с ацидокомплексом сурьмы $[SbCl_6]$ - образует ионный ассоциат, который экстрагируется ксилолом или толуолом, окрашивая эти растворители в синий или голубой цвет.
- **Реакция с тиосульфатом натрия.** При взаимодействии трехвалентной сурьмы с тиосульфатом натрия в кислой среде при нагревании выпадает оранжевый осадок Sb_2S_3 :



Исследование минерализата на наличие соединений мышьяка

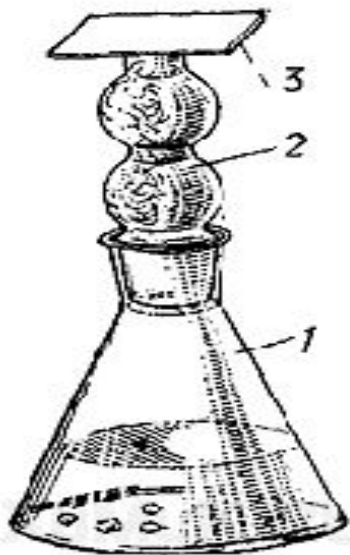
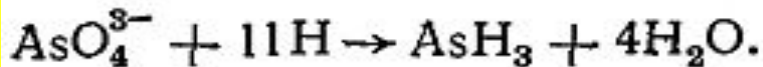
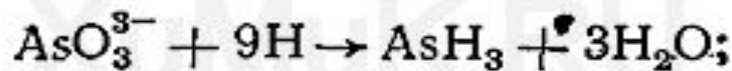
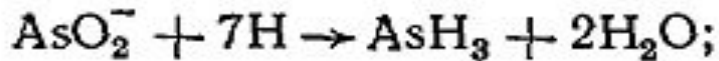
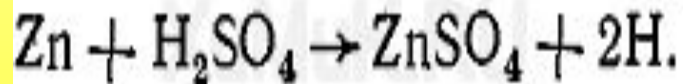


Рис. 6. Аппарат
Зангер —
Блека:

1 — колба; 2 —
насадка, запол-
ненная ватой,
пропитанной
раствором ацета-
та свинца; 3 —
бумага, смочен-
ная раствором
хлорида или бро-
мида ртути (II).

Реакция Зангер — Блека

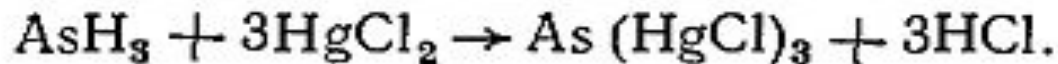
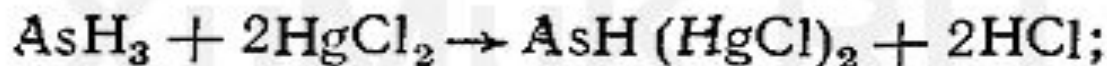
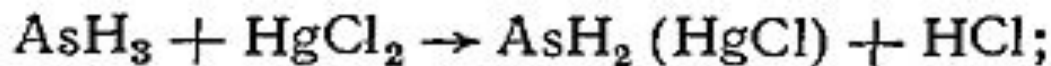
основана на восстановлении соединений мышьяка до мышьяковистого водорода, который затем на фильтровальной бумаге реагирует с хлоридом или бромидом ртути (II). Реакция выполняется в специальном приборе



Исследование минерализата на наличие соединений мышьяка

- **Реакция Зангер-Блека.**

Образовавшийся мышьяковистый водород реагирует с хлоридом или бромидом ртути (II), которыми пропитана фильтровальная бумага. При реакции образуется ряд окрашенных соединений, которые располагаются на бумаге в виде желтых или коричневых пятен.

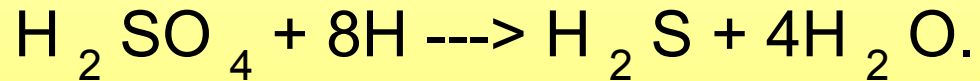


После обработки бумаги слабым раствором иодида калия вся бумага (кроме пятна, содержащего указанные соединения мышьяка) приобретает красноватую окраску, обусловленную переходом хлорида или бромида ртути в иодид этого металла:

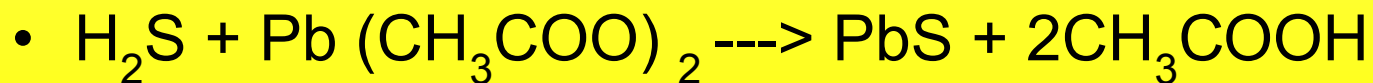


Реакция Зангер — Блека

- **Реакции Зангер — Блека** мешает сероводород, который может образоваться при взаимодействии водорода с серной кислотой:

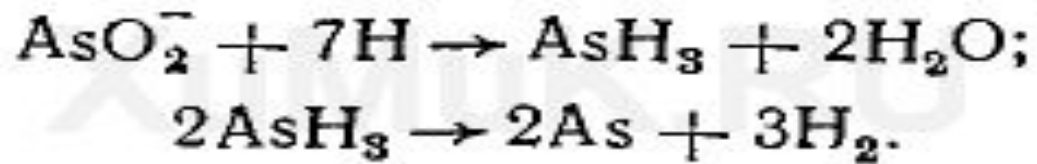


- Сероводород, выделившийся при взаимодействии водорода с серной кислотой, на фильтровальной бумаге реагирует с хлоридом или бромидом ртути (II). В результате этой реакции образуется черного цвета сульфид ртути, который маскирует окраску пятен, содержащих соединения мышьяка. Для связывания сероводорода применяют вату, пропитанную раствором ацетата свинца:



Реакция Марша

- Реакция Марша основана на восстановлении соединений мышьяка водородом в момент его выделения и на последующем термическом разложении образовавшегося при этом мышьяковистого водорода.



- Мышьяк, образовавшийся при термическом разложении мышьяковистого водорода, откладывается на стенках восстановительной трубки аппарата Марша в виде налета («мышьякового зеркала»).

Реакция Марша

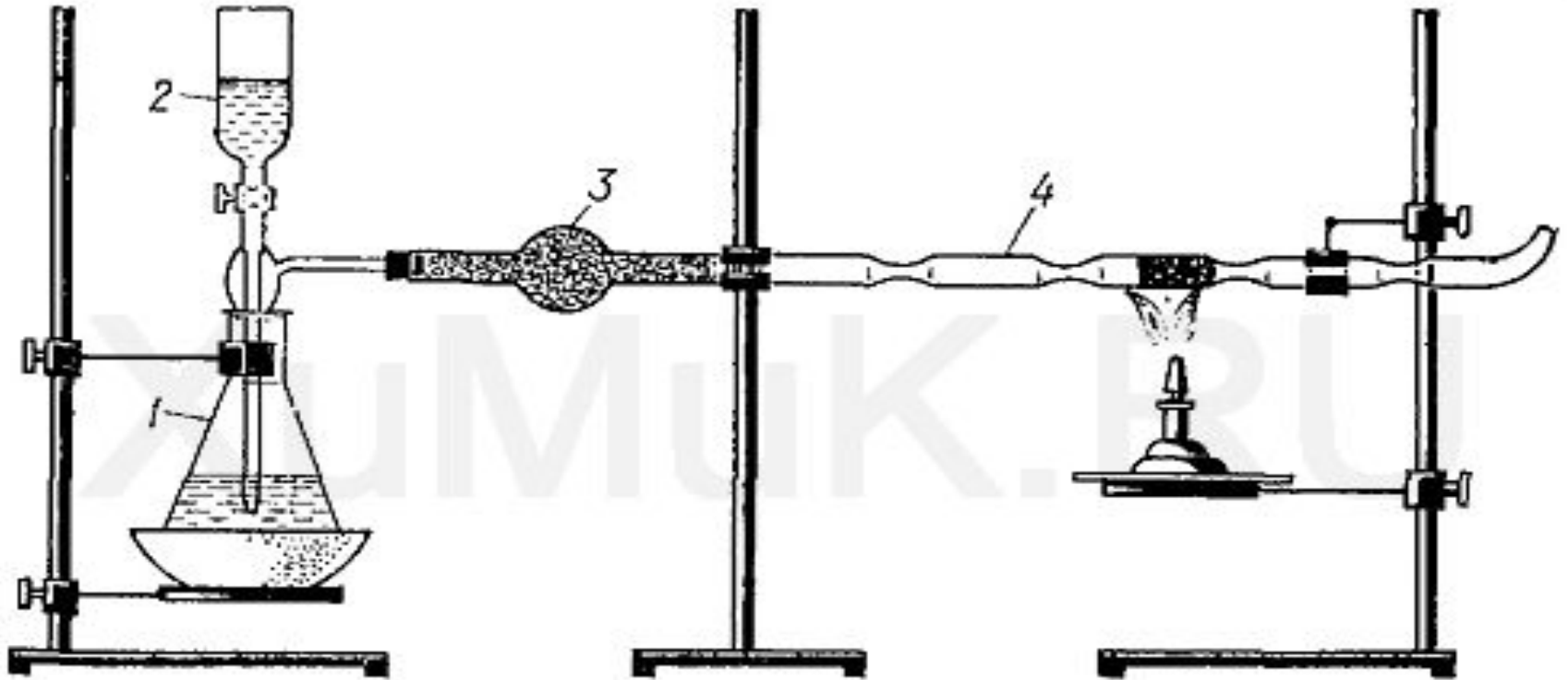
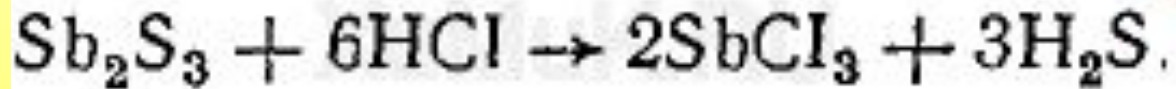


Рис. 8. Аппарат Марша.

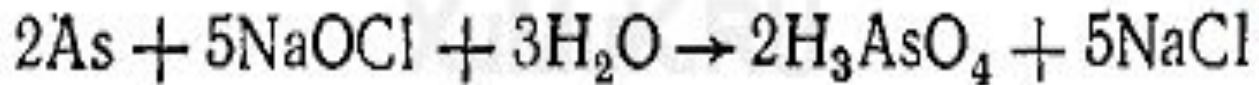
- **Исследование налета.** Образование налета в восстановительной трубке кроме мышьяка могут давать и другие вещества (сурьма, селен, сера, уголь).
- Налеты мышьяка можно отличить от налетов других веществ по окраске и по расположению их в восстановительной трубке. Налет мышьяка имеет буровато-серую окраску с металлическим блеском, налет сурьмы — матово-черный, налет селена — серый, а налет серы — желтоватый или слегка бурый.
- В минерализатах могут быть органические вещества, которые откладываются в восстановительной трубке в виде черного налета (уголь). Налет мышьяка откладывается в суженной части восстановительной трубки сразу же за местом ее нагревания, а налет сурьмы образуется по обе стороны от места нагревания восстановительной трубки. Это объясняется тем, что сурьмянистый водород (SbH_3) при нагревании разлагается легче.
- Для дальнейшего исследования налетов, образовавшихся в восстановительной трубке, ее отсоединяют от аппарата Марша и выполняют ряд опытов. Восстановительную трубку в области расположения налета нагревают. При этом происходит окисление отложившихся в трубке веществ. Налеты угля и серы исчезают из трубки, так как при их окислении образуются газообразные продукты (оксид серы (IV) или оксид углерода (IV)). Налеты мышьяка и сурьмы окисляются и откладываются в виде оксидов в холодных местах восстановительной трубки. Оксид мышьяка имеет форму октаэдров, а оксид сурьмы аморфный.

Исследование налета

- При пропускании сероводорода через восстановительную трубку, содержащую оксиды мышьяка или сурьмы, образуются сульфиды, отличающиеся друг от друга окраской. Сульфид мышьяка имеет желтую окраску, а сульфид сурьмы — красную или черную. При действии концентрированной соляной кислоты окраска сульфида мышьяка не изменяется, а сульфид сурьмы обесцвечивается:



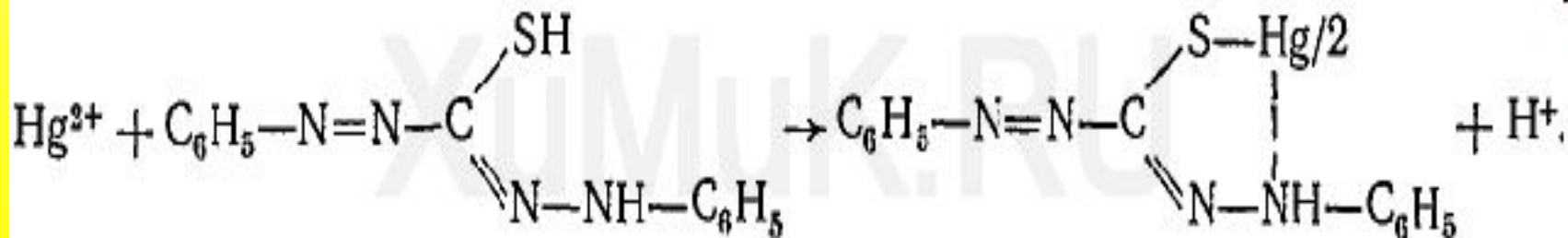
- Налеты мышьяка, которые образуются в восстановительной трубке, **растворяются** в свежеприготовленном растворе гипохлорита натрия:



- Налеты сурьмы не растворяются в гипохлорите натрия.
- Отложившиеся в восстановительной трубке налеты мышьяка и сурьмы могут быть использованы для обнаружения этих веществ при помощи микрокристаллоскопических реакций. При обработке этих налетов несколькими каплями концентрированной азотной кислоты они растворяются с образованием мышьяковой и метасурьмяной кислот:

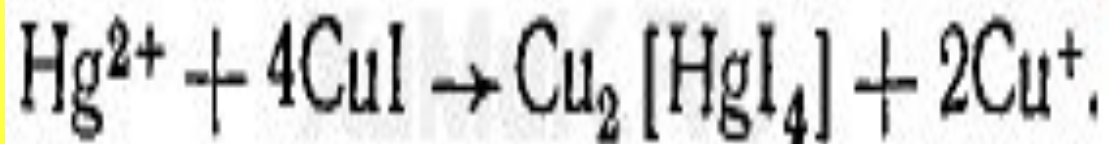
Обнаружение ртути в деструктанте

- **Для обнаружения ртути в деструктанте применяют реакции с дитизоном.** Эта реакция основана на том, что при взаимодействии ионов ртути (II) с дитизоном образуется однозамещенный дитизонат этого металла: в кислой среде дитизонат ртути имеет оранжево-желтую окраску, а в щелочной - пурпурно-красную.



Обнаружение ртути в деструктате

- Реакция со взвесью иодида меди (I) основана на том, что при взаимодействии ионов ртути со взвесью иодида меди (I) образуется красный или оранжево-красный осадок – тетраиод-меркуроат меди $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$:



Спасибо за внимание!

