

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание руководства „Судебная химия и открытие профессиональных ядов“ использовалось по нескольким направлениям.

Прежде всего оно служило пособием для фармацевтических вузов. Судебные химики обычно вербуются из среды фармацевтов с высшим образованием; но, помимо этого, все фармацевты как лица, которые должны быть хорошо знакомы с „ядами“, могут привлекаться Советской властью (судом и органами дознания) в качестве экспертов; эти обстоятельства повели к введению в учебный план фармацевтических институтов судебной химии.

„Руководство“ вошло в обиход судебно-химических лабораторий (как свидетельствуют обращения к автору руководства со стороны названных лабораторий об ускорении второго издания). Это принятие руководства большинством судебно-химических лабораторий показывает целесообразность применения его при преподавании судебной химии, так как преподавание должно подготовить студента для применения знаний в действительной жизни, не быть от нее оторванным.

„Руководство“ служило пособием и в санитарных институтах для открытия „ядов“. Наконец, лаборатории по охране труда, лаборатории новой отрасли аналитической химии—промышленно-санитарной химии, созданной в Советском Союзе, также пользовались нашим „Руководством“.

Декрет советского правительства и партии о создании фармацевтических институтов явился мощным стимулом к появлению настоящего второго издания. Об ускорении издания нашего „Руководства“ были вынесены также резолюции Всесоюзным совещанием судебно-медицинских экспертов и расширенной конференцией судебно-химического отделения Государственного научно-исследовательского института судебной медицины (15 ноября 1938 г.) с участием представителей лабораторий судебно-медицинской экспертизы в Москве, лабораторий по промышленно-санитарной химии и кафедры судебной химии (Московский фармацевтический институт). На последнем совещании был внесен ряд предложений о введении во второе издание различных дополнений; предложения эти были учтены при под-

готовке к печати настоящего издания (насколько это позволило предоставленное число листов).

Десять лет, прошедшие со времени появления первого издания, потребовали введение в руководство многих добавлений, как, например, приложение микрохимии к судебной химии, разрабатываемое моими бывшими учениками и сотрудниками в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины (ГНИИСМ).

Глава „Определение ядовитых газов“ целиком переработана в соответствии с теми успехами, которые имеет в нашей стране промышленно-санитарная химия.

Большую помощь мне оказали мои соработники в области судебной химии: проф. М. Д. Швайкова, которой принадлежат микрохимические исследования алкалоидов, и Е. Е. Рождественская (разработавшая микрохимическое исследование верононала).

Персонал Судебно-химического отделения ГНИИСМ немало труда потратил для воспроизведения микрофотограмм и других рисунков руководства.

В области определения „ядов“ в воздухе мне оказали помощь мои соработники по химической лаборатории гигиенического отдела Института им. Обуха: О. Д. Хализова, Н. Г. Полежаев, С. Л. Гинзбург, И. С. Шерешевская, М. С. Быховская, М. В. Нифонтова и Б. И. Миндлина, которым принадлежат описания определений различных ядовитых веществ в воздухе промышленных предприятий. Эти описания сделаны не только по методам, принятым в нашей лаборатории, но и разработанным названными товарищами.

Приношу самую искреннюю благодарность перечисленным лицам; мне особенно приятно это сделать, так как некоторые из них являются моими учениками и все они принимают участие в общем нашем деле разработки методов токсикологического анализа и в его практическом применении.

Ход анализа и реакции, приводимые в тексте нашего руководства, разработаны, проверены и применяются на практике мною, моими соработниками и учениками¹. После такой много-кратной практической проверки они могут иметь значение судебно-химических доказательств. То, что нами не проверено и представляет лишь литературный материал, помещено в сносках. Таким образом, наше „Руководство“ (как и в первом издании) представляет „руководство к действию“, к использованию в практической жизни. Мы далеки от мысли изложить „все“, что делалось и делается в области аналитической химии в связи с химией судебной; такое изложение не могло бы служить руководством не только для учащихся, но и для практических работников.

¹ Мы не могли привести обзора соответствующей литературы вследствие ограничения объема книги.

Мы считаем необходимым пояснить ход реакций (напоминать его во многих случаях), что предостерегает учащихся от „механической“ ремесленной работы, которая не должна иметь места в области судебной химии.

В нашем „Руководстве“ рассматривается и определение профессиональных (многие говорят „промышленных“) ядов. Это неизбежно: сегодняшнее профилактическое мероприятие—исследование с целью охраны труда,—завтра может стать при „несчастных“ случаях судебно-химическим исследованием.

Проф. А. Степанов.

5/III 1939 г.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие ко второму изданию</i>	3
Введение	11
Объекты исследования и препроводительные документы	15
Общие правила при судебно-химических исследованиях	16
Исследование чистоты реактивов	19
Растворители	21
Кислоты	23
Щелочи	26
Соли	28
Металлический цинк	28
План исследования	29

Токсикологический анализ

Предварительные испытания	31
Основное исследование и его подразделение	38
Перегонка с водяным паром	40
Синильная кислота	43
Нитробензол	50
Анилин	57
Фенолы	59
Крезолы	64
Бензол	64
Хлороформ и гидрат хлорала	66
Хлористый этилен и трихлорэтилен	70
Сероуглерод	71
Формальдегид	74
Метиловый (древесный) алкоголь	78
Этиловый (вицентин) спирт	84
Амиловый (изоамиловый) алкоголь	88
Амиловый эфир азотистой кислоты (амилнитрит)	90

Желтый фосфор	90
Фосфористый водород	93
 Разрушение органических веществ	99
Общая подготовка объектов к разрушению	101
Разрушение хлорноватокислым калием и соляной кислотой	102
Разрушение серной кислотой и азотнокислым аммонием	105
Разрушение при помощи сплавления с содой и натриевой селитрой	107
Разрушение сжиганием при прокаливании	107
 Обработка осадка А после разрушения соляной кислотой и бертолетовой солью (открытие серебра, свинца и бария) и по разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием (открытие свинца и бария)	108
Серебро	109
Свинец	111
Барий	119
 Обработка сероводородом фильтрата по разрушении органических веществ (после отфильтрования осадка AgCl , PbSO_4 и BaSO_4)	121
Обработка осадка сернистых соединений и осажденных вместе с ними органических веществ	122
 Обработка аммиачно-сернистого извлечения (фильтрата от осадка С)	123
Мышьяк	125
Сурьма	141
Олово	144
 Обработка осадка сернистых соединений (С) после аммиачно-сернистого извлечения. Открытие ртути, висмута, меди и кадмия	146
Ртуть	148
Висмут	154
Медь	157
 Обработка фильтрата от осадка В (фильтрата от осаждения сероводородом в кислом растворе)	160
Открытие цинка, марганца и хрома	161
Цинк	161
Марганец	166
Хром	168
 Извлечение водой. Открытие минеральных кислот, едких щелочей и щелочныx солей «ядовитых» кислот	171
Минеральные кислоты	172
Серная кислота	172
Азотная кислота	174
Соляная кислота	177
 Едкие щелочи	179
Аммиак	179

Едкий натр и едкое кали, едкая известь	180
Щелочные соли «ядовитых» кислот	180
Хлорноватокислые соли (хлораты)	181
Азотистокислые соли (нитриты)	183
Фтористые соли (фтористый натрий)	186
Кремнефтористые соли. Кремнефтористый натрий	189
Щавелевая кислота и ее соли	190
Борная кислота (и ее соли)	191
 Извлечение подкисленным алкоголем	194
Пикриновая и пикраминовая кислоты	197
Динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуол (тротил)	200
Салициловая кислота	201
Бензойная кислота	203
Сахарин	205
Кантаридин	207
Гидрохинон	208
Пирогаллол	209
 Производные анилина и пара-аминофенола. Антифебрин (ацетанилид). Фенацетин (ацетфенетид)	210
Парафенилендиамин	213
Веронал	214
Люминал	216
Кофеин	218
 Извлечение из щелочного раствора. Открытие алкалоидов	219
Птомаины	220
Очистка остатка хлороформенного извлечения из щелочного раствора	221
Реакции осаждения алкалоидов	222
Общие реагенты, осаждающие алкалоиды	222
Реакции окрашивания	224
Микрохимическое открытие алкалоидов	225
Физиологическое открытие	226
Количественное определение	226
 Открытие отдельных алкалоидов	227
Стрихнин	228
Бруцин	231
Алкалоиды опия	231
Морфин	231
Производные морфина	234
Кодеин (метил-морфин)	234
Героин	235

Апоморфий	235
Открытие отравления опиум	236
Кокай	237
Атропин и гиосциамин	241
Алкалоиды семян сабадиллы	243
Вератрин	243
Физостигмин (эзерин)	245
Никотин	245
Анабазин	247
Хинин	248
Акрихин	249
Антипирин	251
Пирамидон	252
Ядовитые газы	253
Окись углерода	258
Ацетилен	269
Сернистый ангидрид	271
Сероводород	274
Галогены (хлор, бром, иод)	277
Хлор	277
Бром	282
Иод	283
Составление акта судебно-химического исследования	286
Предметный указатель	289

ВВЕДЕНИЕ

Область судебной химии составляют все те аналитические исследования, которые производятся по поручению: 1) судебных властей, 2) административных органов в процессе предварительных дознаний и санитарной охраны и 3) медицинских учреждений по вопросам о причинах смерти и повреждений в случаях предполагаемых отравлений. Судебная химия развила из химико-токсикологических исследований, вышла из потребностей судебной медицины. Анализы частей трупа, рвотных извержений, остатков пищи и напитков, лекарств, косметических средств, предметов домашнего обихода и обстановки, воды, воздуха и даже земли на присутствие „ядовитых“ и „сильнодействующих“ веществ и в настоящее время занимают главное место в судебной химии.

Самое определение слов „ядовитое“ или „сильнодействующее“ вещество лежит вне области химии. Одно и то же вещество (например, мышьяк, ртуть), в зависимости от количества его, условий применения и пр. может действовать вредно на организм („яд“), или полезно („лекарство“). Далее, одно и то же вещество, в зависимости от формы соединения, в котором оно находится, может быть „ядовитым“ и совершенно безвредным для организма. Например, синильная кислота очень ядовита в простых цианидах, как KCN , и совершенно не ядовита в комплексных солях, как желтая и красная кровяная соль $K_4Fe(CN)_6$ и $K_3Fe(CN)_6$. Наконец, следы меди, цинка и пр., вводимые иногда с пищей и из окружающей среды, могут быть составными частями организма. Следовательно, понятие „яд“ является условным. Химик не может и не должен делать заключения о наличии „яда“. Такое заключение могут сделать лишь представители судебной медицины и суда, принимая во внимание не только данные анализа, но и все обстоятельства дела: предварительное дознание, данные судебно-медицинского вскрытия трупа и пр.

Задачей же судебной химии в этих исследованиях являются поиски в доставленных объектах всех тех веществ, на которые токсикология указывает, как на вещества, могущие быть „ядами“ и „сильнодействующими“ веществами. Токсикология указывает, что искать, судебная химия дает возможности и методы это выполнить.

Таким образом, судебная химия в *токсикологическом анализе*, как и в других своих отделах, является одним из практических приложений *аналитической химии*. Последняя, быть может, более наглядно, чем все другие отделы химии, приучает к научному методу исследования: к постановке опыта в точно определенных условиях, к точному наблюдению происходящих явлений и логически правильным, неизбежным выводам из полученных данных. Таким образом, всякое судебно-химическое исследование является по существу научным исследованием и отличается от „чисто научного“ исследования только меньшей широтой заключения, касающегося лишь отдельного частного случая.

Применяя общие начала аналитической химии, судебная химия, особенно в рассматриваемой ее части — „токсикологическом анализе“, — имеет и ряд особенностей. Прежде всего объекты ее исследования чрезвычайно разнообразны. Далее, характерной особенностью токсикологического анализа является в большинстве случаев необходимость извлечения из большого количества исследуемого материала ничтожно малых количеств искомого вещества, которое может фигурировать в качестве „яды“. Часто последнее ведет к применению своеобразных, чрезвычайно чувствительных методов; в связи с этим при ничтожных количествах искомого вещества постоянно имеется опасность введения его (например, мышьяка) с реактивами, посудой и даже с одеждой и волосами самого исследователя. Между тем токсикологические исследования столь ответственны, как ни одно из исследований в других областях „практической“ аналитической химии.

От правильного решения поставленного химического вопроса часто зависят не только честь и свобода, но иногда и самая жизнь заподозренных лиц.

Неизбежной задачей токсикологического анализа является количественное определение найденного вещества. Иногда количественное определение и дает возможность судебному врачу сделать заключение, что открытое вещество — „яд“ (в случаях, когда найденное количество его будет превышать максимальную дозу, допустимую без вреда для погибшего лица, принимая во внимание его возраст и другие особенности организма), что является делом судебного врача. Но к такому заключению на основании данных количественного определения даже в случаях заведомых отравлений удастся притти далеко не всегда. Анализом находится лишь часть „яды“, введенного в организм: вещество распределяется по всему организму¹, удаляется из него различными путями: рвотой, мочой, экскрементами и пр., разрушается происходящими в организме процессами, переводится в фосфорные вещества. Например, желтый фосфор окисляется в фос-

¹ Многочисленные опыты показывают, что различные органы удерживают различные количества „яды“; поэтому желательны количественные определения его в различных органах.

форную кислоту, составную часть организма. Превращение введенного вещества может происходить и в трупе и также повести к полному уничтожению¹ „яд“ или доведению количества его до величин, лежащих ниже чувствительности применяемых в данное время методов исследования.

Наконец, при отравлении такими ядами, как *бактерийные токсины* (отравления рыбой, мясом, в частности, колбасой, пирожным, кремовыми тортами, мороженым и многими другими ядами), мы совершенно не имеем химических методов их открытия. Вот почему при отрицательных результатах токсикологического анализа должно говорить в заключении не *об отсутствии* того или другого вещества („яд“), а *о ненахождении* его точно описанными в протоколе исследования методами.

Следующий отдел судебной химии представляют санитарные исследования пищевых продуктов, напитков, предметов домашнего обихода и пр. на присутствие вредных для здоровья веществ. Эти исследования являются пограничной областью судебной и санитарной химии.

Далее, вопросы фальсификации пищевых и других продуктов, например, фармацевтических и москательных товаров, являясь предметом судебного разбирательства, могут дать объекты для судебно-химического исследования.

Вопросы об идентичности тех или других предметов, которые могут быть решены химическим путем, входят в область судебной химии. Тут и анализы лекарств из аптек и от знахарей; исследования средств для преступного членовредительства; исследования состава и тождества чернил и написанного и пр.

Вопросы промышленной гигиены и охраны труда выдвинули для судебной химии новые задачи — открытия вредных веществ при профессиональных отравлениях, и, кажется, нет той части токсикологического анализа, которая не была бы тесно связана с задачами охраны труда.

С другой стороны, эти вопросы настойчиво требуют разработки новых методов для открытия и количественного определения вредных веществ и тщательной подготовки работников в этой области.

Таким образом, мы видим, что *токсикологический анализ* занимает первое место в судебной химии, являясь наиболее обширным ее разделом.

Настоящее руководство и посвящается *открытию ядов*², причем особенное внимание обращается на открытие вредных

¹ Такие явления часто наблюдались при отравлении синильной кислотой, метиловым спиртом, гидратом хлорала и пр., вызывая нарекания на эксперта, не нашедшего „яд“, со стороны органов суда, часто неосведомленных о подобных возможностях.

² Из больших руководств по токсикологическому анализу следует отметить: 1) *J. Gademar, Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zur Ausmittlung der Gifte*, 2. Aufl., 1924; 2) *W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte und stark wirkender Arzneistoffe*, 1923; 3) *G. Baumert, Lehrbuch*

веществ в пищевых и вкусовых продуктах, предметах домашнего обихода и т. д., а также на открытие профессиональных ядов¹.

Вопросы определения фальсификации пищевых и вкусовых продуктов, с которыми приходится иметь дело в судебной химии, рассматриваются в химии пищевых веществ.

Вопросы, связанные с химией чернил и написанного, разбираются в специальных руководствах².

Что же касается идентификации тех или иных предметов, то тут на помощь судебному эксперту приходят как токсикологический анализ, изложенный в настоящем руководстве, так и руководства по фармацевтическому анализу, товароведению, а равно и общая химическая подготовка эксперта наряду с приобретенными им практическими навыками³.

der gerichtlichen Chemie. I. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen, 2. Aufl., 1907; 4) Alex. Winter Blyth and Meridith Vinter Blyth. Poisons their effects and detections, London.

Далее судебному химику необходимо следить за новой химической литературой, новыми методами в области прикладной аналитической химии; применять эти методы, однако, можно лишь после тщательной проверки, при полной уверенности в достоверности полученных ими результатов.

¹ Из соответствующих руководств следует отметить: А. С. Житкова, Методика определения вредных газов и паров в воздухе, 1939 (второе издание). Гродзовский, Анализ воздуха промышленных предприятий, 2-е издание, 1931. Цикл лекций „Промышленная химия“ для Ц. К. Наркомтруда и Института охраны труда, 1931. Н. П. Комарь, Руководство по определению промышленных ядов в воздухе, 1934) большая часть книги посвящена общей подготовке химика). В. Г. Гуревич, Определение вредных веществ в воздухе промышленных предприятий, 1937 (собрание инструкций). Чрезвычайно ценным пособием для колориметрических и нефелометрических определений, которые наиболее часто применяются при определении промышленных ядов, являются Джон Иоу, Фотометрический анализ „Колометрия“, т. I, и „Нефелометрия“, т. II.

² G. Baumert, M. Dennstedt u. F. Volgtländer, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. M. Dennstedt u. Volgtländer, Nachweis von Schriftfälschungen. C. A. Mitchell and T. C. Heptworth. Inks, their composition and manufacture, 3 edit., 1924. C. A. Mitchell, Documente and their scientific examination, London, 1935. A. Lucas, Forensic Chemistry and scientific criminal investigation, 2 edit., London, 1931. T. J. Ward, Microchemistry of inks. Analyst, v. 59, p. 621. Determination of Age of Inks. C. E. Waters, Industry and Eng. Chemistry, v. 25, p. 1034, Determination of Age of Inks by the chlorid method. Ind. and Eng. Chemistry, v. 30 (1938), anal. Edition, v. 10, N. 9, p. 524.

³ Пособиями могут также служить:

Г. Т. Кларк, Руководство по качественному и количественному органическому анализу, Онти, 1934. Дж. Торп и М. Уайсли, Практическое руководство по органическому анализу, Онти, 1937. L. Rosenthaler, Nachweis der organischen Verbindungen, Руководства по качественному анализу, например: Тредуэла, Бетгера, Колтгофа (объемный анализ), Кертман. Курс качественного анализа, 1937. А. Степанов и И. Смирнов, Аналитическая химия. Качественный анализ, издание XI, 1939.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРЕПРОВОДИТЕЛЬНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

Всякое судебно-химическое исследование должно производиться только по письменному предложению или предписанию соответствующего органа (препроводительная бумага). При личной передаче эксперту объектов исследования его представителем необходимо затребовать письменное предложение, в котором должна быть точно указана цель исследования: будет ли то исследование на „яды“, на загрязнение какого-либо вещества посторонними примесями и т. п., а предложение не должно ограничиваться общими фразами: „произвести исследование“, „произвести анализ“. Если при исследовании внутренностей дело часто и является понятным, то этого далеко нельзя сказать при других исследованиях: отсутствие в препроводительной бумаге точных указаний может часто вести к недоразумениям¹, поэтому такие указания необходимо затребовать. В препроводительной бумаге должны быть точно описаны посылаемые объекты, характер их укупорки, имеющиеся на ней надписи и печати, и с ними при приеме должны быть точно сверены надписи, номера, печати и пр. на самих объектах.

Если печати, укупорка и сами объекты повреждены, их не следует принимать от посланного. При получении таких объектов по почте о повреждениях должен быть составлен особый акт за двумя-тремя подписями и отправлен к лицу, приславшему объекты.

Полученные объекты точно описываются в „журнале исследований“, причем описываются печати, надписи, характер укупорки, тары, вес вместе с тарой и пр.

Задачи и направление исследования выясняются не только из препроводительной бумаги, но также из обыкновенно прилагаемых к ней „предварительных сведений“, копии протокола вскрытия и других актов. Ознакомление с такими документами

¹ Из ряда многочисленных случаев можно привести следующий. Химик, получив загрязненную воду с предложением „произвести анализ“, добросовестно произвел полный анализ на присутствие „ядов“, анализ на загрязнение воды. Впоследствии же выяснилось, что судебного следователя интересовал вопрос, нет ли в воде следов крови, не вымыл ли убийца топор в кадке с дождевой водой.

чрезвычайно важно для судебного химика: часто приходится расширять круг сильнодействующих веществ, „ядов“, на которые обычно производится исследование¹, исходя из рассмотрения обстоятельств дела, или, наоборот, спустя год и более, при вырытии трупа из могилы делается бесцельным исследование на некоторые органические яды, например, синильную кислоту, гидрат хлорала и пр. Понятно, эти сведения не должны и не могут создавать предвзятого мнения, если химик научно подходит к поставленной ему задаче. Понятно также, что в заключении „акта исследования“ химик не должен делать каких-либо выводов из этих сведений, а только из полученных им самим данных.

Эти предварительные сведения только дают химику-эксперту руководящую нить, часто намечают частности в направлении исследования.

В случае неприсылки таких предварительных сведений, излагающих обстоятельства дела, протокола вскрытия и пр. химику-эксперту предоставляется право затребовать означенные сведения.

Судебному химику необходимо быть знакомым с элементарными сведениями из соответствующей части судебной медицины (токсикологии)², чтобы понимать, уметь читать протоколы вскрытия.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРИ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Из сущности судебно-химических исследований, их важности и свойств объектов исследования вытекают некоторые общие принципы (правила) для исследования.

1. У химика-эксперта должна быть полная уверенность в том, что исследуемый объект — тот, который значится в препроводительной бумаге, и что он не испытал превращений³ по пути в лабораторию. Для этого необходима точная сверка надписей и обозначений на укупорке объектов с указаниями на таковые в препроводительной бумаге, протоколе вскрытия и пр., удостоверение, что объекты опечатаны той печатью, какая указана в документах, что как печати, так и вся укупорка объектов не имеют следов повреждений.

2. На химице-эксперте лежит охрана объектов исследования с момента их получения.

¹ Предписание Наркомздрава РСФСР устанавливает минимальное число ядов, на которые судебный химик обязан производить исследования (см. ниже).

² Пособиями могут служить: J. Gadauner, Lehrbuch der chemischen Toxikologie; Kober, Lehrbuch der Intoxikationen; „Основы судебной медицины“, под общей редакцией проф. Н. В. Попова, Медгиз, 1938; Rager Douris, Toxicologie moderne. Expertises—Toxicologie industrielle. Gaz asphyxiants. Chimie-medico-legale, 1935.

³ Исключая, понятно, естественные процессы, происходящие в объекте.

a) Прежде всего — от преступных посягательств со стороны заинтересованных лиц на подмен объектов, на добавление к ним чего-либо и т. д.

Неоднократно наблюдались случаи, когда заинтересованные лица делали попытки выкрасть объекты исследования или заменить их другими.

Это влечет за собой необходимость держать объекты исследования не только в запертом, но и опечатанном печатью химика помещении. Самые работы должны производиться в помещении запираемом и, если можно, опечатываемом экспертом по его уходе.

Во избежание смешений было бы желательно одновременно не производить одним лицом более одного исследования. Ввиду трудной выполнимости последнего в специальных судебно-химических лабораториях при большом числе исследований все-таки необходимо не группировать рядом различные анализы. На всех колбах, чашках, пробирках и пр. с отдельными стадиями исследования во избежание возможных смешений должны делаться хотя бы жирным карандашом соответствующие надписи, номера анализов.

б) Далее, объекты должны охраняться от введения в них искомых веществ с реактивами (см. ниже отдел „Испытание чистоты реактивов“), посудой, платьем самого исследователя и пр.⁴. Эксперт никогда не должен полагаться на персонал лаборатории в отношении мытья посуды, холодильников и пр.; он должен сам убедиться в чистоте приборов.

3. Исследование должно быть начато как можно быстрее, особенно на вещества, быстро разлагающиеся, например, синильную кислоту, чтобы предупредить их разложение. В журнале исследования должно быть обозначено время поступления анализа и время начала работ.

4. Содержимое каждой укупорки взвешивается, описываются его свойства (в журнале исследования) и делаются предварительные испытания (см. соответствующий отдел).

5. Прежде чем приступить к дальнейшей работе, по рассмотрении присланных документов, исходя из предварительных испытаний, составляется точный и подробный план исследования.

6. Затем твердое содержимое укупорки, если нужно, измельчают⁵, смешивают и для исследования берут „среднюю пробу“.

7. Для анализа всегда берут лишь часть материала, другая часть должна оставаться: а) для собственной проверки, б) для отсылки органу власти, приславшему объекты (на хранение для дальнейшей проверки в случае надобности в другой инстанции). Это является доказательством и гарантией правильности работы

⁴ При вскрытии упаковок следует соблюдать осторожность, чтобы не попасть в объект части печати, часто содержащей ртуть или свинец.

⁵ Характерные части содержимого, кристаллы и пр. в случае надобности отбирают до измельчения и исследуют отдельно.

эксперта: всякий другой эксперт при проверке, следуя точно описанному в акте исследования, неизбежно должен при правильной работе притти к тем же результатам, что и первоначальный эксперт¹. Оставшаяся часть объекта должна быть опечатана экспертом.

8. Все судебно-химические исследования должны вестись как *количественные* исследования, в каковые они могут быть превращены в каждой стадии работы. Для всех испытаний объекты должны браться по весу. Полученные дестилляты, фильтраты и пр. должны быть измерены, чтобы затем также в определенном количестве применяться для реакций.

9. Должна быть особая бережливость в расходовании объектов. Поэтому должны быть точно рассчитаны все количества для намеченных по плану исследования испытаний и должен вестись полный учет расходуемого материала.

10. При выборе реакций должны применяться лишь те из них, которые могут служить ясным доказательством наличия той или другой составной части. С другой стороны, всегда, где это возможно, необходимо несколько различных реакций, дабы совпадение их результата исключало возможность ошибки. Желателен выбор таких реакций, продукты которых могли бы сохраняться и быть наглядными даже для мало посвященных в химию лиц и быть представлены суду как доказательство — *corpus delicti*.

11. В журнале исследования должна вестись подробная точная запись всего сделанного и полученных результатов. Эксперт не имеет права держать что-либо из сделанного лишь в своей памяти и должен в случае надобности, по требованию суда, при каких-либо сомнениях, представить не только акт исследования, написанный по веденному экспертом журналу, но и самий журнал со всеми черновыми записями, цифрами и пр.

12. В судебно-химическом анализе к материалу исследования всегда должны применяться лишь те методы и реакции, с которыми эксперт ранее познакомился, овладел ими, знает все условия их воспроизведения, может учесть все ошибки, могущие возникнуть при их применении, ибо, как сказал знаменитый химик Мор, на судебно-химических исследованиях нельзя учиться, а нужно лишь применять к ним изученное.

Поэтому, прежде чем применять новый способ, новую реакцию или ее видоизменения, эксперт путем упражнения на соответствующем, взятом им самим материале должен всецело овладеть данным способом, реакцией и пр., дабы прилагать к судебно-химическому материалу уже готовые навыки.

13. Несмотря на необходимость не задерживать представления результатов исследования, все-таки не следует спешить с заключением: необходимо взвесить и разобрать все полученные данные, произвести в случае надобности проверку иссле-

¹ Понятно, при отсутствии изменения „яда“ и пр. при хранении.

дования, дабы быть совершенно уверенным в полученных результатах. Неосмотрительнаяспешность может повести к чрезвычайно тяжелым, часто неустранимым последствиям.

14. Остатки объектов (см. п. 7) хранятся запечатанными и по окончании исследования возвращаются приславшему их органу власти или, по его предложению, хранятся экспертом¹ в течение установленного соответствующим органом срока (например, одного года).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ

Первой стадией всякого судебно-химического исследования является определение чистоты реагентов, растворителей, посуды и приборов, т. е. всего, что применяется в анализе.

Обыкновенные реагенты содержат многие вещества, могущие быть „ядами“², и другие тела, которые составляют предмет испытания в том или ином случае. Из стеклянной посуды кислоты и особенно щелочи часто извлекают мышьяк³. Дестиллированная вода имеет иногда слабокислую реакцию вследствие растворения кислотных паров из лабораторного воздуха, а при кипячении в обыкновенной стеклянной посуде (колбах, пробирках и пр.) часто извлекает из нее щелочи, давая на лакмус щелочную реакцию.

Эксперт сам должен убедиться в чистоте употребляемых им реагентов; в судебно-химическом анализе все указания фирм: „химически чистый“, „pro Analyse“ и даже „für forensische Zwecke“ (для судебно-химических целей) — имеют лишь значение предварительных, ориентировочных сведений.

Реактив не должен содержать того, что мы ищем. Это — логическая предпосылка исследования. Практически это почти не выполнимо и является условным: все реагенты не являются „абсолютно“ чистыми телами, и при самом судебно-химическом анализе можно говорить лишь о ненахождении той или другой примеси, во-первых, при применении того или иного способа открытия и, во-вторых, в известном количестве данного реагента. Например, в 1 см³ соляной кислоты пробой Беттендорфа⁴ не находят мышьяка и кислоту обозначают, как *не содержащую* мышьяка, вполне применимую, например, в качестве лекарства. По исследованию Кеблера⁵, реагентом Беттендорфа можно открыть еще $\frac{1}{30}$ мг мышьяка (As_2O_3) в 1 см³; ниже этого количества он уже не открывается. При судебно-химических исследо-

¹ Это часто бывает с частями внутренностей в специальных судебно-химических лабораториях.

² Например, мышьяк, свинец, цинк и др.

³ Для получения бесцветного стекла к желтоватому сплаву стекла, содержащему окись железа, часто прибавляют восстановитель — мышьяковистый ангидрид, переводящий соли окиси железа в менее окрашенные соли залиси.

⁴ Насыщенный раствор двуххлористого олова в возможно концентрированной соляной кислоте — восстановитель мышьяка, вызывающего потемнение реагента.

⁵ Lyman F. Kebler, Amer. Journ. Pharm., 75, 0.

ваниях при разрушении органических веществ берется нередко 300 см³. В этом количестве указанной пробой можно было бы открыть 10 мг мышьяка. Количества ниже этого уже не открывались бы, между тем имеют токсикологическое значение количества много меньше 10 мг в исследуемой порции объекта. Так как мышьяк концентрируется при дальнейших манипуляциях и в судебно-химическом анализе применяется более чувствительный способ, чем реактив Беттendorфа (аппарат Марша), то мы легко откроем то, что сами добавили с кислотой.

Из сказанного вытекает, что исследования реактивов должны производиться *теми же способами, при тех же условиях и в тех же максимальных количествах, какие будут применяться при самом судебно-химическом исследовании*.

Чтобы облегчить работу, соединив в одно исследование испытание нескольких реактивов, и не пропустить всех факторов, могущих привести к загрязнению, испытать чистоту посуды и приборов, производится так называемый „слепой опыт“: проделывается весь цикл исследования с количествами реактивов, максимально употребляемыми при подлинном судебно-химическом исследовании, только без добавления исследуемого материала. Постановка „слепого опыта“ должна быть точным воспроизведением всего хода исследования.

Такой опыт делается обязательно при каждом анализе¹, если эти анализы не являются постоянными для данной лаборатории. При постоянных токсикологических работах испытание реактивов делается при получении новой партии их и повторяется через два-три месяца, дабы убедиться, не произошло ли извлечения примесей из стекла посуды, в которой они находились.

В целях экономических, чтобы не затрачивать большого количества дорогих, для других целей вполне „чистых“ реактивов, перед постановкой „слепого опыта“ делают испытания со значительно меньшими количествами².

Если реактивы выдерживают предварительные пробы, они применяются для „слепого опыта“.

При рассмотрении списка наиболее употребительных реактивов мы отметим главные примеси, имеющие судебно-химическое значение.

Метод их исследования в виде постановки „слепого опыта“ даст нам все последующее изложение судебной химии, тут же мы ограничимся специальными методами испытания для некоторых из них, а также изложением „предварительных испытаний“, служащих, как выше сказано, введением к постановке „слепого опыта“ — первой и неизбежной стадии в судебно-химическом анализе.

¹ Что и отмечается в акте исследования.

² Например, при кислотах 20 см³, тогда как „слепой опыт“ с соляной кислотой требует 300 см³.

Все реагенты можно разделить на следующие группы: растворители, кислоты, щелочи, соли и, наконец, свободные металлы (цинк).

РАСТВОРИТЕЛИ

Вода. Дестиллированная вода содержит нередко следы свинца, олова, меди, хлоридов и сульфатов¹, всегда — углекислоту, а иногда имеет и слабокислую реакцию вследствие растворения кислотных паров лабораторного воздуха.

Для „специального“ испытания на вышеуказанные металлы 2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане, защищая воронкой от пыли, до 20 см³, помещают ее в два цилиндра с притертymi пробками. *Слабо* подкисляют соляной кислотой и в одном из них насыщают сероводородом. Спустя сутки сравнивают окраску жидкости в обоих цилиндрах. Потемнение или окрашенная муть укажут на наличие примеси. Далее жидкость, насыщенную сероводородом, подщелачивают аммиаком, снова насыщают сероводородом и снова сравнивают.

Жидкость в другом цилиндре испытывают на ионы хлора и серной кислоты обычными реактивами.

Если при анализе мешает углекислота, воду кипятят и охлаждают, заткнув колбу пробкой с трубкой, наполненной натронной известью.

Если вышеприведенные реакции указывают на загрязнение дестиллированной воды, а также и при кислой реакции, вода не годна для судебно-химического анализа.

Часто исследованию мешают следы содержащихся в воде „окисляющих“ веществ (например, при определении свободного хлора). В этих случаях дестиллированную воду подвергают вторичной перегонке, прибавив к воде избыток марганцовокислого калия и подкислив серной кислотой. В перегонном приборе должны быть исключены корковые и резиновые пробки, каучуковые трубы и т. д., — во всех частях, соприкасающихся с водой. Должна быть полная защита воды от пыли и загрязнений лабораторного воздуха.

Этиловый алкоголь. Продажный этиловый алкоголь может содержать следы металлов (меди и пр.), переходящие в него из перегонного аппарата. Для токсикологического анализа это не имеет значения, так как спирт не применяется при анализе на „ядовитые“ металлы. Для других исследований спирт медленно перегоняется из колбы со стеклянным холодильником и тем очищается. Спирт обыкновенно содержит следы уксусного альдегида: дает окрашивание с *фуксиносернистой кислотой*². Для очистки в случае надобности от альдегида к спирту при-

¹ Металлы происходят из материала холодильника и котла; хлориды и сульфаты — при переносе жидкости с паром в случае бурной перегонки.

² Растворяют 25 мг фуксина в 100 см³ и насыщают сернистым ангидридом до обесцвечивания.

бавляют едкого натра; при стоянии альдегид осмоляется, затем спирт перегоняется.

Для получения безводного алкоголя продажный 95—96° спирт смешивают с 25—50% негашеной извести. Известь берется в кусочках, полученных толчением *большого* куска, очищенного от наружного слоя, и испытывается на способность к образованию гидрата *смачиванием* водой, причем должно наблюдаваться разогревание¹.

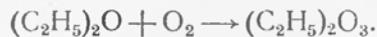
Спирт с известью кипятят (колба погружена в кипящую водяную баню) в течение двух часов с восходящим холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой; оставляют на сутки; снова кипятят, оставляют и на следующий день перегоняют (приемник с хлоркальциевой трубкой).

Благодаря извести (щелочи) спирт освобождается от альдегида.

При этом надо иметь в виду, что со многими образцами спирта это совершенно не удается, что имеет место при получении спирта брожением свекловичной патоки. В этих случаях очистка не удается даже при кипячении с едким натром и окисью серебра².

Амиловый алкоголь, вследствие постоянного загрязнения следами органических оснований, высокой точки кипения, неудобства в обращении (пары раздражают дыхательные органы) и отсутствия каких-либо преимуществ перед другими, не смешивающимися с водой растворителями, не следует употреблять в судебной химии вопреки старым традициям.

Этиловый эфир. Продажный эфир содержит всегда некоторое количество перекиси эфира, образующейся путем окисления эфира кислородом воздуха:



Чистый эфир, не содержащий перекиси, при стоянии опять окисляется. Неоднократно наблюдалось, что при отгонке эфирной вытяжки на слабо нагретой водяной бане³ по отгонке большей части эфира и повышении концентрации перекиси происходят сильные взрывы.

Перекись из эфира следует удалить промыванием в делильной воронке небольшими объемами сначала разведенной едкой щелочи, затем — воды, до нейтральной реакции водного слоя. Эфир далее сушат хлористым кальцием, затем, в случае надобности в полной осушке, металлическим натрием и перегоняют над последним. Для многих целей в токсикологическом анализе можно применять промытый, еще влажный эфир.

¹ Смочив водой, следует выждать некоторое время, а не делать быстрого заключения о негодности извести.

² Очистка алкоголя от альдегидов восстановлением водородом при действии едкого натра и металлического алюминия (5—10 г на 1 л алкоголя) — Industr. and Eng. Chem. Analyt. Edit., v. 5, p. 100.

³ Эфир лучше всего испарять при комнатной температуре; для быстрого удаления и при больших количествах — в вакууме.

При взбалтывании эфира с подкисленным бесцветным раствором иодистого калия эфир не должен окрашиваться от выделившегося иода (перекись эфира).

Хлороформ. Для судебно-химических целей не требуется особой чистоты хлороформа; применяется хлороформ, указанный в фармакопее.

КИСЛОТЫ

Серная кислота. Из кислот на первом месте по значению для анализа и по возможности загрязнения стоит серная кислота. В качестве загрязнений в ней наиболее часто бывают мышьяк, свинец, азотистая и азотная кислоты.

Очистка серной кислоты в лабораторных условиях — трудно выполнимая задача. Поэтому необходимо приобретать серную кислоту, не содержащую мышьяка. Кислота, полученная по контактному методу, часто отвечает судебно-химическим требованиям. Как выше сказано, основное исследование серной кислоты является повторением токсикологического анализа для открытия мышьяка (см. открытие мышьяка). Для предварительного испытания 20 см³ разведенной кислоты (1 объем серной кислоты удельного веса 1,84 на 8 объемов воды) помещают в пробирку вместе с кусочком „судебно-химического“ цинка (2—4 г)¹; в отверстие пробирки вставляют пробку из ваты, смоченной раствором иода в присутствии иодистого калия², и сверху плотно закрывают бумажкой, нижняя поверхность которой смочена азотнокислым серебром (проба Гутцейта); через два часа при полном ходе реакции (действие цинка на серную кислоту) наблюдают, не произошло ли почернения или потемнения азотнокислого серебра³, при отсутствии потемнения приступают к дальнейшему „судебно-химическому исследованию“ (см. открытие мышьяка).

Присутствие селена вызывает появление на цинке *красного* осадка — аморфного селена⁴.

¹ Чистый цинк трудно действует на серную кислоту, поэтому цинк предварительно погружают в 0,05% раствор медио купороса ($CuSO_4$). Почекневший цинк промывают водой, высушивают и сохраняют.

² Для удержания сероводорода в случае его образования восстановлением серной кислоты при бурной реакции:



- 3) 1) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H$;
- 2) $H_3AsO_3 + 6H \rightarrow H_3As + 3H_2O$;
- 3) $H_3As + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3As + 3HNO_3$;
- 4) $Ag_3As + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3As \cdot 3AgNO_3$;
- 5) $Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3H - OH \rightarrow 6Ag + As(OH)_3 + 3HNO_3$.

⁴ При наличии селена в аппарате Марша не происходит образования зеркала мышьяка (J. Schindelmeiser, Zschr. f. offentl. Chemie, 8, 306, 1902).

Открытие селена в серной кислоте см. G. Deneges, Chem. Zbl., I, 665, 1938. Разбавление кислоты 1:10. Реакция с 5% тиомочевины (или гидразина) при кипячении. Количественное определение колориметрическое, при малых концентрациях нефелометрическое. Стандарты: растворы селенита натрия.

При содержании свинца серная кислота, смешанная с тройным объемом винного спирта, дает осадок или муть (наблюдается после суточного стояния), а при насыщении сероводородом сильно разведенной водой кислоты — потемнение или осадок.

На азотистую и азотную кислоту производится реакция с дифениламином: растворяют в фарфоровой чашечке мельчайший кристаллик дифениламина в нескольких каплях концентрированной серной кислоты, смешанных с каплей воды.

Соляная кислота. Обыкновенная „химически чистая“ соляная кислота всегда содержит мышьяк, что, понятно, чрезвычайно важно, особенно принимая во внимание большие количества соляной кислоты, применяемые при разрушении органических веществ (иногда до 500 см³). При этом очистка ее в лабораторной обстановке до „судебно-химического“ удаления мышьяка представляет трудности. В качестве одного из способов очистки рекомендуют для поглощения мышьяка пропускать несколько раз соляную кислоту через трубку, наполненную активированным древесным углем, адсорбирующими мышьяк¹.

Предварительное испытание на мышьяк производится так, как при серной кислоте, только соляная кислота не разводится водой.

При отсутствии „судебно-химической“ соляной кислоты ее можно приготовить в лаборатории, пользуясь для этого „судебно-химической“ серной кислотой и многократно перекристаллизованным, „свободным“ от мышьяка хлористым натрием. Многократная перекристаллизация хлористого натрия может сопровождаться насыщением сероводородом его концентрированного раствора, слабо подкисленного серной кислотой, и отстаиванием.

Спустя сутки насыщение сероводородом повторяют, отстаивают, сероводород удаляют нагреванием на водяной бане, фильтруют и сгущают до кристаллизации.

Очистка хлористого натрия, а равно и других солей может быть основана на осаждении мышьяка гидроокисью железа. 1 л насыщенного раствора хлористого натрия смешивают с 10 см³ 22½% раствора железных квасцов [NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O], многократно перекристаллизованных, прибавляют 3 см³ 2½% раствора аммиака, смешивают, оставляют, затем прибавляют 7 см³ раствора аммиака, после пятнадцатиминутного стояния фильтруют и выпаривают².

Очищенную соль нагревают в реторте твердого (иенского) стекла с „судебно-химической“ серной кислотой и поглощают хлористый водород дестиллированной водой (охлаждение льдом).

¹ Полянкин, Очистка соляной кислоты, Журнал химической промышленности, 12, 1924 S. E. Coalsad, Die Vermeidung der aktiven Kohle zur Entfernung kleiner Mengen AsCl₃ aus reiner HCl. Chem. and Ind., v. 53, 632. Lockman, Ztschr. für ang. Chemie, 35, 357, 1922.

² Осаджение мышьяка может быть произведено гидроокисью алюминия. К раствору хлористого натрия прибавляют раствор сернокислого алюминия, разведенного раствора аммиака до слабо щелочной реакции, отстаивают, фильтруют и сгущают выпариванием, снова фильтруют и кристаллизуют.

Наши опыты показывают, что этим путем можно получить „судебно-химическую“ соляную кислоту.

Для испытания соляной кислоты на свободный хлор¹ к разведенной испытуемой кислоте прибавляют бесцветную² смесь подкисленного раствора иодистого калия и крахмального клейстера: не должно появиться синего окрашивания³.

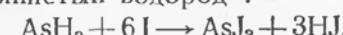
Азотная кислота. Азотная кислота может содержать „ядовитые“ металлы, в том числе и мышьяк, соляную и серную кислоты. 50 см³ азотной кислоты выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане (защищая от пыли). Следы остатка нагревают на голом огне с несколькими кубическими сантиметрами разведенной серной кислоты до начала выделения тяжелых паров серной кислоты, разбавляют водой и испытывают; одну часть — на мышьяк (проба Гутцейта или в аппарате Марша), другую часть разбавляют больше и насыщают сероводородом: не должно образоваться потемнения или осадка. Испытание на ионы хлора и серной кислоты производится обычным образом — азотнокислым серебром и азотнокислым барием.

В случае отсутствия „судебно-химической“ азотной кислоты ее можно приготовить из азотнокислого аммония, перекристаллизованного и очищенного (см. очистку хлористого натрия при получении соляной кислоты), и концентрированной „судебно-химической“ серной кислоты, причем перегонку следует производить при возможно низкой температуре (во избежание образования окислов азота) в реторте из иенского стекла, а еще лучше — из фарфора.

Сероводород. Очистка сероводорода от мышьяковистого водорода имеет особенно важное значение, так как исходные материалы всегда содержат мышьяк⁴.

При пропускании в исследуемую жидкость сероводорода мышьяковистый водород окисляется, например, солями окиси железа и накапливается в объёме.

Очистка основана на том, что сухой металлический иод не действует на сухой сероводород, но вполне разлагает мышьяковистый и сурьмянистый водород⁵.



Трехиодистый мышьяк и сурьма задерживаются иодом.

¹ Наличие в соляной кислоте свободного хлора может помешать, как увидим ниже, реакции отличия сурьмы от олова.

² при содержании в иодистом калии иодноватой соли одно подкисление вызовет посинение:

- 1) KJ + H₂SO₄ → KHSO₄ + HJ,
- 2) KJO₃ + H₂SO₄ → KHSO₄ + HJO₃,
- 3) 6HJ + HJO₃ → 3H₂O + 3J₂ + HJ.

³ При наличии в кислоте соли окиси железа, также выделяющей иод, кислоту подвергают отгонке и дестиллят испытывают на хлор.

⁴ Продажное сернистое железо всегда содержит металлическое железо, что влечет образование водорода, а затем мышьяковистого и сурьмянистого водорода (при постоянном наличии мышьяка и сурьмы в сернистом железе).

⁵ O. Jacobson, Berichte der Deutsch. Chem. Ges., 20, 1887.

Очистка. Полученный H_2S хорошо промывают в двух склянках (например, Дрекселя, Тищенко), сушат при прохождении через колонку с хлористым кальцием и пропускают через колонку или трубку в 40 см (приблизительно в 1 см ширины), наполненную стеклянной ватой или асбестом, обсыпанными несколькими граммами крупно растертого иода. Пары иода удерживаются пробкой из стеклянной ваты, смоченной концентрированным раствором иодистого калия; затем газ снова промывается, и объект им насыщается. Пропускание производится очень медленно. „Судебно-химическое“ испытание производится в виде „слепого опыта“ в связи с испытанием других реактивов, применяемых в ходе токсикологического анализа, а в случае надобности и отдельно. К 500 см³ дистиллированной воды прибавляют 2% хлорного железа¹, насыщают в течение 12 часов сероводородом, отстаивают в закупоренном сосуде (см. главу о насыщении сероводородом, стр. 121) в течение суток, снова насыщают, выпаривают на водяной бане и со следами остатка поступают, как это будет указано при описании исследования осадка от сероводорода на мышьяк и сурьму.

Щелочи

Гидрат аммония. На первом месте среди щелочей по частоте применения для судебно-химического анализа стоит водный раствор аммиака. Примесями в нем, имеющими судебно-химическое значение, являются мышьяк² и другие металлы, цианиды, роданиды и органические основания, как пиридин и его гомологи.

Для испытания раствора аммиака (помимо „слепого опыта“) 50 см³ его выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. Остаток обрабатывают 2 см³ концентрированной серной кислоты („судебно-химической“), разбавляют десятикратным количеством воды. Одну часть раствора испытывают на мышьяк (проба Гутцейта и в аппарате Марша), другую насыщают сероводородом и оставляют на сутки: потемнение и даже образование осадка могут быть при наличии металлов.

Жидкость по отстаиванию, если нужно, профильтровывают, фильтрат снова подщелачивают аммиаком и насыщают сероводородом. При наличии окрашивания или осадка отстаивают, отфильтровывают и по растворению осадка в разведенной соляной кислоте одну часть испытывают на железо при помощи железосинеродистого калия (K_3FeCy_6). Другую часть (при наличии железа жидкость выпаривают с азотной кислотой досуха и растворяют в воде) смешивают с аммиаком, если нужно — по отстаивании фильтруют, подкисляют уксусной кислотой и насыщают сероводородом: белая муть или осадок при цинке.

¹ Для окисления мышьяковистого водорода (для приближения к обычным анализам, в которых почти всегда находятся соли окиси железа).

² Gottheil, Pharm. Zeit., 46, 992, 1902.

К части раствора аммиака прибавляют сернокислой закиси железа, хлорного железа, слабо подкисляют соляной кислотой и оставляют на сутки: посинение или синий осадок указывают на цианиды. Часть аммиака подкисляют соляной кислотой и добавляют хлорного железа: красное или розовое окрашивание укажет на роданиды.

Для испытания на органические основания 100 см³ аммиака повторно взбалтывают в делительной воронке с небольшими порциями хлороформа. Хлороформенные вытяжки, слитые вместе, профильтровывают через сухой фильтр, хлороформ испаряют при комнатной температуре. Следы остатка растворяют в нескольких каплях подкисленной воды и отдельные капли раствора испытывают на часовых стеклышках раствором иода в присутствии иодистого калия, хлорной ртутью ($HgCl_2$) (см. общие реактивы на алкалоиды). В присутствии органических оснований (пиридин, его гомологи и т. д.) с названными реактивами получаются осадки.

Для очистки продажного раствора аммиака его смешивают с раствором марганцовокислого калия, перегоняют, промывают газообразный аммиак концентрированным раствором едкого натра (1:1) и насыщают при охлаждении льдом „судебно-химическую“ дистиллированную воду.

Для очистки от мышьяка, что особенно важно, Локман (Locsmann)¹ предлагает пользоваться гидроокисью железа. Смешивают равные объемы 2½% раствора аммиака и 22½% раствора железных квасцов, взбалтывают, осаждают и осадок промывают холодной водой. Полученную гидроокись железа сильно и долго взбалтывают с исследуемым аммиаком и спустя час профильтровывают.

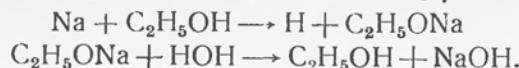
Сернистый аммоний $[(NH_4)_2S]$ и **сульфогидрат аммония** (NH_4HS) готовят насыщением „судебно-химического“ раствора аммиака очищенным сероводородом.

Гидроокись натрия, едкий натр (гидроокись калия). Примеси, имеющие судебно-химическое значение, — мышьяк, другие металлы и хлориды.

10 г препарата растворяют в 20 см³ дистиллированной воды (должен получиться прозрачный раствор), подкисляют разведенной „судебно-химической“ серной кислотой. Одну часть раствора испытывают на мышьяк (проба Гутцейта, аппарат Марша), другую насыщают сероводородом, закупоривают и оставляют на сутки: не должно быть осадка или изменения в цвете жидкости. Осадка или помутнения не должно быть и при подщелачивании аммиаком.

Почти нельзя найти едкой щелочи ($NaOH$ и KOH), не содержащей хлоридов (испытание азотнокислым серебром по подкислению азотной кислотой). Поэтому, когда нужна едкая щелочь, не содержащая их (см., например, реакции гидрата хло-

рала и хлороформа), приготавляют алкоголят растворением металлического натрия в этиловом спирте и разлагают его водой:



СОЛИ

Углекислый натрий, калий и аммоний, азотнокислый натрий и аммоний. Важна примесь мышьяка и других металлов.

Для специального испытания 10 г соли нагревают с разведенной серной кислотой до начала выделения тяжелых паров серного ангидрида. При солях азотной кислоты убеждаются в полном ее удалении реакцией с дифениламином. Далее разбавляют десятью частями воды, испытывают на мышьяк и другие металлы, как это описано при кислотах.

Хлористый натрий и аммоний. При хлористом натрии и аммонии 10 г соли растворяют в возможно меньшем количестве дестиллированной воды, подкисляют соляной кислотой (без нагревания)¹ и испытывают, как это описано при кислотах.

Соли очищают многократной перекристаллизацией. При нитратах и хлоридах для очистки от мышьяка можно применять гидроокись железа, как это описано при очистке хлористого натрия для приготовления „судебно-химически“ чистой соляной кислоты.

Особняком стоит чрезвычайно важное испытание **хлорноватокислого калия** (бертолетовой соли), идущего в сравнительно больших количествах при токсикологическом анализе для разрушения органических веществ.

Прежде всего при разложении KClO_3 нельзя употреблять **серную кислоту** (разложение выделяющейся HClO_3 , при достаточной концентрации — взрыв!).

Загрязнениями могут быть мышьяк, свинец, цинк и барий.

При специальном испытании 20 г соли растворяют в воде, медленно разлагают при нагревании на водяной бане „судебно-химической“ соляной кислотой, разбавляют водой, удаляют хлор слабым нагреванием и большую часть испытывают на мышьяк и тяжелые металлы, как это описано при кислотах. Другую часть нагревают с разведенной серной кислотой и оставляют: муть или осадок — барий.

Для очистки соль многократно перекристаллизовывают. Очистка может быть произведена гидроокисью железа, как это описано при хлористом натрии.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦИНК

Обыкновенный „химически чистый“ цинк всегда содержит мышьяк, открываемый „судебно-химическими“ методами.

¹ Испытание хлоридов, связанное с нагреванием (см. испытание углекислых и азотнокислых солей), повлекло бы к удалению мышьяка (в виде летучего AsCl_3).

Испытание производится с 20 г цинка в аппарате Марша в течение двух часов (см. открытие мышьяка, стр. 125). В качестве предварительного испытания производится проба Гуттейта (см. кислоты) с 2—5 г цинка в течение двух часов.

Для „судебно-химических исследований“ необходимо приобретать цинк, свободный от мышьяка.

Очистка в лабораторных условиях представляет значительные трудности^{1,2}.

ПЛАН ИССЛЕДОВАНИЯ

План исследования прежде всего вытекает из тех вопросов, какие задает химику-эксперту соответствующий орган власти, препровождая объект. Эти вопросы определяют, чем будет данное исследование: 1) открытием „ядовитых“ и „вредных“ веществ при различного рода отравлениях: криминальных, санитарных³, профессиональных, для нахождения причины смерти или повреждения здоровья, а также для предупреждения возможности их (токсикологический анализ); 2) открытием фальсификации, подделки тех или других предметов: пищевых, кукурузных, предметов домашнего обихода, документов и пр.; 3) определением идентичности тех или других объектов: врачебных средств, косметических товаров, чернил и пр.

Далее, в каждом из типов исследования план диктуется всеми данными препроводительных документов и *предварительными испытаниями*.

Последние, включая сюда простое наблюдение, определение характера объекта, часто дают руководящую нить, определяют детали направления исследования, например, в случае простого однородного вещества, в виде порошка, быть может, сведут дело к простому качественному минеральному анализу.

¹ J. Gadamer (Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2. Aufl., 694, 1924) приводит методы очистки. M. K. Фокин, Очистка цинка от мышьяка, Лаборатория, 12, № 7, стр. 42, 1937.

² Неоднократно предлагалось вместо цинка брать металлический алюминий вследствие отсутствия в нем мышьяка. При этом необходима активизация алюминия купрированием (см. куприрование цинка при применении его в аппарате Марша). Активизация при помощи солей ртути недопустима: ведет к понижению выделения AsH_3 , при реакции на мышьяк.

³ Случайные отравления примесями к пище, воде и пр.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Токсикологический анализ является наиболее частой, столь обычной работой судебного химика, что самую судебную химию часто отождествляют с *открытием „ядов“*, с *токсикологическим анализом*. Объекты его отличаются своим разнообразием: части внутренностей, рвотные извержения, моча, остатки пищи и напитков с прибавленными „ядами“ и сами эти „ядовитые“ вещества, пищевые и вкусовые продукты, предметы домашнего обихода, земля, вода, воздух и пыль промышленных предприятий и их окрестностей.

Твердые и жидкые объекты доставляются в соответствующих укупорках: банках, бутылках, коробках и пр. (см. общие правила судебно-химических исследований). Для исследования воздуха самое химическое исследование переносится на территорию предприятий и пр. В некоторых случаях и тут воздух собирается и в лабораторию доставляется в опечатанных особо приспособленных баллонах с измеренным объемом¹. Отверстие баллона затыкают плотно пригнанной резиновой пробкой с двумя отверстиями с проходящими через них стеклянными трубками, из которых одна оканчивается под пробкой, а снаружи загибается под прямым углом, другая—доходит до дна сосуда, а снаружи изогнута вниз (сифон). На наружные окончания трубок надевают толстостенные каучуковые трубки с винтовыми зажимами. Для наполнения баллона воздухом данного помещения, места и т. д. баллон сначала наполняют водой (часто насыщенным раствором поваренной соли), затем, открыв зажимы, насыпают воду в длинную трубку-сифон и при помощи его выливают воду из баллона, наполняя его воздухом². Далее закрывают винтовые зажимы на обеих каучуковых трубках и опечатывают. В лаборатории соединяют длинную трубку с водопроводом³, а короткую—с поглотительными приборами, содержащими соответствующие реактивы (например, со склянками

¹ Другие методы забора проб воздуха при санитарно-промышленных исследованиях см. „Ядовитые газы“, стр. 253.

² В некоторых случаях для ускорения работы поступают так: баллон наполняют водой, в исследуемом помещении быстро выливают воду через горло баллона, затем горло баллона плотно затыкают вышеописанной пробкой с двумя трубками и зажимы каучуков завинчивают.

³ Иногда с вышестоящим сосудом, содержащим насыщенный раствор поваренной соли.

Дрекселя и др.), и, открыв винтовые зажимы на каучуковых трубках, регулируя приток воды из водопровода, медленно (можно считать пузырьки) пропускают воздух из баллона через реактивы.

Определяют вес твердых и жидких объектов каждой упаковки, для чего сначала взвешивают их вместе с упаковками. Далее содержимое временно перемещают в специально вымытые перед анализом фарфоровые чашки, измерительные цилиндры и пр. Затем упаковку (тару) снова взвешивают и вычибают чистый вес объектов.

После этого производят предварительные испытания.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Приходится всегда иметь в виду, что предварительные испытания не решают вопроса, а только направляют его решение; поэтому необходимо с большой осторожностью относиться к трате на них объектов (на все испытание не более $\frac{1}{20}$ части каждого объекта), и, где это возможно, весьма желательно, чтобы испытания не сопровождались тратой объекта, а заключались лишь во временной утилизации его и даже только в наблюдении.

1. Прежде всего устанавливают *характер объекта, его консистенцию, морфологический состав*, например, при внутренностях отмечается, части каких органов в нем заключаются.

2. Устанавливают, консервированы ли объекты. Консервирование внутренностей часто производится винным спиртом. Это важно установить потому, что некоторые дальнейшие манипуляции, например, разрушение органических веществ хлором, потребуют удаления спирта.

В протоколах вскрытия и других препроводительных документах консервирование обыкновенно отмечается, но иногда это и упускается.

Были недопустимые, по существу дела, попытки консервировать формалином, уничтожающим многие „яды“, как, например, аммиак, синильную кислоту и пр., затрудняющим открытие метилового спирта и, наконец, могущим быть „ядом“. Резкий запах формальдегида (вместе с последующими реакциями) указывает на такое „преступное“ консервирование; об этом следует составить особый акт или во всяком случае указать в акте исследования на это и на проистекающие из этого возможности.

3. Определяют запах объекта. Часто он дает руководящие указания, например, „горькоминдальный“ запах при синильной кислоте (и простой цианистой соли вследствие гидролиза), нитробензоле, бензойном альдегиде; запах винного спирта, особенно денатурированного (пиридиновых оснований), сивушного масла, карболовой кислоты и пр. Резкий запах нитробензола обыкновенно и дает повод к отысканию его. Понятно, что пахучие продукты гниения часто маскируют первоначальный запах.

4. Цвет объекта дает обыкновенно ценные указания. При внутренностях, рвотных извержениях, пище и пр. является весьма важным указанием, равномерно ли окрашен весь объект или окрашены только некоторые места; не исходит ли окрашивание от отдельных частиц, кристаллов и пр. (см. п. 6 о рассмотрении объектов при помощи лупы и микроскопа—стр. 34). Желтое окрашивание характерно для пикриновой кислоты, акрихина (окраска белковых тел), для азотной кислоты («ксантопротеиновая» реакция на белок — кислота сама указывает свое присутствие), хроматов и различных «каменноугольных» красок. Зеленое, синее или фиолетовое окрашивание наблюдается при солях меди, «каменноугольных» красках и пр. Черное окрашивание (обугливание) характерно для содержимого желудка при отравлениях концентрированной серной кислотой и для тканей при облитии их ю. Характерны изменения в цвете от кислот на окрашенных тканях одежды и пр., которые часто бывают объектом исследования при преступных попытках к вредительству.

Из многочисленных примеров того, как окраска дает соответствующие указания, можно привести один случай, когда нахождение во внутренностях ртути при окраске в фиолетовый цвет пищеварительных путей (далее реакции был установлен характер краски) дало для судебно-медицинских органов ясную картину, что найденная ртуть была введена в виде медицинского раствора сулемы, окрашенного, как это требуется законом, каменноугольной краской.

5. Реакция исследуемых жидкостей, желудочного содержимого и пр. на лакмус и другие индикаторы дает иногда ясные указания.

При неводной жидкости несколько капель ее тщательно взбалтывают с несколькими каплями дистиллированной воды (нейтральной реакции на лакмус) и водный раствор испытывают индикаторами. При этом необходимо иметь в виду, что обычные пробирки и пр. при взбалтывании с водой часто отдают ей следы щелочей, сообщая щелочную реакцию. Поэтому должно быть предварительно испытано стекло пробирок, делительных воронок и пр. Желательно употребление в этих случаях пробирок (и другой посуды) твердого стекла, не отдающих воде щелочи даже при кипячении.

При густой жидкости, какой бывает иногда желудочное содержимое, предварительно каплю ее смешивают в фарфоровой чашечке, на крышечке от тигля и т. д. с одной-двумя каплями дистиллированной воды.

Кислая реакция на лакмус может обусловливаться наличием свободных кислот, кислых солей сильных кислот и солей тяжелых металлов.

Кислая реакция желудочного содержимого уже исключает возможность открытия введенных в организм едких щелочей.

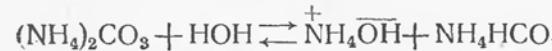
Ткани внутренностей, как и содержимое желудка, после смерти обыкновенно имеют кислую реакцию на лакмус, не вследствие первоначальной кислотности их¹, а как результат кислотного брожения, вызываемого бактериями. Затем с переменой

¹ Соляная кислота желудочного сока уже не открывается в трупе.

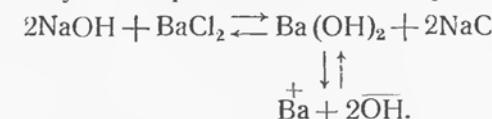
бактерийной флоры начинается щелочное брожение, развиваются аммиак и сероводород, содержимое желудка приобретает щелочную реакцию на лакмус. При этом часто успевают нейтрализоваться до исследования даже введенные внутрь кислоты, что делает невозможным их открытие.

При кислой реакции на лакмус жидкость испытывают на «красное конго» (бумажкой «конго»), тропеолин, диметиламинно-азобензол и метилвиолет. В присутствии минеральных кислот при всех концентрациях, а органических—при большой концентрации их (какая обычно не имеет места при естественном нахождении их в содержимом желудка) наступает посинение «конго», покраснение тропеолина и диметиламинно-азобензола и позеленение метилвиолета. Из сказанного явствует, что это не является окончательным доказательством присутствия минеральных кислот, а лишь служит руководящим указанием.

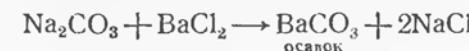
Щелочная реакция на лакмус (наличие значительного количества гидроксильных ионов—OH) может обуславливаться наличием едких щелочей (например, NaOH \rightleftharpoons Na⁺ OH⁻) и углекислых солей вследствие гидролиза (например,



Для отличия едких щелочей от углекислых солей несколько капель испытуемой жидкости смешивают в пробирке (из которой вода не извлекает щелочи, твердого стекла) с одной-двумя каплями алкогольного раствора фенолфталеина (1:1000), затем взбалтывают с избытком хлористого бария: в случае едких щелочей последний не уничтожает розовой (или красной) окраски фенолфталеина, что происходит при углекислых щелочах. В первом случае гидроксильные ионы сохраняются:



Во втором—реакция углекислой соли с хлористым барием:



уничтожение растворимой углекислой соли влечет за собой обратный ход ее гидролиза, т. е. уничтожение гидроксильных ионов.

В случае ионов гидрата аммония (аммиака)¹ красная лакмусовая бумагка, посиневшая в смеси испытуемой жидкости с избытком хлористого бария, на воздухе принимает первоначальный цвет.

¹ См. предварительное испытание на аммиак и указание на образование аммиака при щелочном брожении (гниении) белковых тел (стр. 36).

6. Твердые тела, порошки, осадки в жидкостях тщательно осматривают сначала макроскопически, затем при помощи лупы и, наконец, микроскопа (обыкновенно с малыми увеличениями в 60—100 раз).

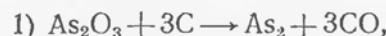
Неоднократно наблюдались случаи, когда на твердых телах (лепешках, печенье и пр.) находились призматические кристаллы азотнокислого стрихнина, фарфоровидные крупинки белого мышьяка (мышьяковистого ангидрида— As_2O_3), зеленые частицы надкрылий шпанских мух и т. д., могущие служить для дальнейших испытаний и в качестве доказательства—*corgis delicti*.

При исследовании желудка последний вместе с содержимым растягивают по большой свежевымытой фарфоровой чашке и при помощи лупы производят подробный осмотр всей внутренней поверхности желудка и его содержимого. При помощи чистого пинцета отбирают кристаллы и другие подозрительные частицы, например, напоминающие крупинки мышьяковистого ангидрида, остатки растений, листьев, семян, грибов и пр., которые затем подвергают химическому или ботанико-фармакогностическому исследованию.

Иногда содержимое желудка смывают в конический бокал, отстаивают¹ и исследуют осадок макро- и микроскопически.

При исследовании порошков после обыкновенного микроскопического исследования иногда часть их смешивают с хлороформом, отстаивают в коническом бокале и исследуют отдельно макро- и микроскопически тяжелый осадок (соли „ядовитых“ металлов) и легкую, плавающую на поверхности часть (большей частью растительные остатки).

7. Найденные на твердых телах, на стенках желудка и пр. фарфоровидные крупинки, напоминающие белый мышьяк, подвергают предварительному испытанию: крупинку помещают в туго-плавкую тоненькую, оттянутую с одного конца и запаянную трубочку. Над крупинкой помещают тоненький кусочек угля и осторожно накаливают сначала уголь, а затем и исследуемую крупинку, вращая трубочку. При белом мышьяке в холодной части трубочки образуется серо-черное блестящее кольцо металлического мышьяка. Запаянный конец отрезают, уголь удаляют и осторожно нагревают, начиная с отрезанного конца. При этом кольцо перегоняется к свободному концу трубочки, давая белый налет мышьяковистого ангидрида, образующегося вследствие окисления. Налет рассматривают под микроскопом с малым увеличением: видны блестящие микроскопические октаэдры, характерные для As_2O_3 (см. стр. 130).



¹ Для взятия осадка жидкость наливают в конический бокал и отстаивают или в соответствующей пробирке подвергают центрифугированию, затем пипеткой берут осадок.

8. Для предварительных испытаний на желтый фосфор часть желудка с его содержимым помещают в эrlenmeyerовскую колбочку, закрытую пробкой с узким прорезом. К нижней поверхности пробки прикрепляют две полоски фильтровальной бумаги, из которых одна смочена азотнокислым серебром, другая—уксуснокислым свинцом. Колбу помещают на слабо нагретую водяную баню (около 40°) и оставляют на 24 часа (проба Шерера). Почернение одной „серебряной“ бумажки¹ указывает на присутствие желтого фосфора. При заметном количестве его может ощущаться запах озона, образующегося вследствие окисления желтого фосфора кислородом воздуха.

Почернение обеих бумажек может быть при наличии фосфора и сероводорода, а также при одном последнем, находящемся почти всегда вследствие гниения. Даже почертнение одной „серебряной“ бумажки может обусловливаться и другими летучими веществами, обладающими восстановительной способностью, например, формальдегидом². Следовательно, эта предварительная проба может доказать только отсутствие фосфора (когда обе бумажки остаются бесцветными).

9. Для предварительного испытания на синильную кислоту часть исследуемого материала помещают в эrlenmeyerовскую колбочку, слабо подкисляют виннокаменной кислотой, отверстие пробирки затыкают пробкой, к нижней поверхности которой прикреплена бумажка Шенбейна. Она приготавляется смачиванием фильтровальной бумаги свежеприготовленной алкогольной настойкой гвяжковой смолы (1:10). Бумагу высушивают, а при употреблении снова смачивают разведенным раствором медного купороса— CuSO_4 (1:2000). В случае, если при стоянии бумажка Шенбейна от паров объекта не меняется в цвете, синильная кислота отсутствует. Синее или синеватое окрашивание может быть при синильной кислоте (чувствительность до 0,004 мг в 1 л), окисляющих веществах и амиаке (образование $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$).

Сущность реакции при HCN состоит в образовании активного кислорода (озона)?



Образование активного кислорода, или озона ($\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3$), может быть и вследствие других причин, например, окисления скипидара и других эфирных масел. Поэтому реакция Шенбейна имеет безусловное значение только при отрицательном результате, указывая на отсутствие синильной кислоты.

¹ Убеждаются, что сама бумага не вызывает почертнения азотнокислого серебра; защищают от действия света.

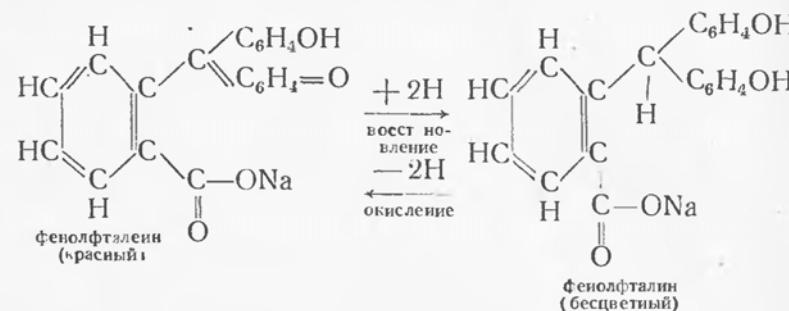
² Менее ядовитый полуторасернистый фосфор P_2S_3 также вызывает при пробе Шерера почертнение бумажки, смоченной азотнокислым серебром.

Пробе Шенбейна аналогична проба с **фенолфталином** (восстановленным **фенолфталеином**), основанная на обратном окислении его в присутствии щелочи в фенолфталеин. Обладая большой чувствительностью (1:500 000), она также может служить доказательством *отсутствия* синильной кислоты.

Для приготовления **фенолфталамина** — щелочный разведенный раствор фенолфталеина нагревают с **цинковой пылью** до обесцвечивания. Полученным раствором смачивают полоски фильтровальной бумаги, высушивают и снова смачивают разведенным раствором медного купороса — CuSO_4 (1:2000).

При окислении бумажка принимает яркокрасный цвет.

Ход реакций можно представить так:



10. Для испытания на **желтую** (K_4FeCy_6) и **красную кровяную соль** (K_3FeCy_6)¹ несколько капель желудочного содержимого размазывают по фарфоровой чашке, подкисляют и пробуют хлорным железом (FeCl_3), а затем **сернокислой закисью железа** (FeSO_4). *Посинение* от хлорного железа (образование берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{FeCy}_6]_3$) укажет на присутствие **желтой кровяной соли**; *посинение* от FeSO_4 (образование турнбулевой сини — $\text{Fe}_3[\text{FeCy}_6]_2$) — на присутствие **краснокровянной соли**.

11. Для испытания в случае надобности на свободный иод² желудочное содержимое или рвотные извержения размазываются по фарфоровой чашке и смачиваются **крахмальным клейстером**, дающим с иодом *сичее* окрашивание.

12. Для испытания на **аммиак** часть желудочного содержимого или рвотных извержений (при щелочной реакции их, наличие едкой щелочи) помещают в эрленмейеровскую колбочку; отверстие колбочки затыкают пробкой, к нижней поверхности

¹ Калиевые и натриевые соли железисто-синеродистой (H_4FeCy_6) и железо-синеродистой (H_3FeCy_6) кислот (желтая и красная кровяная соль), не разлагающиеся в организме, для него неядовиты, но при перегонке с разведенными кислотами (даже с виннокаменной) дают синильную кислоту и тем могут ввести в заблуждение.

² Свободный иод при отравлениях им обычно быстро поглощается белками и щелочами и уже не открывается как таковой. Более надежным бывает открытие свободного иода в *свежих* рвотных извержениях, которые иногда окрашены в синий цвет вследствие присутствия в желудке крахмальных веществ.

которой прикреплены **красная лакмусовая бумажка** и **бумажка, смоченная уксусно-кислым свинцом**. *Посинение* красной лакмусовой бумаги указывает на присутствие аммиака¹. Реакция имеет значение только при свежих внутренностях, где нет щелочного брожения, дающего аммиак и сероводород. Поэтому при наличии только аммиака, поступившего в организм извне, а не образовавшегося вследствие гниения (брожения) белков, вторая «свинцовая» бумажка будет оставаться **бесцветной** (отсутствие сероводорода).

Эта предварительная проба является в то же время единственным основным испытанием на *введенный в организм* аммиак.

Необходимо иметь в виду, что и в свежих внутренностях аммиак может образоваться при наличии едких щелочей (например, NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), а также цианистого калия (натрия), реагирующего как щелочь вследствие гидролиза ($\text{KCN} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KOH} + \text{HCN}$).

Иногда производят пробу Рейнша² на мышьяк и ртуть, которая может быть только *предварительным* испытанием: ее отрицательный результат *не может служить доказательством отсутствия соединений названных элементов*.

При испытании на мышьяк жидкость, например, содержимое желудка, смешивают с концентрированной соляной кислотой и свежеочищенными (при помощи наждачной бумаги) медными спиральями или кусочками листовой меди и нагревают: при достаточном содержании мышьяка медь покрывается серым налетом. Медь промывают водой, затем спиртом и эфиром. По испарении эфира медь нагревают в узкой пробирке: получается серый налет, а при его возгонке белое кольцо, состоящее, как обнаруживает микроскопическое наблюдение, из тетраэдров и октаэдров мышьяковистого ангидрида (см. стр. 130).

При испытании на ртуть жидкость (если нужно, вместе с кусочками ткани) смешивают с избытком концентрированной соляной кислоты, помешают медные спирали и оставляют на сутки. Затем спирали промывают водой, потом спиртом и эфиром. Далее спирали помещают в узкую пробирку с кристаллом иода и осторожно нагревают, вращая трубочку; получается красное кольцо иодной ртути (см. стр. 148).

При больших количествах соединений ртути, особенно при исследовании растворов, наносят каплю жидкости на свежеочищенную медную или латунную пластинку (например, на чашку весов): может получиться серое пятно, которое при ничтожном растирании становится серебристо блестящим (амальгама меди). При меньших количествах ртути такое испытание требует осторожности: при окислении латунной пластиинки на воздухе

¹ Для проверки посиневшую бумажку оставляют на воздухе, причем первоначальный красный цвет восстанавливается вследствие разложения синей аммонийной соли лакмусовой кислоты с образованием свободной (красной) кислоты.

² Reinsch, Zschr. f. anal. Chemie, Bd. 5, S. 202, 1866.

медь окисляется, а при смачивании кислой жидкостью окись меди растворяется, оставляя металлическое слабо блестящее олово, могущее имитировать при неопытности аналитика следы ртути¹.

ОСНОВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЕГО ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ

Токсикология указывает на чрезвычайно большое число веществ, могущих быть ядами. С расширением синтеза органических веществ и их распространением число их все увеличивается. Но многие из этих веществ еще совершенно недоступны широким слоям населения, мало или совершенно им неизвестны. Поэтому из числа всех „ядов“ исследование производится лишь на те, которые в *настоящее время* фигурируют в качестве ядов, находятся в окружающей нас обстановке². Число этих ядов увеличивается на наших глазах. Так, например, сделались „ядами“ и потребовали их открытия только в конце XIX, в начале XX-столетия *метиловый спирт*³ и *формальдегид*.

Особенно быстро расширяется круг отыскиваемых *профессиональных ядов*.

Из всего сказанного вытекает, что в заключении акта исследования всегда следует перечислять, *чего не найдено и что найдено*, давая тем самым судить, какой круг „ядов“ вошел в данное исследование.

Иногда запросы органов власти, обстоятельства дела и приложенные акты указывают на необходимость отыскивать те вещества, которые не входят в круг повседневных исследований, например, сантонин, иохимбин и т. д.

В большинстве случаев искомое вещество — „яд“ приходится изолировать из большого количества других веществ: внутренностей, пищевых продуктов, воздуха и т. д.

На методах *изолирования* основывается деление „ядовитых“ и „сильно действующих“ веществ в судебно-химическом анализе.

I группа. Вещества, изолируемые путем *перегонки с водяным паром* подкисленного объекта. Этот метод обнимает значительное количество органических веществ; из минеральных веществ сюда относится желтый фосфор.

II группа. Вещества, изолирование которых может быть произведено путем *разрушения* содержащих их органических веществ, главным образом белковых тел, которые образуют

¹ Такие случаи смешения были в практической жизни при испытании на ртуть желудочного содержимого.

² Наркомздравом РСФСР временем установлены обязательные испытания на следующие вещества (как минимум исследования): синильная кислота, хлороформ, гидрат хлорала, фенолы, формальдегид, метиловые и этиловые алкалоиды, мышьяк, сурьма, ртуть, медь и цинк, а также на алкалоиды: стрихнин, бруцин, вератрий, атропин, кокаин и морфин.

³ Метиловый спирт, известный с начала XIX столетия, до начала XX века в *фармакологии* не считался „ядовитым“. Случаи отравлений заставили изменить этот взгляд. Формальдегид лишь с этого времени получил широкое применение.

с ними (солями тяжелых металлов, мышьяком) комплексные соединения. При изучении общего минерального анализа мы встречаемся с такими же явлениями: металлы III группы не осаждаются в присутствии органических веществ, преимущественно полигидроксильных соединений, например, крахмала, клетчатки (даже остатки фильтра затрудняют осаждение); железо не открывается в желтой и красной кровянной соли без их разрушения.

III группа. К ней относятся вещества, *извлекаемые из объекта водой*. Таковы свободные кислоты, едкие щелочи (см. предварительное испытание на них) и щелочные соли некоторых „ядовитых“ кислот (например, хлорноватой кислоты—бертолетова соль, KClO_3).

IV группа. Вещества, извлекаемые из объекта *подкисленным этиловым спиртом*. При этом изолируются „ядовитые“ кислоты (например, пикриновая, кантаридин) и вещества основного характера — алкалоиды, соли которых растворимы в алкоголе. Способ этот представляет большие удобства, так как белковые вещества, из которых обыкновенно приходится изолировать, свертываются и осаждаются спиртом тем больше, чем выше концентрация последнего.

V группа. Газообразные вещества, как окись углерода, свободный хлор, сернистый ангидрид и т. д. Открытие этих веществ иногда происходит *без изолирования* (например, окись углерода фиксируется кровью, с которой и манипулируют), или *изолирование* производится путем вытеснения их из объекта воздухом и другими газами с последующим поглощением соответствующими реактивами. *На поглощении реактивами* основано изолирование газообразных „ядов“ и из самого воздуха. В воздухе в виде паров и пыли могут быть и все другие *жидкие и твердые* вещества, но они¹ рассматриваются в соответствующих местах предыдущих групп.

Обыкновенно вещества последней группы отыскиваются при соответствующих запросах органов власти или при указаниях на необходимость этого исследования в предварительных сведениях, в протоколах вскрытия и других актах.

Таким образом, изолирование „ядов“ чаще всего сводится:

- 1) к перегонке объекта с водяным паром;
- 2) к разрушению органических веществ;
- 3) к извлечению водой;
- 4) к извлечению подкисленным алкоголем.

¹ А равно и их газообразные продукты, например, мышьяковистый водород.

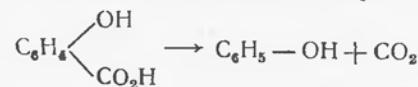
ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Преимущества изолирования этим путем заключаются в том, что при перегонке с водяным паром понижается температура кипения изолируемого вещества. Вещество кипит, когда упругость его паров будет равна давлению атмосферы (точнее, превысит его на бесконечно малую величину): при перегонке с водяным паром давление атмосферы = давлению паров воды + паров изолируемого вещества. Далее улетучивание вещества с водяным паром часто обусловливается растворением его в парах воды.

Исследуемый объект (твердые вещества, внутренности и пр. предварительно измельчают, изрезывают и смешивают с дестиллированной водой до густоты кашицы) помещают в круглодонную колбу соответствующего размера, отверстие которой защищают новой корковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно проходит длинная трубка почти до дна колбы, снаружи согнутая под прямым углом для соединения при помощи каучуковой трубки с парообразователем¹ («стык в стык», без прохождения пара по каучуку; это правило должно соблюдаться далее при всех соединениях стеклянных трубок каучуком). Через другое отверстие пробки проходит стеклянная трубка, оканчивающаяся под пробкой, идущая вверх на 4—5 см, загнутая затем вниз в виде буквы П и соединенная с расширением

¹ Парообразователем может быть или специальный цилиндрический металлический сосуд, или стеклянная колба, закрытая корковой пробкой с двумя трубками: короткой — для отвода пара и длинной, доходящей до дна парообразователя и поднимающейся вверх, например, на 1 м (для уравновешивания давления).

Пропускание готового пара вместо образования его в самой колбе с объектом из прибавленной воды важно потому, что при пропускании пара колбу с объектом можно нагревать на водяной бане (чтобы пары не сгущались), тогда как образование пара в самой колбе требовало бы нагревания на голом огне или на масляной бане (во всяком случае при температуре выше 100°). Это могло бы вести к разложению веществ на стенках колбы выше уровня воды. Так, в одном случае при перегонке на голом огне объекта, содержащего салициловую кислоту, в перегонке была найдена карболовая кислота:



Существуют указания на возможность образования при подгорании белковых веществ следов синильной кислоты.

внутренней трубки нисходящего холодильника при помощи корковой пробки (везде новые пробки).

Для большего охлаждения, вследствие увеличения охлаждающей поверхности, целесообразно применение шариковых холодильников или холодильников, внутренние трубы которых покрыты рядами вдавлений внутрь, как это делается на одном из видов дефлегматоров («французские дефлегматоры»). Нижний конец холодильника опускается в приемник, маленькую эrlenmeyеровскую колбочку или склянку. Целесообразно вставлять

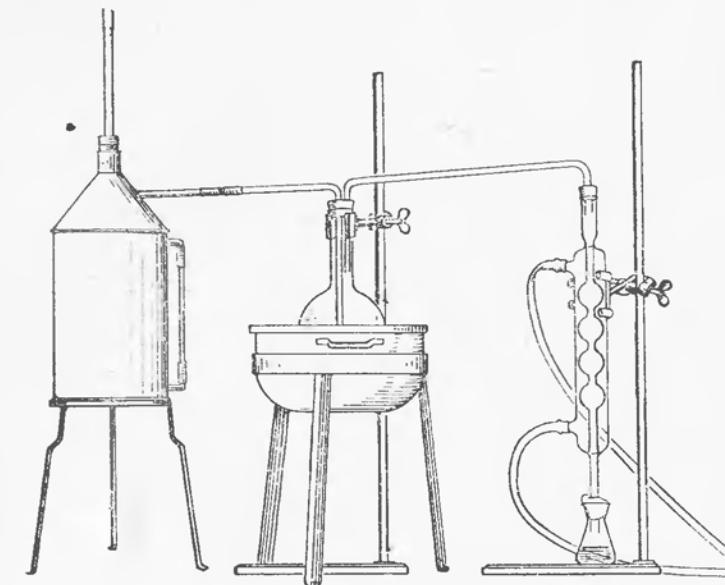
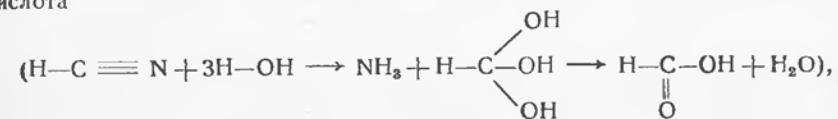


Рис. 1. Перегонка с водяным паром.

нижний конец холодильника при помощи корковой пробки почти до дна колбочки, снабженной отводящей трубочкой, конец которой опущен во вторую колбочку или пробирку с небольшим количеством воды, запирающей отверстие трубочки. В качестве приемника удобны и колбочки Фольгарда с боковой отводящей трубочкой.

Когда колба с объектом поставлена в холодную водянную баню и части прибора соединены, объект слабо подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой.

Последние выбраны как кислоты слабые сравнительно с минеральными кислотами во избежание возможности гидролиза таких тел, как синильная кислота



сернокислые эфиры фенолов, образующиеся в организме вследствие процессов гниения в кишечнике ($C_6H_5 - SO_3H + HON \rightarrow C_6H_5OH + SO_4H_2$), и т. д.

Заготовляют четыре-пять приемников. Во избежание утечивания синильной кислоты в первый приемник помещают 2—4 см³ воды или 5% раствора едкого натра. Когда все готово, нагревают водяную баню, содержащую колбу с объектом, и пропускают через объект водяной пар¹.

Изменяя нагревание парообразователя, мы регулируем перегонку. В общем она должна быть *медленной*.

Когда в приемнике собирается 2—5 см³ дестиллата (объемы отмечают восковым карандашом непосредственно на приемниках или простым карандашом на полосках бумаги, наклеенных на стекле колбочки, склянки), приемник меняют, собирая в последующие по 25—50 см³ дестиллата.

Первую порцию 2—5 см³ испытывают только на *синильную кислоту*; последующие порции одна за другой испытываются на нее и на все остальные *нижеперечисленные вещества*.

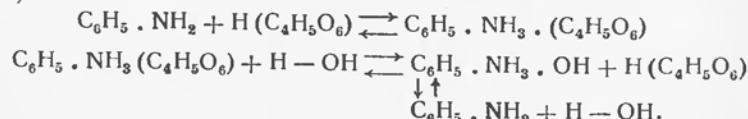
При нахождении какого-либо вещества испытывают на него все дальнейшие полученные порции и даже продолжают перегонку, собирая новые порции до тех пор, пока дестиллат не перестанет давать соответствующих реакций.

Такой прием имеет большое значение для последующего количественного определения, для которого обыкновенно снова приходится делать перегонку; необходимо отогнать все найденное вещество, дестиллаты смешать, измерить и взять среднюю пробу.

Из „ядовитых“ веществ в дестиллат переходят:

- 1) синильная кислота,
- 2) нитробензол,
- 3) анилин,
- 4) фенолы,
- 5) бензол,
- 6) хлороформ,
- 7) гидрат хлорала,
- 8) сероуглерод,
- 9) формальдегид,
- 10) метиловый спирт,
- 11) этиловый спирт,
- 12) амиловый спирт (сивущее масло),
- 13) желтый фосфор.

Несмотря на наличие кислоты (образование соли) анилин гонится *водяным паром* вследствие гидролиза, обусловленного слабо выраженным основными свойствами анилина (растворы свободного анилина имеют нейтральную реакцию):



¹ Парообразователь, не соединенный с прибором, нагревают раньше; при начале опыта его присоединяют к прибору.

Анилин улетучивается с водяным паром, вследствие чего гидролиз делается необратимым.

При гниющих внутренностях перегон из кислого раствора часто имеет *щелочную* реакцию. Образующиеся при гниении амины хотя и образуют соли с виннокаменной кислотой, но они подвергаются гидролизу, а свободные амины удаляются с водяным паром.

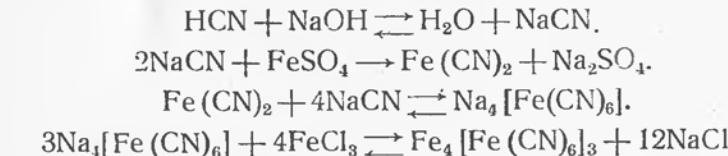
СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА

Реакции и общий ход открытия

Из реакций на синильную кислоту только образование *берлинской лазури* имеет значение судебно-химического доказательства.

К первой порции дестиллата (и к частям от последующих) прибавляют едкого натра¹ до резко щелочной реакции, далее — по одной-четыре капли раствора сернокислой закиси железа ($FeSO_4$) и такие же количества раствора хлорного железа ($FeCl_3$), тщательно взбалтывают и подкисляют разведенной (10%) соляной кислотой до *слабокислой*² реакции на лакмус. В зависимости от количества HCN появляется синий осадок или синее окрашивание, при малых количествах — сине-зеленое и даже зеленое окрашивание³; при еще меньших количествах окрашивание и осадок могут появиться спустя 24—48 часов, причем колбочка с *реакционной* смесью ставится на белую бумагу рядом с перегоном без добавления реагентов (для сравнения). Только спустя двое суток окончательно решают вопрос о наличии синильной кислоты.

Ход реакции можно представить так:



Отстоявшаяся и отфильтрованная берлинская лазурь может быть запаяна в стеклянную трубочку в качестве вещественного доказательства — *corpus delicti*.

Открытие синильной кислоты в присутствии желтой и красной кровянной соли

При перегонке „неядовитых“ желтой [$K_4Fe(CN)_6$ и $Na_4Fe(CN)_6$] и красной [$K_3Fe(CN)_6$ и $Na_3Fe(CN)_6$] кровянной соли с разведен-

¹ Если в первый приемник ранее не было прибавлено NaOH.

² Избыток кислоты замедляет и мешает осаждению берлинской лазури при малых количествах синильной кислоты, как показывают многочисленные наблюдения (ср. Vorlander, „Berichte der Deutsh. chem. Gesellschaft“, 46, 181, 1913, а также с действием избытка соляной кислоты на осаждение кремнекислоты из щелочных солей).

³ Избыток желтой соли окиси железа: желтый + синий = зеленый цвет.

ными кислотами (даже с виннокаменной кислотой) происходит образование синильной кислоты, что может повести к серьезной ошибке. Поэтому, когда *предварительные испытания* укажут на наличие желтой или красной кровяной соли, производят особое исследование на синильную кислоту.

К испытуемому объекту прибавляют двууглекислый натрий (NaHCO_3) в избытке (для уничтожения кислой реакции), поместив объект в колбу как при перегонке с водяным паром, но соединяют ее не с парообразователем, а с прибором Киппа для получения угольного ангидрида (мрамор + соляная кислота), ставя между прибором и колбой промывную склянку с водой. Трубка холодильника опускается в воду приемника¹ (с 5—10 см³ воды с добавлением NaOH и FeSO_4). Медленным током угольного ангидрида вытесняют без нагревания синильную кислоту, растворяя ее в воде приемников. Пропускание угольного ангидрида производится очень медленно, в течение нескольких часов. Затем с содержимым производится реакция образования берлинской лазури.

Количественное определение синильной кислоты

Для количественного определения синильной кислоты известную часть объекта (внутренностей² и пр.) подвергают очень медленной перегонке с водяным паром (или в токе угольного ангидрида, где это нужно) до тех пор, пока не отгонится вся синильная кислота (предыдущее качественное испытание, как выше описано, даст указания, на какой порции перегона можно остановиться). В приемники (два или три, соединенные последовательно наподобие промывных склянок) при *весовом* определении помещается раствор азотнокислого серебра (1:20). По окончании перегонки содержимое приемников, помутневшее от AgCN сливаются (приемники ополаскиваются дистиллированной водой), подкисляется азотной кислотой, отстаивается, как обычно, фильтруется; осадок промывается, вместе с фильтром прокаливается во взвешенном фарфоровом тигле до постоянного веса и взвешивается (металлическое серебро).

При наличии сероводорода осадок цианистого серебра имеет серый или черный цвет³ (примесь Ag_2S). В этом случае осадок по отфильтровании (не снимая с фильтра) обрабатывают избытком аммиака (не растворяющим сернистое серебро). Раствор цианистого серебра подкисляют азотной кислотой и с выпавшим осадком цианистого серебра поступают, как выше описано.

¹ Удобно устроить приемник в виде двух маленьких промывных склянок (например, Дрекселя), соединенных между собой.

² Количественное определение синильной кислоты нужно производить всегда, даже в тех случаях, когда *резко щелочная* реакция при вполне *свежих* внутренностях говорит за присутствие HCN в виде KCN или NaCN .

³ Восстановляющие вещества при щелочной реакции дестиллята (см. „Перегонка с водяным паром“), вызывая выделение металлического серебра, делают невозможным такое количественное определение.

При исследовании разлагающихся внутренностей, содержащих сероводород, весовое определение с вышеприведенным дополнением является единственно возможным.

При исследовании свежих внутренностей и других объектов (например, вишневых и горькоминдальных водок и пр.) можно применять и *титрование*. В приемнике помещается определенное количество $\frac{n}{10}$ раствора AgNO_3 (при очень малых количествах синильной кислоты, что видно по качественным реакциям, берется $\frac{n}{100}$ раствор). По окончании перегонки содержимое приемников сливается в измерительную колбу, разбавляется водой до метки, отстаивается, фильтруется через сухой фильтр и определенный объем по добавлении индикатора (железных квасцов) по подкислении азотной кислотой титруется $\frac{n}{10}$ (или $\frac{n}{100}$) раствором роданистого аммония.

Источники отравлений и токсикологическое значение синильной кислоты

Из цианидов наиболее часто с целью отравления пользуются цианистым калием и натрием. У нас в дореволюционное время путь получения цианистого калия очень часто начинался от мастеров-серебренников. Далее применение в гальванопластике комплексных цианистых солей серебра, золота и т. д. часто вело к отравлениям; затем цианистый натрий примечается в металлургии. В последние годы для „цианирования“ металлов широко применяется цианистый сплав („циан-сплав“), существенной частью которого является цианистый натрий. Применение цианистого натрия (калия) для дезинфекции уже дало случаи отравлений.

Для дезинфекции синильной кислотой в разведенную серную кислоту бросают определенное количество цианистого калия (или натрия) и быстро уходят, закрыв и опечатав помещение (все щели которого были предварительно заклеены).

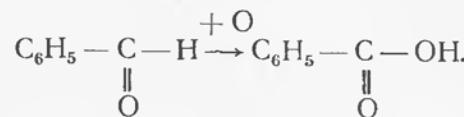
Продажный цианистый калий (и натрий) представляет собой белые, „технический“—чаще серо-бурые куски, содержащие иногда примесь комплексных солей железа [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ или $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$].

Органическим производным синильной кислоты является глюкозид амигдалин, распространенный в семенах розоцветных растений, преимущественно в *горьком миндале*, который неоднократно и бывал источником отравлений, особенно у детей. Затем в значительно меньших количествах амигдалин находится в абрикосовых косточках, в косточках вишни, в листьях лавровиши и т. д.

При разложении амигдалина под влиянием фермента эмульсина, распространенного в семенах растений, а также фермента бактерий и при кипячении с кислотами происходит распадание амигдалина с образованием синильной кислоты, бензойного альдегида и двух молекул виноградного сахара.

Такое разложение обусловливает нахождение HCN и C₆H₅CO·H в горькоминдальном воде (Aqua amygdalarum amaragum); ранее HCN находили в горькоминдальном масле¹ (бензойном альдегиде).

Для открытия отравления этими органическими препаратами по открытии HCN мутный дистиллат извлекают эфиром, взбалтывая с ним дистиллат в делительной воронке. По испарении эфирной вытяжки на часовом стекле при комнатной температуре остаются светло-желтые маслянистые капли бензойного альдегида² с резким горькоминдальным запахом. Оставленные на воздухе капли переходят в кристаллическую бензойную кислоту вследствие окисления:

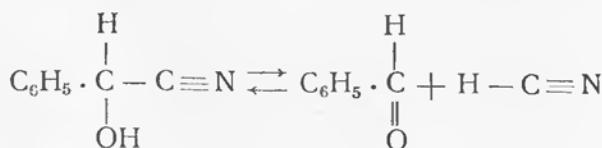


Бензойную кислоту помещают на часовое стеклишко, покрывают другим стеклишком, которое охлаждают куском мокрой фильтровальной бумаги, и нижнее стекло осторожно нагревают. При этом на верхнем стекле получается налет игольчатых кристаллов (температура плавления 120—121°).

При наличии бензойного альдегида дистиллат по осаждении азотнокислым серебром сохраняет резкий горькоминдальный запах.

Разложением амигдалина обусловливается нахождение синильной кислоты в вишневых и горькоминдальных ликерах³ и водках.

В них большая часть синильной кислоты находится в виде циангидрина в равновесии с ней:



¹ В настоящее время горькоминдальное масло готовят из толуола:

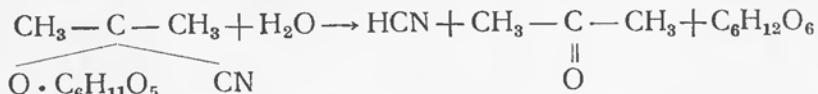


² Понятно, при достаточном содержании бензойного альдегида.

³ Поскольку они не приготавляются искусственно путем добавления бензойного альдегида, а иногда и ядовитого нитробензола, что является уже преступным.

Для открытия в таких продуктах синильной кислоты их сначала подщелачивают, оставляют на четверть часа, подкисляют и перегоняют¹.

Некоторые виды семян фасоли (*Phaseolus lunatus*) содержат глюкозид фасеолюнатин², распадающийся на синильную кислоту, ацетон и глюкозу:



Глюкозид подобного же строения находится в семенах льна—линамарин. Поэтому льняные жмыхи могут содержать незначительные количества HCN³.

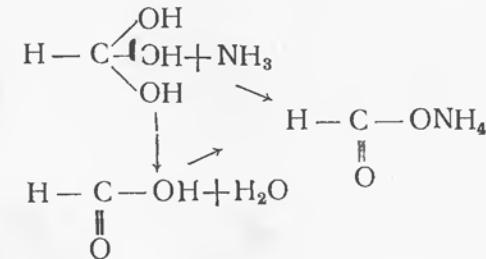
Повидимому, в зависимости от условий произрастания, количество гликозида, дающего при разложении HCN, может увеличиваться и обуславливать случаи отравления скота, вскармливаемого льняными жмыхами (выжимками семян, получаемых при приготовлении масла).

При горении целлулоида образуется синильная кислота⁴.

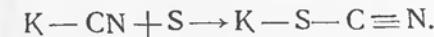
Следы синильной кислоты находятся в табачном дыме⁵.

Синильная кислота сравнительно очень нестойка. Целый ряд факторов вызывает ее уничтожение⁶:

1. Гидролиз: H—C≡N + 3HOH →



2. Образование роданида:



¹ Обстоятельное изложение количественного (колориметрического) определения находится у W. Autenrith, Die Auffindung der Gifte, 5 Aufl., 502; W. Autenrith u. H. Quantmeyer, Die Bestimmung kleinster Blausäuremengen auf kolorimetrischem Wege (впервые опубликованное в руководстве).

² Robertson u. Wynne, Zschr. analyt. Chemie, 735, 1905. Отравление семенами *Phaseolus lunatus*.

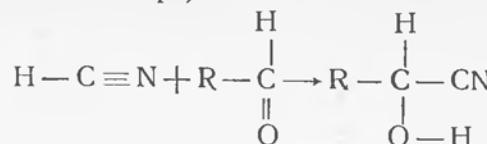
³ C. Dussere, Chem. Zbl., I, 1318, 1926; U. Weidmann, там же; A. Stettbacher, Образование HCN при различных условиях, там же.

⁴ В 1900 г. в Лейпциге это вызвало отравление большого числа людей.

⁵ Большой ряд исследований, например, J. J. Pontag, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmitteln, 679, 6, 1903.

⁶ L. Chelle, Comptes rendus de l'Academie des Sciences, 169, 726, 852, 1919

3. Соединение с веществами, реагирующими как альдегиды (например, простые сахара):



Были случаи, когда препарат цианистого калия, доставленный как орудие замышляемого отравления, оказывался углекислым калием, следовательно, имело место покушение с негодными средствами:



Свободная синильная кислота или улетучивается, или далее гидролизуется (как приведено выше).

В общем же сохранение синильной кислоты в разлагающемся объекте (внутренностях, остатках пищи) зависит от количества ее и степени гниения (разложения) объекта.

Аутенріт¹ в опытах смешения внутренностей с цианистым калием наблюдал спустя 60 дней сохранение 40% прибавленного количества (в этих случаях само добавление цианистого калия противодействовало гниению, по нашим опытам А. С.). Есть и другие указания² на длительность сохранения KCN. В других случаях³ наблюдалось более раннее уничтожение синильной кислоты.

Открытие синильной кислоты при профессиональных отравлениях

При применении в производстве цианистых солей (KCN и NaCN) в воздухе рабочих помещений может содержаться синильная кислота как продукт действия на ее соли воды (гидролиз), а также действия угольного ангидрида воздуха.

Для первоначального, ориентировочного испытания на присутствие в воздухе синильной кислоты можно пользоваться бумажками, смоченными гвяжковой настойкой и раствором сернокислой меди или щелочным раствором фенолфталина (см. „Предварительные испытания“, стр. 35).

При основном испытании через смесь едкой щелочи и сернокислой соли закиси железа просасывают 100—200 л воздуха при помощи аспиратора или пылесоса.

Для качественного испытания в поглотительные склянки помещается 5% раствор едкого натра с добавлением нескольких капель железного купороса (FeSO_4).

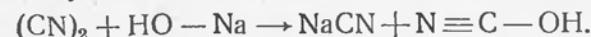
¹ Autenrith, Berichte der Deutsch. Pharm. Gesellschaft, 20, 432, 1910.

² M. P. Cram, Journ. Amer. Chem. Soc., 36, 606, 1914; N. H. Jollyman, Chem. Zeitung, 29, 350.

³ Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, 2 Aufl. I, 251 и наши наблюдения (особенно при свободной HCN).

По просасывании воздуха содержащее поглотительных склянок (каждой отдельно) слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и наблюдают появление синего осадка или окрашивания (берлинской лазури). В случае когда они тотчас же не появляются, жидкости оставляют на один-два суток, и по прошествии их делают окончательное заключение (см. реакцию образования берлинской лазури стр. 43).

Наряду с синильной кислотой во многих производствах (например, в литейных мастерских, в газовом производстве и пр.) образуется дициан [аналог галогенов—(CN)₂]. При действии щелочей он переходит в цианистую и цианово-кислую соль:



Образование из дициана цианида обуславливает для него все реакции, какие мы рассмотрели для синильной кислоты.

Количественное (колориметрическое) определение синильной кислоты при профессиональных отравлениях

Определение HCN в воздухе пикратным способом¹

Этот метод основан на том, что в слабо щелочном растворе пикрата при наличии цианистого водорода образуется соль изопурпуровой кислоты красного цвета.

Реактивы. 1. Насыщенный на холода раствор пикриновой кислоты.

2. 5% раствор Na_2CO_3 (для поглощения HCN).

3. Стандартный раствор KCN или NaCN, содержащий 0,01 мг HCN в 1 см³ (раствор нужно титровать по Шилову—„Количественный анализ“, стр. 144—145 или по Тредвеллу — стр. 183, 1931 г.).

Зabor проб. В три поглотителя Петри или поглотителя института им. Обуха (см. стр. 256) наливают по 10 см³ 5% раствора Na_2CO_3 . Пропускают исследуемый воздух со скоростью 30 л в час.

Анализ. Из каждого поглотителя берут по 5 см³ пробного раствора в отдельные пробирки. Одновременно в колориметрические пробирки разливают стандартный раствор в количествах от 0,2 см³ (соответствует 0,002 мг) до 1 см³ (0,01 мг) с интервалом в 0,1 см³, добавляя в каждую пробирку до объема 5 см³ поглотительный раствор, т. е. 5% Na_2CO_3 . Затем в стандарт и пробы прибавляют по 1 см³ насыщенного на холода раствора пикриновой кислоты. Ставят на 5 минут на водянную баню при температуре 70—80° и после охлаждения колориметрируют. Этой реакции мешают восстановители, которые вызывают красное окрашивание, подобно HCN².

¹ Описание определения принадлежит М. Нифонтовой.

² Гурвиц С. С., Журнал общей химии, т. I, в. 5, стр. 34, 1935.

Определение HCN в воздухе родановым способом¹

Метод основан на переведении цианида в роданид.

Реактивы: 1. Поглотительный раствор для HCN — 5% раствора Na₂CO₃.

2. Стандартный раствор KCN или NaCN с содержанием 0,01 мг HCN в 1 см³.

3. 1% раствор тетратионата. Для получения тетратионата смешивают измельченный гипосульфит с эквивалентным количеством измельченного иода, взятого в незначительном избытке; смесь растирают с минимальным количеством воды до получения сиропообразного раствора, из которого тетратионат осаждают этиловым спиртом, взятым в количестве, в несколько раз превышающем объем раствора; осадок отсасывают и промывают на фильтре спиртом; из него приготовляют 1% водный раствор тетратионата.

4. 10% водный аммиак.

5. 4n раствор азотной кислоты.

6. n раствор хлорного железа (FeCl₃).

Зabor проб. В три газовых поглотителя с 10 см³ 5% раствора Na₂CO₃ пропускают исследуемый воздух со скоростью 30 л в час (не больше!).

Анализ. К 5 см³ пробного раствора, взятого из каждого поглотителя отдельно, прибавляют по 1 см³ 1% раствора тетратионата, 5 капель 10% NH₄OH и смесь выдерживают 5 минут на водяной бане при 50—55°. По остывании прибавляют 2 см³ 4n раствора HNO₃ и 5 капель n раствора FeCl₃. Через 5 минут колориметрируют, сравнивая пробы со стандартной шкалой, приготовленной совершенно одинаково и одновременно с пробами. Присутствие ацетатов, сульфитов, нитритов мешает определению.

НИТРОБЕНЗОЛ (C₆H₅NO₂)

Реакции и общий ход открытия

Резкий горькоминдалный запах перегона при отсутствии сильной кислоты и бензойного альдегида характерен для нитробензола. При больших количествах его на дне приемника замечаются тяжелые маслянистые светло-желтые капли.

Открытие нитробензола основано на переведении его в динитробензол (C₆H₅NO₂ + HNO₃ → C₆H₄(NO₂)₂ + H₂O) или в анилин (C₆H₅NO₂ + 6H → C₆H₅NH₂ + 2H₂O).

Для этого нитробензол извлекают, взбалтывая дестиллат с эфиром в делительной воронке.

Нужно брать эфир небольшими порциями (по 5—10 см³) при 26—50 см³ дестиллята и производить извлечение, многократно переворачивая воронку

(взяв рукой за пробку и открывая по временам кран, при перевернутой воронке, для выпускания пара), а не встряхивая содержимое, что может вести к образованию трудно разделимой эмульсии (вследствие раздробления эфира на мельчайшие капли).

Выгоду повторного извлечения чего-либо малыми порциями растворителя вместо употребления сразу всего его количества можно видеть из следующего. Допустим, что количество извлекаемого вещества в неводной фазе (эфире) после взбалтывания (по установлении равновесия) будет x (определенная часть всего извлекаемого вещества). Тогда количество, оставшееся в водном растворе, будет 1—x. Если объем эфира (вещества, которым извлекаем) обозначим v_{II}, а первоначальный объем водного раствора — v_I, то концентрации в обеих фазах будут:

$$\frac{1-x}{v_I} \text{ и } \frac{x}{v_{II}}.$$

По установлении равновесия отношение концентраций (c_I и c_{II}) в обеих фазах равно постоянной величине (константе)¹:

$$\frac{c_I}{c_{II}} = K.$$

Следовательно, в нашем случае:

$$\frac{1-x}{v_I} : \frac{x}{v_{II}} = K; \quad \frac{(1-x)v_{II}}{v_I x} = K; \quad (1-x)v_{II} = K v_I x;$$

$$x = \frac{v_{II}}{K v_I + v_{II}}.$$

Примем для наглядности и простоты в одном из частных случаев константу (K) и объем водного раствора (v_I) равным единице:

$$x = \frac{v_{II}}{1 + v_{II}}.$$

Допустим, что для извлечения взят сразу весь объем эфира, т. е. единица. Тогда уравнение примет вид:

$$x_1 = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}.$$

При разделении эфира на две части и двух извлечениях:

$$x_{II} = \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2}} \cdot 2 = \frac{1}{3} \cdot 2 = \frac{2}{3}.$$

При разделении эфира на четыре части и четырех извлечениях:

$$x_{III} = \frac{\frac{1}{4}}{1 + \frac{1}{4}} \cdot 4 = \frac{1}{5} \cdot 4 = \frac{4}{5} \text{ и т. д.}$$

¹ Константа зависит от растворимости извлекаемого вещества в обеих жидкостях и от температуры. Zentra

¹ Описание определения принадлежит М. Нифонтовой.

Следовательно,

$$x_1 = \frac{1}{2} = \frac{15}{30},$$

$$x_{II} = \frac{2}{3} = \frac{20}{30},$$

$$x_{III} = \frac{4}{5} = \frac{24}{30} \text{ и т. д.}$$

Эфирные вытяжки, слитые вместе, промытые весьма малым количеством воды, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют во взвешенной стеклянной или фарфоровой чашечке при комнатной температуре. При наличии нитробензола остаются маслянистые желтоватые капли с сильным горькоминдалевым запахом¹. Взвешивание чашечки дает возможность судить о *приблизительном количестве* нитробензола.

Переведение в динитробензол

Остаток в чашечке смывают в пробирку при помощи нитрующей смеси (20% раствор сухого нитрата аммония в серной кислоте удельного веса не менее 1,84). После стояния в течение двух часов нитрующую смесь выливают в пятикратное количество воды. Полученную жидкость нейтрализуют водным аммиаком и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в 5—10 см³ ацетона и добавляют 3—5 капель 5% раствора едкого натра: появляется фиолетовое окрашивание, при малых количествах нитробензола — спустя некоторое время (10—20 минут).

Переведение в анилин

Для переведения в анилин остаток из чашечки смывают спиртом в колбочку или пробирку, прибавляют концентрированной соляной кислоты и цинка (удобнее — в виде *цинковой пыли*) и оставляют до *уничтожения запаха* нитробензола.

Жидкость осторожно при охлаждении подщелачивают едким натром и извлекают эфиром². Эфир испаряют при комнатной температуре. Остаток — маслянистые капли с запахом анилина — растворяют в нескольких кубических сантиметрах воды³, при малом количестве остатка — в нескольких каплях, и производят реакции на анилин. Предварительно эти реакции проделывают с первоначальным дистиллатом, чтобы судить, что анилин образовался из нитробензола, а не содержался в исследуемом объекте.

¹ Капли могут быть представлены в запаянной трубочке, как доказательство — *corpus delicti*.

² Щелочные жидкости особенно легко образуют с эфиром эмульсии (см. предосторожности, стр. 50—51).

³ При больших количествах анилина получается эмульсия (анилин мало растворим в воде).

Реакции анилина

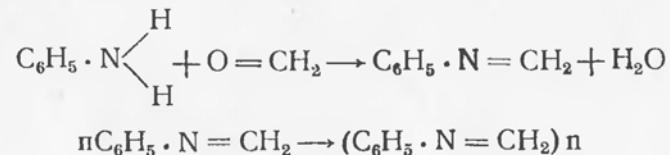
1. К испытуемому раствору прибавляют одну, две и т. д. капель свежеприготовленного (профильтрованного) раствора хлорной (белильной) извести: появляется *фиолетово-красное* окрашивание, переходящее в *грязнокрасное*. Такое окрашивание может наступить и сразу при малых количествах анилина. При взбалтывании с эфиром, извлекающим красное вещество, водный раствор принимает сине-фиолетовое или синее окрашивание. Окрашивания обусловливаются продуктами окисления анилина.

2. К капле анилина или его раствору прибавляют разведенной серной кислоты и несколько капель раствора двухромо-кислого калия ($K_2Cr_2O_7$): постепенно наступает *почернение* (образование „анилиновой черной“ краски), иногда с зеленым или синим оттенком.

3. К раствору анилина прибавляют *бронной воды* (насыщенного раствора брома в воде): появляется белый осадок триброманилина¹:



4. К прозрачному раствору анилина прибавляют *формалина*. Спустя некоторое время появляется белая муть или осадок полимера продукта конденсации анилина и формальдегида:



5. Лучинка соснового дерева, смоченная соляной кислотой, принимает от анилина *желтое окрашивание*².

Источники отравлений и токсикологическое значение

Нитробензол находит применение для замены более дорогого горькоминдалевого масла (бензойного альдегида), что может явиться источником отравлений³. Алкогольный раствор нитробензола („эссенция“) часто применяется на мыловаренных заводах, при приготовлении аппретуры для обуви. Бывали случаи, что эта эссенция выпивалась (часто с денатурированным спиртом), что вело к смертельным отравлениям.

При значительной ядовитости нитробензола его пары также не являются индиферентными для людей, что особенно важно

¹ Ср. образование осадка при действии брома на фенолы, стр. 59.

² Ср. реакцию на лигнин с анилином и кислотой в растительной гистологии.

³ Были случаи отравлений нитробензолом при попытках вызвать при его помощи аборт (Pharm. Zentralhalle, 54, 871).

при широком применении нитробензола и его гомологов в кра- сочной промышленности.

При отравлениях нитробензол исчезает в трупе спустя дней десять, восстанавливаясь сероводородом, образующимся при гниении:



Ход открытия нитробензола в пищевых и вкусовых продуктах

Настойки, ликеры и пр. с горькоминдальным запахом подвергают перегонке из колбы Бюргца, соединенной с холодильником. Дестиллат разводят водой (приблизительно до концентрации 10—15% спирта), извлекают эфиром и поступают, как описано в общем ходе открытия нитробензола.

При исследовании конфект и иных твердых продуктов с горькоминдальным запахом их берут в количестве 200—500 г, измельчают, смешивают с водой (до густоты кашицы), помещают в колбу и подвергают перегонке с водяным паром. Перегон извлекают эфиром и поступают, как описано в общем ходе открытия. Для количественного определения, где это возможно, нитробензол взвешивают. Чаще его переводят в анилин и определяют последний титрованием бромом, как это описано ниже при феноле (стр. 61).

Открытие нитробензола при профессиональных отравлениях

На присутствие нитробензола указывает его характерный горькоминдальный запах.

Определение паров нитробензола в воздухе¹

Метод основан на нитровании нитробензола до динитробензола², который в растворах ацетона или бутанона со щелочью дает характерную фиолетовую окраску.

Аппаратура. 1. Газовые поглотители типа Полежаева (рис. 2).

2. Колбы Эрленмейера емкостью в 100—150 см³ с притертыми пробками.

3. Аспиратор.

4. Штатив с колориметрическими пробирками.

5. Делительная воронка.

6. Бюретка Банга или Шилова на 2 см³ с делениями на 0,01 см³.

7. Бюретки на 25 см³ с делениями на 0,1 см³.

¹ Описание принадлежит М. Быховской и публикуется впервые. Детальное изложение будет опубликовано в периодической печати.

² А. В. Степанов, Журнал прикладной химии, I, 195, 1924.

Реактивы. 1. Поглотительный раствор — нитросмесь: 20 г сухого (высущенного при температуре не выше 80°) азотно-кислого аммония растворяют при охлаждении и взбалтывании в 100 см³ концентрированной серной кислоте (удельного веса 1,84).

2. Стандартный раствор нитробензола в поглотительном растворе — нитросмеси с содержанием 0,1 мг нитробензола в 1 см³.

3. Эфир этиловый.

4. Аммиак 25% или раствор едкого натра 40 : 100.

5. 10% водный или спиртовый раствор едкого кали, свободный от углекислого калия.

6. Ацетон или бутанон (этилметилкетон).

7. Нейтрализованная нитросмесь: 1 часть нитросмеси + 3 части воды нейтрализуют концентрированным аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусу.

Приготовление стандартного раствора нитробензола. В мерную колбу с притертой пробкой, емкостью в 50 см³ вливают 5 см³ нитросмеси; колбу взвешивают на аналитических весах; туда же добавляют 0,1 см³ нитробензола (желательно брать нитробензол с того производства, где будет производиться определение; если он очень загрязнен, то его нужно перегнать) и колбу снова взвешивают; разность результата двух взвешиваний — навеска нитробензола. Раствор взбалтывают в течение часа для получения динитробензола и доводят нитросмесью до метки. Из полученного раствора соответственным разбавлением готовят раствор, 1 см³ которого содержит 0,1 мг нитробензола.

Зabor пробы воздуха. Воздух протягивают при помощи аспиратора через два последовательно соединенных газовых поглотителя. В каждый поглотитель наливают 2 см³ поглотительного раствора. Скорость протягивания воздуха — 10—15 л в час.

Определение слагается из следующих моментов: 1) нейтрализация, 2) экстрагирование, 3) колориметрирование.

Нейтрализация. Раствор из обоих поглотителей выливают в колбы Эрленмейера с 4 см³ дистиллированной воды (колбы ставят в снег или в толченый лед), каждый поглотитель дважды ополаскивают 2 см³ воды, сливают в ту же колбу, затем добавляют около 13 см³ водного аммиака.

Экстрагирование. Экстрагирование динитробензола из нейтрализованного раствора можно производить эфиром или бутаноном, чувствительность метода при экстрагировании бутаноном выше, чем при работе с эфиром; кроме того, при экстрагиро-

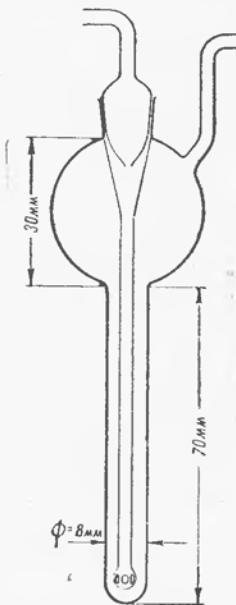


Рис. 2. Поглотитель для паров нитробензола и бензола.

вании бутаноном определение производится в этом же растворе, что упрощает работу.

Экстрагирование эфиром. Для экстрагирования половину нейтрализованного раствора переносят в делительную воронку и извлекают 10 см³ эфира; эфирную вытяжку выливают через сухой фильтр в колориметрическую пробирку, фильтр промывают небольшим количеством эфира, сливаемым в ту же пробирку, после чего эфир испаряют на подогретой до 30° водяной бане.

Колориметрирование. Остаток в пробирках растворяют в 5 см³ (мл) ацетона, к раствору прибавляют из бюретки 2 капли 10% едкого кали. Во время прибавления капель KOH пробирки должны тщательно взбалтываться.

Прибавления щелочи в пробы производятся одновременно с прибавлением ее в стандартную шкалу.

Приготовление стандартной шкалы. В ряд колб Эрленмейера с притертыми пробками емкостью 100—150 см³ из бюретки Банга или Шилова наливают 0,1—0,2—0,3—0,4—0,5 см³ раствора нитробензола и объем жидкости доводят нитросмесью до 4 см³. Колбы ставят в снег или в толченый лед и подвергают точно такой же обработке, как и пробы, т. е. жидкость разводят 12 см³ воды, нейтрализуют аммиаком, экстрагируют 10 см³ эфира. Эфир испаряют, осадок растворяют в 5 см³ ацетона и прибавляют при тщательном взбалтывании по 2 капли 10% едкого кали. Колориметрирование производят через 20—25 минут. Если окраска в пробах интенсивнее, чем в последней пробирке шкалы, то при разведении пробы ацетоном определяют ее приблизительную концентрацию. Из оставшейся запасной части нейтрализованной пробы берут определенное количество раствора (ориентируясь по приблизительной концентрации), доводят нейтрализованной нитросмесью до первоначального объема и подвергают такой же обработке, как выше описано.

Чувствительность 0,008 мг нитробензола в объеме 5 см³.

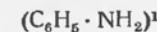
При экстрагировании бутаноном нейтрализация может производиться и 40% раствором едкого натра, но до прибавления бутанона раствор нужно нагреть на водяной бане до 25—30° во избежание кристаллизации. Точно так же, как и при работе с эфиром, для анализа берут половину нейтрализованной пробы и извлекают 10 см³ бутанона, вытяжку выливают через сухой фильтр в колориметрические пробирки, куда прибавляют из бюретки 0,5 см³ спиртового едкого кали. Во время прибавления щелочи пробирки должны взбалтываться. Прибавление щелочи производится одновременно с прибавлением ее в стандартную шкалу. Стандартная шкала готовится так же, как и при работе с эфиром, только извлечение производится бутаноном в этом же растворе.

Если окраски в пробах интенсивнее, чем в пробирках шкалы, то поступают, как описано выше при работе с эфиром.

Чувствительность — 0,005 мг нитробензола в объеме 5 см³.

Бензол, толуол и ксиол дают ту же самую реакцию; окраски, получаемые при толуоле и ксиоле, различны.

АНИЛИН



Реакция и общий ход открытия

См. „Нитробензол“, стр. 53.

Источники отравлений и токсикологическое значение

Умышленных отравлений анилином (и его солями) у нас не наблюдалось. Зато случайные и профессиональные отравления происходят, быть может, чаще, чем до сих пор принималось². Заводы по приготовлению анилина вместе с водянымиарами (и следами соляной кислоты) распространяют вокруг следы анилина, вызывают желтое окрашивание новых деревянных (преимущественно сосновых) построек (см. стр. 53).

Применение анилина и его солей³ для приготовления „анилиновой черной“ на текстильно-красильных фабриках являлось источником отравлений.

Открытие анилина при профессиональных отравлениях

Для открытия анилина в воздухе рабочих помещений могут служить дощечки из соснового дерева, смоченные соляной кислотой. Дощечки развешивают в разных местах и наблюдают пожелтение, которое дает возможность судить о степени распространения паров анилина.

Определение паров анилина в воздухе⁴

Метод основан на образовании индофенола при взаимодействии анилина с гипохлоритом и фенолом.

Реактивы: 1. Поглотительный раствор $n/10$ серная или соляная кислота. 2. Стандартный раствор анилина в поглотительном растворе с содержанием: А. 0,1 мг анилина в 1 см³, Б. 0,01 мг анилина в 1 см³. 3. Гипохлорит натрия. 4. $n/10$ раствор едкого натра или кали. 5. 3% раствор свежеперегнанного фенола в воде. 6 Марганцовокислый калий. 7. Соляная кислота концентрированная.

¹ В „техническом“ анилине находятся и его гомологи — толуидины (главным образом орто- и пара- $C_6H_4\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ NH_2 \end{array}$). Они „ядовите“ анилина и дают сходные реакции.

² J. Ramousek, Gewerbliche Vergiftungen, 140, 1911. Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 269, 1923.

³ Соли анилина легко гидролизуются, давая свободный анилин (см. стр. 42).

⁴ Описание определения принадлежит М. Быховской.

Приготовление стандартных растворов анилина. В мерную колбу с притертой пробкой емкостью в 50 см³ вливают 10 см³ поглотительного раствора и колбу взвешивают на аналитических весах; туда же добавляют 0,1 см³ свежеперегнанного анилина и колбу снова взвешивают. Разница взвешиваний дает навеску анилина. Раствор взбалтывают и доводят поглотительным раствором до метки. Из полученного раствора соответственным разбавлением поглотительным раствором готовят растворы А и Б.

Приготовление гипохлорита натрия. Гипохлорит натрия готовят обработкой 20 г хлорной извести 100 см³ дестиллированной воды (растирают в ступке для лучшего растворения), фильтруют, и в фильтрате осаждают кальций 20% раствором соды (приблизительно 100 см³) до полного осаждения кальция. Затем раствор фильтруют и определяют иодометрически содержание в нем активного хлора. Для этого в колбу Эрленмейера с притертой пробкой вносят 10 см³ 10% серной кислоты, 10 см³ 10% иодистого калия и 5 см³ раствора гипохлорита натрия; выделившийся иод оттитровывают n/10 раствором гипосульфита. 1 см³ n/10 раствора гипосульфита соответствует 3,5 мг активного хлора. Полученный раствор разбавляют до содержания 1% активного хлора.

Забор пробы воздуха. Воздух притягивает через три последовательно соединенных газовых поглотителя при помощи аспиратора. В первый наливают 15 см³, во второй и третий по 10 см³ поглотительного раствора. Скорость протягивания воздуха—30—40 л в час.

Определение. 5 см³ раствора из каждого поглотителя выливают в колориметрические пробирки и нейтрализуют прибавлением n/10 раствора щелочи; количество прибавляемой щелочи устанавливается предварительным титрованием 5 см³ поглотительного раствора. Одновременно готовится стандартная шкала с содержанием 0,001—0,01 мг анилина с интервалом в 0,001 мг или 0,01—0,05 мг с интервалом в 0,01 мг, в зависимости от концентрации в пробах (качественная проба); объем жидкости доводят до 5 см³ поглотительным раствором и такие пробы нейтрализуют щелочью. После нейтрализации все пробирки шкалы и пробы хорошо взбалтывают и одновременно во все пробирки прибавляют по 0,5 см³ гипохлорита натрия и 1 см³ 3% раствора фенола.

Колориметрирование производят при концентрациях 0,001—0,01 мг через 1 час, при концентрациях 0,01—0,05 через 30 минут.

Поглощение должно происходить главным образом в первом поглотителе.

Расчет. Количество анилина в 5 см³ испытуемой пробы перечисляют на объем жидкости во всем поглотителе, т. е. для первого поглотителя на 15 см³, для второго и третьего—на 10 см³. Результаты складывают и сумму делят на количество протянутых литров воздуха. Получают содержание анилина в 1 л воздуха. Чувствительность метода—0,001 мг в объеме 10 см³.

Вещества, мешающие определению. Парафенилендиамин и аммиак в концентрациях 0,5 мг в объеме 10 см³ мешают определению, давая окрашивание с гипохлоритом и фенолом. Параанизидин дает реакцию при той же концентрации, как и анилин.

ФЕНОЛЫ

КАРБОЛОВАЯ КИСЛОТА (C₆H₅OH)

Реакции и общий ход открытия

При больших количествах фенола, при насыщении им дестиллята не только ощущается характерный запах карболовой кислоты, но и заметна молочновидная муть (карболовая кислота растворима 1:20) и даже бесцветные или красноватые капли, растворяющиеся от едкого натра: C₆H₅OH + NaOH ⇌ H₂O + + C₆H₅ONa — фенолат, образование которого при действии NaOH свидетельствует о кислотном характере фенола (реакция растворов фенола на лакмус нейтральна).

В этом случае с дестиллатом и проделывают нижеприведенные реакции.

Чаще при малых количествах фенола, когда нет вышеуказанных признаков (самое большое — запах), *нейтрализовать летучие кислоты углекислым натрием* (фенолы не реагируют с углекислыми щелочами), производят извлечение эфиром (см. стр. 50)¹. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре. Остаток в виде маслянистых капель с *резким запахом* карболовой кислоты растворяют в возможно малом количестве воды 2—4 см³; при большом количестве остатка, понятно, берется и большее количество воды. С раствором проделываются следующие реакции.

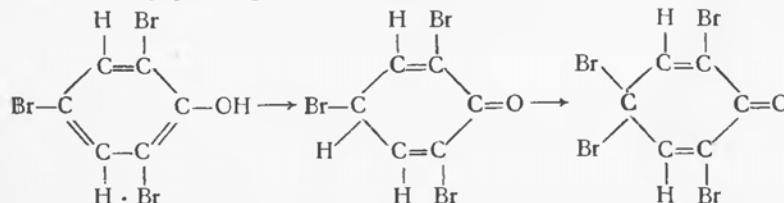
1. К раствору прибавляют бромной воды (насыщенного раствора брома): появляется белый осадок или муть *трибромфенола* (характерные кристаллы под микроскопом)².



¹ Извлечение имеет целью не только повышение концентрации, но и освобождение от кислот (особенно от молочной кислоты) и винного спирта, мешающих нижеприведенной реакции с хлорным железом.

² При микроскопическом исследовании сравнивают с препаратом, полученным из приготовленного разведенного раствора карболовой кислоты.

³ При *большом избытке* брома бромирование идет дальше с переходом *энольной* формы фенола (такой переход часто наблюдается при реакциях фенолов) в *кетоформу* (производное *дигидробензола*):



Еще при концентрации 1:50000 при продолжительном стоянни выделяется микрокристаллический осадок.

Реакция чрезвычайно чувствительна: этим ограничивается ее судебно-химическое значение вследствие того, что некоторое количество фенолов образуется в кишечнике из белка под влиянием бактерий, а главным образом при гниении трупа.

Далее осадок трехбромпроизводного дают салициловая ки-

слота¹ ($C_6H_4\begin{array}{c} OH \\ \diagdown \\ CO_2H \end{array}$) и анилин (см. выше реакции анилина).

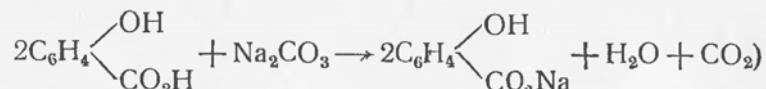
Поэтому реакция образования трибромфенола имеет большое значение для доказательства отсутствия фенолов, при ее отрицательном результате.

2. К насыщенному раствору по каплям (1—2 капли) прибавляют свежеприготовленный², разведенный (5%) раствор хлорного железа ($FeCl_3$): появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание.

Окрашивание исчезает от кислот, избытка воды и *винного спирти*. Последнее отличает карболовую кислоту от салициловой

кислоты ($C_6H_4\begin{array}{c} OH \\ \diagdown \\ CO_2H \end{array}$), дающей ту же фенольную реакцию и ле-

тучей с водяным паром (для отличия фильтрат перед извлечением эфиром нейтрализуют углекислым натрием, переводящим салициловую кислоту в соль, не извлекаемую эфиром:



Реакция с хлорным железом для фенолов менее чувствительна (1:1000), чем реакция с бромом, но это придает ей „судебно-химическое“ значение, так как количества фенолов, образующиеся в трупе, вследствие гниения, не достигают указанной концентрации.

Количественное определение

Для количественного определения перегонку производят до тех пор, пока качественные реакции не покажут отсутствие фенола.

¹ При нашем ходе открытия, при подщелачивании перегонка углекислым натрием салициловая кислота, переходя в соль, не извлекается эфиром.

² Хлорное железо, как все соли тяжелых металлов, подвергается в растворе гидролизу ($FeCl_3 + HOH \rightleftharpoons FeCl_2(OH) + HCl$), причем основная соль остается в растворе в виде коллоидального раствора (и даже суспензии). Гидролиз возрастает со временем и, как показали наблюдения нашей лаборатории, старые растворы могут совершенно не давать реакции с фенолами (действие кислоты) даже при значительной их концентрации.

1. При достаточном количестве фенола (о чем можно судить по качественным реакциям) может быть произведено весовое определение.

К дестиллату (или определенной части его) прибавляют бромной воды до не исчезающего желтого окрашивания (избегая большого избытка брома). Осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча¹ (см. учебник количественного анализа), промывают водой и сушат до постоянного веса в вакууме (или 90° в сушильном шкафу).

Количество тримбромфенола, умноженное на 0,2839, равно количеству фенола². Количества фенолов, образующихся при гниении при сравнительно больших количествах находимого фенола, составляют ничтожную его часть и не оказывают большого влияния на получаемые результаты³.

2. При малых количествах фенола возможно лишь объемное определение⁴. Для этого дестиллат подвергают очистке: подщелачивают двууглекислой содой и извлекают эфиром. Эфир испаряют, остаток растворяют в дестиллированной воде и к жидкости (или определенной ее части) прибавляют разведенной бромной воды с определенным содержанием брома (определение см. ниже) до желтого окрашивания



Спустя четверть часа прибавляют 10% иодистого калия⁵. Оставшийся бром вытесняет иод ($Br_2 + 2KJ = 2KBr + J_2$), титруемый $n/10$ или $n/100$ раствором серноватистокислого натрия.

Вместо свободного брома берется иногда смесь бромид-бромата ($5KBr + KBrO_3$), выделяющая бром при подкислении⁶. Сле-

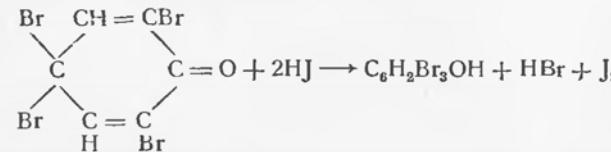
¹ В настоящее время появились фарфоровые тигли с пористым дном для фильтрования, уже без асбеста.

² При этом образуется малое количество фенолтетрабромида ($C_6H_2 \cdot Br_4 \cdot O$), но, принимая во внимание условность всего определения фенола, с этой ошибкой можно не считаться.

³ Об определении фенола в виде $C_6H_2 Br_3 O$ (тримбромфенолбромида) см. W. Autenrith u. Fr. Beutel. Arch. der Pharm., 218, 112, 1910, а также W. Autenrith. Die Auffindung der Gifte, 5, Aufl., 46, 1923.

⁴ H. Beckurts, Arch. der Pharm., 561, 224, 1886, W. F. Koppeschaar, Zschr. Analys. Chem., 15, 232, 1876.

⁵ Могущий образоваться, вследствие избытка брома при титровании, трибромфенолбромид (точнее—тетрабромкетодигидробензол) при добавлении $KJ(HJ)$, переходит в трибромфенол:



⁶ Приготовляют $6n/100$ раствор KBr и $n/100$ раствор $KBrO_3$ (навески приблизительные). Титр смеси устанавливается по подкислению (выделению брома): на 50 см³ смеси бромид-бромата (бромистого и бромноватокислого калия) берут 25 см³ 10% серной кислоты и оставляют на четверть часа (в склянке или колбе с притертой пробкой).

пым опытом" (без добавления дестиллата) устанавливается титр бромной воды¹, а также подкисленной смеси бромид-бромата.

Источники отравлений и токсикологическое значение

Карболовая кислота довольно часто фигурирует в качестве яда: тут и самоотравления, и неумышленные отравления вследствие смешения с другими веществами². Вдыхание паров карболовой кислоты в ряде случаев вело к отравлениям³. Быть может, еще не учтены все возможности профессиональных отравлений⁴.

Широкое применение фенолов в производстве пластических масс, поступление фенолов в воздух при недостаточной вентиляции могут дать повод к промышленным отравлениям.

При медленном ходе отравления организм борется со введенным фенолом, выводя его с мочой в виде соли сернокислого эфира ($C_6H_5 \cdot SO_4K$)⁵, что при последующей затем смерти может повести к ненахождению фенола⁶. С другой стороны, карболовая кислота и главным образом ее гомолог пара-крезол ($CH_3 \cdot C_6H_4OH$) образуются в большем или меньшем количестве

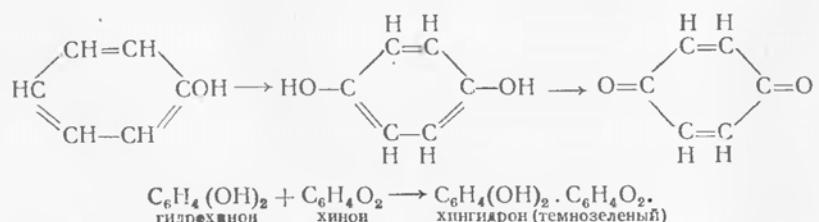
¹ Титр бромной воды устанавливают, приливая к определенному объему ее (в склянке с притертой пробкой) избыток 10% раствора иодистого калия и титруя выделившийся иод серноватистокислым натрием n_{10} или n_{100} .

² Медицинский препарат — распылявшаяся от небольшого количества воды карболовая кислота (*Acidum carbolicum liquefactum*) — обычно имеет красный цвет (вследствие окисления), что иногда в больницах при поспешности ухаживающего персонала вело к смешениям с клюквенным питьем.

³ J. Gademar, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 313, 1924.

* Затем фенол выделяется с мочой в виде парного соединения с глюкуроновой кислотой (моча обладает левым вращением плоскости поляризации света и не восстанавливает гидрата окиси меди ср. F. E. Nord, d-Glukuron säure und ihre Paarlinge; Géza Zemplén, Kohlenhydrate, 1073 и таблица, стр. 1078).

Далее карболовая кислота окисляется организмом в двухатомные фенолы [C₆H₄(OH)₂ орто- и пара]. Один из них — гидрохинон, окисляясь отчасти в хинон, дает с последним молекулярное сочетание — хингидрон, обуславливающий темно-зеленую окраску мочи отравленного карболовой кислотой:



* Неопубликованные данные нашей лаборатории. G. Baras (Chem. Z-be. 11, 2842, 1935, Samml. von Vergiftungsfällen, Br. 5, Abt. A. S. 139) приводит случай смертельного отравления фенолом: женщина приняла 10 см³ концентрированного раствора фенола, смерть наступила через 36 часов. При исследовании внутренностей из трупа не найдено фенола.

при жизни вследствие гниения (под влиянием бактерий) в кишечнике белковых тел (соли сернокислых эфиров фенолов — в моче). Еще в большей степени это гниение идет в трупе.

Все это обуславливает невозможность применения для открытия фенолов особенно чувствительных реагентов. Например, *миллонов реагент* (раствор в азотной кислоте азотнокислой заскиси и окиси ртути) при чувствительности 1:100 000 дает красное окрашивание (особенно при нагревании) уже с фенолами организма (а также с белками вследствие нахождения в них группы *тирозина*).

Реакция с бромной водой также большей частью открывает и „естественные“ фенолы, и только менее чувствительная реакция (1:1000) с хлорным железом может служить доказательством в токсикологическом анализе.

Открытие фенола при профессиональных отравлениях

Здесь может иметь место открытие фенола в моче¹ и в воздухе рабочих помещений.

Открытие в моче. При отравлении карболовой кислотой моча имеет темнозеленый цвет². Такая моча почти не содержит сульфат-ионов (SO_4^-), давая лишь незначительный осадок от хлористого бария при подкислении уксусной кислотой. Дальнейшее кипячение такой мочи (по добавлении хлористого бария) с соляной кислотой вызывает чрезвычайно обильный осадок сернокислого бария³.

Для открытия свободной карболовой кислоты мочу слабо подкисляют уксусной кислотой⁴ и подвергают перегонке с водяным паром. Дестиллат нейтрализуют углекислым натрием, извлекают эфиром, поступая далее, как описано при общем ходе открытия.

Количественное определение в дистилляте производится, как выше описано (стр. 61).

Открытие карболовой кислоты в воздухе. При помощи аспиратора или пылесоса просасывают 100—200 л воздуха через про-

¹ Понятно, что фенол можно открыть в моче и при другого рода отравлениях.

² Темнозеленый цвет обусловливается хингидроном, представляющим молекулярное соединение гидрохинона с хиноном $[C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4O_2]$; см. сноска 5 на стр. 62), продуктом окисления гидрохинона. Сам гидрохинон является продуктом гидроксилирования (окисления) карболовой кислоты.

Можно привести аналогию между окрашиванием хингидрона, продукта неполного окисления гидрохинона, и зеленой окраской от части окислившегося гидрата закиси железа $[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

³ Фенол связывает серную кислоту в виде соли сернокислого эфира ($C_6H_5\cdot SO_4K$). При кипячении с соляной кислотой и происходит гидролиз этого соединения: $C_6H_5\cdot SO_4K + H_2O \rightarrow C_6H_5\cdot OH + HSO_4K$.

E. Baumann (*Zschr. Physiol. Chem.*, I, 69, 1877/78) показал, что при часовом нагревании с разведенной уксусной кислотой не происходит разложения фенилсерных кислот.

мыевые склянки с 10% раствором едкого натра. По окончании пропускания содержимое склянок сливают, склянки ополаскивают водой. Жидкость слабо подкисляют разведенной серной кислотой, подщелачивают углекислым натрием¹ и извлекают эфиром. По испарении эфира остаток испытывают, как ранее описано при общем ходе открытия.

При достаточном количестве паров карболовой кислоты (что видно по качественным реакциям), а также при пропускании через промывные склянки большого количества воздуха может быть произведено и количественное определение—титрованием (стр. 61).

КРЕЗОЛЫ

Смесь трех изомеров крезола (орт-, мета- и пара) *трикрезол* представляет главную составную часть так называемой неочищенной карболовой кислоты, употребляемой для дезинфекции². При обработке и надлежащих условиях трикрезола мыльным раствором получается лизол, на Западе часто являющийся причиной отравлений³.

Трикрезол дает все реакции карболовой кислоты, от которой отличается *почти полной нерастворимостью в воде* и более удущивым запахом, чем карболовая кислота.

БЕНЗОЛ (C₆H₆)

Реакции и общий ход открытия

Вследствие сильной летучести и изменяемости в организме⁴ в случае отравлений бензол обыкновенно уже не находят при перегонке внутренностей.

Исследование на бензол перегонка производится только в случае указаний в препроводительной бумаге, актах и пр. Перегон извлекают хлороформом⁵ (по возможности меньшим количеством). Хлороформ отделяют, сушат прокаленным хлористым

¹ Для превращения в соли летучих кислот, могущих быть в воздухе.

² Hanlon [Chem. Abstracts, 32 (18) 7135, 1938] описывает случай отравления коров и телят каменноугольным дегтем, который они лизали с телефонных столбов.

³ В судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины при исследовании содержимого желудка (1930) были найдены крезолы. Получение акта с обстоятельствами дела показало, что погибший имел при себе бутылку с креолином, который и послужил для самоотравления. В настоящее время креолин должен готовиться не из крезолов (+ смоляное мыло), а из высших погонов каменноугольного дегтя, содержащих меньшие концентрации фенолов.

⁴ C₆H₆ → C₆H₅ · OH → C₆H₅ · SO₄K (выводится с мочой).

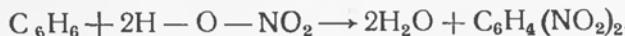
⁵ При специальному испытанию на бензол в приемник помещают хлороформ, в него опускают конец форштосса и охлаждают льдом.

Joachimoglu (Biochem. Zschr., 70, 93, 1915) применяет четыреххлористый углерод.

кальцием и сильно взбалтывают в течение часа с 20% раствором сухого азотнокислого аммония [(NH₄)NO₃] в концентрированной серной кислоте (удельного веса 1,84)¹.

(Раствор азотнокислого аммония приготавляется растворением растертого сухого его порошка в серной кислоте при охлаждении).

При этом вначале ощущается запах нитробензола (C₆H₅NO₂), переходящего затем в динитробензол:



Смесь по охлаждении выливают в воду, сильно взбалтывают, отстаивают, отделяют хлороформ; кислый раствор повторно извлекают хлороформом.

Хлороформ фильтруют через сухой фильтр и испаряют во взвешенной чашечке или колбочке на водяной бане; остаток динитробензола [C₆H₄(NO₂)₂], если можно, взвешивают.

Остаток растворяют в *ацетоне* и осторожно, по каплям, добавляют 5% раствор едкого натра: появляется *сине-фиолетовое* окрашивание^{2, 3}.

Источники отравлений и токсикологическое значение

„Технический“ бензол содержит обыкновенно примесь его гомологов (толуола и ксиолов). Широкое применение бензола в промышленности при его летучести сравнительно часто вызывает острые и хронические отравления при вдыхании его паров, приводившие иногда к смерти⁴.

Открытие и количественное определение бензола в воздухе

Открытие и определение бензола производится так же, как и в случае нитробензола (см. стр. 50), так как при нитровании обоих получается динитробензол⁵.

¹ См. А. Степанов, Журнал прикладной химии,—т. I, 195 (1924).

² Впервые сообщение об этом способе было сделано на совещании при II Съезде по профессиональной гигиене в мае 1927 г. (А. Степанов).

³ С четыреххлористым углеродом проделывается „слепой опыт“, дабы убедиться, что он не содержит следов бензола.

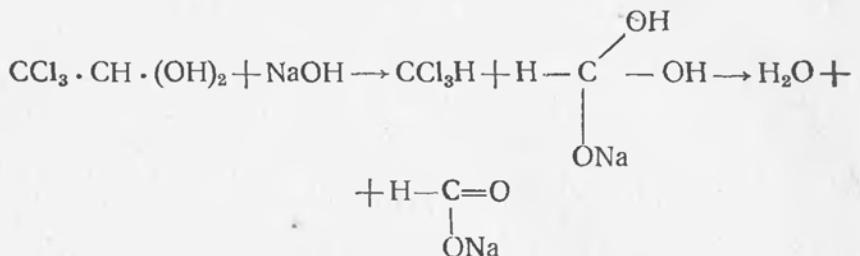
⁴ Из случаев, прошедших через нашу лабораторию, можно привести один, повлекший смерть двух рабочих: один из них обмазывал внутренность парового котла мастикой из *пека* (каменноугольной смолы), растворенного в „техническом“ бензоле (содержащем гомологи бензола), слегка обогревая стеки. Пары бензола вызвали смерть его и его товарища, спустившегося к нему в котел.

⁵ Сообщение об этом способе было сделано (А. Степанов) впервые на совещании при II съезде по профессиональной гигиене (май, 1927); в основу способа положена реакция Яновского, Рейценштейна и Штамма (Janowsky, Reitzenstein u. Stamm, Journ. praktische Chem., 81, 1910) на ди- и тринитро-соединения ароматического ряда.

ХЛОРОФОРМ (CCl_3H) и ГИДРАТ ХЛОРАЛА [$\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$]

Реакции и общий ход открытия

При больших количествах хлороформа (что встречается редко) в дестилляте заметны капли хлороформа и ощущается его запах. При больших количествах гидрата хлорала (также редкие случаи) прибавление едкой щелочи и очень слабое нагревание вызывают появление запаха и даже образование капель хлороформа:



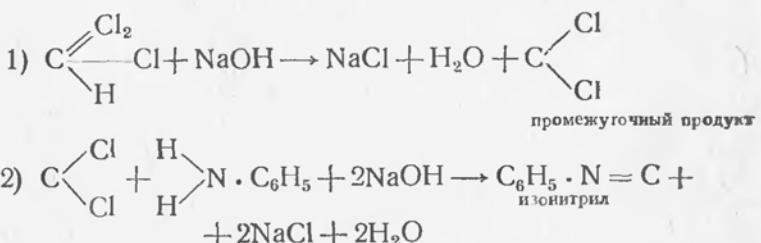
Общие реакции хлороформа и гидрата хлорала.

1. В нескольких кубических сантиметрах дестиллята растворяют несколько кристаллов *резорцина* (метадиоксибензола), прибавляют несколько капель раствора едкого натра (10%) и нагревают на кипящей водяной бане: появляется розовое или красное окрашивание (с желтым оттенком), смотря по количеству хлороформа или гидрата хлорала. Иногда наблюдается желто-зеленая флюoresценция.

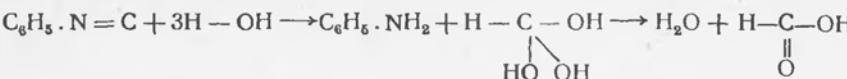
При большом количестве резорцина и избытке щелочи зеленый цвет продуктов окисления резорцина может маскировать слабую розовую окраску. Поэтому при *быстром позеленении* жидкости опыт повторяют, уменьшив количество резорцина.

Данную реакцию, кроме хлороформа и гидрата хлорала (и их аналогов — бромоформа и гидрата бромала), дают: четыреххлористый углерод (CCl_4), формальдегид (CH_2O — формалин) и муравьиная кислота (CH_2O_2). Поэтому только *отрицательный* результат этой *чрезвычайно чувствительной* реакции имеет *решающее значение*.

2. Часть дестиллята (например, 2–4 см³) кипятят с 1–2 каплями анилина и 10 см³ спиртового раствора едкого натра (или алкоголя) до выпадения осадка или мути (NaCl), при этом ощущается характерный, очень неприятный запах *изонитрила*:



Для уничтожения запаха следует прибавить разведенной серной кислоты до кислой реакции и прокипятить: происходит гидролиз — процесс, обратный образованию изонитрила:



Восстанавливается анилин, и получается муравьиная кислота.

Эту реакцию, кроме хлороформа и гидрата хлорала (и их аналогов), дает четыреххлористый углерод.

3. Часть дестиллята нагревают с алкоголятом натрия в пробирке (еще лучше — в колбочке с восходящим холодильником). Жидкость по *охлаждению* подкисляют разведенной азотной кислотой и добавляют азотнокислого серебра. Появление осадка или мути (галоидного серебра) характерно для летучих галоидных соединений (CHCl_3 , $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, CHBr_3 , $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, CHI_3 и CCl_3)¹.

Предварительно убеждаются, что сам дестиллат не дает осадка от азотнокислого серебра (не содержит ионов галогена).

Цвет образовавшегося галоидного серебра сравнивают с полученными в пробирках осадками хлористого, бромистого и иодистого серебра и таким образом решают вопрос о наличии хлористого серебра, следовательно, о возможности наличия хлороформа (гидрата хлорала) и четыреххлористого углерода.

Наличие бромистого серебра в связи с вышеописанными двумя реакциями дает указание на присутствие бромоформа и гидрата бромала (малодоступных и обыкновенно не фигурирующих в качестве «ядов»).

Получение иодистого серебра вместе с положительными результатами первых двух реакций дает указание на *иодоформ*. О его нахождении дает указание и *характерный запах*, и получение в дестилляте осадка иодоформа (при микроскопическом исследовании — характерные шестиугольные таблички, звездочки и т. д.); этим окончательно решается данный вопрос.

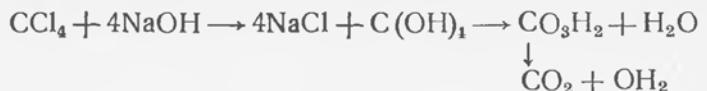
Далее, пробы на *восстановляющую* способность дестиллята дают возможность исключить четыреххлористый углерод, ее не дающий².

4. Часть перегона смешивают с избытком едкого натра, добавляют по каплям раствора сернокислой меди (CuSO_4) до начала образования осадка и нагревают до кипения: при наличии хлороформа (и гидрата хлорала), а также летучих альдегидов (например, формальдегида, ацетальдегида и т. д.) получается желтый осадок гидрата закиси меди или красный осадок закиси меди.

¹ Остальные летучие галоидные соединения, как, например, хлористый, бромистый и иодистый метил и др., не дают первой и второй реакций, а кроме того, и не фигурируют у нас в настоящее время в качестве ядов.

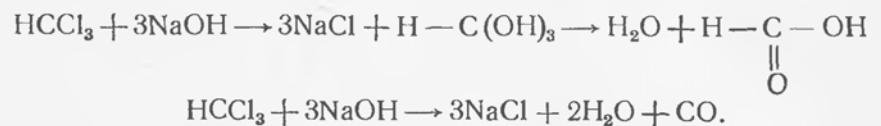
² Случаев смертельных отравлений четыреххлористым углеродом у нас не наблюдалось, но вполне возможны профессиональные отравления им (см. Гигиена труда, № 12, 1925.).

Этой реакции не дает четыреххлористый углерод:



Формальдегид, ацетальдегид и др. восстанавливающие вещества исключаются реакцией образования хлористого серебра.

Восстанавливающую способность хлороформа можно объяснить промежуточным образованием муравьиной кислоты и окиси углерода¹.



Таким образом, на основании четырех реакций приходят к доказательству наличия хлороформа и гидрата хлорала.

Для отличия их друг от друга дестиллат извлекают эфиром. Вытяжку испаряют при комнатной температуре досуха. Следы остатка обрабатывают небольшим количеством воды и с раствором производят все вышеописанные реакции. Положительный их результат укажет на гидрат хлорала, представляющий собой твердое тело; хлороформ улетучится с эфиром.

Количественное определение

Дестиллат (перегонку производят до тех пор, пока 1—2 капли не перестанут давать реакции с резорцином и едким натром) помещают в колбу, снабженную восходящим холодильником². Верхний конец холодильника затыкается пробкой с нисходящей трубкой, нижний конец которой опущен в колбочку со спиртовым раствором алкоголята натрия (для предохранения от улетучивания следов хлороформа). К дестиллату прибавляют избыток 10% раствора алкоголята натрия и 6 часов нагревают на водяной бане³. По окончании реакции содержимое предохранительной колбочки нагревают, охлаждают и смешивают с дестиллатом⁴. Из дестиллата спирт⁵ отгоняют, охлаждают и жидкость осторожно (при охлаждении) подкисляют разведенной азотной кислотой и определяют количество хлора (уже в виде

¹ При большей концентрации щелочи.

² Лучше всего „шариковый“ или с рядами вдавлений на форштоссе для увеличения охлаждающей поверхности.

³ А. Степанов, К вопросу о количественном определении хлороформа, Фармацевт, 1902.

⁴ Предварительно несколько капель жидкости из предохранительной колбочки нейтрализуют разведенной азотной кислотой и смешивают с азотнокислым серебром. При появлении муты жидкость смешивают с дестиллатом; в противном случае содержимое предохранительной колбочки оставляется.

⁵ До полного удаления спирта нужно было бы отогнать две трети жидкости, но достаточно отогнать только большую часть спирта.

ионов) весовым путем—осаждением азотнокислым серебром или титрованием по Фольгарду ($\text{n}/10$ или $\text{n}/100$) раствором азотнокислого серебра, смотря по количеству хлороформа (гидрата хлорала); о количестве хлороформа судят по качественным реакциям.

При малых количествах гидрата хлорала (хлороформа) удобно колориметрическое определение; применение реакции с резорцином и едкой щелочью и сравнение со стандартными растворами, приготовленными из раствора гидрата хлорала. Одновременность проведения реакции со стандартными растворами и испытуемой жидкостью и полное тождество условий для этих реакций гарантируют правильность определения¹.

Источники отравлений и токсикологическое значение

Хлороформ, а еще чаще гидрат хлорала, служили орудием отравлений. Перед мировой войной (1914) в Москве почти не было недели, когда бы к нам не присыпали внутренностями отравленных лиц, преимущественно мелких торговцев, прасолов, зажиточных крестьян, погибших на железных дорогах, в трактирах, пивных. Обычно отравление осуществлялось путем подмеси к пиву гидрата хлорала. При задержании виновных у них часто находили маленькие склянки (в 15—30 см³) с 50—60% раствором гидрата хлорала („малинка на глицерине“², как называли его в преступном мире³).

Иногда смерть от хлороформа происходит при врачебном наркозе⁴. В этих случаях часто уже не удается открыть хлороформ в частях внутренностей⁵.

По вопросу о продолжительности сохранения хлороформа в трупе существуют противоречивые данные. Так, Гадамер указывает, что, благодаря летучести, хлороформ быстро исчезает⁶. С другой стороны, Анджиолани⁷ и другие указывают на сравнительно продолжительное сохранение хлороформа в трупе.

¹ А. А. Троцкая (Труды областного Научно-исследовательского института судебной экспертизы Ивановской промышленной области, Иваново, 1934) нашла, что предел чувствительности реакции с резорцином—0,25 мг хлороформа в пробе (при кипячении, при количестве резорцина 0,1 г в пробе).

² Повидимому, название дано вследствие сиропообразной консистенции раствора.

³ Следователи иногда так и писали в препроводительной бумаге: „Обвиняемый показал, что посадил купца на малинку“...

⁴ Особенно при содержании в хлороформе продуктов его разложения: хлора, хлористого водорода и фосгена (см. исследование чистоты хлороформа в фармакопее).

⁵ Возможно, что вследствие того, что для исследования присыпают слишком малое количество мозга и не присыпают крови (кроме небольшого количества ее в органах), которые главным образом и фиксируют хлороформ.

⁶ J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 5 Aufl., 281, 1924.

⁷ Angialani, Chem. Centralblatt, 11, 169, 1891.

Гидрат хлорала, вследствие процессов гниения в трупе, довольно быстро уничтожается¹.

ХЛОРИСТЫЙ ЭТИЛЕН И ТРИХЛОРЭТИЛЕН

В последние годы в промышленности стали применять хлористый этилен ($C_2H_4Cl_2$) и трихлорэтилен (C_2HCl_3). Из них особенно ядовитым считается трихлорэтилен.

В судебно-химической практике уже отмечены случаи отравления ими людей и животных².

Малая растворимость этих препаратов в воде обусловливает выделение их в перегоне в виде капель. Оба препарата дают реакцию 3 (стр. 67) с алкоголятом натрия (общую реакцию на „органически“ связанный галоген); оба препарата не дают реакции образования изонитрила. Температура кипения хлористого этилена $83,7^\circ$. Температура кипения трихлорэтилена 87° ^{3, 4, 5, 6}.

¹ Так, в одном случае заведомого отравления гидратом хлорала летом спустя месяц лежания трупа в могиле во внутренностях не было найдено следов гидрата хлорала, что повело к опротестованию акта исследования со стороны судебных властей (1910).

² В Москве наблюдался случай отравления хлористым этиленом, находившимся в обращении под названием „антиптиль“.

³ Открытие трихлорэтилена — A. Bruning и M. Schnetku, Arch. Gewerbeopath. и. Gewerbehug., 4, 190, 1933.

⁴ 2 см³ перегона (или раствора) смешивают с 1 см³ пиридина (химически чистого) и приливают слой 50% раствора едкого натра. Погружают пробирку в нагретую до 70° водяную баню на 1 минуту. Трихлорэтилен вызывает образование фиолетового пигмента, растворяющегося в пиридине, что может служить и для количественного сравнения со стандартами. Чувствительность — 0,001 мг. Этиловый алкоголь мешает этой реакции. Хлороформ, бромоформ, иодоформ, гидрат хлорала, дихлорэтин, тетра и пентахлорэтан также дают вышеописанную реакцию. Не дают окрашивания: хлористый этилен ($C_2H_4Cl_2$), хлоргидрин этилена [$C_2H_4(OH)Cl$], хлористый этил и гексахлорэтан. Реакция зависит от температуры и концентрации раствора едкого натра. Произведя опыты над животными, авторы приводят данные о распределении трихлорэтилена по отдельным органам; наибольшие количества найдены в печени и желудке.

⁵ Открытие дихлор- и трихлорэтилена ($ClC=CCl$ и $ClC=CCl_2$). H. Schmaljus и H. Werner, Zsch. anal. Chem., 97, 314. При действии на оба препарата цианисткой ртутью $[Hg(CN)_2]$ и едким кали получаются белые кристаллические осадки. Полученные продукты по перекристаллизации из хлороформа плавятся: из дихлорэтилена при 195° (с разложением), из трихлорэтилена при 83° .

⁶ Определение трихлорэтилена в воздухе, см. Hugh M. Barret, Journ. Ind. Hyg. a. Tox. Pk., 18, 341 (1936). Применение реакции с пиридином и 50% раствором едкого натра.

⁶ Трихлорэтилен применяется в качестве глистогонного средства у животных, что может вести к отравлениям (при отсутствии последующей дачи слабительного). В судебно-химическое отделение Государственного научно-исследовательского института судебной медицины были доставлены образцы „трихлорэтилена“ для определения идентичности образцов двух получений. Образцы оказались идентичными и представляли смесь ди- и три хлорэтиленов (1938). Было произведено определение точек кипения и содержания хлора; последнее проводилось по отщеплении хлора при действии металлического натрия на раствор иавески препарата в этиловом алкоголе. (По А. Степанову, Журнал русского физико-химического общества, 1905 г.).

СЕРОУГЛЕРОД (CS_2)

Исследование на сероуглерод производится при характерном запахе дестиллата и, понятно, соответствующих обстоятельствах дела¹.

Реакции

1. Часть дестиллата нагревают на водяной бане с избытком насыщенного алкогольного раствора амиака и выпаривают. При этом образуется роданистый аммоний:

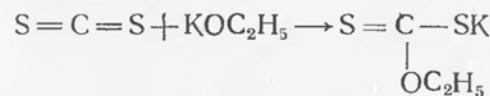


Добавление при слабом подкислении разведенного раствора хлорного железа дает красное окрашивание:

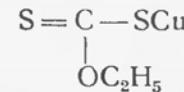


Для проверки равный объем дестиллата нейтрализуют едким натром, выпаривают без добавления других реагентов и следы остатка испытывают хлорным железом на роданистую кислоту.

2. Несколько кубических сантиметров дестиллата сильно взбалтывают с тройным объемом насыщенного алкогольного раствора едкого кали (или алкоголя натрия), причем образуется соль ксантоценовой кислоты:

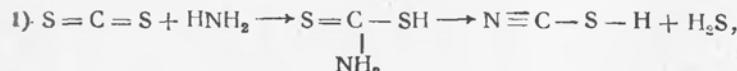


Жидкость слабо подкисляют уксусной кислотой и добавляют каплю раствора сернокислой меди: получается буроватый осадок ксантоцената окиси меди, переходящий скоро в желтый ксантоценат окиси меди:



¹ Нами в течение более трех десятков лет судебно-химической работы не наблюдалось смертельных отравлений сероуглеродом, но хронические отравления могут иметь место на соответствующих производствах.

² Ход реакции можно представить так:



Источники отравлений и токсикологическое значение

Сероуглерод часто вызывает острые и хронические отравления на производствах, где он применяется в качестве растворителя (на фабриках резиновых изделий, при вулканизации каучука)¹.

Многие авторы, например, Леман², указывают, что при содержании 1 мг сероуглерода в 1 л воздуха уже наступает отравление. Поэтому большое значение имеют количественные определения сероуглерода в воздухе рабочих помещений.

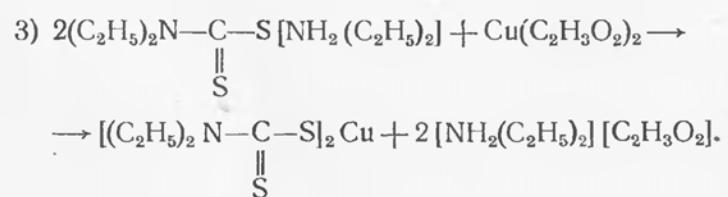
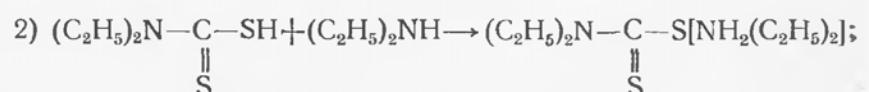
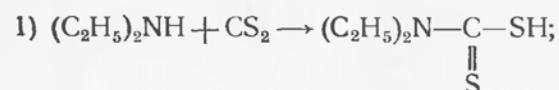
Открытие сероуглерода при профессиональных отравлениях

Качественно сероуглерод в воздухе легко узнается уже по запаху. Нижеприведенные количественные испытания, ввиду их специфичности, являются одновременно и доказательством наличия сероуглерода.

Колориметрическое определение сероуглерода в воздухе³

Метод основан на образовании желтого окрашивания при действии уксуснокислой меди на соединение сероуглерода с диэтиламином или пиперидином в спиртовом растворе.

Уравнения реакции с диэтиламином:

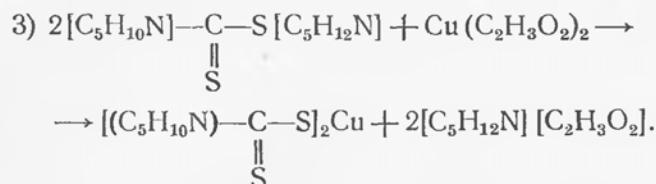
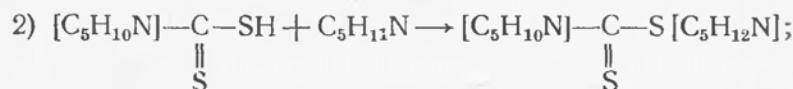
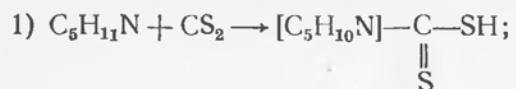


¹ Landenheimer, Die Schwefelkohlenstoffvergiftungen der Gummiarbeiter, 1899; J. Ramboousek, Gewerbliche Vergiftungen, 87, 246, 1911, K. B. Lehmann, Arch. Hyg., 20, 56, 74 (26—76), 1894; E. Harmsen, Vierter Jahrschr. ger. Med., 30, 422, 149, 1905.

² Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 251, 1923.

³ Описание определения принадлежит М. Ницентовой.

Уравнения реакции с пиперидином:



Реактивы. 1. Поглотительный раствор для сероуглерода — 1,5% спиртовой раствор диэтиламина (или пиперидина).

2. Стандартный раствор А сероуглерода в 1,5% спиртовом растворе диэтиламина (или пиперидина) с содержанием 0,1 мг в 1 см³ или стандартный раствор Б с содержанием 0,01 мг в 1 см³. Стандартный раствор А готовится следующим образом: в мерную колбу (на 50 см³) наливают 20—30 см³ поглотительного раствора, взвешивают колбу на аналитических весах (записывая вес), затем сюда же вносят пипеткой 1 каплю сероуглерода и снова взвешивают. В зависимости от веса капли сероуглерода раствор разводят так, чтобы 1 см³ его содержал 0,1 мг. Раствор Б готовится путем десятикратного разведения раствора А.

3. 0,05% спиртовой раствор уксуснокислой меди.

Зabor проб. Испытуемый воздух просасывается через 3 газовых поглотителя, содержащих по 15 см³ поглотительного раствора, со скоростью 20 л в час. Литраж — в зависимости от концентрации сероуглерода в воздухе (не менее 5 л и не более 30 л).

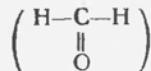
Анализ. Из каждого поглотителя отдельно берется по 5 см³ пробного раствора или при наличии больших количеств CS₂ в воздухе — соответственно меньше.

Одновременно в колориметрические пробирки вносят стандартный раствор А в количествах от 0,1 до 1 см³, при наличии незначительных количеств CS₂ — стандартный раствор Б, тоже в количествах от 0,1 до 1 см³.

Доводят объем жидкости во всех колориметрических пробирках со стандартами и пробами (если было взято меньше 5 см³ пробного раствора) до 5 см³ поглотительным раствором, т. е. 1,5% спиртовым раствором диэтиламина. Затем в стандарты и пробы прибавляют по 0,5 см³ спиртового 0,05% раствора уксуснокислой меди: тотчас же появляется желтое окрашивание, интенсивность которого соответствует количеству CS₂. Все пробирки встрихивают и колориметрируют.

Сероводород дает реакцию со спиртовым раствором диэтиламина, поэтому H_2S должен быть предварительно поглощенным или водным раствором щелочи, или раствором Полежаева (при одновременном определении H_2S и CS_2 , см. определение сероводорода).

ФОРМАЛЬДЕГИД



Реакции

При более или менее значительных количествах формальдегида дестиллат обладает удушливым характерным запахом¹.

1. *Реакция с кодеином и концентрированной серной кислотой.* Часть перегона (обыкновенно 1 см³) смешивают с 5 частями концентрированной серной кислоты, охлаждают и добавляют раствор 0,005 г кодеина в 2 см³ концентрированной серной кислоты: появляется фиолетовое окрашивание (от красно-фиолетового до сине-фиолетового)².

Удобно наблюдать окрашивание, растворив кристалл кодеина в капле концентрированной серной кислоты (в фарфоровой чашечке) и прибавив 2—5 капель охлажденного раствора испытуемой жидкости в 5 частях концентрированной серной кислоты.

2. *Реакция с фуксиносернистой кислотой.* К дестиллату прибавляют концентрированной соляной кислоты³ (на 10 см³ дестиллата 1—2 см³) и 1 см³ раствора фуксиносернистой кислоты: появляется синее или сине-фиолетовое окрашивание⁴.

Для приготовления фуксиносернистой кислоты растворяют 0,1 г *фуксина* в 100 см³ воды, прибавляют 5 см³ насыщенного раствора кислого сернистокислого натрия (NaHSO_3), подкисливают 2 см³ концентрированной соляной кислоты.

Фуксиносернистую кислоту можно употреблять спустя сутки после приготовления. Одно нагревание может вызывать окрашивание фуксиносернистой кислоты (следовательно, реакцию нужно делать при охлаждении).

¹ Значительное количество формальдегида в перегоне наводит на мысль о консервировании объекта формалином и заставляет пересмотреть все обстоятельства дела и протоколы вскрытия, чтобы отметить это по существу „преступное“ консервирование (см. Предварительные испытания, стр. 31).

² A. Marquis, Dissertatio, Deropt, 1896, Pharm. Zschr.f. Russl. Russl., 1896, 549; A. Jorissen, Rev. intern. falsific., 11, 12, 1898; G. Fendlen u. C. Mannich Arbeiten aus dem Pharm. Institut, Berlin, 111, 243, 1906; A. Bukowsky, Chem. Zbl., 1, 1910, 1645 (Pharm. Post., 43, 129).

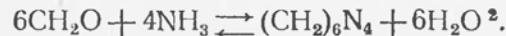
³ Все альдегиды дают окрашивание с фуксиносернистой кислотой, но только у формальдегида окрашивание появляется в присутствии соляной или серной кислоты.

⁴ Ср. G. Denigès, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 150, 529, 1910; H. Finke, Untersuch. d. Nahrungs und Genussmitteln, 27, 246, 1914; H. Grosse—Bohle, Zschr. Untersuch. Nahrungs u. Genussmitteln, 14, 78, 1907; E. Elvove, Chem. Zbl., 1920, IV, 269.

3. К дестиллату прибавляют равный объем 1% раствора *резорцина* в 10% растворе едкого натра и нагревают до кипения: появляется красное окрашивание¹.

Белковые тела (альбумозы и пептоны) мешают этой реакции, поэтому ее нельзя проводить (для констатирования консервирования формалином) непосредственно с жидкостью, которой залиты внутренности без предварительной перегонки.

4. *Переведение в гексаметилентетрамин (уротропин).* Дестиллат смешивают с избытком амиака и выпаривают на водяной бане досуха:

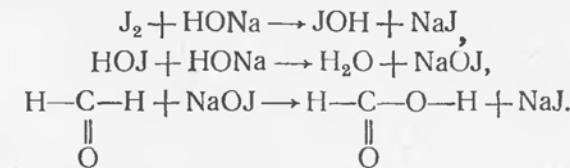


Остаток растворяют в возможно малом количестве воды. Капли раствора смешивают на предметных стеклах: 1) с каплями хлорной ртути, 2) с каплями раствора иодной ртути в присутствии иодистого калия, слабо подкисленной соляной кислотой. При этом получаются характерные осадки. Сравнивают под микроскопом форму кристаллов с препаратами, полученными непосредственно из гексаметилентетрамина.

Эта реакция требует большего количества формальдегида, чем предыдущие.

Количественное определение

Одним из употребительных методов количественного определения формальдегида является титрование иодом в щелочном растворе, основанное на окислении формальдегида³.



В эрленмейеровскую колбу с притертой пробкой помещают 10 см³ испытуемого раствора (концентрированные растворы разбавляют до приблизительного содержания 1/4% формальдегида), прибавляют 25 см³ 1/20 раствора иода, раствора едкого натра до обесцвечивания (например, 15 см³ нормального раствора NaOH), оставляют на 15 минут и подкисляют (например, 20 см³ нормального раствора серной кислоты). Через 15 минут титруют 1/10 раствором серноватистокислого натрия при индикаторе — крахмальном клейстере. 1 эквивалент иода соответствует $\frac{30}{2 \cdot 10 \cdot 1000} = 0,0015$ г формальдегида.

¹ Lebbin, Pharm. Zschr., 41, 42, 681, 1896, 18, 1897; Chem. Zbl., 1896, 11, 930, 1, 270, 1897.

² Реакция обратима и при нагревании с разведенными кислотами идет обратная реакция — образование формальдегида.

³ G. Romijn, Zschr. anal. Chem., 36, 18, 1897.

Такое определение возможно лишь при наличии чистых растворов формальдегида (не содержащих посторонних окисляющихся веществ); описанное определение проводят при изготовлении стандартных растворов при более общем колориметрическом определении формальдегида (см. определение при профессиональных отравлениях).

Источники отравлений и токсикологическое значение

Вследствие широкого применения в технике и медицине для дезинфекции и значительной ядовитости формальдегид имеет большое токсикологическое значение. Наблюдались и случаи смертельных отравлений¹.

Большое токсикологическое значение имеет применение формальдегида для консервирования пищевых продуктов (мяса, мясных консервов, молока и т. п.), запрещенного во всех странах. Описаны случаи и профессиональных заболеваний вследствие отравления формальдегидом².

Опыты Иванова³ над животными в институте Лемана говорят о большой ядовитости паров формальдегида.

С другой стороны, Леман⁴ указывает, что людьми формальдегид переносится в большинстве случаев без особого вреда.

Быть может, еще недостаточно учтено постоянное действие, суммирование действия малых количеств паров формальдегида.

Открытие в пищевых продуктах

Твердые объекты (например, мясные консервы) измельчают и смешивают с водой, жидкие и полужидкие непосредственно подкисляют разведенной серной кислотой и перегоняют с водяным паром⁵ (см. стр. 40).

С перегоном производят вышеописанные реакции.

Необходимо отметить, что *копченые* товары могут содержать следы формальдегида⁶, поглощаемого мясом при копчении⁷.

¹ Я. А. Френкель (Клиническая медицина, т. XIII, стр. 307, 1935) описывает 8 случаев отравления формалином, принятым вместо водки. Из них 3 окончились смертью. В 5 случаях наступило быстрое выздоровление.

² Galewsky, Münch. med. Wschr., 1904, 2069.

³ Arch. Hyg., 73, 331.

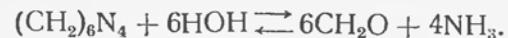
⁴ Леман, Краткий учебник рабочей и профессиональной гигиены, 246, 1923.

⁵ Формальдегид очень медленно гонится с водяным паром; перегонку нужно продолжать до тех пор, пока самая чувствительная реакция на формальдегид с кодеином и концентрированной серной кислотой перестанет давать положительный результат.

⁶ Следы формальдегида всегда образуются при неполном сгорании.

⁷ Поэтому, например, в некоторых странах Запада в качестве решающего доказательства присутствия формальдегида в перегоне мяса с водяным паром предписывается *наименее* чувствительная реакция образования *гексаметилентетрамина*, а для доказательства последнего при *копченых* товарах—не только образование под микроскопом кристаллов с *хлорной ртутью*, но и с раствором *подной ртути* в присутствии *подистого калия*, слабо *подкисленного соляной кислотой* (см. стр. 75), требующее больших количеств формальдегида.

Для консервирования применяют и гексаметилентетрамин (уротропин), дающий от следов кислоты формальдегид вследствие гидролиза:



Открытие в воздухе при профессиональных отравлениях

В воздухе закрытых помещений, вследствие неполного сгорания (например, светильного газа), всегда содержатся следы формальдегида, дающие такие чувствительные реакции, как с кодеином и концентрированной серной кислотой, с фуксиносернистой кислотой.

Поэтому только *резкий* запах формальдегида в помещении в связи с количественным определением дает материал для суждения о допустимости этого явления.

Определение формальдегида в воздухе¹

Принцип метода. Определение основано на реакции альдегидов с фуксиносернистым реагентом.

Реактивы. 1. Стандартный раствор формальдегида готовится из продажного формалина (1%). Определяется содержание в растворе формальдегида (см. стр. 75), а затем он разводится бидестилированной водой так, чтобы в 1 см³ раствора содержалось 0,01 мг.

2. Фуксиносернистый реагент (приготовление его см. стр. 74).

3. *Отбор пробы воздуха.* Воздух на производстве просасывается через три газовых поглотителя с бидестилированной водой (15 см³ в первом поглотителе и по 10 см³ во втором и третьем) со скоростью 25 л в час.

Ход определения. Для определения содержимое первых двух поглотителей сливают вместе, а жидкость третьего анализируют отдельно. Наливают пипеткой в ряд одинаковых пробирок стандартного раствора в количествах от 0,1 до 0,9 см³ с интервалом 0,1 см³ и доводят бидестилированной водой объем до 5 см³. В такие же пробирки берут до 5 см³ пробы. Затем во все пробирки пипеткой наливают по 1 см³ фуксиносернистого реагента, взбалтывают и через 1—2 часа колориметрируют. Если концентрация формальдегида велика, то берут соответственно меньшее количество для анализа и доводят объем бидестилированной водой до 5 см³.

Вычисление.

$$x = \frac{a \cdot c}{b \cdot v},$$

где *a* — количество CH₂O в миллиграммах, содержащееся в пробирке, которой соответствовала пробы;

¹ Описание определения принадлежит С. Л. Гинзбург.

- b* — количество поглотительного раствора, взятого для анализа;
c — количество всего поглотительного раствора;
v — количество литров воздуха, протянутого через поглотительный раствор;
x — количество CH_2O в миллиграммах, содержащееся в 1 л исследуемого воздуха.

Специфичность. Все альдегиды дают с фуксиносернистым реагентом розово-фиолетовое окрашивание, исчезающее при прибавлении достаточного количества соляной или серной кислоты; в присутствии формальдегида розово-фиолетовое окрашивание при прибавлении кислот не исчезает, а переходит в синее.

Окраска очень устойчива и не исчезает при стоянии даже в течении суток. Чувствительность метода — 0,001 в объеме 5 см³.

МЕТИЛОВЫЙ (ДРЕВЕСНЫЙ)¹ АЛКОГОЛЬ (CH_3OH — МЕТАНОЛ)

Общий ход открытия

Дестиллат подвергают повторным перегонкам² с дефлегматором³, собирая первые порции перегона в охлажденный льдом приемник⁴. После ряда повторных перегонок получают несколько кубических сантиметров дестиллата, в котором открывают метиловый спирт.

*Переведение в формальдегид*⁵. 1—2 см³ дестиллата смешивают с равным объемом 10% серной кислоты, охлаждают льдом и малыми порциями⁶ прибавляют растертого в порошок марганцевокислого калия (обыкновенно до 0,2—0,5 г). Через 15 минут прибавляют *первоначального* дестиллата для обесцвечивания, филь-

¹ В настоящее время у нас в Союзе и за границей метиловый спирт готовится как путем сухой перегонки дерева, так и восстановлением под давлением окиси углерода.

² Повторные перегонки производят при малых количествах метилового спирта, как обыкновенно это и бывает при исследовании внутренностей, денатурированного винного спирта (при одном из видов «специальной денатурации») и т. д.

³ Например, дефлегматором Глинского или так называемыми «французскими» с рядами боковых вдавлений.

⁴ Где это возможно, при повторных перегонках (дробной перегонке) собирают часть, кипящую до 78°. Начало кипения при 66—67° будет уже первым указанием на метиловый спирт.

⁵ Предварительно убеждаются, что перегон не дает реакций на формальдегид (см. выше стр. 74). При наличии последнего его удаляют окислением окисью серебра. К перегону прибавляют несколько кубических сантиметров 10% раствора азотнокислого серебра и 30% раствора щелочного натра, нагревают с восходящим холодильником и перегоняют: $\text{CH}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2$.

Убеждаются в полном окислении формальдегида повторением реакции с кодеином и концентрированной серной кислотой.

⁶ Избыток вреден.

труют и с фильтратом производят реакции на формальдегид¹ (см. стр. 74):

- а) с раствором кодеина в концентрированной серной кислоте;
 б) с фуксиносернистой кислотой (см. стр. 74).

Одновременно с предыдущим окислением при тех же условиях производят «слепой опыт», в котором вместо дестиллата берут приблизительно 10% этиловый (винный) спирт.

Вследствие чувствительности применяемых реакций в воздухе помещений, где производятся эти реакции, не должно быть паров формальдегида.

Далее необходимы предосторожности: *охлаждение при окислении* и применение *разведенной* серной кислоты, так как более концентрированная кислота и нагревание могут вести к *дегидратации* этилового спирта, к превращению следов его в этилен, окисляющийся в формальдегид.

При получении этилового спирта брожением свекловичной патоки (содержащей аминокислоты и, в частности, гликокол) в нем всегда содержатся *незначительные количества метилового спирта*.

Источники отравлений и токсикологическое значение

До начала XX столетия почти не знали о ядовитых свойствах метилового спирта. Некоторые затруднения в свободном пользовании винным спиртом со времени введения монополии (в первых годах XX столетия) повлекли за собой замену этилового спирта в одеколонах, «киндербальзаме», настойках² и пр. метиловым спиртом, а затем привели к применению их для питья в то время, когда были закрыты казенные винные лавки (по праздникам, во время базаров). Это вызвало массовые отравления. До этого времени и за границей не было случаев отравления метиловым (древесным) спиртом.

В учебниках фармакологии писалось о возрастании ядовитости алкоголов с увеличением молекулярного веса (от метилового к амиловому спирту).

На Западе в 1905 г. появляется официальное указание³ об открытии метилового спирта в содержащих спирт врачебных

¹ Ср. C. Fendler и C. Marnich, Arbeiten aus dem Pharm. Institut der Universität, Berlin, 111, 243, 1906; Chem. Zbl., 11, 81, 1906, Apot. Zschr., 25, 369, 1910; Chem. Zbl., 11, 597, 1910; A. Bukowsky, Pharm. Post., 43, 129, 1910; Chem. Zbl., 1, 1645, 1910; Deniges, C. r. de l'Acad. des Sc., 150, 832, 1910; Th. Fellenberg, Biochem. Zschr., 85, 60, 1918. Сравнение чувствительности реакции на CH_3OH . B. Olszewski, Chem. Zbl., 11, 801, 1926.

² Ср. A. Bukowsky, Pharm. Post., 43, 129; Chem. Zbl., 1, 1645, 1910. Из 105 исследованных автором препаратов 85 содержали метиловый спирт.

Циркуляр управления главного врача инспектора от 13 июня 1910 г.

«О запрещении метилового спирта при изготовлении лекарств».

³ Min. Erl. von 20 Juni 1905 (J. Gadem), Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufgl., 294, 1924).

средствах. Затем и в странах Запада происходят массовые отравления (декабрь 1911 г.)¹.

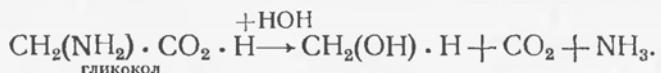
В дореволюционное время особенно часто стали наблюдаться отравления метанолом во время мировой войны, когда была совершенно запрещена продажа вина. С другой стороны, в это время у нас было наложено производство формалина, потребовавшее для его приготовления тщательной очистки древесного спирта, лишившей его характерного неприятного запаха примесей, что привело к частым случаям смешения его с винным спиртом.

Из организма метиловый спирт довольно быстро удаляется и окисляется в *муравьеву кислоту*², составную часть организма и далее в CO_2 . Вследствие этого, часто при заведомых случаях отравлений метиловым спиртом не удается его констатировать в доставленных частях внутренностей.

При нахождении *только следов* метилового спирта в спиртных напитках, настойках, роме, ликерах и т. п. надо быть особенно осторожным, так как *метилированные* производные (эфиры) очень распространены в природе, главным образом в *пектине*³ (мякоти плодов, дающей желе) и пр.

При получении брожением плодовых вин часть метилового спирта отщепляется и переходит в напиток⁴.

Есть указания⁵, что некоторые виды дрожжей образуют метиловый алкоголь при алкогольном брожении аналогично образованию высших алкоголов (сивушного масла) из аминокислот.



Все это нужно принять во внимание⁶ при составлении заключения, чтобы не ввести следственную власть в заблуждение, вызвав подозрение в умышленной подмеси метилового спирта.

Развитие в последние годы у нас в СССР производства „технического“ этилового спирта брожением „глюкозы“, получаемой гидролизом гексозанов древесины при помощи серной кислоты и брожением сульфитных щелоков — отходов производства целлюлозы, — требует особой бдительности санитарного

¹ A. Juckenack, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs u. Genussmittel., 24, 7, 1912.

² Промежуточный продукт — формальдегид — не может быть констатирован.

³ Th. Fellenberg, Bioch. Zschr., 85, 73, и далее, до 117, 1918. Fr. Tutin, Chem. Zbl. 1923, I, 1617.

⁴ Так, Th. Fellenberg (Biochem. Zschr., 85, 115, 1918) нашел в швейцарских плодовых винах, от 1,3 до 4,2% CH_3OH ко всему количеству спирта, O. E. Lippmann (Biochem. Zschr., 106, 236, 1920) исследовал ром. Ранее — см. Wolff, C. r. de l'Acad. des Sc., 31, 323. Наши исследования (не опубликованы) плодовых вин дают меньшие цифры для содержания CH_3OH , чем у Фелленберга.

⁵ Takahashi, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 2723 (Chem. Zbl., 11, 220, 1918). E. O. Lippmann (Biochem. Zschr., 106, 236, 1920). Marcano, C. r. de l'Acad. des Sc., 108, 955.

⁶ Качественное определение может тут дать разъяснение.

надзора и широкой санитарно-просветительной работы, так как содержание метилового спирта в таком „техническом“ спирте достигает 6% и более.

Качественное определение

Ввиду быстрого окисления метилового спирта в организме, качественное определение метилового спирта в перегоне внутренностей обыкновенно не может иметь места (см. стр. 80). Качественное определение в различных жидкостях (напитках, одеколонах и пр.) при достаточных количествах его, в *отсутствии винного спирта*, может быть произведено по *удельному весу* дестиллята. Для этого дестиллят предварительно очищают от *летучих кислот* взбалтыванием со свежесаженным углекислым кальцием¹; от *эфирных масел* (при исследовании одеколонов, настоек и прочих ароматных жидкостей) — извлечением последних при взбалтывании дестиллята (разбавленного равным объемом² воды) с петролейным эфиром³.

Для самого определения берут при помощи измерительной колбы 50 см³ дестиллята, помещают в перегонную колбу соответствующего размера, ополаскивают измерительную колбу 25 см³ дестиллированной воды, сливают ее в перегонную колбу. Последнюю соединяют с сисходящим холодильником⁴. В качестве приемника может служить вышеупомянутая измерительная колба в 50 см³ (или специальный пикнометр, также в 50 см³). Жидкость перегоняют до тех пор, пока в приемнике не будет 50 см³ или чуть меньше (т. е. перегонятся две-три жидкости). Перегон ставят в воду с температурой, при которой градуирована колба (пикнометр), спустя час добавляют до метки дестиллированной воды (той же температуры) и определяют *удельный вес* дестиллята взвешиванием или при помощи весов Вестфalia. Далее по *удельному весу* в соответствующей таблице (в химическом справочнике) находят процентное содержание метилового спирта.

Для определения малых количеств метилового спирта в смесях с этиловым (например, „естественного“ метилового спирта в плодовых винах — см. „Токсикологическое значение“, стр. 80) Фелленберг⁵ пользуется реакцией окисления дестиллята и стандартных растворов метилового алкоголя марганцовокислым калием и сравнением полученной при разных условиях окраски от фуксиносернистой кислоты (см. стр. 83).

¹ CaCO_3 получают, осаждая хлористый кальций углекислым натрием и затем промывая.

² Это принимается во внимание при последующих вычислениях.

³ Эфир не должен содержать бензола, и чем убеждаются при помощи *нитрования* (см. „Бензол“).

⁴ Удобно взять шариковый холодильник (Аллена) и, поставив его вертикально, соединить с перегонной колбой дважды изогнутой трубкой.

⁵ Th. Fellenberg, Biochem. Zschr., 85, 69, 1918.

Открытие метилового спирта в напитках и других жидкостях

25—50 см³ жидкости, имеющей кислую реакцию, взбалтывают со свежесаженным углекислым кальцием, фильтруют и подвергают перегонке из колбы с дефлегматором на сетке с асбестом или на масляной бане¹, отгоняя две трети жидкости при охлаждении приемника льдом.

Далее в колбе Вюрца определяют температуру, при которой начнется кипение дестиллата. *Метиловый спирт* закипает при 66—67°². Если до 78—80° не переходит ни капли дестиллата, то не может быть речи о более или менее значительных количествах метилового алкоголя.

В дальнейшем руководствуются общим ходом открытия и количественного определения метилового спирта.

В качестве предварительного испытания напитков, одеколонов, врачебных средств и других жидкостей мы пользуемся (с 1903 г.) следующим приемом.

Приблизительно 10 см³ испытуемой жидкости помещаются в колбочку на 20—25 см³. Отверстие колбочки затыкается пробкой с пароотводной трубкой (с оттянутым концом). При помощи проволоки, воткнутой в пробку, над выходным отверстием трубы (приблизительно на расстоянии 5—6 см) укрепляют *платиновую сетку*. Колбочку помещают на сетке с асбестом или в маленькой бане (из фарфоровой чашечки или стакана). Для равномерного кипения в колбочку помещают нити (или капилляры) и нагревают. Когда жидкость закипит, пары ее зажигают, а платиновую сетку устанавливают так, что происходит ее накаливание. Быстро гасят пламя и *осторожно* нюхают. При наличии метилового спирта в количестве даже 1% ощущается резкий запах формальдегида³.

Для сравнения в другой колбочке проводят одинаковый опыт с чистым этиловым спиртом, заведомо чистым одеколоном, настойкой и пр. Для большей уверенности мы производили опыты сравнения, пригласив постороннее, не предупрежденное лицо, предлагая ему *осторожно* нюхать запах сначала в опыте с чистым этиловым спиртом, затем — с испытуемой жидкостью. Несмотря на осторожность „опытное“ лицо отскакивало от прибора с метиловым спиртом вследствие резкой боли в носу.

Открытие в воздухе помещений при профессиональных отравлениях

Метиловый спирт имеет большое значение как профессиональный яд вследствие наличия его паров в воздухе помещений

¹ Мы всегда применяем бани с „цилиндрозым“ маслом, неразлагающимся при высокой температуре (при надобности можно нагревать до 180—200°).

² Первые капли перегона.

³ Следы формальдегида, образующиеся при контактном окислении (платина) и из этилового спирта, этим грубым способом не открываются.

при некоторых производствах, что еще, быть может, недостаточно учтено в деле защиты от медленных профессиональных отравлений.

Количественное определение метанола в воздухе¹

Метод определения метанола в воздухе основан на окислении метилового спирта в формальдегид и определении последнего фуксиносернистым реагентом.

Реактивы: 1) Дважды перегнанная вода (бидестиллат); 2) 2% раствор марганцовокислого калия; 3) 25% (по объему) серная кислота; 4) 5% раствор бисульфита или сульфита натрия; 5) стандартный водный раствор метилового спирта², содержащий 1 мг CH₃OH в 1 см³ раствора. Готовится следующим образом: в мерную колбочку на 50 см³ вливают 20 см³ бидестиллата; взвешивают колбу на аналитических весах, вносят в нее 0,1 см³ свежеперегнанного метилового спирта и снова взвешивают: разность между первым и вторым взвешиванием дает вес взятого метилового спирта; доводят объем бидестиллатом до метки и вычисляют содержание метилового спирта в 1 см³ этого раствора; исходя отсюда, делают дальнейшее разведение, чтобы получить раствор с содержанием 1 мг в 1 см³. Так как метиловый спирт улетучивается из раствора, то нужно после работы пробку колбочки залить парафином; 6) фуксиносернистый реагент А, приготовленный по следующему рецепту: 0,5 г основного фуксина (кислый фуксин, фуксин-S³ не годится) растворяют в 100 см³ горячей воды, фильтруют и прибавляют 1,2 г кристаллического сульфита натрия и 10 см³ 5% серной кислоты. Через сутки реагент готов к употреблению. Цвет реагента должен быть светло-желтым, если же он получается насыщенно желтым, что зависит от недостаточной чистоты фуксина, то он не годится. Реагент нужно хранить в темной склянке, часто не открывать. Перед анализом нужно проверить чувствительность реагента.

Поглощение. Воздух цеха просасывается через 3 газовых поглотителя с бидестиллатом (15 см³ в первом, по 10 см³ во втором и третьем поглотителях) со скоростью 10—15 л в час в зависимости от концентрации метилового спирта в воздухе. Обычно достаточно протянуть 20 л воздуха, при малых концентрациях — 30, а при больших — 8—15 л. По окончании отбора пробы поглотители следует хорошо закрыть.

Определение. Содержимое первых двух поглотителей сливаются вместе, а раствор третьего поглотителя анализируется отдельно. В колориметрические пробирки наливают пробы по 5 см³.

¹ Описание определения принадлежит С. Л. Гинзбург.

² Высокопроточный раствор CH₃OH настаивают с негашеной известностью несколько дней. Затем его перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 64,7°. Необходимо отсутствие ацетона.

³ Фуксин, в который введена сульфогруппа.

В такие же пробирки наливают стандартный раствор метилового спирта, начиная с $0,05 - 0,1 \text{ см}^3$ и до $0,7 \text{ см}^3$ с интервалом в $0,1 \text{ см}^3$. Во всех этих пробирках объем жидкости доводят водой до 5 см^3 . Затем в пробы и в стандартный ряд добавляют по 1 см^3 25% (по объему) серной кислоты и по $0,5 \text{ см}^3$ 2% перманганата (KMnO_4). Встряхивают каждую пробирку отдельно, но все одинаково интенсивно; через 5 минут в каждую пробирку прибавляют 5% бисульфита или сульфита натрия до обесцвечивания избытка перманганата. Встряхивая пробирки, уравнивают водой количество прибавленных капель бисульфита и, наконец, приливают во все пробирки по $0,5 \text{ см}^3$ фуксиносернистого реактива. Через 40 минут колориметрируют.

Вычисление. Содержание метилового спирта в 1 л воздуха вычисляется по следующей формуле: $x = \frac{a \cdot c}{b \cdot v}$,

где a — количество метанола, находившееся в той пробирке шкалы, которой соответствовала проба;

b — количество поглотительного раствора, взятого для анализа;

c — все количество поглотительного раствора;

v — объем протянутого воздуха.

Чувствительность метода. Если для анализа протянуто 30 л воздуха, то этим методом можно определить 0,008 мг метанола в 1 л воздуха. Если же нужно определить малую концентрацию при небольшом литраже, то пробу можно сконцентрировать, для чего содержимое всех трех поглотителей сливают в маленькую колбу Вюрца, присоединяют маленький холодильник и нагревают на асбестовой сетке до кипения. С первыми порциями пара отгоняется весь метиловый спирт. Собирают первый погон в количестве 5 см^3 , а затем для контроля второй погон (также 5 см^3) и делают определение. Погон следует охлаждать в стакане со льдом или охлаждающей смесью (вода + NH_4NO_3).

Специфичность. Так как только метиловый спирт при окислении дает формальдегид, то метод этот специфичен в присутствии других спиртов, альдегидов (кроме формальдегида), кетонов и эфиров.

Определению мешает присутствие метиловых эфиров, которые, гидролизуясь, дают метиловый спирт и, следовательно, увеличивают цифры содержания метилового спирта.

ЭТИЛОВЫЙ (ВИННЫЙ) СПИРТ

($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — ЭТАНОЛ)

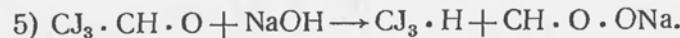
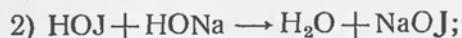
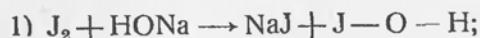
Реакции

Этиловый спирт переходит в первых порциях дестиллата. Для открытия¹ последний подвергают повторным перегонкам

¹ О самой необходимости открытия этилового спирта см. ниже — „Токсикологическое значение“.

(см. „Метиловый алкоголь“) и производят с дестиллатом следующие реакции:

1. К части дестиллата прибавляют едкого натра (или раствора углекислого калия) и растертого в порошок иода (или раствора иода в присутствии иодистого калия) до слабожелтого окрашивания и слабо нагревают (не выше 60°). При этом ощущается запах; при большом количестве спирта и при стоянии получается осадок иodoформа (под микроскопом шестиугольные таблички, звездочки и т. д.).



Реакцию образования иodoформа, кроме $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, дает ряд веществ, имеющих или способных дать группировку $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$, например, ацетон ($\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) и прежде всего молочная кислота ($\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$), присутствующая всегда в больших или

меньших количествах в содержимом желудка, в тканях внутренних органов и пр.

Поэтому при исследовании внутренностей имеет значение лишь отрицательный результат реакции, доказывающий отсутствие винного спирта.

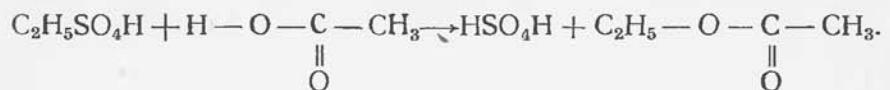
2. Образование альдегида. Часть перегона смешивают с разведенной серной кислотой (10%) и добавляют раствора двухромовокислого калия до оранжево-красного оттенка жидкости. При стоянии без нагревания ощущается запах уксусного альдегида:



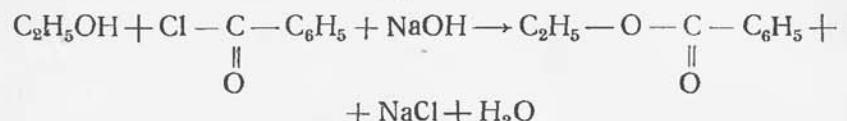
Положительный результат реакций также не может служить окончательным доказательством присутствия винного спирта.

Более доказательно образование сложных эфиров по их характерным запахам.

3. В части перегона растворяют уксуснокислый натрий в избытке и добавляют осторожно, по каплям, при охлаждении концентрированную серную кислоту в двухкратном объеме. При слабом нагревании ощущается запах уксусноэтилового эфира.



4. Часть перегона смешивают с несколькими каплями **бензоилхлорида** ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$), добавляют по каплям раствора едкого натра (10%) при взвалтывании, до уничтожения удущливого запаха бензоилхлорида. При этом появляется характерный запах бензойноэтилового эфира.



Метиловый эфир бензойной кислоты имеет сходный запах. Поэтому реакция доказательна только в отсутствии метилового спирта.

Количественное определение

Вследствие быстрого окисления, выведения из организма, улетучивания и пр. при количественных определениях во внутренностях находят лишь незначительную часть (следы) введенного количества спирта, так что количественное определение обычно не имеет практического значения¹.

Описан весьма большой ряд способов количественного определения этилового спирта², основанных на окислении этанола бихроматом или перманганатом в кислых растворах.

Насколько эти способы определения этанола приложимы к растворам, не содержащим других окисляющихся веществ, настолько они неприложимы (как они описываются) к опреде-

¹ В отдельных случаях находили и сравнительно большие количества. Так, Юкенак (A. Juckenack, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmitteln, 16, 732, 1908) нашел в различных органах умершего от алкоголя от 0,72 до 0,24%.

² Из весьма обширной литературы по вопросу об определении алкоголя во внутренностях и других биологических объектах мы приводим лишь следующие работы:

E. Widmark, Mikrobestimmung des Aethylalkohol im Blut, 1934.

E. Widmark, Die theoretischen Grundlagen praktische Verwendbarkeit der gerüftlichen medizinischen Alkoholbestimmung (монография, 1932).

H. Elbel, Dtschr. Zsch. f. Gerichtl. Med., 24, 124.

Об определении спирта по Видмарку. Возможности ошибок.

Предосторожности в выводах из результатов анализа по Видмарку, С. Неглер, Dtsch. Med. Wscbr., 61, 288.

B. B. Olszevski, Chem. Zbl., 11, 3016, 1934.

Автор определяет этанол в свежих органах по Никлу (окисление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) по удалении кислых и основных летучих веществ.

лению этанола в перегонах с водяным паром внутренностей и других биологических объектов, смесей и т. д. Достаточно вспомнить о нахождении в частях трупа (даже в сравнительно свежих) сероводорода и особенно молочной кислоты. Далее многие авторы считают, что окисление однозначно и идет только до образования уксусного альдегида; фактически приходится считаться с дальнейшим окислением. Поэтому в случае необходимости количественного определения спирта (требования соответствующих органов власти) неизбежны: 1) очистка испытуемой жидкости от других окисляющихся веществ; 2) доведение окисления сполна до стадии уксусной кислоты.

Исследуемую жидкость помещают в склянку из *толстого* стекла с *хорошо* притертой пробкой, прибавляют *окись серебра*. Для ее получения смешивают раствор нитрата серебра с раствором едкого натра и смесь, не отделяя осадка окиси серебра, приливают к испытуемой жидкости. Надо иметь в виду, что *сухая* окись серебра может взрываться. Поэтому нужно заботиться, чтобы окись серебра не осталась на стенках стаканов, колбочек, пробирок и т. д., для чего эти предметы отмываются разведенными кислотами, например, уксусной. Склянку с исследуемой жидкостью плотно закрывают пробкой и последнюю обвязывают крепкой бечевкой или проволокой. Склянку помещают в кипящую водяную баню на 4—5 часов. По охлаждении склянку *осторожно* вскрывают и *несколько* капель отстоявшейся жидкости нагревают в пробирке с аммиачным раствором окиси серебра. Для этого к раствору нитрата серебра прибавляют несколько капель раствора едкого натра и осадок растворяют осторожным добавлением (без избытка) водного раствора аммиака. При отсутствии потемнения (выделения металлического серебра) жидкость подвергают дальнейшему испытанию. При потемнении нагревание с окисью серебра продолжают и снова испытывают окисью серебра. Такая подготовка освобождает исследуемую жидкость от значительных количеств альдегидов, молочной кислоты (следы их очень трудно удаляются, о чем свидетельствует трудность *полной* очистки продажного этилового спирта от уксусного альдегида и др. „восстановляющих веществ“).

При такой очистке и испытании нет *полной гарантии* за удаление всех веществ, окисляемых бихроматом в кислом растворе, но может быть достигнуто сравнительно полное удаление легко окисляющихся веществ: альдегидов, молочной кислоты, H_2S .

После описанной очистки жидкость подвергают *основному* окислению, переведению этанола в уксусную кислоту. Жидкость фильтруют в ту же склянку, подкисляют *избытком* разведенной серной кислоты, прибавляют определенный объем титрованного раствора бихромата калия (нормального¹, $\frac{n}{2}$ или

¹ Нормальный раствор: $\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{CrO}_3$; $2\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 30$ (шесть эквивалентов).

$\frac{1}{10}$, судя по качественным реакциям исследуемой жидкости). Склянку монтируют, как описано выше, и помещают в кипящую водяную баню на 6 часов. По охлаждении склянку осторожно вскрывают и избыток бихромата определяют по выделению им иода из иодида калия титрованием тиосульфатом (см. руководства по аналитической химии). 1 см³ $\frac{1}{10}$ раствора бихромата, прошедшего на окисление, соответствует 1,15 мг этилового спирта.

Для количественного определения этилового спирта в различных жидкостях (например, одеколонах, настойках, водках и пр.) их перегоняют и в дестилляте спирт определяют по удельному весу, пользуясь соответствующими таблицами в химических справочниках и руководствами по анализу пищевых и вкусовых продуктов. При этом для удаления летучих кислот, эфирных масел и пр. поступают, как описано при ментоловом спирте (стр. 81).

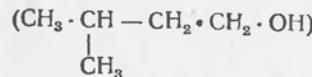
Токсикологическое значение

Несмотря на частые случаи острых отравлений со смертельным исходом, химику редко приходится решать вопрос о наличии винного спирта: обстоятельства дела, данные вскрытия обычно до него дают решение этого вопроса. К тому же быстрое сгорание и выделение его из организма, как выше сказано, ведут к открытию лишь такой малой части принятого количества, из которого нельзя уже сделать заключения о том, является ли в данном случае спирт „ядом“.

Но часто для судебной власти важно решение вопроса, пил ли умерший перед смертью спиртные напитки, был ли он перед смертью в опьяненном состоянии.

Для решения этого вопроса и производится исследование на винный спирт, если только „забота“ о сохранении внутренностей от гниения консервированием при помощи винного спирта не лишила химика возможности произвести нужное для судебного органа исследование¹.

АМИЛОВЫЙ (ИЗОАМИЛОВЫЙ) АЛКОГОЛЬ



Реакции и ход открытия

Изоамиловый алкоголь составляет главную составную часть *сивушного масла* (смеси высших гомологов этилового спирта), открытие которого и сводится к открытию изоамилового алкоголя.

¹ Нужно также помнить, что следы этилового алкоголя могут образоваться в органах, преимущественно в желудке, вследствие брожения углеводов.

Дестиллат извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют в двух фарфоровых чашечках при комнатной температуре. Маслянистый остаток имеет запах амилового алкоголя.

1. Одну часть остатка смывают водой в пробирку, прибавляют несколько капель разведенной серной кислоты и раствора марганцовокислого калия (1:1000) до розовой окраски и оставляют на 24 часа, добавляя марганцовокислого калия при обесцвечивании. В течение этого времени последовательно можно наблюдать запахи изовалерианового альдегида, амилового эфира валериановой кислоты (фруктовый запах) и, наконец, неприятный запах изовалериановой кислоты.

2. К другой части остатка, прямо в фарфоровой чашечке, прибавляют свежеприготовленного раствора *метилвиолета*, зеленого от подкисления разведенной соляной кислотой. При этом капли остатка окрашиваются в фиолетовый цвет.

Метилвиолет при добавлении соляной кислоты дает зеленую соль. Эта соль отчасти гидролизована водой. Из продуктов гидролиза амиловый спирт извлекает метилвиолет, окрашиваясь в фиолетовый цвет.

Токсикологическое значение

Изоамиловый алкоголь представляет главную составную часть *сивушного масла*. Последнее, употребляемое в народной медицине, служило причиной отравлений. Ядовитость амилового алкоголя повышается от присутствия винного спирта. Содержание уже 0,3% сивушного масла в спиртных напитках считается недопустимым.

Искусственные плодовые эссенции — грушевая и яблочная, представляющие изоамиловые эфиры уксусной и изовалериановой кислот, вызывали отравления. Неоднократно наблюдались профессиональные отравления уксусоамиловым эфиром.

Открытие амилового спирта (*сивушного масла*) в спиртных напитках и в искусственных плодовых эссенциях

40—50 см³ алкогольной жидкости разбавляют водой до содержания 10—15% алкоголя и извлекают 15 см³ хлороформа. Вытяжку промывают равным объемом воды, фильтруют через сухой фильтр во взвешенную чашечку и далее поступают, как выше описано¹.

Для открытия амилового алкоголя в сложных эфирах плодовых эссенций последние или дестиллат приготовленных из них фруктовых вод (2—3 бутылки) смешивают с алкогольным

¹ Количество определение по Резе (Röse) в приборе Виндиша-Герцфельда см. руководства по пищевой химии, а также C. Baumert, Lehrbuch der ger. chem. I, 308, 1907. И о Комаровскому: Chem. Ztsb., 27, 807, 1903. Kreiss, Chem. Zschr. 31, 999, 1907. Руководство к исследованию виноградного вина. Департ. землед., Одесса, 1915, стр. 167. Надо признать, что все описанные способы (особенно Резе) количественного определения сивушного масла имеют большие недостатки.

раствором едкого натра и кипятят 2—4 часа с восходящим холодильником до уничтожения приятного запаха эфира. Затем разводят водой до содержания 10—15% алкоголя и извлекают хлороформом. Далее поступают, как описано при извлечении из жидкостей свободного амилового спирта.

Природные плодовые эссенции также могут содержать эфиры амилового спирта, но количество их чрезвычайно ничтожно и вряд ли может быть открыто вышеописанным путем.

АМИЛОВЫЙ ЭФИР АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ (АМИЛНИТРИТ)

Амилнитрит ($C_5H_{11}-O-N=O$) также отличается своеобразным плодовым запахом¹, сообщая его дестиллату внутренностей, конфект и пр. При достаточном количестве он образует капли, почти нерастворимые в воде. Капли дают с раствором *дифениламина* в серной кислоте *синее* окрашивание. Открытие амилового спирта путем окисления см. выше.

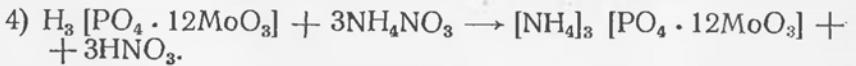
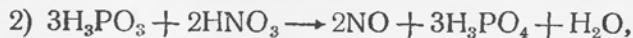
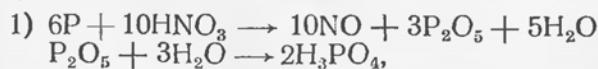
ЖЕЛТЫЙ ФОСФОР

С водяным паром переходят как сам желтый фосфор, так и первый продукт его окисления — фосфористая кислота².

Общие реакции на желтый фосфор и фосфористую кислоту

Часть перегоняют с дымящейся азотной кислотой или насыщенной бромной водой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в нескольких каплях воды, раствор разделяют на три части:

а) Нагревают (не до кипения) 1—2 см³ раствора *молибденово-кислого аммония* в азотной кислоте³ и по каплям добавляют одну часть испытуемого раствора; при наличии в нем *фосфорной кислоты* (продукта окисления фосфора и фосфористой кислоты) получается *желтый осадок*.

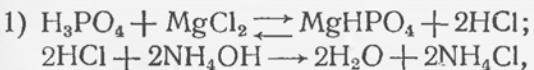


¹ Запах леденцов монпансье.

² Рауль Грос [Journ. Pharm. et Chem., 8, 22 (127), 211] предлагает производить перегонку в вакууме, что повышает чувствительность до 2 γ (γ — гамма = 0,001 мг).

³ 75 г растертого молибденово-кислого аммония растворяют в 150 см³ воды при добавлении небольшого количества аммиака и доливают воды до 500 см³. Этот раствор медленно вливют при помешивании в 500 см³ азотной кислоты удельного веса 1,185. Рекомендуется оба раствора сохранять отдельно и слить при надобности.

б) Другую часть испытуемого раствора нейтрализуют аммиаком (без избытка), прибавляют *магнезиальной смеси*¹, смешивают и добавляют одну треть объема 10% водного аммиака. В присутствии фосфорной кислоты получается кристаллический осадок:



в) Самой чувствительной реакцией на фосфорную кислоту является реакция с *молибденовой синью* (реактив Дениже).

При восстановлении молибденовой кислоты в сернокислом растворе $[(NH_4)_3MoO_4 + H_2SO_4]$ металлической медью получается почти бесцветный раствор². При добавлении нескольких капель этого реактива к жидкости, содержащей фосфорную кислоту (при нагревании), появляется синее окрашивание. Мышьяковая кислота также дает синее окрашивание.

Реакции желтого фосфора

При *положительном* результате общих реакций на фосфорную кислоту и элементарный фосфор производится исследование на последний.

1. При наличии в дестилляте желтого фосфора проба Шерера — почернение от паров бумаги, смоченной азотнокислым серебром (см. Предварительные испытания), — дает *положительный* результат, не являясь, однако, окончательным доказательством наличия фосфора.

2. При более или менее значительных количествах фосфора в дестилляте³ (что бывает редко) в дестилляте выделяются маслянистые прозрачные капли элементарного фосфора, застывающие в желтоватые крупинки. Последние, будучи вынуты из жидкости, *светятся в темноте* (вследствие окисления).

При отсутствии описанных явлений (что чаще и бывает), производят перегонку объекта⁴ с водяным паром в *темной* комнате. При этом на границе, где водяные пары приходят в *соприкосновение с воздухом*⁵ (окисление), наблюдается характерное *свечение*. Часто при *положительном* результате общих реакций на фосфор и фосфористую кислоту свечения не наблюдается

¹ 50 г кристаллического хлористого магния и 70 г хлористого аммония растворяют в 350 см³ 10% водного аммиака и добавляют воды до 7,0 см³. После стояния в течение нескольких часов фильтруют.

² Подробности получения реактива см. „Определение элементарного фосфора в воздухе“ (стр. 94).

³ При этом ощущается характерный запах озона, образующегося при процессе медленного окисления фосфора.

⁴ Или первоначального дестиллята.

⁵ Сначала в горизонтальной трубке, соединяющей колбу с холодильником, затем в трубке самого холодильника.

вследствие полного окисления фосфора в фосфористую кислоту. Кроме того, целый ряд веществ препятствует свечению — таковы спирт, эфир и прочие вещества, улетучивающиеся раньше фосфора и вытесняющие воздух из прибора. Далее идут фенолы, скрипидар¹ (даваемый как противоядие), другие эфирные масла и главным образом сероводород (образующийся при гниении внутренностей).

Для удаления сероводорода дестиллат взбалтывают с углекислым свинцом ($H_2S \rightarrow PbS$) и снова перегоняют.

Далее дестиллат вместе со следами осадка извлекают несколькими кубическими сантиметрами свежеперегнанного, вполне чистого сероуглерода². Вытяжку выливают на большое часовое стекло в темной комнате и по испарении сероуглерода наблюдают, не появится ли свечение при трении остатка стеклянной палочкой.

Количественное определение

Для количественного определения желтого фосфора (вместе с фосфористой кислотой) продолжают перегонку до тех пор, пока *перегоняющиеся пары* не перестанут давать пробу Шерера.

Перегон сливают в колбу с восходящим холодильником, прибавляют избыток насыщенной бромной воды, нагревают, а затем, удалив холодильник, выпаривают досуха, остаток растворяют в 10—20 см³ воды и определяют фосфорную кислоту в виде пиросфарнокислого магния — $Mg_2P_2O_7$ (см. руководства по количественному анализу)^{3,4}.

Из результата условно вычисляют количество фосфора.

Источники отравлений и токсикологическое значение

В старое время, вследствие применения фосфорных спичек, отравления фосфором были чрезвычайно часты. Теперь, с уничтожением применения желтого фосфора для изготовления спичек, они стали редки.

Фосфорное тесто и пилиоли от крыс и мышей неоднократно были причиной отравления людей^{5,6}.

¹ Willstätter, Berichte der Dtsch. Chem. Ges., 47, 2004, 1914 (в работе приводится объяснение этого явления: образование соединения между продуктами окисления фосфора и непредельными соединениями, продукты разложения которых, покрывая фосфор, мешают доступу кислорода).

² Сероуглерод очищают, взбалтывая с раствором хлорной ртути, промывают и перегоняют.

³ Например, Тредвел, Курс аналитической химии. Количественный анализ, кн. I.

⁴ Об определении малых количеств см. „Определение элементарного фосфора в воздухе“ (стр. 91).

⁵ Существуют и „медицинские“ отравления. Так, в последнее время в американской печати появился ряд сообщений: S. Blumenthal a. A. Lesser, Amer. Journ. Diseases Children, 55, 1280, 1938; L. W. Santag, Amer. Journ. Diseases Children, 56, 114, 1938.

⁶ В Москве в последний год был зарегистрирован один случай отравления фосфором (лебедя). Внутренности дымились и имели запах озона.

То же наблюдалось нами в отношении содержимого желудка свиней, отравленных преступниками-вредителями (преступление имело место вне Москвы).

Мало ядовитый сернистый фосфор, применяемый иногда при производстве спичек, дает все реакции желтого фосфора, но до сих пор отравлений им не наблюдалось.

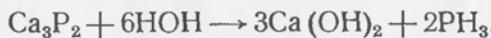
Иногда при отравлении фосфором смерть наступает довольно быстро, что дает возможность открыть желтый фосфор. Часто отравление наступает медленно, организм борется с ядом¹ и человек умирает спустя более или менее продолжительное время (например, через одну-две недели). В этих случаях иногда удается открыть только первый продукт окисления фосфора — фосфористую кислоту, далее она переходит в фосфорную кислоту, составную часть организма, и уже не остается каких-либо химических признаков введения в организм желтого фосфора.

В трупе, вследствие образования газообразных окисляющихся веществ и как следствие отсутствия доступа кислорода воздуха, фосфор может сохраняться продолжительное время².

ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД (PH_3)

Токсикологическое значение

Многочисленные смертельные отравления газообразным фосфористым водородом наблюдались при действии влаги на железо-кремний (ферросилиций), содержащий фосфористый кальций (Ca_3P_2):



В организме фосфористый водород быстро окисляется. Поэтому при отравлении им возможно, и то лишь в некоторых случаях, нахождение первого продукта его окисления — фосфористой кислоты — H_3PO_3 (см. общие реакции на фосфор и фосфористую кислоту).

Присутствие PH_3 в воздухе обнаруживается по его чесночному запаху. Обыкновенно ему сопутствует AsH_3 .

Карбид кальция (C_2Ca), вследствие содержания в нем фосфористого кальция, дает при действии воды ацетилен с примесью фосфэристого водорода (от 0,02 до 0,06%), что повышает ядовитость ацетилена.

Все это делает возможным профессиональные отравления и требует определения фосфористого водорода, совместно с мышьяковистым водородом.

¹ Необходимо отметить, что при подозрениях на отравление рвота почти никогда не собирается, несмотря на то, что при *современном* исследовании в ней легко можно было бы открыть фосфор (при отравлении им). Не собирается также и моча отравленного. Невозможность провести исследование рвотных извержений и мочи отравленного часто не дает возможности химическим путем установить отравление вследствие уничтожения яда в организме (например, фосфора). (Ср. „Основы судебной медицины“, под ред. проф. Попова, стр. 340, Медгиз, 1938).

² См. Poleck, Arch. der Pharm., 225, 1887; Hilger u. Nattermann, Forschungberichte über Lebensmitteln, 4, 241, 1897; K. Alpers, Pharm. Zschr. 58, 127, 1913.

Определение фосфористого и мышьяковистого водорода в воздухе при их совместном присутствии¹

Принцип метода. Метод основан на окислении фосфористого и мышьяковистого водорода бромом, на отделении мышьяка по восстановлению в виде треххлористого мышьяка при помощи

отгонки и окислении последнего в мышьяковую кислоту. Фосфорная и мышьяковая кислоты определяются далее по Дениже.

Реактивы. 1. Бромная вода, приготовленная на 10% растворе бромистого калия. 2. 40% раствор едкого натра. 3. Реактив Дениже². 4. Бисульфит. 5. Соляная кислота удельного веса 1,19.

Забор пробы воздуха. Воздух просасывается через 3 соединенных последовательно поглотителя. В первые два поглотителя наливают по 15 см³ бромной воды, в третий — 15 см³ 40% раствора едкого натра для улавливания паров брома. Воздух протягивается со скоростью, не превышающей 20 л в час.

Определение. Бромная вода из поглотителей переливается в колбу Эрленмейера на 150 см³. В эту колбочку (рис. 3, 7) вставляются капельная воронка и отводная трубка. Отводная трубка соединяется с шариковым холодильником (лучше через шлиф), поставленным вертикально. Приемником у холодильника служит вторая колба такого же объема, как и первая (2). Из второй колбочки идет отводная трубочка, соединенная с третьей колбочкой (3).

В первую колбу помещают жидкость из поглотителей. Бром отгоняют через холодильник, собирают во вторую колбу (трубка холодильника опущена в воду для удержания брома) и дополнительно улавливают в последней колбочке.

¹ Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой.

² Реактив Дениже готовится следующим образом: в колбу емкостью 250 см³ помещают 25 см³ 10% раствора молибденовокислого аммония, прибавляют 25 см³ концентрированной серной кислоты, по охлаждении смеси вносят 0,35 г медных опилок (электролитическая медь), добавляют до 250 см³ водой. В продолжение часа жидкость взбалтывают, затем сливают в другую склянку. Полученный реактив сохраняется в темном месте несколько месяцев.

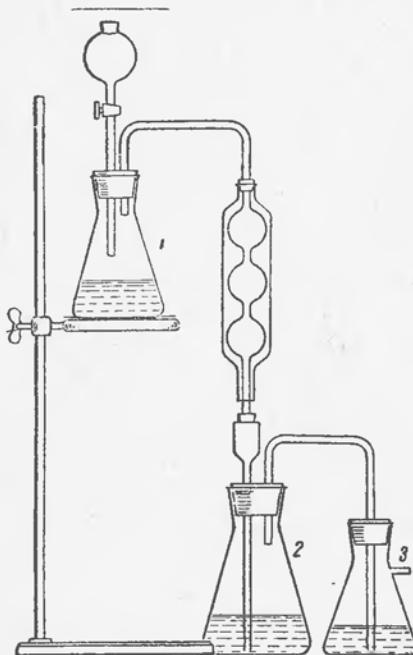


Рис. 3. Прибор для разделения мышьяковой и фосфорной кислоты.

После удаления брома ведется упаривание жидкости до минимального объема, по возможности досуха. Затем через делительную воронку приливают восстановитель (0,5 г бисульфита, растворенного в 5 см³ воды) и прибавляют 20 см³ соляной кислоты удельного веса 1,19.

Образующийся треххлористый мышьяк улетучивается через холодильник и, попадая в колбочку, где имеется бромная вода, снова окисляется в мышьяковую кислоту. Таким образом, происходит разделение фосфорной и мышьяковой кислот. В первой колбочке остается фосфорная кислота; раствор по возможности отгоняют, затем колбочку снимают, содержание колбы выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 10 см³ дистиллированной воды и 5 см³ берут для колориметрического определения фосфорной кислоты.

Определение мышьяковой кислоты. Жидкость из второй колбочки выливают в фарфоровую чашку, туда же добавляют 5 см³ бромной воды для ускорения окисления (в случае, если бром в значительной степени улетучился) и упаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ дистиллированной воды и 5 см³ берут для колориметрического определения мышьяковой кислоты.

Затем готовят шкалу из стандартных растворов:

1) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 1 см³ этого раствора соответствует 0,01 мг PH_3 (навеска 0,263 растворяется в 250 см³ воды, 1 см³ этого раствора соответствует 0,1 мг PH_3 ; при разбавлении в 10 раз водой получается раствор, 1 см³ которого соответствует 0,01 мг PH_3).

2) $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 1 см³ его соответствует 0,01 мг AsH_3 (навеска 0,1002 г растворяется в 250 см³ воды, 1 см³ этого раствора соответствует 0,1 мг AsH_3 ; при разбавлении в 10 раз водой получается раствор, 1 см³ которого соответствует 0,01 мг AsH_3).

В ряд колориметрических пробирок вносится стандартный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1 см³ его соответствует 0,01 мг PH_3) и отдельно $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 см³ соответствует 0,01 мг AsH_3). Шкала готовится с интервалом в 0,1 см³ от 0,1 см³ до 1 см³.

После внесения соответствующего количества стандартов, во все пробирки доливают дистиллированной воды до 5 см³. Затем во все пробирки, как испытуемые, так и стандартные, приливают по 0,3 см³ реактива Дениже. После этого все пробирки помещают на 10 минут в кипящую водяную баню: появляется синее окрашивание. По охлаждении производят сравнение опытных проб со стандартными. При расчете надо учитьывать:

v — общее количество протянутого воздуха;

a — найденное количество AsH_3 или PH_3 ;

¹ Соль $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выветривается на воздухе и поэтому должна быть перекристаллизована.

b — количество раствора, взятого для определения;
c — объем всей жидкости, в которой находится опытная проба.

Тогда $\frac{a \cdot c}{b \cdot v}$ = количеству миллиграммов AsH_3 и PH_3 в 1 л воздуха. Допустимое количество AsH_3 0,0005 мг/л.

При нахождении в воздухе одного PH_3 или AsH_3 исследование упрощается: жидкость из поглотительных склянок (бронная вода) выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 10 см³ дистиллированной воды и из них 5 см³ берут для сравнения со стандартами (см. выше) из $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при определении PH_3 и из $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при определении AsH_3 , так как окраска стандартов фосфата натрия и арсената натрия при одинаковой концентрации, отнесенной к Р, As, не одинакова.

Определение в воздухе элементарного фосфора и его галоидных соединений (хлорокись фосфора, треххлористый фосфор) при совместном присутствии^{1,2}

Принципы метода. 1. Определение элементарного фосфора: а) поглощение раствором азотнокислого серебра; б) окисление образовавшегося фосфида (Ag_3P); в) определение фосфорной кислоты по Дениже (с выражением в Р).

2. Определение хлорокиси фосфора: а) поглощение водой; б) колориметрическое определение фосфорной кислоты по Дениже (с выражением в Р).

3. Определение треххлористого фосфора: а) поглощение бромной водой; б) колориметрическое определение общего количества фосфорной кислоты по Дениже (с выражением в Р); в) вычитание из общего количества фосфора количества Р в виде хлорокиси фосфора (2) и элементарного фосфора (1).

Реактивы. 1. Бромная вода, приготовленная на 10% растворе бромистого калия. 2. 40% раствор едкого натра. 3. $\text{n}/10$ раствор нитрата серебра. 4. Раствор молибденовой сини³. 5. Раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 1 см³ этого раствора соответствует 0,01 мг фосфора (навеска—0,0288 г на 250 см³ воды).

¹ Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой.

² Такое совместное присутствие имеет место на заводах приготовления хлорокиси фосфора. Об определении хлористого водорода и свободного хлора, находящихся в воздухе при этом производстве, см. их описание.

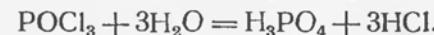
До настоящего времени определялась общая сумма соединений фосфора. Раздельное определение О. Д. Хализовой публикуется впервые. Подробное описание метода будет дано в периодической литературе. Такое определение имеет большое значение, так как действие на организм человека паров элементарного фосфора и его галоидных соединений не одинаково.

³ Трехокись молибдена получают прокаливанием молибденокислого аммония до исчезновения запаха амиака. К 50 см³ серной кислоты удельного веса

Поглощение и определение. Поглощение идет в трех системах поглотителей. Первая система поглотителей служит для определения элементарного фосфора—три поглотителя, содержащих по 15 см³ раствора $\text{n}/10$ нитрата серебра. Пары элементарного фосфора с раствором нитрата серебра образуют фосфид серебра Ag_3P —осадок темнобурого цвета. Осадок отфильтровывают на штоттовской пластинке, промывают два раза по 5 см³ дистиллированной водой. Затем прямо на фильтре обрабатывают 10 см³ бромной воды, приливая последнюю небольшими порциями. Жидкость выпаривают на водяной бане. Остаток растворяют в 10 см³ дистиллированной воды и в 5 см³ раствора определяют фосфорную кислоту. В колориметрическую пробирку к 5 см³ испытуемого раствора прибавляют 2 капли молибденовой сини, нагревают на кипящей водяной бане 10 минут. Одновременно с этим готовят шкалу из стандарта (стандартный раствор Na_2HPO_4), 1 см³ которого соответствует 0,01 мг фосфора. Условия нагревания должны быть строго одинаковы, как для опытных, так и для стандартных проб.

После охлаждения растворов в пробирках производят колориметрирование. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует элементарному фосфору. Чувствительность метода—0,001 мг в 5 см³.

Вторая система поглотителей (три поглотителя) наполняется дистиллированной водой. В водном поглотителе определяется фосфорная кислота из хлорокиси фосфора:



К 5 см³ испытуемой пробы (каждый поглотитель целесообразно исследовать отдельно) в колориметрическую пробирку прибавляют 2 капли молибденовой сини и ведут определение, как указано выше. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует фосфору, образовавшемуся из хлорокиси фосфора. Для пересчета на количество хлорокиси фосфора найденное количество фосфора надо умножить на коэффициент $\frac{\text{POCl}_3}{\text{P}} = 4,94$.

Третья система также состоит из трех поглотителей: в двух поглотителях по 15 см³ бромной воды, в третьем 40% растворе едкого натра для поглощения паров брома. В этих поглотителях происходит поглощение элементарного фосфора, хлорокиси фосфора и треххлористого фосфора. Треххлористый фосфор и эле-

1,84, нагретой до выделения белых паров, прибавляют 3 г порошкообразной трехокиси молибдена и нагревают раствор на водяной бане в течение 5—10 минут до полного растворения введенного реагента.

В остывший раствор вливают 50 см³ воды, в разогревшуюся жидкость прибавляют 0,15 г чистого порошкообразного молибдена и нагревают в течение 3—5 минут. Полученный реактив синего цвета. Внесенный в воду он обесцвечивается. В растворе, содержащем фосфорную кислоту, синяя краска восстанавливается.

Другой способ приготовления молибденовой сини см. стр. 94.

ментарный фосфор окисляются до фосфорной кислоты. Бромную воду из двух поглотителей (щелочь не исследуется) выпаривают на водяной бане, к остатку прибавляют 10 см³ дистиллированной воды. В 5 см³ колориметрически определяют фосфорную кислоту. Найденное количество фосфорной кислоты соответствует элементарному фосфору и фосфору галоидных соединений. Все три системы поглотителей ставятся в одной „точке“. Скорость берется одна и та же, не больше 20 л в час.

Расчеты:

c — общее количество фосфора (выраженное в Р), найденное из исследования жидкости бромных поглотителей;

b — количество фосфора (выраженное в Р), найденное из исследований водных поглотителей (POCl₃);

a — количество элементарного фосфора из фосфида;

4,94 — коэффициент переведения фосфора (Р) в POCl₃;

4,42 — коэффициент перевода фосфора в PCl₃;

v — литраж пропущенного воздуха.

I. Количество элементарного фосфора (Р) $\frac{a}{v} = m$ мг Р в 1 л.

II. Количество хлорокиси фосфора (POCl₃)

$$\frac{b \cdot 4,94}{v} = n \text{ мг POCl}_3 \text{ в 1 л.}$$

III. Количество треххлористого фосфора (PCl₃):

$$\frac{c - (a + b) \cdot 4,42}{v} = p \text{ мг PCl}_3 \text{ в 1 л.}$$

РАЗРУШЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изолирование соединений мышьяка, тяжелых металлов¹, могущих быть ядами, возможно лишь по разрушении органических веществ, прежде всего белков, углеводов и некоторых других веществ², образующих ткани и жидкости организмов, пищевые продукты, лекарства и пр.

Помимо удаления большой массы органического вещества, разрушение имеет целью выделение искомых тел из комплексных соединений, образуемых белками и другими органическими веществами, с переводением искомых тел в ионы.

Часто разрушение органических тел не может быть доведено до полного превращения их в неорганические соединения, а ограничивается переводением в смесь более простых органических веществ, не содержащих комплексов искомых тел или комплексы которых разлагаются при последующих реакциях.

Из многочисленных способов разрушения, описанных в литературе, самым универсальным и почти всегда применимым оказался способ, предложенный ранее всех, — способ, впервые разработанный Р. Фрезениусом и Бабо³. Метод Фрезениуса и Бабо заключается в разрушении хлором⁴ в момент его образования, при действии хлорноватокислого калия (KClO₃ — бертолетовой соли) на соляную кислоту:



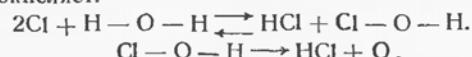
¹ Наряду с ними и бария.

² Эти вещества образуют с тяжелыми металлами и мышьяком *неионизированные* соединения, как, например, производные *арсенобензола*, органические соединения ртути, соединение меди с хлорофиллом и пр.

³ R. Fresenius и L. v. Babo, Liebigs, Annalen der Chem. u. Pharm., 49, 287, 1844.

Из различных вариантов этого способа ниже будет описан тот, который нами применяется с 1902 г. В общих чертах этим способом пользовался ряд судебных химиков Московского врачебного управления, последним из которых являлся мой учитель в области судебной химии А. И. Богословский (скончался в 1902 г.). Затем этот вариант в деталях постепенно изменился мной.

⁴ Хлор до конца хлорирует органическое вещество, что ведет к его распадению, затем окисляет:



Разрушение этим способом всегда применяется при исследовании *внутренностей* и в большинстве случаев при исследовании пищевых продуктов животного происхождения и пр.

Далее общим методом, с более узкой областью применения, является разрушение *серной кислотой* по нашему способу¹ с *азотнокислым аммонием*.



Применение этого способа оказалось почти неизбежным при разрушении объектов, богатых *углеводами*, например, пищевых смесей, хлеба, муки, патоки, растительных консервов и пр.

Способ оказался удобным и при исследовании животных консервов, при разрушении *остатка мочи* (по ее выпариванию, см. ниже), органических красок и вообще тех объектов, которые исследуются в сравнительно *небольших количествах* и *трудно разрушаются*.

Из частных методов разрушения с ограниченной областью применения, мы рассмотрим:

1. *Сплавление с содой и натриевой селитрой*. Применение метода возможно только при *исключении из плана исследования определения соединений ртути*³, далее применение его возможно лишь при небольшом количестве объекта. Таково *добавочное разрушение* при способе Фрезениуса и Бабо органических веществ, отделенных с сернистыми соединениями мышьяка, сурьмы и олова (см. стр. 122), разрушение пилюль, органических красок, органических препаратов мышьяка (например, сальварсаны), остатка мочи—при малых количествах его. Особенно удобен этот способ при специальном исследовании перечисленных объектов на мышьяк.

2. *Простое сожжение прокаливанием* применимо лишь в немногих случаях⁴, например, при специальном исследовании на *медь зеленых растительных консервов*.

¹ Способ применяется в моей лаборатории с 1903 г. На него мной указывается в работе „Нитрование при помощи азотнокислых солей“, Журнал прикладной химии, 1, 1924.

² Органическое вещество окисляется, отнимая кислород, восстановляя серную кислоту в сернистую ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), азотную—в окись азота (и другие окислы).

³ При этих условиях образуется и улетучивается *металлическая ртуть*.



⁴ При прокаливании восстанавливаются и улетучиваются металлы: свинец, ртуть, цинк, особенно мышьяк.

ОБЩАЯ ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ К РАЗРУШЕНИЮ

Твердые вещества (внутренности, остатки пищи, пищевые продукты и пр.) *измельчаются* и *перемешиваются*¹ (см. „Взятие средней пробы“, стр. 17).

Если объект содержит спирт в качестве консервирующего вещества, то исследуемый объект *слабо* подщелачивают углекислым натрием (для разложения летучих хлоридов мышьяка, ртути и пр.), помещают в фарфоровую чашку и спирт отгоняют на водяной бане при возможно низкой температуре (40—50°)².

Если количество жидкого объекта (например, мочи) велико, то его слабо подщелачивают и в фарфоровой чашке на водяной бане *сгущают* (при разрушении по Фрезениусу и Бабо) или выпаривают *до суха* (при разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием).

Количество объекта, которое берется для разрушения, зависит от *общего количества объекта и обстоятельств дела*. Например, если умерший жил после отравления сравнительно долгое время, в течение которого шло выделение принятого яда (например, препарата ртути), или когда есть указания на малую дозу принятого яда и т. д., приходится брать возможно большее количество объекта.

При малых количествах доставленного для разрушения объекта приходится употреблять и остатки от перегона с водяным паром, из которых избыток воды удаляется, как описано выше при исследовании жидкостей.

При значительных количествах объекта, подлежащих разрушению (например, 400—500 г внутренностей, 50—100 г хлеба или муки и т. п.), целесообразно, а иногда даже необходимо разделить объект на отдельные порции (две, три и т. д.) и разрушать их отдельно, соединив затем полученные жидкости.

Параллельно с разрушением органического вещества ставят „слепой опыт“. При его постановке берут те же количества реагентов (учитывая при нескольких разрушаемых порциях одного и того же объекта общее количество реагентов), при тех же условиях, в колбе из одного и того же сорта стекла (желательно из одной партии получения), но *без объекта* (см. стр. 20).

Далее при „слепом опыте“ производятся все те же манипуляции, при тех же условиях, с теми же количествами реагентов и временем их действия, как и с объектом.

¹ Как было упомянуто в „Общих правилах“, все берется в определенных количествах (по весу).

² Наличие спирта может обуславливать взрыв при разрушении соляной кислотой и хлорноватокислым калием.

РАЗРУШЕНИЕ ХЛОРНОВАТОКИСЛЫМ КАЛИЕМ KClO_3 (БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛЬЮ) И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Объект, подготовленный, как сказано выше, помещают в объемистую круглодонную колбу¹, заполняя не более $\frac{1}{3}$ ее объема (например, для 100—200 г объекта берут колбу на 1—1½ л). Отверстие колбы закрывается новой корковой пробкой с проходящей через нее легкой стеклянной трубкой (в 75—100 см), изогнутой в виде спирали или в обе стороны углами и являющейся воздушным холодильником, задерживающим следы паров (рис. 4).

Колбу глубоко помещают в водяную баню, обернув кольцо полосками бумаги или ткани.

Объект смешивают с приблизительно 12% соляной кислотой² до образования жидкой кашицы.

Применение более концентрированной кислоты вело бы к ускорению разрушения, но и в известной мере к реакции ее с соединениями мышьяка:



к образованию треххлористого мышьяка, который легко улетучивается. Достаточное количество воды, сдвигая равновесие влево, предохраняет от улетучивания следов мышьяка.

Рис. 4. Разрушение органических веществ при помощи бертолетовой соли и соляной кислоты.

При исследовании жидкостей прибавляют концентрированную кислоту с таким расчетом, чтобы количество HCl было приблизительно равно 12%.

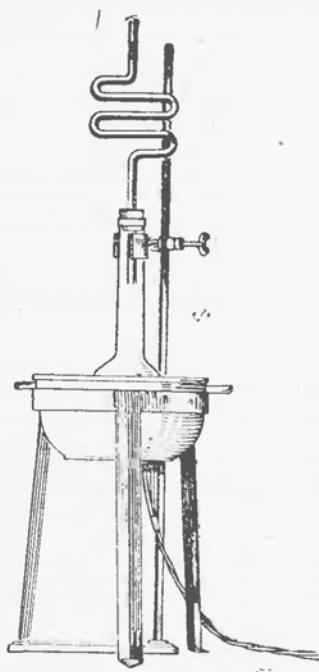
Далее прибавляют небольшими порциями бертолетову соль (например, 1—2 г) в виде кристаллов³ и только после этого нагревают водяную баню. Добавление бертолетовой соли вызывает

¹ Чрезвычайно желательно употребление колб твердого стекла, например, «пирекс», или другого, сходного с ним по твердости, не отдающего мышьяка.

² Следовательно, при соляной кислоте удельного веса 1,12 ее разбавляют равным объемом воды, при кислоте 1,19 разбавляют приблизительно в отношении 1:3 и т. д.

³ Прибавление бертолетовой соли в виде кристаллов, а равно и малыми порциями, обуславливает более медленную реакцию ее с соляной кислотой, наиболее полезную работу хлора, с наименьшим его улетучиванием.

Брилянт (Bruylants, Jahresber. der Pharm., 1902, 679) рекомендует употребление таблеток из KClO_3 .



образование хлора, который, реагируя с водой, обуславливает окисление:



При окислении, наряду с разрушением органического вещества, мышьяковистая кислота (H_3AsO_3) переходит в мышьяковую (H_3AsO_4):



Последняя труднее реагирует с хлористым водородом, труднее образует летучий треххлористый мышьяк.

Нагревание продолжают, добавляя *малыми* порциями KClO_3 , не допуская ее избытка.

В случае, когда, несмотря на добавление KClO_3 , хлора не выделяется (вследствие израсходования HCl), добавляют соляной кислоты (той же концентрации, как и при начале разрушения). Сначала твердые части объекта переходят в раствор, происходит разрушение форменных элементов, но еще не разрушение органического вещества¹. Далее идет уже самое разрушение, превращение в более простые тела.

Операцию ведут до тех пор, пока цвет жидкости будет *оставаться постоянным*, например, при нагревании в течение 20—30 минут без добавления бертолетовой соли по израсходованию хлора не будет происходить *потемнения*. Это требует сравнительно долгого времени, измеряемого днями, а не только часами. Различные вещества требуют различного времени для своего разрушения при одинаковых их количествах. Так, например, стенки желудка со следами содержимого разрушаются быстро. При содержании же в желудке пищи, особенно богатой углеводами, разрушение очень замедляется (например, при больших порциях — до 5—7 дней).

Постоянный надзор за разрушением, *частое* добавление *малых* порций бертолетовой соли значительно сокращают время разрушения, все-таки требуя от работающего запаса терпения.

В судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины была проведена работа по изучению зависимости времени разрушения объектов хлоратом калия и соляной кислотой ($\text{KClO}_3 + \text{HCl}$) от способа добавления хлората. Оказалось, что добавление *малыми* порциями, но при *постоянном* наблюдении, чтобы всегда был действующий хлор (последнее достигается добавлением *малых* порций по 0,5—1 г), весьма сокращает время *фактического* разрушения. Понятно, имеет значение и характер объекта: наименьшего времени требует желудок и кишечник при отсутствии в них содержимого: разрушение 100 г объекта достигается в течение 10 часов *«фактической»* работы; 300 г разрушается в течение 18 часов. Большее количество и наличие содержимого желудка и кишок потребовало и большего времени; например, 100 г объекта — 18 часов. На разрушение дру-

¹ Часто в учебниках судебной химии (например, W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte, 223, 1923) смешиваются эти две стадии разрушения.

гих органов (печени, селезенки и пр.) при 100 г объекта затрачивалось от 12 до 32 часов. Во всех случаях нами указываются часы „фактической“ работы, когда все время в колбе для разрушения поддерживалось максимальное количество хлора, что заметно по желтому окрашиванию содержимого колбы. При этом количество хлората на 100 г объекта колебалось от 10 до 25 г (Е. Е. Рождественская).

Часто появляются работы, претендующие показать возможность более быстрого разрушения органических веществ, например, при разрушении хлором в щелочной среде, разрушении газообразным хлором („разрушение в течение немногих часов“) и т. д. Упомянутые способы очень соблазняют многих практических работников. Между тем во *всех* этих работах совершенно нет указаний о проверке, насколько идет разрушение комплексных (с белками и пр.) соединений металлов, в какой степени они еще осаждаются сероводородом¹. Имеет значение не только общее количество органических веществ, остающихся в растворе после разрушения, но их способность удерживать металлы в виде комплексов, не дающих реакций на ионы данного металла.

Сказанное относится особенно к соединениям ртути. Судебно-химическая практика (переэкспертиза) знает многочисленные случаи, когда при заведомых отравлениях ртутью она не была найдена судебно-химическими лабораториями вследствие неполноты разрушения.

Когда достигнуто указанное *отсутствие изменений цвета*, дальнейшее продолжение операции уже не достигает цели. Все же при этом способе остается довольно большое количество органических веществ, присутствие которых проявляется при последующем осаждении металлов сероводородом (см. стр. 122); с ними вместе они переходят в осадок², маскируя цвет сернистых соединений. Иногда при наличии углеводов осадок от сероводорода имеет *оранжево-красный*³, *краснобурый* цвет вследствие осаждения оставшихся неразрушенными органических веществ.

С другой стороны, этот недостаток метода — неполнота разрушения — является и полезным. Неразрушенные вещества, пред-

лированной водой¹ (до содержания приблизительно 2% HCl) и для удаления хлора ставят на слабо нагретую водянную баню (50°)². В отсутствии хлора убеждаются при помощи бумажки, смоченной иодистым калием и крахмальным клейстером, синеющей от паров хлора.

Затем жидкость профильтровывают через небольшой фильтр. На фильтре могут быть прежде всего плохо разрушающиеся при этих условиях жиры, остатки клетчатки и белые осадки *хлористого серебра*, *сернокислого свинца* и *сернокислого бария*^{3,4} (в виде которых осаждаются серебро, свинец и барий).

Осадок (обозначим его буквой А) промывают водой и оставляют для дальнейшей обработки и открытия названных металлов. Фильтрат же (от осадка А) оказывается уже подготовленным для осаждения сероводородом.

РАЗРУШЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И АЗОТНОКИСЛЫМ АММОНИЕМ⁵

Объект, по возможности освобожденный от воды (см. общую подготовку объектов к разрушению) и хорошо измельченный, помещают в объемистую фарфоровую чашку (например, на 5—10 г объекта берут чашку в 1 л), смешивают при помощи стеклянной палочки с пятикратным количеством *концентрированной серной кислоты* (удельного веса 1,84) и нагревают на водянной бане.

Вскоре начинается обугливание, часто с бурным выделением угольного ангидрида⁶. Когда бурная реакция начинает стихать, прибавляют очень маленькими порциями высушенный *азотнокислый аммоний*⁷. Когда жидкость перестанет сильно пениться, ее фильтруют (при этом если необходимо разбавляют кон-

с асбестом или асбестовой тарелкой, укрепив колбу при помощи железного кольца на штативе в наклонном положении (рис. 5).

Затем очень небольшими порциями прибавляют время от времени сухой азотнокислый аммоний. Последний прибавляется в

таких количествах, чтобы желто-оранжевые пары окислов азота не выходили из колбы.

Нагревание и добавление нитрата продолжают до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной (или в крайнем случае лишь слабо желтоватой).

Жидкость охлаждают и разбавляют десятикратным количеством воды (понятно, вливая кислоту в воду).

При этом может выделиться белый осадок или муть сернокислого свинца ($PbSO_4$) и сернокислого бария ($BaSO_4$). Осадок оставляют для последующего открытия этих металлов¹ (обозначим осадок буквой А)².

Каплю фильтрата смешивают с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте. При посинении, наличии азотной

Рис. 5. Разрушение органических веществ при помощи серной кислоты и нитрата аммония (по А. Степанову).

кислоты, жидкость помещают в небольшую фарфоровую чашку и нагревают³ на сетке с асбестом. При этом удаляются азотная кислота и окислы азота. Нагревание прекращают, когда появятся тяжелые густые пары серной кислоты не со стенок чашки, что наблюдается и ранее, а с самой поверхности жидкости. Снова испытывают на азотную кислоту и при положительном результате жидкость разбавляют дистиллированной водой⁴ и снова выпаривают. Операцию повторяют до удаления азотной кислоты⁵.

¹ При разрушении костистых рыб получается обильный осадок сернокислого кальция.

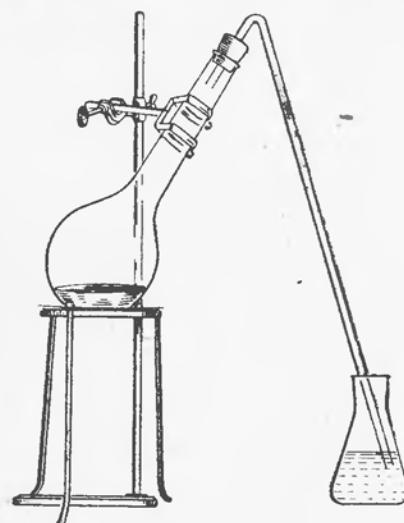
² Необходимо помнить о „слепом опыте“ вследствие частого нахождения свинца в серной кислоте (см. стр. 24).

³ Улетучивания искомых металлов при этом не происходит: уже при разрушении летучие хлориды металлов, например, ртути, переходят в нелетучие сульфаты с удалением хлористого водорода, а мышьяк окисляется в мышьяковую кислоту.

⁴ Из концентрированной серной кислоты азотная кислота сполна не удаляется, как показывает опыт. В. В. Марковников (Ber. der Dtsch. Chem. Ges., 32) допускает образование из серной и азотной кислоты соединения (смешанного неполного ангидрида):



⁵ При этом может выделиться некоторое количество $PbSO_4$, которое азотная кислота удерживала в растворе. Осадок отфильтровывают и присоединяют к первоначальному осадку сернокислого свинца.



Затем жидкость разбавляют водой до содержания 5—10% кислоты, подготовляя этим к осаждению сероводородом.

Описанный метод дает *полное* разрушение органических веществ.

РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ СПЛАВЛЕНИЯ С СОДОЙ И НАТРИЕВОЙ СЕЛИТРОЙ

Подлежащий разрушению объект (1—2 г) растирают в фарфоровой чашке со смесью 2 частей углекислого натрия и 1 части азотнокислого натрия, смачивают водой и высушивают на водяной бане.

Далее в объемистый тигель (например, в 30—50 см³) помещают 5—6 г сухого азотнокислого натрия и, осторожно нагревая, расплавляют, затем пламя убавляют, нагревая лишь слабо, чтобы сплав не застыл и при помощи фарфорового шпаделя или ложечки вносят в расплавленную селитру чрезвычайно малыми порциями объект, подготовленный, как описано выше. Прибавление объекта производится так, чтобы в тигле не вспыхивало сильное пламя и вещество не удалялось при этом в виде пыли с избытком выделяющихся газов. Следующая порция объекта прибавляется тогда, когда сгорела предыдущая (исчезла черная окраска сплава от угля). По сожжении всего объекта содержащую его чашку несколько раз „ополаскивают“ сухим углекислым натрием и последнийсыпают в тигель. Затем тигель охлаждают и содержимое обрабатывают горячей водой. В прозрачный раствор или мутную смесь пропускают ток угольного ангидрида¹, отфильтровывают осадок и промывают.

Из фильтрата сполна удаляют азотную кислоту нагреванием с серной кислотой (см. обработку раствора при разрушении серной кислотой и азотнокислым аммонием, стр. 106) и испытывают на мышьяк (стр. 125).

Хорошо промытый осадок обрабатывают концентрированной соляной кислотой, жидкость разбавляют водой и фильтруют.

Нерастворимый остаток (металлическое серебро, хлористый свинец) исследуют на серебро и свинец (см. стр. 108, 109 и 111). *Фильтрат* по разбавлении водой осаждают сероводородом (см. стр. 121).

РАЗРУШЕНИЕ СЖИГАНИЕМ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Объект, например, зеленые растительные консервы (горошек, огурцы и т. д.), сначала высушивают, затем обугливают при

¹ Если присутствует свинец, при сплавлении он переходит в углекислый свинец, затем — в окись, отчасти при обработке водой в гидроокись свинца, несколько растворимую в воде. Угольный ангидрид переводит их обратно в углекислый свинец. Олово переходит в Na_2SnO_3 , нерастворимую в присутствии натриевых солей, но заметно растворяющуюся в чистой воде (промывание). Угольный ангидрид выделяет нерастворимую оловянную кислоту.

нагревании в фарфоровой чашке на песчаной бане или на асбестовой тарелке (при *осторожном* нагревании во избежание расщепления чашки).

Когда объем остатка уменьшится, обуглится или даже превратится в пепел, его смачивают концентрированным раствором азотнокислого аммония, высушивают на водяной бане, помещают в объемистый фарфоровый тигель¹ и осторожно нагревают на очень маленьком пламени, держа вначале дно тигля высоко над пламенем, не допуская вспышки угля, а заставляя его медленно истлевать. Если полученная зола имеет черный или серый цвет от оставшегося угля, ее снова смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают на водяной бане и снова прокаливают.

Золу осторожно смачивают разведенной азотной кислотой, затем ею обливают и нагревают. Раствор² фильтруют, выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в воде и исследуют на металлы (главным образом медь, см. стр. 157).

ОБРАБОТКА ОСАДКА (А) ПОСЛЕ РАЗРУШЕНИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ И БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛЬЮ (ОТКРЫТИЕ СЕРЕБРА, СВИНЦА И БАРИЯ) И ПО РАЗРУШЕНИИ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И АЗОТНОКИСЛЫМ АММОНИЕМ (ОТКРЫТИЕ СВИНЦА И БАРИЯ)

При *большом количестве* оставшегося жира осадок А, промытый и *высущенный*, обрабатывают (для удаления жира) *петролейным эфиром*. Затем фильтр по испарению эфира (или при *малых количествах* жира без обработки им) помещают в фарфоровый тигель, измельчают и стирают со смесью 2 частей углекислого натрия и 1 части азотнокислого натрия³ и осторожно, на малом пламени, держа тигель высоко над пламенем, нагревают до полного сплавления содержимого, не допуская вспышки. Сплав должен быть *белый* или *серый* (при серебре), не должен содержать угля.

Сплав удаляют из тигля, обрабатывая возможно *малым* количеством *горячей*⁴ воды, сливая в стаканчик или колбочку Эрленмейера. В прозрачную жидкость или мутную смесь пропускают угольный ангидрид для превращения окиси свинца (при его наличии), несколько растворимой в воде⁵, в углекислый свинец.

¹ При *надобности* (большом количестве объекта) — в два или несколько тиглей.

² При содержании свинца может не быть его полного растворения вследствие образования сернокислого свинца.

³ Частный случай разрушения органических веществ, стр. 107.

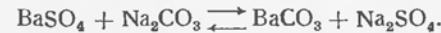
⁴ Чтобы *быстро* получить *насыщенный* раствор Na_2CO_3 и этим не допустить обратимости реакции (при наличии бария):



⁵ Вследствие перехода в гидроокись:



При сплавлении с содой и селитрой хлористое серебро переходит в металлическое серебро, сернокислый свинец (после пропускания угольного ангидрида) и сернокислый барий — в углекислые соли:



Смесь после обработки угольным ангидридом фильтруют, осадок хорошо промывают сначала насыщенным раствором соды, затем дистиллированной водой до тех пор, пока фильтрат перестанет давать реакции на *сульфат-ионы* (SO_4^{2-}) от хлористого бария при подкислении соляной кислотой и на ионы хлора (Cl^-) от азотнокислого серебра при подкислении азотной кислотой.

Промытый остаток растворяют в концентрированной азотной кислоте, раствор выпаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в нескольких каплях или (в зависимости от его количества) в нескольких кубических сантиметрах дистиллированной воды и исследуют, как ниже описано, на серебро, свинец и барий.

СЕРЕБРО

Реакции

1. К капле раствора на часовом стекле прибавляют каплю разведенной соляной кислоты: при наличии серебра получается белый осадок, нерастворимый в азотной кислоте, но легко растворяющийся от избытка аммиака (образование комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$).

2. К капле раствора прибавляют каплю разведенного раствора *двухромовокислого калия*: получается красное окрашивание и осадок.

3. К раствору, помещенному в узкую пробирку (например, диаметром в 2—3 мм), прибавляют 1—2 капли раствора едкого натра 5%, затем, по каплям, водного аммиака *до растворения* осадка, одну каплю разведенного (например, 10%) раствора *формальдегида* и нагревают: появляются серая муть и осадок, а при дальнейшем нагревании — на стенках пробирки *блестящее зеркало* металлического серебра (зеркало может служить для представления в качестве доказательства — *corpus delicti*).

Микрохимическое открытие серебра¹

Смешивают на часовом стекле раствор соли серебра с 10% уксусной кислотой в равных объемах и вносят в смесь кристалл

¹ Описание открытия принадлежит М. Д. Швайковой.

двухромовокислого калия: появляются кристаллы, имеющие вид прямоугольников, ромбов и пик, окрашенных в оранжево- и кровавокрасный цвет (рис. 6).

Количественное определение

При больших количествах серебра его можно определить весовым путем в виде AgCl . При малых количествах возможно лишь титрование по Фольгарду $\frac{\text{n}}{10}$ или $\frac{\text{n}}{100}$ раствором роданистого аммония.



Рис. 6. Кристаллы бихромата серебра.

восстановляясь в металлическое серебро, отчасти разлагая содержащие серу вещества волоса, соединения серебра переходят в черное сернистое серебро, обусловливая окраску волос.

В качестве окрашивающих растворов фигурируют растворы азотнокислого серебра или аммиачный раствор хлористого серебра. Второй жидкостью, ускоряющей окраску, является обычно раствор сернистого натрия или аммония.

Объектом исследования бывают и черные пятна от серебряных солей на белье, бумаге и пр.¹.

Частные случаи открытия серебра

Для специального открытия серебра в моче ее выпаривают, остаток сплавляют с содой и селитрой (см. стр. 107). Сплав

¹ Так, например, в одном случае при ошибочном приготовлении лекарства (вместо раствора мышьяковокислого натрия — $\text{Na}_3\text{AsO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) был впрыснут под кожу раствор азотнокислого серебра) при наступившем отравлении (без смертельного исхода) по уничтожению самого лекарства пятна на белье пострадавшей дали возможность судебному химику установить их происхождение и этим судебным органам надлежащим образом направить дело.

обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток (металлического серебра), промывают, растворяют в концентрированной азотной кислоте и далее поступают, как при общем ходе анализа.

Для открытия серебра в волосах¹, тканях и пр. удобно их также сплавлять с содой и селитрой, поступая как с остатком мочи.

Открытие серебра в красках для волос представляет общий случай применения качественного анализа.

Серебряные соли образуют на белье и пр. черные или черно-фиолетовые пятна.

Для первоначального, ориентировочного испытания² пятна подвергают действию реактивов: 1) концентрированной соляной кислоты: при серебре пятна не изменяются в цвете; 2) раствора цианистого калия (по промывании водой в случае исследования того же самого пятна): при наличии серебра пятно растворяется; 3) горячей хромовой смеси³: при этом получается красное окрашивание вследствие образования двухромовокислого серебра, легко растворяющегося от аммиака; образовавшееся двухромовокислое серебро переносят на предметное стекло и сравнивают под микроскопом характерную форму оранжевых или кровавокрасных кристаллов с формой кристаллов готового препарата⁴ (см. стр. 110).

Свинец

Реакции

1. К капле раствора на часовом стеклышке (с подложенной под него белой бумагой) прибавляют каплю насыщенной сероводородной воды: появляется черный осадок или черное окрашивание.

2. К капле раствора на часовом стеклышке (с подложенной под него черной бумагой) прибавляют 2—5 капель разведенной серной кислоты: появляется белая муть или осадок, увеличивающийся при добавлении винного спирта (до двойного объема). Осадок растворяется от едкого натра, а также от уксуснокислого аммония.

3. Каплю раствора смешивают с несколькими каплями раствора едкого натра, подкисляют уксусной кислотой и прибавляют по каплям двухромовокислого калия: появляется желтый осадок.

¹ Судебной химии приходится решать и такой вопрос, не содержит ли серебро краска, при помощи которой окрашены волосы данного лица.

² Для основного испытания, где возможно разрушение ткани, оно производится, как выше описано, сплавлением с содой и селитрой.

³ Хромовую смесь приготовляют, растворяя 1 часть двухромовокислого калия в 10 частях воды и добавляя 2 части концентрированной серной кислоты.

⁴ См. A. Mayerhofer, Mikrochemie der Arzneimitteln und Gefte, 177 и 106, 1923.

4. К капле раствора прибавляют *разведенного* раствора иодистого калия: получается желтый осадок, растворимый в избытке реактива ($PbJ_2 + KJ \rightarrow K(PbJ_3)$), что делает реакцию менее чувствительной.

Сравнивают под микроскопом полученные осадки с готовыми препаратами¹.

Осадки могут служить как *cognitus delicti*.

При достаточном количестве свинца может быть произведено его *весовое определение* в виде сернокислого свинца.

Азотнокислый раствор выпаривают с серной кислотой до *полного*² удаления азотной кислоты (см. стр. 106). Жидкость по охлаждении разбавляют водой, смешивают с двойным объемом алкоголя и оставляют на несколько часов; фильтруют через тигель Гуча³, промывают сначала водой, содержащей серную кислоту, затем алкоголем, сушат при 100° , далее тигель Гуча вставляют в фарфоровый тигель, снабженный асbestosвым кольцом, и нагревают при помощи горелки Теклю.

Для определения *малых* количеств свинца может служить *колориметрическое определение*, основанное на том, что при очень малых концентрациях сернистого свинца последний образует коллоидальный раствор, или суспензию, и этим дает возможность сравнивать его окраску с окраской эталона⁴.

К определенному объему раствора, например, 50 см³, прибавляют едкого натра до щелочной реакции⁵, 1 см³ 10% уксусной кислоты, растворяют 1 г хлористого аммония и прибавляют 1 см³ раствора желатины⁶ и 1 каплю 10% раствора *сернистого натрия* (Na_2S).

Для сравнения к 50 см³ дистиллированной воды прибавляют все вышеперечисленные реагенты, как и к испытуемому раствору. Далее прибавляют при помощи точной бюретки раствор *азотнокислого свинца* (0,1 г на 1 л; 0,1 см³ = 0,01 мг), взбалтывая, пока окрашивание обоих растворов будет одинаково.

Объемное определение. К испытуемому раствору прибавляют определенный объем $\frac{n}{10}$ или $\frac{n}{100}$ и даже менее концентрированного раствора двухромовокислого калия (а) и уксуснокислого натрия, жидкость нагревают на водяной бане и разбавляют (в измерительной колбе) водой до определенного объ-

¹ Ср. A. Mayerhofer, 133—136.

² Азотная кислота повышает растворимость сульфата свинца в воде.

³ Вместо тиглей Гуча удобно употреблять фарфоровые тигли с пористым фильтрующим дном.

Растворимость $PbSO_4$ в воде — 41 мг в 1 л при 20° (Chem. Zbl., I, 3019, 1930).

⁴ Ср. L. Winkler, Zschr. f. angew. Chem., 26, I, 38, 1913.

⁵ Для связывания железа при наличии его добавляют несколько капель раствора цианистого калия, образующего комплексные соли — $K_4Fe(CN)_6$ и $K_3Fe(CN)_6$.

⁶ Растворяют 0,1 г желатины в смеси 30 см³ уксусной кислоты и 70 см³ теплой воды. Ср. John, C. Thresh, Analyst, 49, 124; Chem. Zbl., I, 2733, 1924.

ема^{1,2}. По отстаиванию берут пипеткой определенный объем прозрачной жидкости, помещают в склянку или колбочку с притертой пробкой, прибавляют раствор иодистого калия, подкисляют разведенной серной кислотой и спустя 15 минут титруют выделившийся иод $n/10$ или $n/100$ и даже менее концентрированным раствором серноватистокислого натрия, чем определяется (по перечислении на весь объем) количество не вошедшего в реакцию $K_2Cr_2O_7(b)$.

$a - b =$ количеству $K_2Cr_2O_7$, пошедшему на осаждение свинца. $K_2Cr_2O_7 = 2Pb$, что может служить основанием для вычислений.

Источники отравлений и токсикологическое значение

Несмотря на большую ядовитость металлического свинца и его солей³, на сравнительно частые острые и хронические отравления ими, особенно в промышленных предприятиях, случаи смертельных отравлений редки⁴. Поэтому объектами исследования на свинец, чаще чем внутренности, являются рвотные извержения, экскременты и моча отравившихся людей, остатки пищи, разного рода пищевые продукты⁵ (преимущественно консервы⁶), вода⁷, искусственные минеральные и фруктовые воды, предметы домашнего обихода, посуда, луженая оловом с большим количеством свинца, глиняная посуда со свинцовой глазурью. Далее объектами исследования бывают так называемые „симптические чернила“, представляющие раствор

¹ Об условиях осаждения $PbCrO_4$ см. Höll, Zschr. anal. Chem., 102, 4.

Растворимость $PbCrO_4$ — 0,17 мг на 1 л, в смесях ацетата натрия и уксусной кислоты — меньше.

² О растворимости $PbCrO_4$ в ацетате аммония — см. Chem. Zbl., I, 3986, 1933. Концентрации ацетата аммония и уксусной кислоты не должны превышать 5%. Объем раствора не должен превышать 20 см³, концентрация $K_2Cr_2O_7$ должна быть не менее 0,25%.

³ Ядовиты даже нерастворимые в воде соли, как $PbCrO_4$, $PbSO_4$ (Lehmann, Arch. f. Hygiene, 16, 338), особенно же основной углекислый свинец (белила).

Указание на одинаковую ядовитость сернокислого и углекислого свинца см. W. Waibel, Chem. Zbl., I, 558, 1929.

⁴ Смертельное отравление свинцом — Samml. von Vergiftungsfällen S. Abt., A. S. 167, Chem. Zbl., I, 3954, 1935.

В судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины отмечен случай попытки отравления колхозного скота порошком ацетата свинца, брошенным в колоду, из которой пил скот.

⁵ Отмечено дело об отравлении детей компотом, сваренным в луженой посуде (1935). При этом пострадали лишь те дети, которые ели компот, стоявший до вечера в упомянутой посуде. При исследовании найден свинец.

⁶ Вследствие лужения или пайки консервных коробок оловом, содержащим значительное количество свинца.

⁷ Б. Фишер приводит случаи смертельного отравления свинцом при малом содержании его в воде (Bauert, Lehrbuch der gerichtlichen Chem., 2, Aufl. I, 1227, 1907).

В 1930 г. в Лейпциге было отмечено отравление при содержании 8—10 мг свинца на 1 л при потреблении воды в течение от 1 недели до 1 месяца. При этом вода, содержащая 3—4 мг на 1 л, уже причинила тяжелые заболевания.

уксуснокислого или азотнокислого свинца, служащие для „невидимого“ письма¹.

Наибольшее значение имеют свинец и его соединения при профессиональных отравлениях.

Широкое применение свинца в промышленности влечет за собой случаи отравлений рабочих в разного рода мастерских по обработке металла: рабочих заводов для приготовления свинцовых белил², маляров³, наборщиков и словолитчиков, рабочих резиновой промышленности и других лиц, соприкасающихся с препаратами свинца⁴ или металлическим свинцом. Хотя за последние годы, вследствие ряда мероприятий по охране труда, число свинцовых отравлений значительно снизилось, все же они остаются самыми частыми среди профессиональных заболеваний.

Вследствие широкого распространения свинца возможно нахождение следов его во внутренностях умерших от других причин⁵. Поэтому важно количественное определение, дающее материал для суждения о возможности в данном случае отравления свинцом⁶.

Открытие свинца в пищевых и вкусовых продуктах, красках, каучуке и пр.

При малых количествах объекта (1—5 г) можно применить сожжение с содой и селитрой (стр. 107). Свинец получается при этом в виде нерастворимого в воде осадка углекислого свинца (вместе с другими металлами, например, железом).

Осадок растворяют в возможно малом количестве азотной кислоты⁷, раствор выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды⁸ и исследуют на свинец (стр. 111). При большем количестве объекта (10—25 г) целесообразно производить разрушение серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 105).

После того как жидкость станет бесцветной (по удалении азотной кислоты), ее разбавляют равным объемом воды, добав-

¹ Например, при внешних сношениях преступников, содержащихся в тюрьмах. Для проявления в этих случаях служит сероводородная вода, раствор сернистого натрия (серной печени) и даже простое нагревание (частичное подогревание на месте букв).

² Постановление НКТ о свинцовых белилах от 1 января 1926 г., Гигиена труда, № 3, 1926. K. B. Lehmann, Die deutsche Bleifarbenindustrie, Berlin, 1925. Обзор законодательств, Гигиена труда, № 10, 137, 1925. J. Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 163, 336 и 372, 1911.

³ M. Sternberg, Wien. med. Wschr., 12, 1924.

⁴ Например, были случаи отравления шоферов и монтеров (Северная Америка) вследствие применения бензина с подмесью тетраэтил-свинца, $Pb(C_2H_5)_4$.

⁵ О нахождении свинца в моче и кале лиц, не имевших дела со свинцом см. R. A. Vehoc a. F. Thomann, Journ. amer. med. assos., v. 92, 1418.

⁶ О локализации свинца при отравлениях см. A. S. Minot, Journ. Industr. Hygiene, v. 6, 125, 149.

⁷ Или поступают по общему ходу обработки при сплавлении с содой и селитрой (стр. 107).

⁸ Если нужно, фильтруют.

ляют двойной объем винного спирта, оставляют на сутки и отфильтровывают осадок (или следы его) через возможно малый фильтр. Фильтр промывают разведенной серной кислотой, смешанной со спиртом, затем чистым спиртом. Далее осадок растворяют возможно малым количеством насыщенного раствора уксуснокислого аммония и с раствором производят реакции на свинец (стр. 111).

При еще больших количествах пищевых продуктов (например, 100—200 г) приходится применять более общий способ разрушения *соляной кислотой и бертолетовой солью* (стр. 102).

Для открытия свинца в маслах (например, в олифе), мазях и других жирных веществах их кипятят с разведенной *азотной кислотой*. По охлаждении отделяют слой жира, кислотный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды¹ и исследуют на свинец.

Для количественного определения свинца осадок углекислого свинца при разрушении сплавлением с содой и селитрой и по Фрезениусу и Бабо растворяют в возможно малом количестве уксусной кислоты; сернокислый свинец при разрушении серной кислотой растворяют в уксуснокислом аммонии и затем применяют, если можно, весовое определение (стр. 112), чаще же— при малых количествах свинца—*колориметрическое определение* (стр. 112) или *объемное* (стр. 112).

Открытие свинца в воде

1—2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке (в 200—250 см³)² до 50 см³ при питьевых водах и досуха—при сточных водах. В последнем случае органические вещества разрушают, в зависимости от их количества, или сплавлением с содой и селитрой (стр. 107), или нагреванием с серной кислотой и азотнокислым аммонием и далее производят *качественное и количественное* исследование на свинец³.

Открытие свинца в полуке и глазури посуды

Испытуемую посуду наполняют 4% уксусной кислотой (уксусом), добавляют 1% хлористого натрия⁴ и кипятят в течение часа. Жидкость выпаривают в фарфоровой чашке⁵. Остаток растворяют в нескольких каплях воды, испытывают на свинец (стр. 111) и производят при достаточном количестве его *колориметрическое* или *объемное* определение.

Для последнего посуду кипятят с раствором уксусной кислоты три раза. Уксусную кислоту сливают, посуду ополаски-

¹ При следах остатка—в нескольких каплях.

² Выгоднее при выпаривании в небольшой чашке многократно добавлять воду, чем выпаривать в большой (например, на 1 л) и затем смыть остаток с большой поверхности, что ведет к большим потерям.

³ Ср. L. Winkler, Ztschr. f. angew. Chemie, 26, 38, 1913.

⁴ Schoorl Ztschr. f. analyt. Chemie, 49, 741, 1910.

⁵ Понятно, испытанный подобным же способом на отдачу свинца глазурью.

вают и всю жидкость выпаривают, разбавляют до определенного объема и определяют свинец колориметрическим (стр. 112) или объемным путем (стр. 112)¹.

Для определения свинца в припоях, полу²де 1—2 г их обрабатывают в колбочке Эрленмейера на водяной бане концентрированной азотной кислотой, закрыв отверстие колбы часовым стеклом.

По окончании реакции жидкость разбавляют горячей водой, по отстаиванию отфильтровывают метаоловянную кислоту и промывают горячей водой до нейтральной реакции³. Фильтрат вместе с промывной водой выпаривают, остаток растворяют в воде, из раствора удаляют азотную кислоту нагреванием с серной кислотой и взвешивают сернокислый свинец (стр. 112).

При малых количествах свинец определяют объемным или колориметрическим путем.

Открытие свинца при профессиональных отравлениях

При профессиональных отравлениях приходится открывать свинец в моче и экскрементах исследуемых лиц, в пыли, осаждающейся из воздуха, и в самом воздухе рабочих помещений.

Открытие и количественное определение в моче и экскрементах

Исследуемую мочу⁴ выпаривают досуха.

а) При малых количествах сухого остатка его сплавляют с содой и селитрой (стр. 107). Наличие достаточного количества железа облегчает при последующей обработке осаждение углекислого свинца⁵. Осадок исследуется на свинец (см. стр. 111); последний определяется колориметрическим или объемным путем.

б) При больших количествах остатка органические вещества разрушают серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 105). По удалении азотной кислоты разбавляют водой и спиртом, выделяя при этом сернокислый свинец. Последний, хотя бы в виде следов, отфильтровывают, растворяют на фильтре раствором уксуснокислого аммония; с раствором проделывают качественные реакции на свинец и его колориметрическое или объемное определение.

в) Электролитическое выделение свинца. Мочу выпаривают, остаток обрабатывают концентрированной азотной кислотой⁶ и

¹ Понятно, здесь определяется только извлекаемый 4% уксусной кислотой свинец (условное определение).

² Полуду счищают острым ножом, чтобы не захватить меди (или железа — при исследовании жести).

³ Для определения олова осадок прокаливают и SnO_2 взвешивают.

⁴ Желательно суточное количество.

⁵ При наличии следов свинца супенсия окиси железа их захватывает и осаждает.

⁶ Для разрушения белковых и других тел, связывающих свинец.

снова выпаривают; операцию повторяют несколько раз; остаток смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают и очень слабо прокаливают в фарфоровом тигле, держа тигель высоко над небольшим пламенем, не допуская вспышек с пламенем. Остаток тщательно смешивают с порошком угля¹ и небольшим количеством соды и прокаливают². Прокаленную массу обрабатывают 20% азотной кислотой, разбавляют равным объемом воды, фильтруют, промывая на фильтре остаток до нейтральной реакции. Растворы, слитые вместе, и промывные воды сгущают выпариванием (до содержания 15—10% кислоты) и непосредственно применяют для электролиза³.

Жидкость помещают во взвешенную платиновую чашку, служащую анодом. В качестве катода применяется платиновая проволока⁴. Электролиз производят при силе тока в 0,5 А в течение 12—14 часов. На чашке осаждается PbO_2 . Конец осаждения определяют, добавляя немного воды и наблюдая, не появится ли на вновь смоченной части чашки в течение получаса светлобурый налет.

По окончании осаждения, не прерывая тока, промывают чашку при помощи сифона, добавляя слитую воду и не обнаружая при этом налета. Промывание продолжают до тех пор, пока промывная вода не будет иметь нейтральную реакцию. Тогда пропускание тока прекращают и снова промывают налет дистиллированной водой. Далее при достаточном количестве налета чашку высушивают при 180° до постоянного веса и взвешивают. При малом количестве налета тотчас же по прекращении тока налет, не высушивая, покрывают 5% раствором иодистого калия⁵, подкисленным уксусной кислотой. Когда бурый налет станет желтым ($\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbJ}_2$), жидкость сливают в колбочку с притертой пробкой, желтый налет на чашке обрабатывают 30% раствором уксуснокислого аммония. При этом PbJ_2 растворяется.

Раствор (вместе с водой, которой промывают чашку) сливают с жидкостью от первой обработки налета иодистым калием, прибавляют до обесцвечивания⁶ $n/1000$ раствора серноватистокислого натрия и титруют $n/1000$ раствором иода, добавив крахмального клейстера до синего окрашивания.

¹ Понятно, уголь, как и все употребляемые препараты, не должен содержать свинца („слепой опыт“).

² Последняя операция имеет целью при образовании PbSO_4 превратить его в PbS , растворимый в кислотах.

³ Выгода этого выделения заключается в избежании промежуточных осаждений.

⁴ Общая установка прибора см. Gadamer, Lehrbuch der Chemischen Toxikologie, 2. Aufl., 122, 1924.

⁵ Bernhard, Zschr. f. analyt. Chemie, 67, 97, 1925.

⁶ При обесцвечивании происходит поглощение выделившегося иода:



Открытие в воздухе. Для открытия свинца в осажддающейся пыли в разных местах рабочего помещения кладут белые листы бумаги (лучше глянцовитой, как при количественном анализе) определенного размера. Спустя одни или несколько суток при помощи обрезанного гусиного пера пыль сметают во взвешенную чашечку (или склянку для взвешивания) и взвешивают. Таким образом, узнают количество пыли, оседающей на известную площадь, например, 1 м².

Далее пыль в фарфоровой чашке на водянной бане обрабатывают несколько раз небольшими количествами азотной кислоты до полного побеления осадка. Остаток растворяют в не-

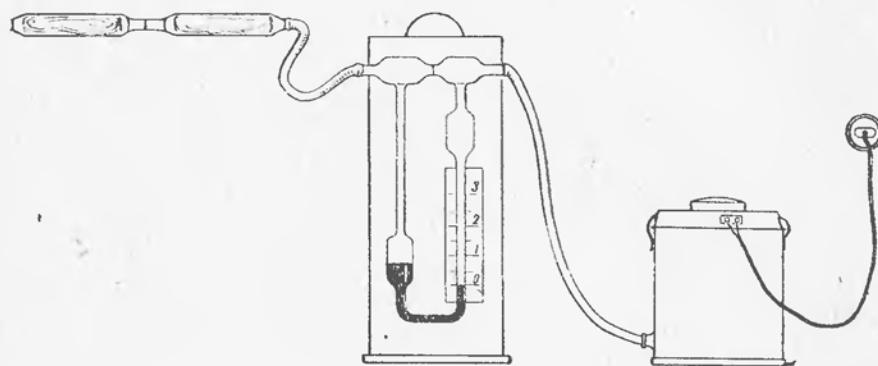


Рис. 7. Забор пробы воздуха при помощи пылесоса.

большом количестве воды и производят испытание на свинец (стр. 111) и другие металлы (см. ниже).

Определенное весовое количество пыли употребляют для количественного определения. По сожжении азотной кислотой органических веществ остаток растворяют в определенном объеме воды и производят колориметрическое (или объемное) определение свинца (см. стр. 112)¹.

Для открытия пыли свинца и его производных, взвешенной в воздухе, и паров свинцовых соединений через алонжи с очищенным асбестом², смоченным HNO₃ (10%), просасывают 100—200 л воздуха при помощи пылесоса, соединенного с газовыми часами или реометром (для определения объема просасываемого воздуха) (рис. 7). Просасывание может быть произведено и при помощи аспиратора. Содержимое алонжей промывают, жидкости

¹ При наличии других металлов свинец выделяют в виде сернокислого свинца и по растворению его в уксуснокислом аммонии производят определение.

² Волокнистый асбест сначала кипятят с концентрированной соляной кислотой, затем с водой повторно до исчезновения кислой реакции, далее промывают аммиаком и снова водой. При помощи „слепого опыта“ убеждаются в отсутствии свинца.

смешивают и все выпаривают в фарфоровой чашке на водянной бане досуха¹. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды и с раствором производят качественное и количественное испытание на свинец. Последнее часто производят нефелометрически, прибавляя к определенному объему испытуемой жидкости и стандартных растворов (из нитрата свинца) равные объемы растворов ацетата натрия и хромата калия, и сравнивая муть от хромата свинца.

БАРИЙ

Реакции

1. К капле (или нескольким) испытуемой жидкости прибавляют разведенной серной кислоты. Образующийся осадок или муть не растворяется от едкого натра и от уксуснокислого аммония и не чернеет от сероводородной воды.

2. Двухромовокислый калий дает желтый осадок, нерастворимый в едком натре.

3. Раствор сернокислого стронция дает осадок.

4. Раствор сернокислого кальция дает осадок.

5. При внесении раствора на платиновой проволочке в бесцветное пламя происходит окрашивание его в зеленый цвет.

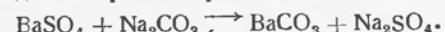
При разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью может осесть (при недостатке сульфатов) в виде сернокислого бария лишь часть бария; поэтому в дальнейшем фильтрат по осаждении сероводородом и сернистым амmonием (стр. 121 и 160) кипятят с небольшим количеством соляной кислоты, фильтруют, прибавляют разведенной серной кислоты и снова кипятят. Осадок отфильтровывают и сплавлением с углекислым калий-натрием переводят в углекислую соль. Сплав обрабатывают малым количеством воды, переносят на фильтр, промывают остаток на фильтре насыщенным раствором углекислого натрия², затем, когда промывная жидкость перестает давать реакцию на ион сульфата, промывают дистиллированной водой и растворяют остаток при помощи разведенной соляной кислоты³.

Количественное определение

Для количественного определения соединяют сульфат, полученный при разрушении, с сульфатом, полученным из фильтрата по осаждении сероводородом и сернистым амmonием (см. ниже,

¹ В случае надобности (обугливание) остаток снова обрабатываются азотной кислотой.

² Для предупреждения обратной реакции:



³ При получении мутного раствора, остатка некоторого количества BaSO₄ операцию сплавления повторяют.

стр. 121 и 160). Прокаливают с азотнокислым аммонием для удаления следов органических веществ и взвешивают.

Только барий, определяемый этим путем, имеет токсикологическое значение, так как следы бария распространены в природе.

Токсикологическое значение

Соли бария, преимущественно углекислый барий, применяются в качестве отравы для мышей; в связи с этим они были причиной отравления людей^{1,2}.

Сернокислый барий не ядовит вследствие своей нерастворимости в жидкостях организма; он дается в больших дозах внутрь при просвечивании желудка и кишечника — при рентгеноскопии и рентгенографии.

Смешение с углекислым барием³, а также неполное удаление растворимых в воде солей (хлористой и азотнокислой) и углекислого бария⁴ служило причиной смертельных отравлений.

Испытание сернокислого бария⁵ на растворимые в воде и соляной кислоте соли бария

Сернокислый барий в наибольшем количестве, в котором он будет применяться, например, 100 г⁶, обрабатывают 100 см³ горячей дистиллированной воды, отфильтровывают жидкость при помощи воронки Бюхнера и водяного насоса (фильтро-

¹ Отравление карбонатом бария—Samml. von Vergiftungsfall., Bd. 4, Abt., A. S. 101, Bd. 7, S. 209, 1936.

² В судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины зарегистрирован случай отравления лошади порошком,енным ветеринарным врачом под названием „гипосульфит“. Порошок применялся для мытья лошадей при чесотке и по анализу в судебно-химическом отделении оказался состоящим в одной пробе из 47% хлористого бария и 1% гипосульфита натрия; в другой пробе—из 56% хлористого бария и 41% гипосульфита, отчасти подвергшихся обменному разложению.

³ Такой случай имел место в Москве.

⁴ Во время мировой войны в заведуемую мной тогда лабораторию военного ведомства был доставлен в большом количестве препарат сернокислого бария, приготовленный в одной из лабораторий, работавших на „оборону“. При этом оказалось, что препарат содержит растворимые в соляной кислоте соли бария. Особая осторожность консультанта одного из военных госпиталей, проф. Г., предотвратила в этом случае печальные последствия. Препарат, промытый соляной кислотой и водой до полного удаления растворимых в них солей, уже мог употребляться рентгенологами.

⁵ Понятно, что это исследование не исключает исследования на мышьяк, присутствие которого возможно в BaSO₄.

⁶ Часто при таком исследовании берут несколько граммов BaSO₄ (например, 5 г) и в них не находят растворимых солей или находят следы. Между тем, применение в рентгенологии больших количеств BaSO₄ повлечет введение в организм уже значительного количества растворимых солей.

Исследование больших количеств вполне возможно и потому, что препарат при исследовании не теряется, а после промывания соляной кислотой снова промывается водой до нейтральной реакции, высушивается и возвращается для употребления.

вание при помощи разреженного пространства)¹. Операцию повторяют три раза. Жидкости сливают, профильтровывают и выпаривают досуха, остаток растворяют в нескольких кубических сантиметрах воды (при следах остатка—в нескольких каплях) и производят реакции на барий. Далее промытый водой сернокислый барий обрабатывают разведенной соляной кислотой (5%), поступая вышеописанным образом, и исследуют на барий солянокислый раствор.

В водной и солянокислой вытяжке определяют количество бария, переводя его в сернокислый барий и взвешивая.

ОБРАБОТКА СЕРОВОДОРОДОМ ФИЛЬТРАТА ПО РАЗРУШЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕЙ (ПОСЛЕ ОТФИЛЬТРОВАНИЯ ОСАДКА AgCl, PbSO₄ и BaSO₄)

Жидкость, нагретую до 40—50°², помещают в толстостенную эрленмейеровскую колбу, заткнутую пробкой с двумя проходящими через нее трубками; из них одна доходит почти до дна колбы и служит для пропускания сероводорода, другая—подвижная: вначале, при пропускании сероводорода до вытеснения воздуха из прибора, конец ее находится над жидкостью, затем опускается в жидкость, и насыщение сероводородом идет при несколько повышенном давлении и без введения воздуха³. Через жидкость пропускают очищенный сероводород (см. стр. 25) до полного насыщения⁴, что требует сравнительно большого времени (например, для насыщения жидкости из 200—300 г внутренностей требуется 8—12 часов). Это обусловливается потреблением сероводорода на процессы восстановления, преимущественно солей окиси железа, всегда присутствующих во внутренностях и часто в других объектах исследования:



а также содержащихся иногда пятивалентных соединений мышьяка и сурьмы, хромовой кислоты и т. д.:



и т. д.

¹ Можно отфильтровать и через обыкновенный фильтр, но это менее удобно—необходимо более продолжительное промывание.

² В нагретой жидкости быстрее идут процессы восстановления под влиянием сероводорода: $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$; $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$ и т. д., после чего только и начинается осаждение сернистых соединений.

³ Сероводород при этом защищается от окисления кислородом воздуха: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$.

⁴ В насыщении жидкости убеждаются при помощи бумажки, смоченной уксуснокислым свинцом и высушенной, поднося ее к отверстию колбы спустя один час по прекращении пропускания.

Спустя сутки убеждаются в *сохранении состояния насыщения сероводородом* (при помощи бумажки, смоченной уксуснокислым свинцом и высушенной, поднося ее к отверстию колбы). При отсутствии свободного сероводорода жидкость снова им насыщаются и оставляют опять на 24 часа.

Далее осадок отфильтровывают через небольшой гладкий фильтр из *плотной бумаги*¹, промывают осадок сначала сероводородной водой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Этот второй осадок обыкновенно обозначают буквой В.

Фильтрат от осадка В почти вдвое разбавляют водой, нагревают до 50° и снова осаждают сероводородом². В случае появления осадка его обрабатывают, как осадок В, и присоединяют к последнему.

Фильтрат после второго осаждения оставляют для открытия металлов *группы сернистого аммония* (преимущественно цинка и хрома).

ОБРАБОТКА ОСАДКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ОСАЖДЕННЫХ ВМЕСТЕ С НИМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ³

Осадок В, не снимая с фильтра, обрабатывают смесью *многосернистого аммония и концентрированного раствора аммиака*, профильтровывая жидкость в соответствующего размера фарфоровую чашку. Для более продолжительного действия смеси многосернистого аммония и аммиака фильтрование замедляют, вводя в трубку воронки свернутую цилиндриком фильтровальную бумагу. Когда пройдет первая порция извлечения, ее снова переливают в воронку. Затем два-три раза воронку снова наполняют смесью растворов вышеупомянутых веществ.

В остатке на фильтре могут быть все остальные металлы, осаждаемые сероводородом: серебро (при разрушении серной кислотой), свинец (при неполном осаждении в виде сернокислого свинца), висмут, ртуть и медь (речь идет о металлах, имеющих токсикологическое значение) — осадок С. О наличии их будет свидетельствовать *черный цвет осадка* или хотя бы *черно-серый налет* на белой бумаге фильтра.

Иногда остаток сернистых соединений (особенно при наличии ртути) имеет вид отдельных черных точек. Поэтому необходимо очень осторожно смывать остаток на дно фильтра и вести обследование не только простым глазом, но и при помощи лупы.

При отсутствии сернистых металлов на фильтре остается *совершенно белый налет* или даже осадок серы.

Фильтрат аммиачно-сернистого извлечения² (от осадка С) подвергают обработке для открытия мышьяка, сурьмы и олова.

ОБРАБОТКА АММИАЧНО-СЕРНИСТЫГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ (ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАДКА С)

Жидкость выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха, остаток обрабатывают *концентрированной азотной кислотой*³ и снова выпаривают.

В зависимости от цвета осадка операцию повторяют один-два раза. При этом получается небольшой *бледно-желтый остаток*. Остаток смешивают с сухой содой (Na_2CO_3)⁴, смачивают малым количеством воды, хорошо смешивают фарфоровым шпателем и снова высушивают. Остаток стирают с *сухой смесью* равных количеств углекислого и азотнокислого натрия; остаток

лический мышьяк. Поэтому каждую новую порцию (крупинку) можно добавлять тогда, когда сплав будет совершенно белым.

При больших количествах мышьяка, даже при *осторожном* добавлении ощущается чесночный запах окисляющихся паров мышьяка, но такие количества его лежат вне возможностей количественного определения.

Расплавленная смесь иногда имеет черный цвет, несмотря на полное сгорание угля. При охлаждении сплава *черный* осадок опускается на дно. Это бывает при наличии *меди* в исследуемом объекте (вследствие заметного растворения сернистой меди— CuS —в многосернистом аммонии).

Сплав может содержать *мышьяк* в виде *мышьяковокислого натрия* (Na_3AsO_4), *сурьму* в виде метасурьмянокислого натрия (Na_3SbO_3), *олово* в виде оловянонатриевой соли (Na_2SnO_3) и *меди* в виде окиси¹.

Сплав обрабатывают горячей дистиллированной водой, причем мышьяковокислый натрий растворяется, давая прозрачный раствор. В присутствии сурьмы и олова получается белый осадок или муть, а при наличии меди получается черная окись меди.

Жидкость вместе с осадком помещают в маленькую эrlenmeyerовскую колбочку и пропускают угольный ангидрид до насыщения: при наличии олова происходит выделение оловянной кислоты.

Описанная операция необходима, так как Na_2SnO_3 совершенно нерастворим в присутствии натриевых солей, но растворяется в чистой воде (что и было бы при промывании).

Далее осадок (если он есть) отфильтровывают (осадок D).

Фильтрат от осадка D, в котором может содержаться мышьяк, помещают в небольшую фарфоровую чашечку (ополаскивая колбочку и сливая в чашечку), осторожно добавляют во избежание разбрзгивания² избыток разведенной серной кислоты и нагревают на пламени с сеткой для удаления азотной кислоты до полного удаления воды и до начала выделения тяжелых паров серной кислоты, поднимающихся с поверхности жидкости (см. стр. 106).

Каплю жидкости (по прибавлении капли воды и охлаждении) смешивают с раствором *дифениламина* в концентрированной серной кислоте. При полном удалении азотной кислоты не будет посинения. При наличии последнего жидкость по охлаждении смешивают с водой и снова нагревают. Операцию повторяют до *полного*³ удаления HNO_3 . Далее жидкость разбавляют пяти-

¹ Оксись меди выделяется при разложении углекислой соли меди, сначала образующейся при сплавлении.

² Происходит выделение CO_2 из соды и N_2O_3 (и продуктов его разложения) из азотистокислого натрия, образующегося из азотокислого натрия при восстановлении (сжигании).

³ Удаление HNO_3 имеет существенное значение при дальнейшем испытании на мышьяк в аппарате Марша.

кратным объемом воды¹, подготавливая этим для испытания на *мышьяк* в аппарате Марша (см. ниже).

При наличии осадка D его помещают на часовое стеклышко², растворяют в концентрированной соляной кислоте и в растворе открывают *сурьму*, *олово* и *меди*³ (при наличии черного осадка).

мышьяк

Общий ход открытия

Для основного испытания на *мышьяк* служит способ Марша со внесенными в него изменениями⁴.

Способ Марша является единственным допустимым для судебно-химических исследований, так при нем возможна проверка полученного результата. Образование в трубке аппарата Марша серебряного налета еще не является окончательным доказательством наличия *мышьяка* (разложение углеводородов—образование копоти—может вести к появлению слабых налетов). Окончательным доказательством является переведение серебряного налета путем окисления в *белый налет мышьяковистого ангидрида*, имеющего под микроскопом характерный кристаллический вид (см. стр. 130). Это упускается из вида некоторыми судебными химиками (даже при инструктировании молодых товарищей), предлагающими пользоваться вместо способа Марша потемнением или пожелтением бумажек, смоченных растворами нитрата серебра, хлорида или бромида ртути (II), что не дает возможности проверки и потому не является вполне объективным доказательством.

Принцип способа. Мышьяковая кислота, получающаяся при предыдущей обработке объекта исследования, содержащего *мышьяк*, восстанавливается водородом в момент выделения в *мышьяковистый водород* — AsH_3 :



Открытие H_3As . 1. Смесь водорода и H_3As зажигают⁵: при больших количествах мышьяка получается *синеватое пламя*, ощущается чесночный запах, а при внесении в пламя холодных фарфоровых предметов на них образуются серебряные пятна

¹ Иногда такой раствор при охлаждении закристаллизовывается; в этих случаях добавляют еще воды до растворения.

² При следах осадка его смывают, проколов фильтр, небольшим количеством воды и жидкость испаряют.

³ Большая часть меди будет в осадке C с другими металлами группы сероводорода, при рассмотрении которых будут изложены реакции на *меди*.

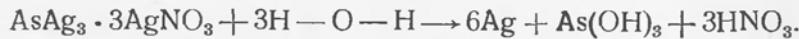
⁴ Более полное и точное название этого способа — способ Марша-Либиха (G. Lockemann, Zschr. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905) или Марша-Либиха-Берцелиуса (Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, 2 Aufl., I, 71).

⁵ Первонаучальный прием Марша — см. James Marsch, Edinburgh. New Philos. Journ., 21, 229, 1836. Liebig's Annalen, 23, 207, 1837.

металлического мышьяка (и твердого мышьяковистого водорода— $(\text{AsH}_3)_n$ ¹).

2. Смесь водорода и H_3As пропускают через накаленную в одном месте трубку: позади накаленной части трубы получается серебряный налет металлического мышьяка (и твердого мышьяковистого водорода) вследствие разложения: $2\text{AsH}_3 \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2$.

3. Мышьяковистый водород пропускают в разведенный раствор азотнокислого серебра: получается почернение вследствие выделения (восстановления) металлического серебра:



Воспроизведение. Колбу в 100 см³³ затыкают корковой пробкой с двумя⁴ отверстиями. Через одно отверстие проходит капельная воронка, через другое— трубка, согнутая под прямым углом, соединенная с U-образной или прямой хлоркальциевой трубкой⁵. С последней соединяется восстановительная трубка при помощи черного каучука (стык в стык). Восстановительная трубка приготавляется из тугоплавкого стекла; в одном или нескольких местах она имеет значительные сужения⁶ (например, до 1,5 мм при внутреннем диаметре трубы в 4 мм), конец ее вытягивается в острие, согнутое почти под прямым углом.

Весьма целесообразно пользоваться для получения AsH_3 колбочкой с притертой пробкой, без резиновых соединительных частей, подобной изображенной на рис. 8, принятой в судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины.

¹ Вследствие сгорания одного водорода аналогично образованию копоти (аморфного углерода) при внесении холодных предметов в пламя свечи, керосиновой лампы и др.

² В насыщенном растворе AgNO_3 (в присутствии твердой соли) это соединение желтого цвета может быть получено.

³ При значительно большем объеме реакционной колбы чувствительность реакции уменьшается. Удобен так называемый аппарат Митчерлиха, в котором реакционным сосудом служит трубка, расширенная снизу в цилиндр, вместимостью в 40—50 см³. Нижнее отверстие его заткнуто пробкой с прорезом для прохождения жидкости. Трубку при помощи пробки вставляют в небольшой цилиндр. Через пробку проходит капельная воронка. Сверху реакционная трубка оканчивается присоединенным при помощи черного каучука (стык в стык) металлическим краном, к концу которого пришлифована металлическая трубка, соединяющаяся с хлоркальциевой трубкой. В принципе описанный аппарат сходен с аппаратом Бернтропа (см. Chem. Zbl. 1906, II, 156, *Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie*, 2 Aufl., 150, 1924, 1).

⁴ Иногда делают и третье отверстие с сифонной трубкой, доходящей до дна колбы для удаления части жидкости во время работы.

⁵ Прокаленный CaCl_2 насыщается угольным ангидридом. Локман (Zsch. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905) советует брать кристаллический хлористый кальций (изображение прибора см. Gadamer, стр. 152). Бата каталитически несколько разлагает AsH_3 . G. Lochkemann, Zeit. f. Anal. Chem., Bd. 99, S. 118.

⁶ Перед сужениями места для накаливания обертываются медной сеткой для равномерного нагревания.

Реакционную колбу ставят для охлаждения¹ в чашку или кристаллизатор с холодной водой.

В колбу помещают 10 г купированного „судебно-химически“ чистого цинка. Чистый цинк плохо реагирует с кислотами, поэтому его купируют, погружая на одну минуту в 1/20% раствор сернокислой меди, и хорошо промывают водой². Приливают

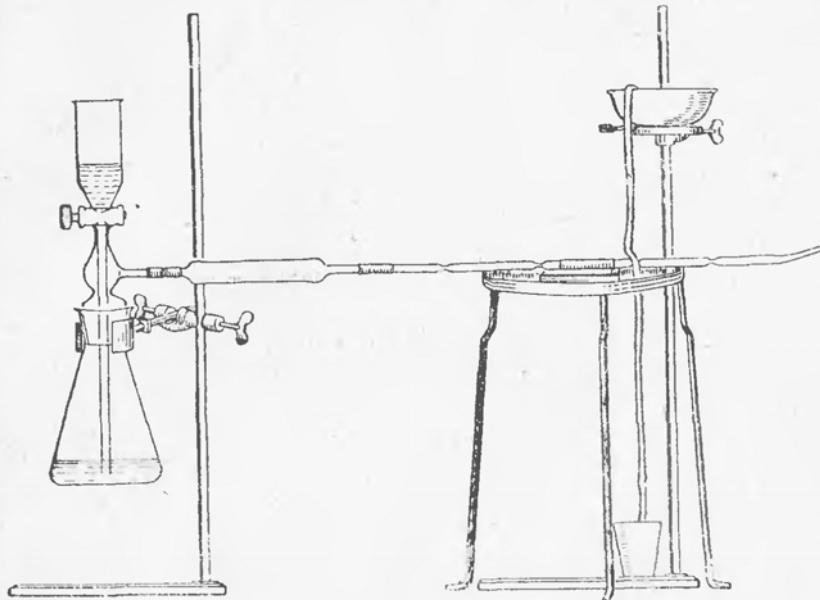


Рис. 8. Аппарат Марша (суд.-хим. отд. ГНИИСМ).

приблизительно 20 см³ разведенной „судебно-химически“ чистой серной кислоты (1:10, или 1:8 по объему)³.

Затем, чтобы убедиться в вытеснении воздуха из прибора, через 15—20 минут над вытянутым концом восстановительной трубки помещают опрокинутую узкую пробирку. По вытеснении из нее воздуха водородом ее снимают, затыкают пальцем, относят от аппарата и зажигают; при вытеснении воздуха водород вспыхивает без треска взрыва.

Тогда водород, выходящий из прибора, зажигают и накаливают восстановительную трубку перед суженными местами до

¹ При надобности добавляется лед. Важно, чтобы не было значительного повышения температуры реакции, при котором может итии восстановление H_2SO_4 в H_2S , что понижает чувствительность реакции.

² Добавление катализаторов, как H_2PtCl_6 , CuSO_4 , во время операции понижает чувствительность реакции и даже может при больших количествах прекратить образование AsH_3 (меди).

³ Кислота берется 15—18%. При большой концентрации легче может наступить восстановление H_2SO_4 :



слабо красного каления¹. Для охлаждения суженные места оберывают фитилем из гигроскопической ваты, верхний конец которого опускается в чашечку с водой, а нижний — в стакан для стекания жидкости.

Спустя один час², подложив под трубку белую бумагу, наблюдают, не появится ли буроватосерый налет в суженных и охлаждаемых местах восстановительной трубы.

При отсутствии налета можно приступить к испытанию, постепенно приливая через капельную воронку подготовленную для исследования на мышьяк жидкость. Сначала, отставив горелку от накаленной части трубы, смотрят, нет ли окрашивания

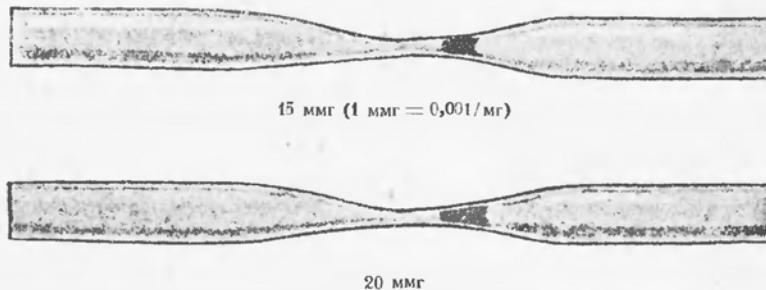


Рис. 9. Налет металлического мышьяка в трубке Марша.

ния пламени в характерный для мышьяка синеватый цвет, и отмечают, не ощущается ли чесночный запах. Затем в пламя вносят крышечки от фарфоровых тиглей или наружную поверхность фарфоровой чашечки, в которую для охлаждения наливают вода³. При больших количествах мышьяка (несколько миллиграммов) получаются характерные буроватосерые металлические блестящие налеты (металлического мышьяка и твердого мышьяковистого водорода)⁴. Далее при отсутствии налетов на фарфоре, а также для получения налетов, представляемых как *sogrus delicti*, восстановительную трубку снова накаливают перед суженными местами. При отсутствии быстрого образования налетов опыт продолжают в течение часа⁵ и наблюдают образование налетов в суженных местах трубы.

Затем, повернув восстановительную трубку (на 180°), вынутый конец ее опускают в колбочку с 2—5% раствором

¹ Всего удобнее — горелкой Теклю с щелебразной насадкой.

² При ослаблении тока водорода понемногу добавляют разведенной (как выше указано) серной кислоты. Иногда наблюдение производят через полчаса; пробу с испытуемой жидкостью тогда нужно производить также в течение получаса.

³ Пластиинки из необожженной глины для этого не годны.

⁴ Налеты служат для дальнейшего испытания.

⁵ Или получаса, смотря по времени предварительного испытания.

азотнокислого серебра, слабо подщелоченным аммиаком¹, и наблюдают почернение вследствие выделения металлического серебра.

Второе и третье испытания отличаются большей чувствительностью, дающей возможность открывать десятые доли миллиграмма² — граница, которая и важна для судебно-химического анализа, так как дальнейшее повышение чувствительности³ повлекло бы открытие следов мышьяка, находящихся почти всюду (см. „Токсикологическое значение мышьяка“, стр. 133). Достаточно указать на распространение следов мышьяка дымом от сжигания каменного угля и на применение соединений мышьяка для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

Для проверки целесообразно оставшуюся от испытания по Маршу часть жидкости подвергнуть снова действию тока сероводорода и получить желтый осадок сернистого мышьяка⁴.

Проверке подвергаются и налеты металлического мышьяка⁵.

Восстановительную трубку отделяют от прибора и, держа наискось, осторожно нагревают место налета: мышьяк возгоняется в токе воздуха, осаждаясь в холодной части (в капилляре острия восстановительной трубы) в виде белого налета мышьяковистого ангидрида ($4\text{As} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3$), причем у верхнего конца трубы ощущается его чесночный запах.

Под микроскопом и даже под лупой видно кристаллическое строение белого налета — октаэдры и тетраэдры (рис. 10, стр. 130).

Особенно наглядным и доказательным является приложение к делу микрофотограммы этого налета.

При пропускании сухого сероводорода через трубку белый налет принимает желтый цвет, переходя в сернистый мышьяк (As_2S_3).

Желтый налет не изменяется при пропускании хлористого водорода.

¹ Аммиак нужен для связывания азотиой кислоты, образующейся при восстановлении:



² Способ Марша сам по себе в описанной форме дает возможность открывать тысячные доли миллиграмма, но предыдущее осаждение сероводородом ограничивает чувствительность нашего судебно-химического испытания на мышьяк. Гадамер указывает, что при осаждении сероводородом на каждые 100 см³ раствора в нем остается 0,01 мг мышьяка.

³ См. A. Gaultier, Comptes rendus de l'Academie des Sciences, 137, 158. G. Lockemann, Zschr. für angewandte Chemie, 18, 416, 1905. Guillatum F. Schaefer, Ann. Chim. analyt. apl. 12, 152, Chem. Zbl., I, 1511, 1907. Billeter, Helv. Chim. Acta, I, 75, 1918. J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 151, 1924.

⁴ Такое вторичное пропускание сероводорода, показывающее, что мышьяка находятся не следы, а более или менее весомые количества, особенно советует Витали (Vitali).

⁵ Чернобурый налет может быть от разложения углеводородов (действие H_2SO_4 на попавшую пыль). Проверка накаливанием (отсутствие возгора As_2O_3) дает возможность отличить этот налет от налета мышьяка.

Налеты металлического мышьяка, мышьяковистого ангидрида и сернистого мышьяка в запаянных отрезках трубок могут быть представлены как *corpus delicti*.

Источники возможных ошибок при испытании по Маршу

Хотя сурьма и отделяется в ходе анализа (при сплавлении с содой и селитрой, стр. 124), все-таки необходимо убедиться, что не осталось следов сурьмы и исключена возможность образования SbH_3 и налета металлической сурьмы¹:

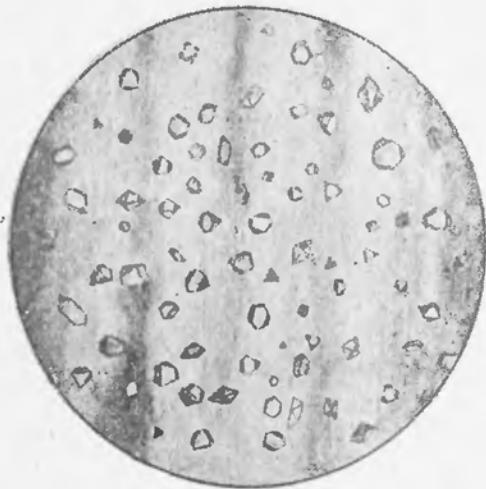


Рис. 10. Налет A_2O_3 в капилляре острия трубы Марша.

воздонке в воздухе дают аморфные белые налеты (Sb_2O_3): под лупой и микроскопом не видно октаэдров и тетраэдров.

5. Белые налеты окиси сурьмы от тока сероводорода принимают красную или черную окраску сернистой сурьмы (две модификации Sb_2S_3).

При пропускании хлористого водорода окраска исчезает (отличие от мышьяка).

6. Черный осадок при пропускании газа из аппарата Марша в $AgNO_3$ ³ отфильтровывают, жидкость наливают в пробирку и осторожно приливают слой аммиака; только при наличии



² Раствор получается осаждением хлорной извести солой; затем раствор фильтруется. Проверяется его способность растворять пятна мышьяка. Употребляется свежеприготовленный раствор: после стояния раствор начинает растворять сурьму (возможно вследствие образования $NaClO_2$).

³ Получается без подщелачивания аммиаком.

мышьяка появляется желтое кольцо (мышьяковистокислого серебра¹).

7. При содержании в исследуемой жидкости соединений углерода (даже пыли) в восстановительной трубке могут получиться налеты угля.

Сгорание при накаливании в токе воздуха, отсутствие образования белого кристаллического налета As_2O_3 отличают их от налетов мышьяка.

8. Образование H_2S ² может дать желтые или буроватые налеты серы. Сгорание с образованием SO_2 (запах) отличает их от мышьяка. Понятно, что самое смешение возможно лишь со слабыми налетами мышьяка, которые и сами по себе мало доказательны.

С другой стороны, и при наличии мышьяка может не получиться налетов. Это может обуславливаться: 1) присутствием окислителей, как хлор и азотная кислота³; 2) наличием значительного количества солей многих металлов (рутти, меди и железа⁴ и т. д.), мешающих образованию мышьяковистого водорода; 3) наличием селена в серной кислоте (образование As_2Se_3) и 4) восстановлением H_2SO_4 в H_2S (образование As_2S_3)⁵.

Количественное определение

1. При больших количествах мышьяка, что видно по осадку от сероводорода, превалирующему над осадком органических веществ, удобно весовое определение в виде $Mg_2As_2O_7$.

Кислую жидкость нейтрализуют аммиаком до слабо кислой реакции⁶, по каплям, помешивая, добавляют магнезиальной смеси (стр. 91), затем на $\frac{1}{3}$ объема 10% аммиака, ставят на 12 часов, фильтруют через тигель Гуча (или тигель с пористым дном), последний помещают при помощи асбестового кольца в больший фарфоровый тигель и слабо прокаливают до постоянного веса⁷. Количество мышьяка обычно перечисляют на As_2O_3 .

¹ При пропускании AsH_3 в раствор азотокислого серебра мышьяк переходит в мышьяковистую кислоту ($H_3AsO_3 + 3AgNO_3 \rightleftharpoons Ag_3AsO_3 + 3HNO_3$).

Аммиак, связывая HNO_3 , сдвигает равновесие вправо: AsH_3 дает с $AgNO_3$ осадок $SbAg_3$.

² См. предупреждение восстановления: $H_2SO_4 + 8H \rightarrow H_2S + 4H_2O$ (стр. 127)

1) охлаждение реакционной колбы;

2) достаточное разведение H_2SO_4 .

³ См. полное удаление азотной кислоты, стр. 106.

⁴ 10% меди, даже осажденной на цинке, количественно удерживают мышьяк (Локман).

⁵ Предосторожности и источники ошибок при испытании по Маршу см. Lockettann, Zschr. ang. Chem., Bd. 48, S. 149. Применение им осаждения гидроокисью железа внушило опасения за полноту образования AsH_3 .

⁶ При щелочной реакции осаждение магнезиальной смесью может дать среднюю соль $Mg_3(AsO_4)_2$, которая уже не дает $MgNH_4AsO_4$ ($Mg_2As_2O_7$) и этим изменяет вес.

⁷ Условия осаждения магнезиальной смесью см. W. Morgan, Journ. Amer. chem. Soc., V. 49, p. 1451.

2. Возможно определение мышьяка по выделению иода из KJ мышьяковой кислотой: сернокислый раствор (получаемый по ходу определения для испытания в аппарате Марша) разводят до содержания 33% H_2SO_4 (в колбочке с притертой пробкой), прибавляют 4% иодистого калия и спустя 20 минут титруют гипосульфитом. При этом нужно предварительно вполне убедиться, что используемый раствор не содержит окислов азота (реакция с дифениламином)¹.

3. Мышьяк после разрушения получается в виде мышьяковой кислоты; казалось бы вполне применимой должна быть чувствительная реакция на мышьяковую (и фосфорную) кислоту по Дениже — появление синей окраски от сульфомолибденового реагента. Однако опыты, проведенные в судебно-химическом отделении Государственного научно-исследовательского института судебной медицины показали, что осадок от осаждения сероводородом, по разрушении сплавлением с содой и селитрой, содержит заметные количества фосфорной кислоты (из разрушаемых внутренностей), что делает реакцию Дениже в этом случае непосредственно неприменимой.

Одновременное нахождение мышьяковой и фосфорной кислот требует отделения мышьяка в виде хлористого мышьяка (см. стр. 94)².

4. Ряд количественных определений основан на изменении от AsH_3 цвета бумажек, пропитанных хлоридом или бромидом ртути (II). Такие определения удобны при весьма малых количествах мышьяка. Ряд пробирок затыкают хорошиими корковыми пробками с отводящими тонкими трубочками, в которые помещают совершенно одинаковые полоски фильтровальной бумаги, пропитанные раствором хлорида (или, что чувствительнее, бромида) ртути (II). В пробирки помещают: в одну — испытуемый раствор, в другую — дестиллированную воду в количестве, равном объему испытуемого раствора (для „слепого опыта“), в остальные — различные количества стандартного раствора, приготовленного из $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, соответствующие сотым и

¹ Применение этого метода было подробно разработано М. С. Бороздиной (в дипломной работе на химико-фармацевтическом факультете 2 МГУ в 1929 г.). При малых концентрациях As реакцию нужно вести в атмосфере CO_2 . Этим путем можно определить 4 мг As.

² По отношению к определению мышьяка во внутренностях этот способ был проверен в Государственном научно-исследовательском институте судебной медицины А. Брехштедт (Лабораторная практика, 1939 г. № 4, стр. 21). При этом оказалось, что потери составляют при количествах около 1 мг 7%; при десятых долях миллиграммма — от 10 до 20%. Причиной потерь является большое число промежуточных операций (разрушение внутренностей, отгонка хлористого мышьяка и его окисление в мышьяковую кислоту).

Опыты Брехштедт показывают, что при количествах мышьяка 4 мг и выше (что узнается предварительным количественным определением или оценкой по налету в аппарате Марша) лучшие результаты дает иодометрическое определение, а при количествах от 4 до 0,5 мг пригоден упомянутый выше способ с отгонкой $AsCl_3$. Об определении еще меньших количеств путем изменения цвета бумажек, пропитанных раствором хлорида или бромида ртути (II) см. 4.

тысячным долям миллиграмма мышьяка, и дополняют водой до объема испытуемого раствора. Затем во все пробирки прибавляют равные количества серной кислоты и металлического цинка, вводят в пробирки кусочки гигроскопической ваты, пропитанной ацетатом свинца и высущенной, затем затыкают пробками с трубочками, содержащими реактивные бумажки. Спустя 1 час одновременно констатируют отсутствие изменения в цвете бумажки в „слепом опыте“ и сравнивают изменение в цвете бумажки в опыте с испытуемой жидкостью с бумажками в опытах со стандартными растворами¹.

Токсикологическое значение

Одним из самых старых ядов при умышленных отравлениях является мышьяк. Открытие мышьяка было первым шагом судебной химии². Широкое применение белого мышьяка (мышьяковистого ангидрида — As_2O_3) для уничтожения тараканов, крыс и т. д. создало ему повсеместную известность и сделало его общедоступным, что в связи с отсутствием запаха и сладковатым вкусом сделало его особенно удобным орудием преступлений. Особенно часто случаи отравлений встречались в наших деревнях. Мышьяк как оружие мести, средство для освобождения от мужа, свекрови и т. д. часто фигурировал в судебных процессах. С начала XX столетия число отравлений мышьяком начинает падать: более распространенным оказывается новое страшное средство — сулема.

Применение препаратов мышьяка в борьбе с вредителями полей и садов несколько повысило число отравлений мышьяком.

Борьба с насекомыми, крысами, мышами и т. д. при помощи мышьяка при неосторожном с ним обращении может повести к случайным отравлениям.

Бумага от мух, содержащая 1—2% мышьяковистого ангидрида, растворенного при помощи соды, разложенная на тарелках с сахарным сиропом, неоднократно служила причиной отравления маленьких детей, лизавших содержимое тарелок.

Отрава для мышей, содержащая мышьяковистый ангидрид (белый мышьяк), положенная в закрома и другие хранилища для зерна, муки и пр., в ряде случаев часто являлась источником отравления большого числа людей³.

¹ Определение по выделению иода мышьяковой кислотой см. L. Rosen-thaller, Zschr. f. analyt. Chem., 45, 596, 1906. K. Böttger и W. Böttger, Zschr. für analyt. Chemie, 70, 97, 1927. B. Ortmont, Zschr. f. analyt. Chemie, 70, 310, Chem. Zbl., 1, 2112, 1927. Колориметрическое определение мышьяка пробой Гуттейта: Тредвел. Качественный анализ. Beck и Merres, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, 50, 38, 1917. Smith и Hollins, Zschr. für analyt. Chemie, 475, 1918 и литература за последние годы.

² Первоначальная проба Марша была предложена в 1836 г.; разрушение органических веществ по Фрезениусу и Бабо — в 1844 г.

³ Так, например, в начале нынешнего столетия (около 1905 г.) массовое отравление произошло в одном из подмосковных уездных городов вследствие попадения таким образом мышьяковистого ангидрида в гороховую муку.

Отравление тараканов парижской или швейнфуртской зеленью (зелень Шееле, мышьяковистая медь) путем ее нагревания давало случаи отравлений.

Употребление швейнфуртской зелени (мышьяковистой меди) для борьбы с вредителями садов может вести за собой попадание мышьяка во фрукты и ягоды¹.

Швейнфуртская зелень часто служила для окраски елочных свечей², вызывая тем если не смертельные, то во всяком случае тяжелые отравления.

Далее мышьяк часто встречается и в других минеральных красках в виде примеси, например, в *oxах* (окиси железа)³ и во всех красках, при выработке которых применяется серная кислота, содержащая мышьяк.

Нахождение мышьяка в серной кислоте — *обыкновенное явление*; с ней мышьяк заносится в патоку, а затем с патокой — в другие пищевые вещества.

Присутствие мышьяка в серной и соляной кислотах может вызвать острые и хронические отравления при растворении в них металлов. Так, например, при паянии употребляется кислота для очистки поверхности металлов от окислов⁴, при приготовлении солей. При этом отравляющим агентом является образующийся мышьяковистый водород, сравнительно часто вызывающий хронические профессиональные заболевания⁵.

Сернистый колчедан, содержащий мышьяк, может явиться причиной отравлений при производстве серной кислоты по камерному способу, особенно при чистке камер⁶.

Применение мышьяковых красок для печатания обоев, а также добавление швейнфуртской зелени к клейстеру, которым приклеивают обои для предохранения от порчи, вызывает в сырьих помещениях (вследствие развития плесени) появление

¹ О содержании As во фруктах см. E. Remy. Dtsch. med. Wschr., Bd. 53, S. 1518. Автор нашел от 0,06 до 2,7 мг As на 1 кг (применение арсенита свинца).

О нахождении As и Pb на овощах и фруктах см. K. Lendlich u. F. Mayer, Zschr. f. Untersuch. Nahrungsmitteln, Bd. 52, S. 441, Bd. 54, S. 137. Мышьяк в табаке: Remington, Journ. Amer. Chem. Soc., vol. 49, p. 1411.

² См. например, сообщение Лове (The Analyst, 14, 83, 1889). Между 1903 и 1910 г. в Москве у торговцев неоднократно отбирались свечи, окрашенные в зеленый цвет швейнфуртской зеленью. Свечи, взятые непосредственно на заводе, их приготовляющем, не содержали мышьяка и были окрашены борно-кислым хромом. Только при повторных обследованиях завода удалось обнаружить, что на заводе обыкновенно применялась швейнфуртская зелень, как более дешевая и легче получаемая краска, и только перед осмотрами (о времени которых завод кем-то предупреждался) употреблялись „настоящие краски“.

³ C. Fischer, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte, 19, 672, 1903.

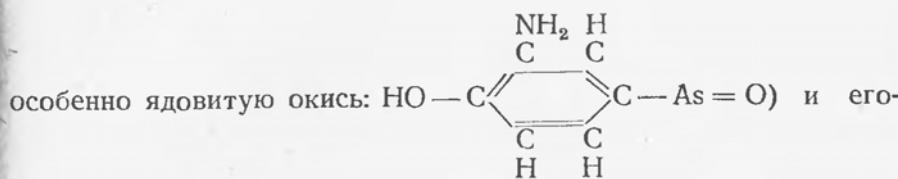
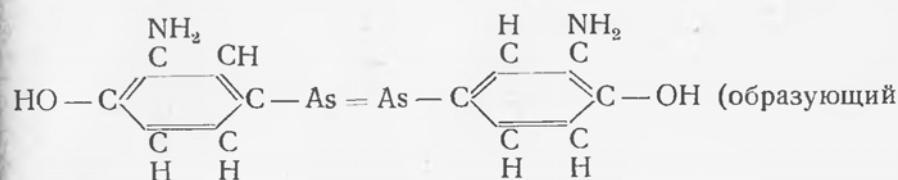
⁴ Для этого пользуются, например, раствором цинка в соляной кислоте (жидкость для плавки). Lunge, Chem. Zeitung, 1169, 1904.

⁵ J. Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 190, 394, 396, 1911 (литература). Lehmann, Краткий учебник профессиональной гигиены, 184, 378, 1923.

⁶ Гродзовский (Анализ воздуха в промышленных предприятиях) приводит исследования пыли на некоторых заводах серной кислоты.

чесочного запаха мышьяковистого водорода (по некоторым авторам, запах принадлежит этилозамещенным AsH_3 — этиларсинам)⁴.

Органические препараты мышьяка, главным образом диаминодиоксиарсенобензол (салварсан):



производные — неосальварсан² и др. — давали повод к „медицинским отравлениям“.

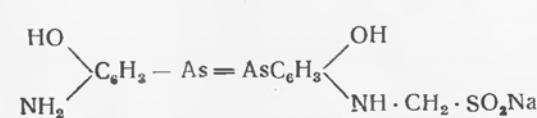
Следы мышьяка широко распространены в природе.

Наличие мышьяка в каменном угле при его горении и обработке способствует распространению мышьяка³. Это обстоятельство требует большой осторожности в заключениях о нахождении следов мышьяка при подозреваемых отравлениях, а также в пищевых продуктах, делая неизбежным количественные определения.

¹ B. Gosio, Berichte der Dtsch. chem. Gesellschaft., 30, 1024, 1897. A. Maassen, Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte, 18, 475, 1902.

Cp. K. Tiling, Хроническое отравление мышьяком вследствие содержания его в обоях, Dtsch. Med. Wschr., Bd. 52, S. 2126.

² В настоящее время сальварсан вытеснен его производным *новоарсолом*, представляющим собой сочетание сальварсана с одним или двумя молекулами ронгалита $[\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2\text{Na}]$:



³ Распространение As дымом предприятий см. Chem. Zbl., II, 518, 1936. Мышьяк распространяется иногда на расстояние до 10 км и может вызывать случаи отравлений пчел, скота и т. д.

Неоднократно поднимался вопрос о постоянном нахождении мышьяка в человеческом организме^{1,2,3}.

Во всяком случае, широкое распространение мышьяка в природе и в жизни людей ведет к частому нахождению его в организмах, но эти количества (ниже сотых долей миллиграмма) не имеют токсикологического значения и ниже тех, которые открываются при обычно применяемом в судебной химии анализе с осаждением сероводородом⁴.

Большое значение имеет мышьяк, иногда содержащийся в земле кладбищ⁵. В этих случаях при нахождении мышьяка в вырытом из могилы трупе возникает вопрос, не попал ли мышьяк в труп из земли кладбища (украшения гроба всегда

¹ Еще в 1841 г. при Парижской академии наук была образована комиссия, состоявшая из крупнейших ученых (Бусиньо, Дюма, Реньо и Тенар), пришедшая к отрицательным результатам (*Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, 12, 1076).

Позднее с доказательствами нахождения „нормального“ мышьяка в организме выступил Готье (A. Gautie, *Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, 134, 1394, 1902. *Zschr. für physiol. Chemie*, 36, 391, 1902. *Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, 137, 158, 170, 261, 1920)—главным образом в органах эктодермического происхождения (волосах, коже, перьях). Берtrand (*Bertrand, Comptes rendus de l'Academie de Sciences*, 34, 134, 1902) находил As и во внутренних органах. Работы их вызвали ряд возражений: Zimke, *Vierteljahrsschr. für gerichtliche Med.*, 23, 51, 1902. Kunkel, *Zschr. f. physiol. Chemie*, 44, 1905 и далее ряд других немецких авторов (например, Dennstedt, *Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft*, 44, 5, 1911).

² Gadamer, *Lehrbuch der Chemischen Toxicologie*, 2 Aufl., 133, 1924. О физиологическом содержании мышьяка в моче см. Ivar Bang, *Bioch. Zschr.*, Bd. 165, S. 364.

³ В волосах найдено от 5 до 50 γ на 100 г волос. I. Währer., *Bioch. Zschr.*, 294, 1937. *Chem. Zbl.*, II, 1805, 1938. Van Italie нашел (*Chem. Zbl.*, II, 3754, 1932) при смертельном отравлении 2,2 мг As на 100 г волос. Автор приводит литературу по данному вопросу.

⁴ По опытам Гадамера, на каждые 100 см³ осаждаемой сероводородом жидкости в растворе остается 0,01 мг мышьяка (*Lehrbuch*, 141).

При широком распространении малых количеств As в природе, наших реакциях и даже посуде возможно открытие этих количеств при *непосредственном* испытании жидкости (по разрушении объекта) в аппарате Марша, что иногда упускается судебными химиками, производящими испытания на мышьяк по Маршу (и даже Гуттейту, см. стр. 23) без предварительного осаждения сероводородом.

Чувствительность аппарата Марша (даже без особых предосторожностей при работе) дает возможность открыть гаммы (тысячные доли миллиграмма) As. Осаджение сероводородом исключает возможность открыть эти количества и тем гарантирует от случайностей судебно-химическое исследование; все сказанное свидетельствует также, сколь необходимо при открытии As его количественное определение.

Если при *непосредственном* испытании жидкости после разрушения без предварительной процедуры осаждения сероводородом и т. д. в аппарате Марша не всегда открывается мышьяк, то это следует приписать наличию в большинстве объектов большего или меньшего количества *окисных* солей железа (окислителей), ухудшающих условия образования AsH₃. Это упускается из виду авторами, предлагающими для определения „физиологического“ As в биологическом материале осаждения мышьяка гидроокисью железа.

⁵ *Zschr. für Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmitteln*, 14, 88, 1907. *Pharm. Zentralhalle*, 50, 63, 534. *Chem. Zeitung*, 939, 1907.

должны быть подвергнуты специальному исследованию на мышьяк.

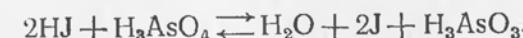
Поэтому при нахождении мышьяка в трупе и земле кладбища, особенно в растворимой форме, определенное решение вопроса о поступлении мышьяка из почвы может дать исследование других трупов данного кладбища или же помещение на известное время в землю трупа животного (в то же время года и при тех же условиях^{1, 2}).

Частные случаи открытия мышьяка

Неорганические препараты. Для мышьяковистого ангидрида (As₂O₃) в порошке характерна форма кристаллов (октаэдры и тетраэдры под микроскопом), трудная растворимость в воде, восстановление в металлический мышьяк при нагревании в трубочке с углем (см. предварительные испытания, стр. 34).

При действии сероводорода в подкисленном растворе получается желтый осадок сернистого мышьяка, растворимый в избытке аммиака и нерастворимый в концентрированной соляной кислоте.

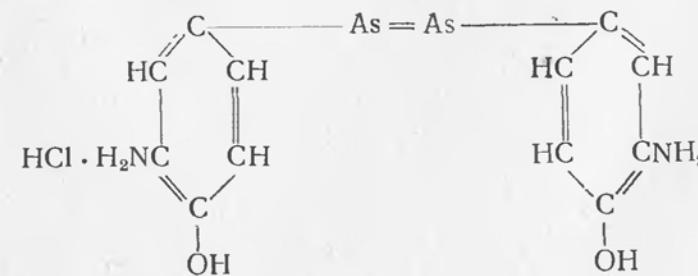
При добавлении к раствору мышьяковистой кислоты (к раствору ангидрида) азотнокислого серебра и одной-двух капель водного аммиака получается желтый осадок мышьяковистого серебра (Ag₃AsO₃). *Мышьяковая кислота* (H₃AsO₄) дает вышеописанные реакции при действии азотнокислого серебра—краснобурый осадок мышьяковокислого серебра (Ag₃AsO₄). При действии мышьяковой кислоты на подкисленный раствор иодистого калия происходит выделение иода:



Органические препараты. Среди них первое место занимают диоксидаминоаренобензол (салльварсан) и его производные.

Для открытия в них мышьяка они должны быть разрушены сплавлением с содой и селитрой (см. стр. 107).

Сальварсан (его хлористоводородная соль)



¹ Gadamer, *Lehrbuch*, 131.

² О нахождении As в золе трупа см. *Zschr. f. ang. Chemie*, Bd. 41, S. 856.

представляет собой светло-желтый порошок, медленно растворимый в воде с образованием раствора кислой реакции. Легко окисляется на воздухе, что проявляется потемнением. Содержание мышьяка — 31,6%. Мышьяк в сальварсане не осаждается сероводородом, но пробы Гутцейта (стр. 23) дают положительный результат. Сальварсан дает *реакцию образования азокраски*. Объектом для открытия сальварсана обычно является моча.

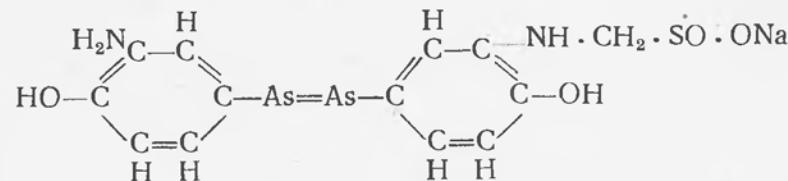
10 см³ мочи подкисляют соляной кислотой, охлаждают до 0°, прибавляют осторожно, по каплям, 0,5% раствора азотистокислого натрия (NaNO_2) — 4—5 капель. Полученную жидкость приливают в виде слоя к 5 см³ 1% раствора резорцина¹, подщелоченного едким натром: на границе двух слоев появляется *красное кольцо*².

Азокраска получается только в первые часы по впрыскиванию сальварсана.

Применение вместо резорцина подкисленного раствора α -нафтиламина дает красное (до красно-фиолетового) окрашивание³.

Понятно, что реакция образования азокраски имеет значение, когда одновременно находят и мышьяк.

Неосальварсан (новарсол)



представляет светло-желтый порошок, растворимый в воде; растворы нейтральной реакции. Неосальварсан дает реакции сальварсана.

Открытие мышьяка в пищевых и вкусовых продуктах

Для открытия мышьяка в растительных объектах удобно разрушение серной кислотой и азотнокислым амmonием (стр. 105).

При животных объектах, например, консервах, этот способ также применим, но при больших их количествах (100—200)⁴ неизбежно разрушение соляной кислотой и бертолетовой солью.

При обнаружении мышьяка необходимо *количественное определение*.

¹ Cp. L. Abelin, Munsch. med. Wschr., 1902, 1911.

² Колориметрическое определение сальварсана и неосальварсана в моче: W. Autenrieth u. Taege, Munsch. med. Wschr., 1929, 1922.

³ При атоксила — $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \cdot (\text{OH})(\text{ONa})$ — азокраску дает не только α , но и β -нафтиламин, что служит отличием атоксила от сальварсана, не дающего красной окраски с β -нафтиламином.

⁴ На Западе берут 20 г.

Открытие мышьяка в красках, окрашенных предметах¹, обоях

Разрушение ведется серной кислотой и азотнокислым амmonием. При исследовании обоев берут 100 см³, измельчают и разрушают.

Открытие мышьяка в воде

1—2 л воды выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане и при наличии большого количества органических веществ (сточные воды) разрушают их в остатке серной кислотой и азотнокислым амmonием.

Особенно важно не смешать мышьяк в воде с *сурьмой*, которая чаще встречается в сточных водах, так как виннокаменно-кислая ($\text{SbO} \cdot \text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) и молочнокислая соли сурьмы — продукты, применяемые при крашении в качестве проправы.

Открытие мышьяка в земле (кладбищ)

1. Исследуемую землю (200—500 г) извлекают сначала водой. Вытяжку фильтруют, выпаривают, разрушают органические вещества сплавлением с содой и селитрой (стр. 107) или серной кислотой и азотнокислым амmonием (стр. 105).

2. Далее землю извлекают водным аммиаком, поступая с вытяжкой по вышеописанному.

3. Затем часть земли обрабатывают в колбе соляной кислотой и бертолетовой солью. При разрушении органических веществ отфильтровывают нерастворимый остаток, а фильтрат исследуют на мышьяк по общему ходу анализа.

Открытие мышьяка при профессиональных отравлениях

Здесь приходится иметь дело с открытием мышьяка в волосах и моче, в воздухе рабочих помещений в виде пыли и главным образом в виде мышьяковистого водорода, образующегося при действии кислот, содержащих мышьяк, на металлы — цинк, железо и пр. (см. „Токсикологическое значение“, стр. 134).

Открытие в волосах. Волосы разрушают серной кислотой и азотнокислым амmonием (стр. 105), затем поступают по общему ходу анализа. Необходимо количественное определение, так как часто мышьяк в волосах находят и без отравлений.

Открытие в моче. Определенное количество мочи (лучше суточное) выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, остаток разрушают серной кислотой и азотнокислым амmonием (стр. 105), поступая далее по общему ходу анализа. При малых количествах остатка мочи возможно и сплавление с содой и селитрой (стр. 107).

¹ Во многих случаях, например, при исследовании игрушек, краска с предметом счищается механически или же предмет обрабатывается водным раствором аммиака; раствор выпаривается на водяной бане, и остаток далее исследуется на мышьяк.

Колориметрическое определение мышьяка в пыли мышьяковистого ангидрида в воздухе¹

Принцип метода. Окисление мышьяковистого ангидрида бромом до мышьяковой кислоты и определение последней по Дениже.

Зabor prob воздуха. В два аллонжа (длина 17 см., диаметр 2 см.) набивают вату, свободную от мышьяка, по 0,5 г в каждый, с таким расчетом, чтобы длина слоя ваты была равна 17 см. Входной конец первого и второго аллонжа смачивают 3 см³ 10% раствором аммиака. Исследуемый на мышьяк воздух протягивают с помощью пылесоса со скоростью 10 л в минуту. Общий объем протянутого воздуха — 300—400 л.

Определение. Вату с забранной пробой мышьяковистого ангидрида вынимают из аллонжа, помещают в стакан или фарфоровую чашку и отмывают 10% раствором аммиака. Сюда же сливают раствор аммиака, которым сполоскивают аллонжи; затем вату переносят на воронку, промывают еще несколько раз 10% раствором аммиака и тщательно отжимают (при помощи водоструйного насоса). Всю промывную жидкость выпаривают досуха на водяной бане для удаления аммиака.

Затем сухой остаток растворяют в 10 см³ дистиллированной воды, из них 5 см³ отбираются в колориметрическую пробирку для определения фосфорной кислоты, чтобы исключить ее присутствие в воздухе (наличие в пыли фосфорнокислых солей), а к оставшимся 5 см³ в чашке прибавляют бромную воду для окисления мышьяковистого ангидрида в мышьяковый. Бром удаляют выпариванием жидкости досуха в водяной бане.

К сухому остатку вновь прибавляют 5 см³ дистиллированной воды и раствор переливают в колориметрическую пробирку.

В то же время приготовляют стандартную шкалу из стандартного раствора $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 см³ которого соответствует 0,01 мг As_2O_3) с интервалом в 0,1 см³ — от 0,1 до 1 см³. (Навеска — 0,1576 г на 1 л; полученный раствор разбавляется в 10 раз, что дает 0,01 мг в 1 см³.)

Объем жидкости во всех пробирках доливают до 5 см³ дистиллированной водой, затем в пробы и стандарты прибавляют по 2 капли молибденовой сини (см. стр. 96) и пробирки ставят на 10 минут в кипящую водяную баню.

По охлаждении пробы сравнивают по интенсивности синего окрашивания со стандартом.

Если одна часть пробы, не окисленная бромной водой, бесцветна, а другая, окисленная, дает синее окрашивание, то отсюда делают вывод о присутствии в воздухе мышьяка.

Если обе пробы дают одинаковой интенсивности окрашивание, вызванное присутствием фосфорной кислоты, то мышьяк отсутствует.

¹ Описание определения принадлежит О. Д. Хализовой.

Наконец, если окисленная часть пробы дает более интенсивное окрашивание, чем неокисленная, то необходимо определение мышьяка, как при мышьяковистом водороде (стр. 94).

Определение мышьяковистого водорода в воздухе

Открывают AsH_3 , протягивая воздух через трубку с тампоном из ваты (ацетат свинца) и бумажками с HgCl_2 (п. 4, стр. 132). Определение — стр. 94 и 132.

СУРЬМА

Реакции

1. Несколько капель солянокислого раствора, исследуемого на сурьму, помещают на крышечку от платинового тигля или в платиновую чашку и кладут в нее кусочек цинка; получается черное пятно^{1,2}.

Пятно не исчезает (не растворяется) в соляной кислоте *по удалении цинка (отличие от олова, растворяющегося от HCl)*.

Для проверки жидкость сливают и пятно смачивают концентрированной соляной кислотой³, при наличии сурьмы растворения не наблюдается.

2. Опыт повторяют, взяв вместо цинка олово⁴, появляется также черное пятно (отличие от олова).

3. К нескольким каплям раствора, разбавленного в два-три раза водой, прибавляют сероводородной воды, получается оранжевый осадок, растворимый в концентрированной соляной кислоте.

Нейтрализовав кислоту, осадок можно растворить в многостороннем аммонии.

При наличии в объекте исследования меди заметное количество ее окажется в растворе вместе с сурьмой (и оловом). В этом случае на платине при действии цинка появится красное или краснобурое пятно металлической меди. Пятно медленно растворяется в соляной кислоте (вследствие окисления) и быстро — в азотной кислоте. Полученный раствор дает с аммиаком синее окрашивание, а с железистосинеродистым калием — красное окрашивание и осадок.

¹ Чувствительность по Фрезениусу — 0,05 мг.

² B. Koppe (Chem.-Analyst., V, 21, № 4. Chem. Zbl., II, 1808, 1932) для выделения металлической сурьмы рекомендует вместо платины пользоваться металлической медью.

³ Проверяют, не содержит ли соляная кислота свободного хлора. Для этого к ней прибавляют раствора иодистого калия и крахмального клейстера. При наличии свободного хлора получается синее окрашивание.



Необходимо проверить, не содержит ли KJ иодинатовой соли KJO_3 :



Для этого раствор иодистого калия смешивают с крахмальным клейстером и подкисляют разведенной серной кислотой. Соли окиси железа также вызывают выделение иода.

⁴ Олово проверяют, не содержит ли оно свинца.

Количественное определение

Весовое определение при большом количестве сурьмы производится в виде Sb_2O_4 . Полученный при сплавлении с содой и селитрой пиросурьмянокислый натрий (см. стр. 124) кипятят с разведенной азотной кислотой, отфильтровывают осадок и промывают его до уничтожения реакции на азотную кислоту (с дифениламином и концентрированной H_2SO_4).

Фильтр¹ вместе с осадком смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают и осторожно прокаливают до постоянного веса, поместив фарфоровый тигель при помощи asbestosового кольца в другой больший тигель.

Объемное определение для малых количеств сурьмы основано на выделении сурьмянной кислоты из иодистоводородной кислоты иода и отгонке последнего²:



В небольшую колбочку (объемом около 4 см³) с пришлифованной трубкой для отвода газа (прибор Бунзена)³, конец которой вытянут в капилляр, помещают навеску полученного в ходе отделения пиросурьмянокислого натрия, 10% раствор иодистого калия и концентрированную соляную кислоту. Газоотводную трубочку вставляют в реторту с раствором иодистого калия. Затем колбочку нагревают небольшим пламенем до кипения, отгоняя две трети содержимого колбочки. Далее колбочку удаляют, газоотводную трубку ополаскивают над ретортой. Содержимое реторты переливают в эrlenmeyerовскую колбу с притертой пробкой, ополаскивают реторту и титруют иод $\frac{n}{10}$ или $\frac{n}{100}$ раствором серноватистокислого натрия^{4,5}.

При малых количествах возможно также нефелометрическое определение сурьмы: к испытуемому раствору и стандартным растворам, приготовленным из перекристаллизованной соли ($SbO \cdot KC_4H_4O_6$ — Stibio-kaliofartaricum), по подкислении прибавляют равные объемы свеженасыщенной сероводородной воды и нефелометрируют (из практики химической лаборатории института Обуха).

Токсикологическое значение

Двойная виннокаменнонокислая соль сурьмы и калия [$(SbO)KC_4H_4O_6$], а также щавелевокислая и молочнокислая соль при-

меняются в текстильной промышленности. В связи с этим нужно считаться с возможностью умышленных отравлений; чаще наблюдалось отравления вследствие смешения с другими препаратами.

В прежние годы, вследствие широкого применения сурьмы, сравнительно часто наблюдались "медицинские" отравления. В настоящее время препараты сурьмы снова стали применяться в медицине (при сифилисе)¹, что может повести к нахождению сурьмы в трупах.

Уксус при кипячении извлекает сурьму из некоторых сортов эмали.

Пятисернистая сурьма служит для окраски в красный цвет каучуковых товаров, а трехсернистая входит в состав шведских спичек. Оба эти факта могут обусловливать нахождение сурьмы при различных исследованиях.

Применение препаратов сурьмы в красильном деле часто обуславливает нахождение сурьмы в сточных водах и при спуске их в общих водоемах.

Применение сурьмы при изготовлении типографского шрифта при недостаточной работе охраны труда вызывает профессиональные отравления² (наряду со свинцовыми). Аналогично мышьяковистому водороду сурьмянистый водород может вызвать профессиональные отравления.

Частные случаи открытия сурьмы в пищевых продуктах, красках, тканях, воде и пр.

Разрушение органических веществ производится так же, как при исследовании мышьяка, затем ведется исследование на сурьму, как выше описано.

Для открытия сурьмы на тканях (протрава) в растворимой форме³ 20—30 г ткани обрабатывают 3—4 часа водой при 70—80° (водная баня). Вытяжку подкисляют соляной кислотой и насыщают сероводородом, поступая далее с осадком по общему ходу анализа.

Далее рекомендуется делать вытяжку из ткани при помощи очень разведенной уксусной кислоты⁴ при 30—35°.

¹ Понятно, беззольный, для количественного анализа.

² A. Weller, Liebig's Annalen, 213, 264.

³ Тредвел, Количественный анализ.

⁴ Иодометрическое определение пятивалентной сурьмы без отгонки иода аналогично определению мышьяковой кислоты (см. Zschr. f. anal. Chem., Bd. 81, S. 96).

⁵ Иногда пользуются колориметрическим определением сурьмы при действии иодистого калия и селной кислоты (образование комплексного иодного соединения сурьмы); чувствительность—0,005 мг. Сравнение со стандартами в одинаковых условиях спустя полчаса [L. Fauchon, Journ. Pharm. et Chim., 8 (25), (129), p. 537; Chem. Zbl., I, 1836, 1938].

¹ Органические препараты сурьмы—Hans Schmidt, Liebig's Annalen, 421, 174, 1920.

² Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 186, 1923. J. Ra-

bousek, Gewerbliche Vergiftungen, 192, 1911.

³ При тщательной обработке тканей сурьма переходит в нерастворимое,

а потому и неядовитое соединение, но иногда часть сурьмы остается в виде растворимой соли, что может вызвать заболевание кожи (экземы).

⁴ Нужно принять во внимание, что пот может содержать небольшое количество кислот.

Исследование эмали посуды на сурьму проводится так же, как исследование на свинец.

Открытие сурьмы в воде производится, как при исследовании на мышьяк.

Открытие сурьмы при профессиональных отравлениях

Объектами исследования могут быть моча, пыль и воздух.

1. *Открытие в моче.* Мочу выпаривают и с осадком поступают так же, как при исследовании на мышьяк. Жидкость по разрушении органических веществ исследуют по общему ходу анализа.

2. *Открытие сурьмы в пыли* аналогично открытию мышьяка.

3. *Открытие сурьмянистого водорода в воздухе* (SbH_3) 100—200 л воздуха просасывают через промывание склянки с бромной водой (см. „Мышьяк“). Промывную воду выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане и в остатке открывают качественно и определяют количественно сурьму (по общему ходу анализа)¹.

При пропускании воздуха с SbH_3 через трубку, нагреваемую до 150—210° (керосин) выделяется металлическая сурьма (отличие от AsH_3).

ОЛОВО

Реакции

1. Несколько капель солянокислого раствора, исследуемого на олово, помещают на крышечку от платинового тигля или в платиновую чашечку, кладут в жидкость кусочек цинка; появляется *серый налет*. Налет исчезает (растворяется), если кусочек цинка удалить, и снова появляется в его присутствии (отличие от сурьмы).

При замене цинка металлическим оловом пятна не получается.

Жидкость по растворению налета смешивают на часовом стеклыше с несколькими каплями раствора (1:20) суплемы ($HgCl_2$): появляется *белый, серебрящий* осадок.

2. На испытуемую жидкость действуют сероводородом: получается бледно-желтый осадок SnS_2 , растворимый в *концентрированной соляной кислоте* и по нейтрализации аммиаком в сернистом аммонии².

Жидкость по растворении налета металлического олова дает от сероводорода серобурый осадок односернистого олова SnS .

По нейтрализации аммиаком осадок растворяется в *многосернистом аммонии*³.

¹ Необходимо убедиться, что сурьма находится в виде SbH_3 при помощи бумажек с $AgNO_3$. (Ср. стр. 141, открытие AsH_3).

² $SnS_2 + (NH_4)_2 S \rightarrow (NH_4)_2 SnS_3$.

³ $SnS + (NH_4)_2 S_2 \rightarrow SnS_2 + (NH_4)_2 S \rightarrow (NH_4)_2 SnS_3$.

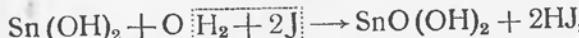
Количественное определение

Количественное определение производится взвешиванием прокаленного оловянного ангидрида (SnO_2)^{1, 2}.

Для *объемного* определения, получающегося по ходу анализа четырехвалентное олово восстанавливают при помощи металлического цинка в двухвалентное олово:



Затем прибавляют избыток двууглекислого натрия и титруют $n/10$ или $n/10.0$ раствором иода (индикатор — крахмальный клейстер).



Титрование целесообразно производить в токе угольного ангидрида.

Токсикологическое значение

Умышленных отравлений солями олова не наблюдалось, хотя при техническом применении их (при крашении) такие отравления возможны³.

Большое значение имеет нахождение олова в консервах вследствие хранения в металлических, луженых оловом коробках. Чистое олово, содержащее не более 1% свинца, не переходит в раствор, но при более высоком содержании свинца происходит растворение. Сначала растворяется свинец, переходя в раствор. Например:



При потреблении консервов, содержащих даже малые⁴ количества олова, наблюдались хронические отравления⁵.

¹ См. Тредвел, Количественный анализ.

² Об электролизе по Классену см. Тредвел, Количественный анализ.

³ Иоллес (Jolles, Münch. med. Wschr., 372, 1891) приводит случаи, когда ношение шелковых чулок, содержащих в качестве аппретуры (утяжеляющего вещества) соль олова, вызвало тяжелые отравления.

⁴ Иногда количество олова в консервах бывает и значительно. Так, Зергер и Кирхгоф (H. Serger u. H. Kirchhof, Konserven Industrie, 13, 290) нашли в консервах томатов от 0,460 до 0,688 г на 1 кг.

⁵ Lehmann, Arch. Hyg., 45, 88, 1902. Th. Günther, Zschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmitteln, 2, 915, 1899.

Понятно, что при этих отравлениях принимает участие и свинец.

При приготовлении *пикулей* к ним иногда прибавляли оловянную соль (SnCl_2) для придания продукту желаемого аромата (вследствие восстановления), как мне пришлось обнаружить¹.

Известные за границей кондитерские краски „Бретон“, представляющие лаки растительных² красок, иногда содержат оловянную кислоту.

Бывают случаи, когда эмаль посуды легко отдает входящее в ее состав олово.

Открытие олова в консервах и красках

Разрушение удобно производить серной кислотой и азотнокислым аммонием (см. стр. 105)³, что дает и отделение свинца от олова.

ОБРАБОТКА ОСАДКА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ (С) ПОСЛЕ АММИАЧНО-СЕРНИСТОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОТКРЫТИЕ РТУТИ, ВИСМУТА, МЕДИ И КАДМИЯ

Черный или серый⁴ остаток смывают с фильтра (для этого фильтр прокалывают и направляют на остаток струю воды из промывной склянки) в фарфоровую чашку⁵. Воду удаляют выпариванием на водяной бане и остаток обрабатывают азотной

¹ При исследовании пикулей, хранившихся в стеклянных банках, мной неоднократно находилось олово. Однажды по рекомендации одного химика ко мне обратился за советом пожилой человек типа мелкого производственника, сколько можно добавлять в пикули оловянной соли (SnCl_2), чтобы не вызвать отравления. Он всю жизнь готовил пикули с оловянной солью, но теперь стал „опасаться“. Он был убежден в необходимости добавления оловянной соли для придания продукту своеобразного запаха и был недоволен моими уверениями, что добавлять соль олова совсем нельзя и следует искать другое средство, например, испробовать чистое металлическое железо.

² Краску из раствора осаждают гидроокисью алюминия, олова и т. д., причем растительные краски переходят в нерастворимое состояние. Для кондитерских красок необходимым условием является их нерастворимость.

³ Wirthle (Chem. Zeitung, 24, 273) указывает, что разрушение соляной кислотой и бертолетовой солью не всегда ведет к цели, особенно при исследовании мяса.

⁴ Серый цвет обусловлен избытком серы; при наличии на фильтре остатка в виде черных точек, что может быть при наличии малых количеств ртути (например, 1—2 мг), требуется особая осторожность—„микрохимическая“ работа (Эмих, Микрохимический анализ).

⁵ При невозможности смыть остаток его обрабатывают прямо на фильтре азотной кислотой, смешанной пополам с водой. Затем фильтр со следами остатка измельчают и разрушают нагреванием с малым количеством соляной кислоты и несколькими кристаллами бертолетовой соли. Операции производят в колбочке с трубкой, как при первом разрушении. Продуванием воздуха удаляют хлор, и жидкость исследуют на ртуть (стр. 148).

кислотой, смешанной пополам с водой¹, при нагревании. Нерастворимый остаток, состоящий из сернистой ртути или из неуспевшей окислиться серы, отфильтровывают² и обрабатывают в фарфоровой чашечке при нагревании на водяной бане возможно малым количеством концентрированной соляной кислоты с добавлением нескольких кристаллов хлорноватокислого калия и выпаривают досуха на нагретой до 40—50° водяной бане³. Остаток растворяют в возможно малом количестве горячей дистиллированной воды и исследуют на ртуть (см. страницу 148).

При разрушении объекта серной кислотой каплю фильтрата от нерастворимого остатка сернистой ртути (или серы) смешивают на часовом стеклышке с каплей разведенной соляной кислоты: осадок укажет на присутствие серебра. В этом случае весь фильтрат осаждают разведенной соляной кислотой, отфильтровывают хлористое серебро и с ним поступают, как было указано при описании обработки осадка от разрушения соляной кислотой и бертолетовой солью (стр. 102).

При разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью каплю фильтрата пробуют на часовом стеклышке разведенной серной кислотой: при образовании белого осадка сернокислого свинца⁴ весь фильтрат осаждают разведенной серной кислотой, отфильтровывают сернокислый свинец, поступая далее так, как описано на стр. 102.

Фильтрат по осаждению серебра, свинца, а при отсутствии их — первоначальный азотнокислый раствор — выпаривают на водяной бане досуха до полного удаления кислоты, остаток обрабатывают водой: появление мути или осадка возможно при наличии висмута.

Жидкость обрабатывают водным аммиаком, отфильтровывают осадок, промывают его, растворяют при помощи возможно малого количества соляной кислоты и раствор испытывают на висмут (стр. 155).

Фильтрат при осаждении водным аммиаком имеет при наличии меди синий цвет.

Окраску наблюдают, поместив раствор в белый фарфоровый тигель или чашечку⁵.

Далее с раствором проделывают дальнейшие реакции на медь (стр. 157).

¹ Азотная кислота не должна содержать свободного хлора и окислов азота. Для испытания азотную кислоту разводят водой и смешивают с раствором иодистого калия и крахмальным клейстером. Жидкость не должна окрашиваться в синий цвет. Иодистый калций с крахмальным клейстером не должен сам давать посинения при подкислении (иодноватая кислота).

² Фильтрат может содержать висмут, медь, кадмий.

³ Слабое нагревание предохраняет хлорную ртуть от улетучивания с водяным паром.

⁴ Это возможно при недостатке серной кислоты для полного осаждения свинца.

⁵ Если раствор бесцветен, его сгущают до малого объема, например, 0,5—1 см³.

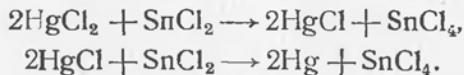
Для испытания на кадмий¹ к части раствора прибавляют избыток цианистого калия, переводящего медь в комплексное соединение², и насыщают сероводородом: при наличии кадмия образуется желтый осадок CdS.

РТУТЬ

Реакции

1. Каплю раствора наносят на медную (латунную) пластинку, свежеочищенную от окислов: получается серое пятно, которое при растирании кусочком фильтровальной бумаги становится серебристо-блестящим (образование амальгамы).

2. Каплю раствора смешивают с несколькими каплями свежеприготовленного раствора двуххлористого олова³: получается белый осадок (HgCl), сереющий от выделения металлической ртути:



3. В исследуемый раствор⁴ помещают одну, две или несколько медных (латунных) спиралей, приготовленных из возможно более тонкой проволоки⁵. Спустя сутки спирали вынимают, промывают сначала дистиллированной водой, затем спиртом и, наконец, эфиром. По испарении эфира⁶ спираль помещают в запаянную с одного конца узенькую трубочку (например, 16—18 см длины), диаметр которой немного превышает диаметр спирали, так что спираль свободно вынимается из трубочки. В трубочку ранее помещают небольшой кристаллик иода и на месте спирали трубочку осторожно нагревают при помощи микрогорелки или нагретого металлического предмета (например, ножа), вращая трубочку. Выше спирали трубочку обвертывают узкой полоской фильтровальной бумаги, слегка смоченной водой (для охлаждения возгоняющейся иодной ртути) (рис. 11). При этом в охлажденной части трубочки получается красное или желтое кольцо иодной ртути. Затем осторожно вынимают первую спираль, повторяют операцию со второй спиралью, с третьей

¹ Кадмий встречается у нас редко.

² $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_4 + 2\text{KCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2 + 2\text{KNO}_3 + 4\text{NH}_3,$

$2\text{Cu}(\text{CN})_2 \rightarrow 2\text{CuCN} + (\text{CN})_2,$

$\text{CuCN} + 3\text{KCN} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4].$

Из этого комплексного соединения сероводород не выделяет CuS.

³ Для удаления образующейся при растворении хлорокиси олова $[\text{SnCl}(\text{OH})]$ добавляется соляная кислота.

⁴ Раствор помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и часто взбалтывают.

⁵ Проволока предварительно хорошо очищается от окислов при помощи наждакной бумаги.

⁶ Эфир испаряют, положив спираль на фильтровальную бумагу.

и т. д. При получении желтого кольца на него действуют парами иода, вынув спираль и осторожно нагревая кристаллик иода на дне пробирки (не допуская быстрого возгора всего иода).

Полученное красное кольцо иодной ртути дает возможность судить о количестве ртути и тем подготовить выбор метода для количественного определения.

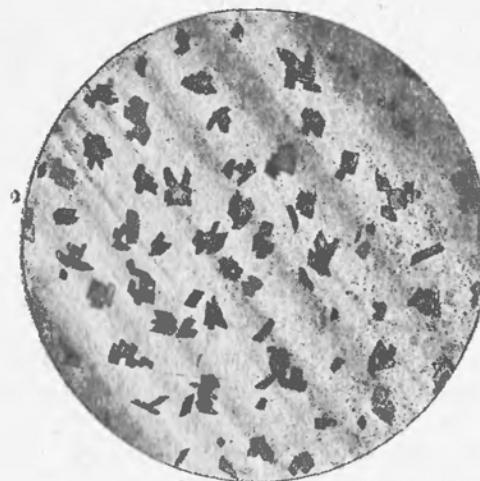


Рис. 11. Кристаллы иодной ртути под микроскопом.

Под микроскопом наблюдаются характерные кристаллики красной иодной ртути в виде красных октаэдров¹.

По окончании реакции вынимают остатки кристаллика иода, если они сохранились, и трубку осторожно запаивают (*copriss delicti* — хранить в темном месте).

Осаждение ртути медью (латунью) непосредственно из жидкости после разрушения органических веществ

При отравлениях ртутью (см. ниже) смерть иногда наступает довольно быстро, что дает возможность открыть более или менее значительные количества ртути, осаждаемые по общему методу — сероводородом. Но часто острое отравление протекает очень медленно: смерть наступает через одну-две недели. В этих случаях в трупе могут остаться количества ртути, уже не осаждаемые сероводородом.

Поэтому, когда обстоятельства дела, протокол вскрытия и т. д. дадут соответствующие указания на возможность при-

¹ Сравнивают с готовым препаратом, полученным по вышеописанному из раствора хлорной ртути.

существия ртути, а по общему ходу анализа ртуть не открывается, приступают к осаждению медью (латунью)¹.

Жидкость после разрушения и тщательного удаления хлора (при разрушении соляной кислотой и бертолетовой солью) и окислов азота (при разрушении по Степанову) (стр. 105) помещают в банку с притертой пробкой с несколькими медными (латунными) спиральями. Спустя сутки наблюдают, произошло ли полное осаждение ртути. Для этого в жидкость помещают новую спираль и спустя несколько часов смотрят, не образовался ли на ней хотя бы слабый серый налет. Если налет образовался, добавляют новые спирали и оставляют их до полного осаждения. Когда вновь прибавленные спирали не будут изменяться, тогда все спирали вынимают, последовательно промывают их водой, спиртом и эфиром. По испарении эфира налет с них возгоняют с иодом в узкой трубочке, помещая в нее спирали одну за другой, переводя металлическую ртуть в иодную ртуть, как выше описано (стр. 148).

Испытание на присутствие хлорной ртути (сулемы— $HgCl_2$) при больших количествах найденной ртути²

Исследуемый объект, например, содержимое желудка, извлекают, взбалтывая с эфиром. Эфирную вытяжку фильтруют и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в нескольких каплях воды и с раствором производят реакции на ртуть и ионы хлора. Содержание ртути, превышающее ее следы, может быть при наличии сулемы.

¹ По общему методу исследования ртуть иногда не открывается при заведомом отравлении ею.

В начале девяностых годов ко мне на исследование поступили внутренности умершей на четырнадцатый день после первых признаков отравления. Молодая девушка в день своей свадьбы проявила признаки отравления ртутью. Это было подтверждено лечавшими ее врачами и в ближайшие дни. Спустя 10 дней приглашенный к больной известный московский терапевт уже не мог констатировать исходной причины заболевания. На четырнадцатый день больная умирает. Осаждение сероводородом жидкости по разрушении доставленных внутренностей не дало и следов сернистой ртути и побудило меня применить нижеописанное осаждение ртути медью (латунью). Как в описанном случае, так и в последующих это повело к цели: открытию частей миллиграммма ртути. Понятно, что этим путем открываются и те количества ртути, которые могут быть введены в качестве лекарства. Это лишний раз подтверждает, что химик из найденных им данных не может решить вопроса о наличии в данном случае „ядов“ (см. стр. 11), предоставляя решение этого вопроса судебным врачам и суду.

² Такое исследование возможно в свежих случаях отравления сулемой, когда большая часть ртути не только не выведена из организма, но и не сполна вступила в соединение с белковыми телами. Исследование возможно с содержимым желудка при открытии значительного количества ртути и важно в случае удачи для отличия сулемы ($HgCl_2$) от менее ядовитой каломели, однохлористой ртути ($HgCl$).

В эфирное извлечение переходят также иодистая и цианистая ртуть. Первая из них нерастворима в воде. При действии на раствор цианистой ртути порошка металлического алюминия выделяется *цианальная кислота* (HCN)¹.

Далее при действии на раствор цианистой ртути *сернистого аммония* получается черный осадок сернистой ртути, а раствор будет содержать роданистый аммоний (NH_4CNS). Ион роданистой кислоты открывается действием на фильтрат, подкисленный соляной кислотой, раствором хлорного железа.

Заключение о переходе в эфирное извлечение сулемы (и других растворимых в эфире солей ртути) нужно делать с большой осторожностью, так как возможно, что насыщенный водой эфир растворяет и следы пептонатов ртути.

Количественное определение

При больших количествах ртути возможно весовое определение.

Определенную часть раствора (содержащую, как видно по ходу анализа, хлорную ртуть) насыщают сероводородом. По отстаивании осадка его отфильтровывают, промывают, фильтр помещают в стаканчик, обливают водой и обрабатывают концентрированной соляной кислотой с добавлением брома (при слабом нагревании стакан покрывают часовым стеклом)².

Далее раствор по разбавлении водой фильтруют, промывают стакан и фильтр и сполна удаляют бром током угольного ангидрида. Раствор снова насыщают сероводородом и фильтруют, собирая осадок на *взвешенный фильтр*³ или, что лучше, в тигель Гуча; затем промывают холодной водой и спиртом. Осадок для удаления серы обрабатывают *сернистым углеродом*⁴. Далее CS_2 удаляют, промывая остаток алкоголем и эфиром, и по испарении эфира сушат фильтр с осадком (или тигель Гуча) при 100° до постоянного веса.

При малых количествах ртути из определенного количества раствора при *определенных условиях* получают кольцо иодной ртути. Затем приготовляют эталоны — кольца иодной ртути из 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05 и т. д. миллиграмма при *точно тех же условиях*, как из испытуемого раствора, и сравнивают⁵.

О количественном определении частей миллиграммма ртути см. определение ртути в воздухе по методу Н. Г. Полежаева⁶, стр. 153.

¹ Buschi, Bull. Chim. farm. 64, 1896.

² Отделение от серы.

³ Сушится при 100° до постоянного веса.

⁴ Тредвел, Количественный анализ.

⁵ Ввиду того что интенсивность окраски кольца иодной ртути меняется при хранении, с эталонов при помощи красной краски делают копии, которыми затем и пользуются.

⁶ Н. Г. Полежаев, Методика определения паров ртути в воздухе, Гигиена и безопасность труда, № 5—6, 1934. Метод В. Г. Полежаева вошел в повседневные исследования лабораторий по промышленно-санитарной химии.

Токсикологическое значение

Среди наиболее часто встречающихся ядов сурьмы ($HgCl_2$) занимает одно из первых мест. Широкое применение для дезинфекции делает сурьму довольно доступной. До начала XX столетия у нас, особенно в деревне, при отравлениях ртутью фигурировала азотнокислая ртуть. Раствор металлической ртути в азотной кислоте, разведенный водкой [смесь азотнокислой закиси и окиси ртути с гремучей ртутью ($C:NHOg$) n], часто служил у знахарей для лечения сифилиса. Лечение часто оканчивалось отравлением¹. Через знахарей препарат поступал в руки убийц и самоубийц. С развитием дезинфекции сурьма все более и более начинает распространяться как орудие самоубийства и убийства; сравнительно часто она служит причиной нечаянных отравлений^{2, 3}.

Большую роль играют отравления мелко раздробленной металлической ртутью (особенно при употреблении в больших количествах⁴ так называемой серой ртутной мази—*Unguentum hydrargiri cinereum*) и ртутными парами⁵, которые особенно ядовиты⁶ и могут обусловить профессиональные отравления. Приготовление термометров, барометров, применение ртутных насосов при изготовлении лампочек накаливания и рентгеновских трубок и пр. часто влекут за собой поступление паров ртути в воздух рабочих помещений⁷.

Частные случаи открытия ртути. Открытие ртути при профессиональных отравлениях

Наиболее часто приходится иметь дело с открытием ртути в моче⁸ подвергающихся отравлению лиц и открытием паров ртути в воздухе рабочих помещений.

¹ Об этом свидетельствуют многочисленные дела, проходившие через Московское врачебное управление (1901—1917).

² Часто эти отравления являются результатом небрежного хранения, что и повело к требованию подкраски растворов сурьмы для дезинфекции.

³ В начале девяностых годов мое внимание привлек неоднократно отбирающийся в деревнях у знахарок, а также у убийц и самоубийц *творог*, содержащий большое количество сурьмы. Случай привел меня к возможности выяснить, что знахарки дают этот препарат в качестве косметического средства для удаления веснушек и пр. Косметические препараты, выпускаемые разными изобретателями, «средства от загара и веснушек», «крем красоты» и т. д., также могут содержать ртуть, преимущественно $HgCl$ (NH_2),

⁴ Например, при втирании 10—15 г мази.

⁵ Описывается случай смертельного отравления парами ртути при пролитии на нагретую плиту 2,4 г ртути.

⁶ Например, из литературы: *Alfred Stock, Zschr. f. angew. Chemie*, 39, 464, 790. Полемика по этому вопросу—39, 786. *V. A. Turner, Mercurial poisoning from small quantit. of mercurial vapor*. Реферат в «Гигиене труда», № 1, 110, 1925.

⁷ Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 195, 1923. *J. Ramboousek*; *Gew. vergift.*, 183, 235, 1911. (литература), 394. *Max. Winkler*, *Schweiz. med. Wschr.*, 32, 1923, «Гигиена труда», 1925, и литература последних лет.

⁸ Понятно, что открытие ртути в моче имеет место и при всяком рода отравлениях ртутью и особенно при длительных отравлениях, кончающихся смертью через одну-три недели, за время которых происходит ее выделение.

Открытие в моче¹. К определенному количеству² нефильтрованной³ мочи прибавляют 2—5 см³ свежего куриного белка и 0,5—1,0 г хлористого натрия. Жидкость размешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане, пока белок не свернется в виде легко осаждающихся хлопьев. При щелочной и нейтральной реакции мочу *осторожно* подкисляют, прибавляя по каплям во время нагревания очень разведенной уксусной кислоты до слабо кислой реакции⁴, что способствует образованию хорошо отделяющегося осадка⁵.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают, собирают с фильтра стеклянной палочкой, помещают в стакан или банку с притертой пробкой, приливают 25—30 см³ соляной кислоты удельного веса 1,19, размешивают белок стеклянной палочкой и в смесь помещают несколько тонких спиралей из свежевычищенной при помощи наждачной бумаги латунной проволоки. Смесь оставляют на сутки, по временам взбалтывая, спустя сутки спираль вынимают, промывают водой, спиртом и эфиром. По испарении эфира спираль помещают в узкую сухую пробирку и налет на спиралах возгоняют с иодом, как это описано при общем ходе открытия (стр. 148).

По другому способу ртуть осаждают медью и далее определяют по способу Н. Г. Полежаева (см. ниже «Определение паров ртути в воздухе»)⁶.

Следы ртути могут быть найдены в моче и частях трупа и без наличия отравления, например, при лечении ртутью, амальгамных зубных пломбах и у лиц, имеющих дело со ртутью (химики, физики, стеклодувы и пр.). В связи с этим нужно с большой осторожностью относиться к применению в токсикологическом анализе более чувствительных методов, как спектроскопическое исследование; все это делает необходимым количественное определение⁷.

Определение паров ртути в воздухе⁸

Принцип метода. Метод основан на получении ртутно-медно-иодистой соли, комплексного соединения формулы $CuJ \cdot HgJ_2$, вещества красного цвета. Данное вещество примешивалось в

¹ Способ Стуковенкова, вошедший в руководства по анализу мочи. См. В. С. Гулеевич, Анализ мочи.

² Например, 500 см³, но надлежнее взять, если можно, суточное количество.

³ Моча, содержащая ртуть, обычно содержит и белок, осаждающий ртуть. Фильтрование повлекло бы за собой удаление ртути.

⁴ Во избежание образования при избытке кислоты растворимого альбумината.

⁵ Осадок белка сполна адсорбирует соединения ртути из раствора.

⁶ Определение ртути в моче, см. Е. Перегуд и Е. Кузьминская, «Гигиена труда», т. 14, стр. 71, 1936. В слюне—Лаб. практика, № 5, 36, 1937.

⁷ Führer (Klin. Wschr., 6, 1545) считает, что выделение десятых долей миллиграмм ртути с мочой указывает на хроническое отравление; указанный автор подчеркивает опасность зубных амальгамных пломб.

⁸ Описание определения принадлежит Н. Г. Полежаеву.

разных количествах к иодистой меди, соединению формулы CuI_2 , веществу белого цвета и придает его густой взвеси окраску от желтовато-розовой до оранжево-красной.

Реактивы

1. Поглотительный раствор, приготовляемый следующим образом: 2,5 г очищенного возгонкой кристаллического иода и 30 г иодистого калия (KJ) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят до 1 л.

2. Раствор двуххлористой меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с содержанием 7 г этой соли в 100 см³ дистиллированной воды) [или раствор сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с содержанием 10 г данной соли в 100 см³ дистиллированной воды].

3. Приблизительно 2,5 г раствора сернистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, можно и безводного). Готовится из насыщенного на холodu раствора данной соли. Концентрация устанавливается иодометрически.

4. Раствор двууглекислого натрия (NaHCO_3) с содержанием 8 г данной соли в 100 см³ дистиллированной воды.

5. Составной раствор, приготовляемый следующим образом: в мерный цилиндр к одному объему раствора двуххлористой (или сернокислой) меди приливают два объема раствора сернистокислого натрия, перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения образующегося осадка, к прозрачному раствору приливают полтора объема раствора двууглекислого натрия и все снова тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Готовый составной раствор тотчас же переливают в бюретку, из которой им и пользуются при анализе. Составной раствор готовится непосредственно перед анализом.

6. Стандартный раствор с содержанием 0,01 мг металлической ртути в 1 см³. Для этого растворяют 0,1353 г сулемы в небольшом объеме поглотительного раствора и им же доводят объем раствора до 1 л. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг металлической ртути в 1 см³, разбавляют в 10 раз поглотительным раствором.

Отбор пробы. Поглощение паров ртути из воздуха производятся в два последовательно соединенных поглотительных прибора: первый—с 10 см³, второй—с 10 см³ поглотительного раствора¹. Скорость пропускания—5 л в минуту (пылесос); всего пропускают от 300 до 600 л.

Определение. Приготовление шкалы и анализ пробы производятся одновременно.

Приготовление шкалы. Берут 8 калориметрических пробирок и, начиная со второй, вносят 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1,0 см³ стандартного раствора, содержащего 0,01 мг ртути металлической в 1 см³. Затем доводят объемы во всех пробирках до 4 см³ поглотительным раствором. В первую, так называемую „холо-

стую“ стандартную пробирку вливают 4 см³ одного поглотительного раствора. После этого в каждую пробирку поочередно и одновременно с пробами вливают по 3 см³ составного раствора, тотчас же взбалтывая. Полученная при этом шкала отвечает следующему содержанию металлической ртути в миллиграмммах: 0,0005, 0,001, 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 и 0,01. Шкалой пользуются через 10 минут после ее приготовления.

Анализ пробы. Берут две калориметрические пробирки. В одну вливают 4 см³ жидкости первого поглотительного прибора, в другую—4 см³ жидкости второго поглотительного прибора. Затем в каждую пробирку поочередно и одновременно со шкалой вливают по 3 см³ составного раствора, тотчас же тщательно их взбалтывая. Пробы и шкалу сравнивают через 10 минут по их приготовлению. Перед сравнением для перевода частично осевшего осадка вновь во взвешенное состояние необходимо тщательно встряхнуть как пробирки с пробами, так и пробирки шкалы.

Расчет. Найдя количество ртути в 4 см³ испытуемой жидкости первого поглотительного прибора, перечисляют это количество на весь объем находившейся в нем жидкости, т. е. 10 см³. Если же во втором поглотительном приборе также найдена ртуть, результаты складывают. Сумму делят на количество литров протянутого воздуха и полученную величину умножают на 1 000. Таким образом, получают содержание ртути в миллиграммах в 1 м³ воздуха.

Чувствительность метода—0,0005 металлической ртути в калориметрируемом объеме.

висмут

Реакции

1. Несколько капель испытуемого раствора смешивают с несколькими каплями подкисленного соляной кислотой свежеприготовленного двуххлористого олова (SnCl_2) и нагревают для исключения ртути, восстановляемой в кислом растворе. Затем прибавляют раствора двуххлористого олова в избытке едкого натра¹. При наличии висмута без нагревания получается черное окрашивание.

2. К раствору соли висмута прибавляют водного аммиака: получается белый осадок, нерастворимый в избытке реактива (отличие от кадмия) и нерастворимый в присутствии виннокаменной кислоты (отличие от сурьмы).

3. Серная кислота не дает осадка в растворе висмута (отличие от свинца).

¹ Берется готовый раствор, чтобы убедиться, что покрнение не обусловливается закисью олова, что может быть при большом количестве щелочи: $\text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$.

¹ При высокой температуре (выше 20°) необходимо охлаждение поглотителей.

4. Сероводород дает с солями висмута черный осадок.

5. Каплю солянокислого раствора висмута смешивают с каплей раствора иодистого калия: получается желтое, оранжевое (до красного) окрашивание. При отсутствии кислоты иодистый калий дает черный осадок— BiJ_3 . Раствор BiJ_3 в иодистом калии при самопроизвольном испарении дает желтые или бурокрасные кристаллы (под микроскопом—вытянутые призмы, которые нужно сравнить с кристаллами, полученными из соли висмута)^{1, 2}.

Количественное определение³

Слабокислый раствор насыщают сероводородом, отфильтровывают осадок в тигель Гуча, промывают сероводородной водой, затем алкоголем и свежеперегнанным сернистым углеродом⁴ до тех пор, пока по испарении сернистого углерода на часовом стеклышке не будет получаться остатка.

Далее промывают алкоголем, эфиром и по испарении эфира сушат при 100° и взвешивают.

Токсикологическое значение

Несмотря на широкое применение основного азотнокислого висмута (*Bismuthum nitricum basicum*) как лекарства (что часто ведет к нахождению его при исследовании внутренностей, рвотных извержений и т. д.), наблюдались, хотя и редко, случаи отравления висмутом⁵, особенно при введении в кровь комплексных препаратов^{6, 7}.

Вопрос о ядовитости препаратов висмута приобретает интерес в настоящее время вследствие применения препаратов висмута при лечении сифилиса⁸.

¹ Cp. Adolf Mayerhofer, *Mikrochemie der Arzneimitteln und Gifte*, Bd. II, Wien, 1923 (есть русский перевод).

² Реакция на ион висмута с тиоацетамидом ($\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$): осадок ярко-красного цвета. Капельный метод: бумажки пропитываются 4% спиртовым раствором тиоацетамида. Реакция специфична (Н. В. Вавилов, Цветная реакция на ион висмута. Журнал прикладной химии, т. XI, № 2, стр. 356, 1938).

³ Понятно, что количественное определение имеет значение при нахождении более или менее значительных количеств висмута.

⁴ Ф. Тредвел, Количественный анализ, удаление серы.

⁵ Были случаи, когда отравление висмутом в действительности обусловливалось сопровождающими его мышьяком, теллуром, свинцом.

⁶ Имеются в виду препараты, не разлагаемые водой, как, например, комплексная соль, полученная из лимоннокислого висмута и буры.

⁷ См. Autenrieth, *Die Auffundung der Gifte*, 5 Aufl., 255, 1923.

⁸ Об открытии висмута, как доказательство лечения им сифилиса см. работу Иванникова (Бюлл. по вопросам судебной мед. № 1, 24, 1939). Автор применял спектроскопическое исследование.

Этот метод дает возможность открывать такие следы висмута, которые уже не могут иметь значения судебно-медицинского доказательства отравления, но указывают на лечение висмутом.

Углекислый висмут находит применение в косметике, вследствие чего судебному химику приходится с ним встречаться^{1, 2}.

МЕДЬ

Реакции

1. Часть испытуемого раствора помещают в фарфоровый тигель³ (или чашечку), прибавляют аммиака до ясного запаха и сравнивают полученную окраску с окраской равного количества испытуемого раствора (без аммиака), налитого в такой же тигель или чашечку; при наличии меди получается синяя или синеватая окраска комплексной соли.

2. Испытуемый раствор⁴ слабо подкисляется уксусной кислотой и прибавляются по каплям разведенный (1:20) раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: в зависимости от концентрации появляется краснобурый осадок или красное окрашивание вследствие образования коллоидальной железисто-синегидристой меди— $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

3. В испытуемый раствор опускают свежеочищенный наядочной бумагой железный гвоздь. Постепенно гвоздь покрывается красным налетом металлической меди.

4. На платиновой пластинке капля испытуемого раствора дает *красный* налет металлической меди.

Количественное определение

При больших количествах медь осаждают сероводородом CuS , промывают сероводородной водой, остаток на фильтре растворяют при помощи азотной кислоты (разведенной двумя частями воды) и выпаривают на водяной бане во взвешенном фарфоровом тигле досуха. Остаток прокаливают до постоянного веса и взвешивают окись меди (CuO).

Весовое определение при меньших количествах может быть произведено осаждением металлической меди во взвешенной платиновой чашке. Налет промывают, высушивают и взвешивают металлическую медь⁵.

Для малых количеств (приблизительно 1—10 мг) возможны лишь *объемное* и *колориметрическое* определения⁶.

¹ Определение висмута в виде BiOJ . См. R. Stubinger, *Zschr. anal. Chem.*, Bd. 72, S. 417. Колориметрическое определение висмута в виде KBiJ_4 см. *Chem. Zeitung*, Bd. 33, S. 505.

² Токсикология висмута, K. Fabre et A. Okas, *Journ. pharm. Chem.*, v. 26, p. 433; *Chem. Abstr.*, v. 32, p. 5907, 1938.

³ Нужно, чтобы тигли имели чисто белую окраску, без синеватого оттенка.

⁴ Обыкновенно жидкость от первой реакции.

⁵ Об электролитическом осаждении меди см. J. Gadamer, *Lehrbuch der chemischen Toxikologie*, 2 Aufl., 233, 1924, W. Autenrieth, *Quantitative Analyse*.

⁶ О весовом определении меди в виде CuCNS см. Кольтгоф, *Zschr. anal. Chem.*, 72, 337.

Объемное определение. Определенный объем азотнокислого раствора выпаривают до суха, остаток растворяют в 25 см³ нормального раствора серной кислоты, прибавляют (в колбочке с притертой пробкой) 0,2 г иодистого калия и 10 см³ 10% раствора роданистого аммония. Выделившийся иод тотчас же титруют $\text{I}_2/10$ или $\text{I}_2/100$ раствором серноватистокислого натрия (индикатор—крахмальный клейстер).

Ход реакции:

- 1) $\text{CuSO}_4 + 2\text{KJ} \rightarrow \text{CuJ}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$,
- 2) $\text{CuJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J}$.
- 3) $\text{CuJ} + \text{NH}_4\text{CNS} \rightarrow \text{CuCNS} + \text{NH}_4\text{J}$.

Роданистый аммоний делает реакцию разложения иодистой меди (2) полной, переводя CuJ в нерастворимую CuCNS¹.

Колориметрическое определение. Приготовляют эталоны растворением чистой (несколько раз перекристаллизованной) сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), содержащие части миллиграммма меди, например, в 10 см³, подкисляют разными количествами разведенной уксусной кислоты, прибавляют равное число капель разведенного раствора железистосинеродистого калия [$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$] и сравнивают с тем же количеством испытуемого раствора, к которому прибавлены те же количества уксусной кислоты и железистосинеродистого калия².

Токсикологическое значение

Исследование внутренностей при отравлении солями меди приходится производить не особенно часто³, но зато часто приходится исследовать рвотные извержения, остатки пищи и пр.

Приготовление пищи в плохо луженой посуде, оставление по охлаждении сваренного варенья в медном тазу влечет за собой отравления^{4, 5}.

¹ Исследование реакции $\text{CuJ}_2 \rightleftharpoons \text{CuJ} + \text{J}$ см. Kolthoff, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, v. 45, p. 153.

По автору нет полного осаждения CuJ. Поэтому и рекомендуется переведение ее в CuCNS.

² Nessler u. M. Bart, Zschr. anal. Chemie, 22, 37, 1883. Cp. Winkler, Zschr. f. angew. Chemie, I, 38, 1913, и. 544, 1914.

³ О смертельном отравлении 20 г сернокислой меди см. J. Belärs, Chem. Zbl., I, 1810, 1933.

⁴ В отсутствии воздуха медь нерастворима в органических кислотах, что имеет место при варке варенья, когда пары воды не дают доступа воздуху. При охлаждении, а следовательно, доступе воздуха медь окисляется, и окислы растворяются в кислой (а также содержащей жир) жидкости.

⁵ Медицинское отравление при введении в фистулу (у ребенка) 10% раствора сернокислой меди, см. Chem. Zbl., I, 122, 1938.

Для придания зеленого цвета растительным консервам (зеленому горошку, корнишонам, огурцам и т. д.) часто овощи варят или сквашивают в присутствии медной монеты. Переходящая в раствор медь отчасти замещает магний в хлорофиле, образуя филлоцианокислую медь (по Чирху)¹.

Продажный клоквенный экстракт (сгущенный сок) приготавливается в посеребренных медных котлах, но в случаях повреждения слоя серебра происходит переход в экстракт большего или меньшего количества меди.

В случаях профессиональных отравлений рабочих медь часто поступает в организм вместе с другими металлами — свинцом, цинком и т. д., вызывая комбинированные отравления^{2, 3}.

Широкое распространение меди в природе ведет к нахождению меди во многих растениях, например, в семенах бобовых растений⁴, в бычьей печени, а также во внутренностях людей, особенно пожилых, у которых почти всегда можно найти неизначительное количество меди.

В человеческом организме настолько часты нахождения меди, что ряд авторов считает медь нормальной и необходимой составной частью организма^{5, 6}.

Все это указывает на особенную необходимость в случае нахождения меди производить количественное определение, чтобы дать возможность судебным врачам и суду решить, является ли найденная медь естественной составной частью данного объекта, например, зеленого горошка, внутренностей трупа и т. д., или представляет умышленно введенное тело (для окраски консервов или для отравления).

Среди соединений меди наиболее часто встречаются сернокислая и углекислая медь, окись меди, основная мышьяковистокислая медь (швейнфуртская зелень) (см. стр. 134) и ярь-медянка, основная уксуснокислая медь.

Раствор сернокислой меди иногда применяется в виде краски для волос; второй жидкостью для окраски при этом способе является раствор сернистого натрия или аммония.

¹ Tschirch, Das Kupfer, Stuttgart, 1893.

² Леман (Arch. Hyg., 24, 23, 31; Münch. med. Wschr., 35, 36, 1891). Краткий учебник профессиональной гигиены, 200 — 201, 1928, отрицая возможность хронического отравления медью, берет под сомнение и случаи острого отравления медью, при переходе ее в пищу. В противоречии с этим стоят случаи отравления клоквенным вареньем, содержащим медь, бывшие объектами моих исследований; так в одном случае отравилась семья из четырех человек.

³ О ядовитости растворов меди, распыленных в воздухе, см. W. Kröner, Zbl. Gewerbl., 18, 120.

⁴ Леман (Arch. Hyg., 24, 1895) указывает, что часто стручковые плоды содержат 14 и более миллиграммов меди на 1 кг, а органы животных до 11,9 мг на 100 г вещества.

⁵ Arbeiten aus den Reichsgesundheitsamt, 51, H. 3, 1919.

⁶ О содержании меди в нормальных органах — спектроскопическое исследование (в печени 7,58 γ на 1 г) см. W. Gerlach, Virchow's Archiv, 294, 210; Chem. Zbl., I, 1258, 1935.

О содержании меди в нормальных и патологических органах см. Zschr. physiol. Chem., 180, 249.

Частные случаи открытия меди

Открытие в консервах¹ и других растительных² объектах

При исследовании на медь названных продуктов в количестве 50—100 и более граммов возможно простое сжигание (стр. 107). При меньших количествах объекта, например, 10—25 г, возможно и разрушение серной кислотой и азотнокислым аммонием (стр. 105).

При исследовании водок и пива их выпаривают и с остатком поступают, как при исследовании консервов.

При открытии меди в воде 1—2 л ее выпаривают до малого объема³, исследуют общими реакциями на медь (стр. 157) и производят количественное определение.

Открытие меди в пыли рабочих помещений в случае надобности производится аналогично открытию свинца общими реакциями на медь (стр. 157).

Количественное определение производится по одному из описанных способов (стр. 157).

ОБРАБОТКА ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАДКА В (ФИЛЬТРАТА ОТ ОСАЖДЕНИЯ СЕРОВОДОРОДОМ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ)

Фильтрат от осаждения сероводородом в тех случаях, когда органические вещества разрушались при помощи соляной кислоты и хлорноватистого калия, содержит большое количество органических веществ, мешающих полному осаждению железа и хрома. В связи с этим необходимо дополнительное разрушение органических веществ. Жидкость выпаривают досуха, остаток нагревают в колбе Кельдаля с возможно малым количеством серной кислоты до тех пор, пока жидкость не станет бесцветной и прозрачной⁴.

Полученную жидкость по разбавлении водой⁵ или первоначальный фильтрат от сероводорода при разрушении объекта серной кислотой и азотнокислым аммонием⁶ смешивают с аммиаком до резко щелочной реакции, слабо нагревают и снова насыщают сероводородом⁷.

¹ Например, в зеленом горошке, огурцах и т. д.

² Например, в муке, хлебе.

³ При исследовании сточных вод жидкость выпаривают досуха и органические вещества разрушают сожжением (стр. 107) или разрушением $H_2SO_4 + NH_4NO_3$ (стр. 105).

⁴ Прибавление небольших количеств азотнокислого аммония значительно ускоряет операцию.

⁵ При этом может выделиться сернокислый барий — в тех случаях, когда для его осаждения было недостаточно серной кислоты при первоначальном разрушении (см. стр. 105).

⁶ Как выше указано, при этом методе происходит полное разрушение органических веществ.

⁷ При этом не обращают внимания на образовавшийся от аммиака осадок окислов железа, фосфорнокислого кальция и т. д.

Спустя сутки осадок¹ отфильтровывают (осадок D), промывают сероводородной водой и водой, затем, не снимая с фильтра, растворяют при помощи разведенной азотной кислоты (1:5). Раствор выпаривают² в фарфоровой чашке на водянной бане досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют хлористого аммония, избыток аммиака, нагревают и фильтруют горячий раствор. В осадке могут быть гидроокиси железа, хрома и алюминия, в фильтрате — цинк и марганец.

Осадок испытывают на присутствие хрома, сплавляя маленькую кручинку его с шариком буры на платиновой проволочке: в присутствии хрома получается изумруднозеленый перл.

В этом случае весь осадок сплавляют с углекислым и азотнокислым натрием в фарфоровом тигле. Сплав по охлаждении извлекают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток³. Фильтрат испытывают на хром (хромовую кислоту)⁴.

Фильтрат от осаждения аммиаком подкисляют уксусной кислотой и снова насыщают сероводородом: при этом цинк осаждается в виде белого сернистого цинка (ZnS)⁵.

Из фильтрата по подщелачиванию едким натром выпадают окислы марганца.

ОТКРЫТИЕ ЦИНКА, МАРГАНЦА И ХРОМА

ЦИНК

Открытие

Осадок от сероводорода из подкисленного уксусной кислотой раствора (см. выше), не снимая с фильтра, растворяют в возможно малом количестве разведенной соляной кислоты. Фильтр промывают водой. Фильтрат вместе с промывной водой выпаривают в маленькой фарфоровой чашечке на водянной бане досуха, остаток растворяют в возможно малом количестве воды (при следах остатка в нескольких каплях) и испытывают на цинк.

1. Капля раствора, подкисленная каплей разведенной уксусной кислоты, дает при смешении с каплей сероводородной воды белый осадок или муть. Осадок растворяется от соляной кислоты и снова появляется от добавления уксуснокислого натрия⁶.

¹ Осадок имеет обыкновенно черный цвет вследствие образования сернистого железа (FeS).

² При этом железо окисляется в соль окиси.

³ Остаток состоит преимущественно из окиси железа.

⁴ $Cr_2O_3 + 3NaNO_3 \rightarrow 2CrO_3 + 3NaNO_2$,
 $CrO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2$.

⁵ Кобальт и никель, не имеющие токсикологического значения, могли бы выпасть в виде сернистых соединений, окрасив сернистый цинк в черный цвет. Замена уксусной кислоты муравьиной мешает осаждению кобальта и никеля, при этом при пропускании H_2S в горячий раствор осаждается только цинк (Hartre, Zschr. anal. Chem., 24, 588, 1885).

⁶ $HCl + Na(C_2H_3O_2) \rightarrow NaCl + H(C_2H_3O_2)$.

2. Каплю раствора смешивают с каплей разведенного раствора железистосинеродистого калия $[K_4Fe(CN)_6]$: появляется белый осадок или муть¹. Осадок растворяется в едком натре.

3. Каплю раствора смешивают с каплей разведенного раствора азотнокислого кобальта $[Co(NO_3)_2]$. Жидкость „всасывают“ кусочком фильтровальной бумаги, которую затем сжигают: зола в присутствии цинка окрашивается в зеленый цвет (зелень Риммана).

Зола, запаянная в трубочку, может служить как *соргис delicti*².

Количественное определение

При достаточном количестве цинка, что видно по осадку сернистого цинка, возможно весовое определение. Полученный в ходе анализа сернистый цинк растворяют в разведенной азотной кислоте, раствор выпаривают на водяной бане в фарфоровом тигле и слабо прокаливают³. Остаток обрабатывают водой с добавлением муравьиной кислоты. Раствор фильтруют, фильтр промывают, фильтрат вместе с промывной водой снова насыщают сероводородом. Промытый осадок сернистого цинка растворяют снова в разведенной азотной кислоте, снова выпаривают и слабо прокаливают.

Полученную окись цинка для окончательной очистки растворяют в возможно малом количестве разведенной соляной кислоты. К раствору прибавляют без нагревания по каплям раствор углекислого натрия до появления муты и нагревают до кипения⁴. Затем прибавляют две капли раствора фенолфталеина⁵, приливают раствора углекислого натрия до розового окрашивания. Полученный осадок отфильтровывают горячим, промывают горячей водой⁶, высушивают, переносят, по возможности полно, во взвешенный фарфоровый тигель. Фильтр сжигают *при возможно низкой температуре*⁷, золу помещают в тигель, слабо прокаливают и взвешивают по охлаждении окись цинка^{8, 9}.

При меньших количествах цинка раствор его титруют железистосинеродистым калием $[K_4Fe(CN)_6]$. Конец реакции узнается по капельному методу. На фильтровальную бумагу наносят

¹ По Милиусу (*Mylius*) этим путем можно открыть 0,5 мг.

² Вследствие большой чувствительности этой реакции и возможности нахождения следов цинка повсюду при проведении одной этой реакции при вынесении заключения нужна большая осторожность.

³ Очистка от примеси следов железа и пр. Для этого же производится вторичное осаждение сероводородом.

⁴ При этом большая часть цинка выпадает в виде зернистого углекислого цинка (*Ф. Тредвел*, Количественный анализ).

⁵ 1% спиртовой раствор фенолфталеина, который употребляется при титровании.

⁶ По Тредвелу, до тех пор, пока 20 капель промывной воды не будут по выпаривании давать остатка.

⁷ Во избежание улетучивания образующихся при восстановлении углем следов цинка.

⁸ Количество окиси, умноженное на 0,034, равно количеству металлического цинка.

⁹ Ср. A. Weitzel, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt, 51, 476, 1919.

капли раствора хлорного железа ($FeCl_3$). К исследуемой жидкости постепенно прибавляют титрованного раствора железистосинеродистого калия, взбалтывают и при помощи тонкой стеклянной палочки каплей смеси смачивают пятно хлорного железа: посинение (образование берлинской лазури) — конец реакции. Титр железистосинеродистого калия устанавливается по химически чистому цинку¹.

При малых количествах цинка возможно лишь *нефелометрическое определение* при помощи $K_4Fe(CN)_6$.

Испытуемую пробу (5—10 см³) и ряд стандартных растворов, приготовленных разбавлением раствора перекристаллизованного сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), помещают в колориметрические пробирки², слабо подкисляют и доводят до равных объемов; затем в пробирки прибавляют разные количества $K_4Fe(CN)_6$ и сравнивают появившуюся муть. Как всегда необходимо „слепой опыт“ с дистиллированной водой, слабо подкисленной тем же количеством кислоты, как в пробе и стандартных растворах³.

Токсикологическое значение

Смертельных отравлений цинком почти не наблюдалось⁴, хотя острые и хронические отравления им встречаются довольно часто. Неоднократно наблюдались случаи острого отравления вследствие хранения продажных соленых огурцов в посуде из оцинкованного железа (ведрах), а также варки пищи в оцинкованных сосудах^{5, 6}.

Имеют значение и профессиональные отравления цинком⁷.

¹ Количество Zn в продажном металлическом цинке может быть определено весовым путем (см. стр. 162). Навеска цинка растворяется в соляной кислоте.

² В нейтральном растворе чувствительность меньше (*Chem. Zbl.*, II, 275, 1928).

³ О нефелометрическом определении цинка см. L. T. Fairhalle a. I. R. Richardson, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 52, 138.

⁴ W. Lewinski (*Sammlung v. Vergiftungsfällen*, *Chem. Zbl.*, I, 2085, 1935) приводит случай смертельного отравления хлористым цинком.

⁵ В начале девятис. годов комн. поступило дело о массовом отравлении детей после клюквенного киселя в одной московской школе. Исследование рвотных извержений обнаружило присутствие в них большого количества цинка. Последующее расследование установило, что кисель готовился в оцинкованной посуде.

⁶ О содержании цинка в масле при сохранении в оцинкованной посуде (33 мг на 1 кг) см. W. G. Holleran u. Burke, *Journ. biol. Chem.*, 74, 85.

⁷ В этих случаях часто находят совместное присутствие цинка, свинца и других металлов.

I. Rambausek, Gew. Vergift., 195, 232, 233, 1911. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 223—227, 1923. Д. Спасский, Данные о содержании окиси цинка в воздухе одной литейной мастерской и случаи профессиональных отравлений, Гигиена труда, № 11, 93, 1925.

Леман (*Dtsch. Vierteljahrsschr. off. Gesundheitspflege*, 34, 119, 1902, а также и учебник профессиональной гигиены) считает, что часто переоценивают токсикологическое значение цинка.

Широкое распространение цинка (см. ниже) требует большой осторожности в заключении о нахождении цинка при профессиональных отравлениях. Только массовое обследование в связи с патологическими симптомами может дать врачам указания.

Присутствие цинка в почве влечет за собой поступление следов его в растения, затем в животные организмы, и, следовательно, в пищевые продукты¹.

В связи с широким распространением цинка в промышленности и в повседневной жизни² его часто находят в частях трупа³, подобно меди (вне случаев каких-либо отравлений).

Поэтому при обнаружении цинка необходимо его количественное определение; необходима также большая осторожность при вынесении судебными врачами заключений об отравлении цинком⁴.

Частные случаи открытия цинка. Открытие в пищевых и вкусовых продуктах

Разрушение органических веществ может производиться *серной кислотой* и *азотнокислым аммонием* (стр. 105)⁵. Для исследования берется до 25 г. Полученную жидкость по разбавлению водой (см. стр. 106) осаждают сероводородом (As, Cu и др.). Фильтрат от осаждения сероводородом подщелачивают аммиаком и снова насыщают сероводородом. Остаток сернистых соединений (главным образом сернистого железа) растворяют в разведенной *азотной кислоте*, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком гидроокись железа, отфильтровывают, фильтрат подкисляют уксусной кислотой (или муравьиной) и осаждают сероводородом сернистый цинк (реакции цинка, см. стр. 161).

Количественное определение см. стр. 162.

Открытие цинка при профессиональных отравлениях

Наиболее часто приходится иметь дело с открытием и количественным определением цинка в *моче* и *пыли* (окись цинка)⁶. Для открытия цинка в моче ее выпаривают, остаток разрушают *серной кислотой* и *азотнокислым аммонием*, поступая далее так же, как при исследовании пищевых продуктов.

¹ Вейцель и Рост (Weitzel u. Rost, *Arbeiten aus dem Reichgesundheitsamt*, 51, 494, 1919) показывают чрезвычайное распространение цинка: в 1 кг печени быка найдено до 0,339 г Zn, в 1 кг картофеля—2,3 мг и т. д.

² Мягкая вода в заметных количествах растворяет цинк с поверхности оцинкованных ведер и т. д.

³ В частях трупа, особенно пожилых людей, преимущественно в печени, часто находят цинк.

⁴ Ввиду широкого распространения цинка имеет исключительно важное значение определение чистоты реактивов и постановка „слепого опыта“. Об определении чистоты реактивов см. Weitzel, *Arbeiten aus dem Reichgesundheitsamt*, 51, 476, 1919. Об очистке реактивов при определении цинка в биологическом материале, см. Journ. industr. Hygiene, V. 8, р. 165.

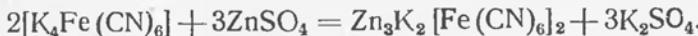
⁵ Простое сожжение ведет к потере части цинка вследствие восстановления в металлический цинк и улетучивания последнего.

⁶ Пары металлического цинка (например, в литейных) кислородом воздуха окисляются в ZnO.

Для открытия цинка в оседающей пыли ее собирают на определенного размера глянцевитую бумагу. Пыль взвешивают, органические вещества разрушают серной кислотой и азотнокислым амmonием, поступая так же, как при исследовании пищевых продуктов.

Определение цинка в воздухе¹

Метод основан на образовании белой мути с *железистосинеродистым калием* в слабо уксуснокислой среде. При действии на соли цинка избытка ферроцианидов образуется двойная соль цинка и калия:



Определению мешают железо и органические вещества, от которых необходимо освободиться перед началом анализа².

Необходимые реактивы. 1. 10% раствор азотной кислоты. 2. Стандартный раствор свежеперекристаллизованного сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) с содержанием 0,5 мг цинка в 1 см³ раствора. 3. Концентрированная серная кислота удельного веса 1,84. 4. Концентрированная азотная кислота или нитрат аммония (высушенный). 5. 10% раствор аммиака. 6. 30% раствор уксусной кислоты. 7. 0,5% раствор железистосинеродистого калия (свежеприготовленный). 8. Сульфат аммония, приготовленный следующим образом: в фарфоровую чашку вносят 1 см³ концентрированной серной кислоты, 1 см³ концентрированной азотной кислоты или 0,5 г азотнокислого аммония и смесь нагревают на водяной бане до улетучивания азотной кислоты; по охлаждении реактив разбавляют 20 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ 10% аммиака и нагревают на водяной бане до удаления последнего; содержимое чашки переносят в колбочку и объем доводят до 50 см³ водой.

Отбор пробы. На производстве исследуемый воздух протягивается мотором через два последовательно соединенных аллонжа с очищенным асбестом, смоченным 5 см³ 10% азотной кислоты, со скоростью 5—10 л в минуту.

Ход определения. В лаборатории асбест аллонжей обрабатывают (в стакане) горячей 10% азотной кислотой, затем горячей дистиллированной водой и отжимают в воронке Бюхнера (при помощи водоструйного насоса). Раствор фильтруют, переносят в фарфоровую чашечку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 1 см³ концентрированной серной кислоты, 1 см³ концентрированной азотной кислоты и нагревают на слабом огне до обесцвечивания. По охлаждении пробу осторожно разбавляют 20 см³ дистиллированной воды и прибавляют 10 см³ 10% раствора аммиака. Далее раствор филь-

¹ Описание определения прилагается Б. И. Миндлинской.

² Определению также мешает медь, которую удаляют сероводородом.

трут, гидрат окиси железа на фильтре промывают горячей водой и объем пробы доводят в мерной колбочке до 50 см³.

Для анализа берут 5 см³ пробы, прибавляют 1 см³ воды, вносят 1 каплю 30% уксусной кислоты и 1 см³ 0,5% железисто-синеродистого калия.

Одновременно готовят стандартный ряд из сульфата цинка (1 см³ стандартного раствора соответствует 0,5 мг цинка), разливая в пробирки, начиная со второй (первая пробирка контрольная), по 0,05, 0,1, 0,2 и до 1,0 см³ стандартного раствора, доводят до 1 см³ водой, прибавляют по 5 см³ сульфата аммония, по одной капле 30% уксусной кислоты и 1 см³ 0,5% железисто-синеродистого калия. Через 10 минут производят сравнение образовавшейся мутти на черном фоне.

МАРГАНЕЦ

Открытие

Окислы марганца по осаждении едким натром (см. стр. 161) выпадают в виде бурых, еще более темнеющих на воздухе хлопьев (вследствие окисления). Хлопья отфильтровывают, промывают и растворяют в *возможно малом количестве* разведенной азотной кислоты.

1. К нескольким каплям раствора прибавляют концентрированной азотной кислоты и перекиси свинца (PbO_2) и кипятят: получается красно-фиолетовое окрашивание марганцевой кислоты.

2. К части раствора прибавляют 1—2 см³ концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор вливают малыми порциями в насыщенный раствор персульфата аммония (или натрия), нагревают до 50° и смешивают с 1—2 см³ $n/10$ раствора нитрата серебра. Смесь нагревают еще несколько минут при 50°.

При очень большом содержании марганца может выпасть бурая перекись. Поэтому персульфат берется в количестве 2—5 г. Нитрат серебра играет роль катализатора, переходя в перекись серебра (Ag_2O_2). Последняя окрашивает раствор в желтый цвет. Поэтому нитрат серебра не должен быть в избытке.

Необходимо отметить, что соли Mn распространены в природе, в том числе и в организмах; поэтому для судебно-химических целей не может быть применено дальнейшее повышение чувствительных методов (каковыми являются микро-методы), что повело бы к открытию „нормального“ марганца.

Токсикологическое значение

До последнего времени ядами считались лишь соли марганцевой кислоты, перманганаты, как, например, $KMnO_4$, который давал случаи самоотравлений и отравлений.

Наблюдались также случаи смертельных отравлений при попытках применения $KMnO_4$ с целью плодоизгнания (аборта)¹.

Вследствие восстановления перманганаты переходят в организме в соли двухвалентного марганца.

В руководствах часто писалось, что двухвалентный марганец (соли закиси) сами по себе не имеют токсикологического значения. Случаи отравлений, преимущественно хронических, заставили изменить этот взгляд^{2, 3}.

Определение марганца в воздухе⁴

Метод основан на переведении соединений марганца в марганцовую кислоту (H_2MnO_4), которая характеризуется своим малиновым цветом.

Реактивы. 1. Разведенная (1:5) серная кислота.

2. а) Стандартный раствор А с содержанием 0,1 мг Mn в 1 см³ (навеску $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,1261 г растворяют в 250 см³ воды; 1 см³ этого раствора содержит 0,1 мг Mn).

б) Стандартный раствор В с содержанием 0,01 мг Mn в 1 см³; готовится путем десятикратного разведения раствора А.

Стандартные растворы нужно держать в темноте — на свету сернокислый марганец может разложиться.

3. 10% свежеприготовленный раствор персульфата аммония $[(NH_4)_2S_2O_8]$.

4. $n/5$ раствор нитрата серебра (3,4 г на 100 см³ воды).

5. Раствор ортофосфорной кислоты 1:4 (H_3PO_4).

6. Стеклянная вата.

Забор проб. Исследуемый воздух при помощи пылесоса протягивается со скоростью 3 л в минуту через 2 аллонжа, довольно плотно наполненные чистой стеклянной ватой (или очищенным асбестом), смоченной 3 см³ разведенной (1:5) серной кислоты.

Общий литраж пропущенного воздуха зависит от концентрации окислов марганца (окислы Mn имеют желтый цвет).

Анализ. Исследуемую на марганец стеклянную вату вынимают из аллонжей, помещают в стаканы, обливают 30—50 см³ разведенной (1:5) H_2SO_4 , сюда же сливают кислоту, которой ополаскивают аллонжи, стакан ставят на асbestовую сетку и кипятят до полного обесцвечивания ваты. Затем вату отжимают при помощи водоструйного насоса, промывают несколько раз разведенной (1:5) серной кислотой, собирая промывную

¹ В судебно-химическом отделении Государственного института судебной медицины зарегистрирован случай (1936) исследования конфект, содержащих кристаллы перманганата калия (в среднем в двух пакетах, по 1,87 и 0,26 г на одну конфету). Ср. Chem. Abstr., 32, 4665, 1938.

² Об отравлении (хроническом) рабочих при работах с марганцовыми рудами см. Chem. Zbl., II, 3880, 1933; Sammlung v. Vergiftungsfällen, I, 79, 81, 83.

³ Об отравлении марганцем, см. В. С. Сурити, А. П. Шапошников и А. П. Шилова, Казанский медицинский журнал, т. 32, стр. 149.

⁴ Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

жидкость в отдельные сосуды, чтобы не развести слишком исследуемый на марганец раствор.

Из каждого сосуда с промывной жидкостью отдельно берется по 5 см³ в колориметрические пробирки. Одновременно готовится стандартная шкала из раствора А или В, в зависимости от предполагаемых концентраций, от 0,1 до 1 см³ с интервалом в 0,1 см³.

Объем стандартов и проб, если было взято меньше 5 см³ испытуемого раствора, доводят разведенной (1:5) H₂SO₄ до 5 см³.

Затем во все пробирки прибавляют по 0,1 см³ n/5 раствора азотнокислого серебра и 1 см³ 10% свежеприготовленного раствора персульфата аммония [(NH₄)₂S₂O₈]; пробирки ставят на 5 минут на кипящую водяную баню, затем быстро охлаждают водой под краном и колориметрируют, сравнивая пробы со стандартами.

В случае отсутствия окрашивания проб можно прибавить еще по 1 см³ 10% (NH₄)₂S₂O₈ и вновь нагреть; отсутствие окраски укажет на отсутствие марганца. При большом содержании в пробах железа в пробирки перед окислением [т. е. добавлением (NH₄)₂S₂O₈] прибавляют по 1 см³ разведенной (1:4) H₃PO₄ ортофосфорной кислоты.

Ион хлора осаждается и хлористое серебро отфильтровывается (в случае помутнения пробного раствора при прибавлении 0,1 см³ n/5 раствора азотнокислого серебра).

ХРОМ

Открытие

По ходу анализа (стр. 161) хром получают в виде раствора хромовокислого натрия желтого цвета. Для очистки осаждают хромовую кислоту в виде BaCrO₃, прибавляя избыток хлористого бария. Осадок отфильтровывают, промывают очень разведенной уксусной кислотой и водой и, не снимая с фильтра, обрабатывают углекислым натрием, переводя его снова в хромовокислый натрий. Раствор сгущают до небольшого объема и производят реакции.

1. Каплю раствора смешивают на часовом стеклышке с каплей раствора хлористого бария: образуется желтый осадок BaCrO₄, нерастворимый в уксусной кислоте, но легко растворяющийся в соляной кислоте.

2. Каплю раствора смешивают с каплей раствора уксуснокислого свинца: желтый осадок.

3. Каплю раствора смешивают с каплей раствора азотнокислого серебра: красный осадок (или окрашивание).

4. 2—4 см³ перекиси водорода¹ подкисляют серной кислотой, прибавляют 2 см³ эфира и при помощи палочки вносят

¹ Ввиду того что перекись водорода быстро разлагается, ее проверяют, производя реакцию с каплей раствора K₂Cr₂O₇.

1—2 капли испытуемого раствора и взвалтывают: эфир окрашивается в синий цвет вследствие растворения в нем образующейся надхромовой кислоты (H₂Cr₂O₈).

Из соединений хрома токсикологическое значение имеет хромовый ангидрид CrO₃ (в растворах H₂CrO₄) и соли хромовой кислоты (K₂Cr₂O₇ и Na₂Cr₂O₇ — хромпик). В организме они восстанавливаются в соли окиси хрома. Вследствие сказанного необходимо испытать, не сохранилась ли часть хроматов (солей хромовой кислоты) в желудке и кишечнике (см. „Предварительные испытания“, стр. 32).

Для этого часть желудка и кишечника извлекают горячим раствором соды. Раствор фильтруют, сгущают выпариванием и осаждают хлористым барием. Осадок отфильтровывают, промывают и обрабатывают углекислым натрием. С фильтратом производят вышеописанные реакции на хромовую кислоту.

Количественное определение

Из определенного количества исследуемой жидкости (рассв. хромовокислого натрия, см. „Ход анализа“, стр. 161 и 168) осаждают при помощи хлористого бария хромовокислый барий¹, отфильтровывают², промывают его и растворяют при помощи соды³. Раствор помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 10—20 см³ 10% раствора иодистого калия, разведенной соляной кислоты и спустя 15 минут выделившийся иод титруют n/10 (или n/100) раствором серноватистокислого натрия.

Реакция идет по уравнению:



Токсикологическое значение

Среди соединений хрома наибольшее токсикологическое значение имеют хромовокислые соли (хроматы и бихроматы). Соли окиси хрома приблизительно в сто раз менее ядовиты⁴. Наблюдались неумышленные отравления вследствие смешения, а также самоотравления хроматами (хромпиком⁵).

Описаны и профессиональные отравления хромпиком (двухромовокислый калий и натрий) вследствие действия пыли, разъедающей слизистые оболочки дыхательных путей и даже хрящи частей носа⁵.

Прокаленная окись хрома (краска) не ядовита.

¹ Осаждение BaCrO₃ имеет целью очистку.

² Для отфильтровывания удобно применить тигель Гуна или тигли с фильтрующим пористым дном (пластинкой).

³ Промывая остаток, промывные воды помещают вместе с раствором.

⁴ Arbeiten Pharm. Instituts zu Dorpat, 2, 1888; H. Pander, Ueber die Wirkungen des Chroms.

⁵ J. Rambousek, gew. Vergift., 63—68; 237, 1911 (литература); Lehmann, Die Bedeutung der Chromate fur die Gesundheit der Arbeiter, Berlin, 1914.

Открытие хрома в пыли рабочих помещений

Для открытия хрома в осевшей пыли ее собирают, как при исследовании на свинец (стр. 118), и взвешивают. Одну часть сплавляют с содой и селитрой и сплав исследуют по общему ходу анализа (стр. 168) („Количественное определение“, стр. 169). Это определение дает общее количество хрома.

Для открытия количественного определения хромовой кислоты пыль обрабатывают горячим раствором соды, фильтруют, остаток промывают и фильтрат вместе с промывными водами исследуют качественно и определяют количество хромовой кислоты, выражая в количестве хромового ангидрида или двухромового калия ($K_2Cr_2O_7$).

Для открытия хрома в пыли, взвешенной в воздухе, 25—50 л воздуха просасывают через 2—3 промывных склянки с водой. Жидкость выпаривают до небольшого объема¹ и исследуют, как выше описано².

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВОДОЙ. ОТКРЫТИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ, ЕДКИХ ЩЕЛОЧЕЙ¹ И ЩЕЛОЧНЫХ СОЛЕЙ „ЯДОВИТЫХ“ КИСЛОТ

Исследование на названные выше вещества производится тогда, когда предварительные испытания (например, указания на³ присутствие минеральных кислот или едких щелочей, стр. 32) дают для этого основания² или препроводительные бумаги указывают на возможность отравления перечисленными веществами.

Объектами исследования являются в этих случаях содержимое желудка, рвотные извержения, остатки пищи и пр. При исследовании на соли „ядовитых“ кислот к перечисленным объектам следует отнести также печень.

Исследуемый объект смешивается с небольшим количеством дестиллированной воды до образования густой жидкости (способной, однако, фильтроваться), и смесь профильтровывается³. Фильтрат применяется непосредственно для исследования.

При исследовании на растворимые в воде соли удобно для отделения белковых веществ подвергнуть смесь (даже до фильтрования) диализу.

Простейшим диализатором является стакан с отрезанным дном. Верх стакана затягивается пергаментной бумагой⁴. Стакан переворачивают и в него наливают исследуемый фильтрат⁵ (или смесь объекта с водой до фильтрования). Далее такой диализатор опускают в более широкий стакан (или кристалли-

¹ Исследование на углекислые щелочи различного рода объектов (не внутренностей), например, корма для птиц, остатков напитков и т. д., может быть вызвано обстоятельствами дела и запросами судебных органов: оно производится по общему ходу качественного анализа.

² Переход едких щелочей в углекислые, свободные минеральные кислоты в их соли делает невозможным их открытие, так как углекислые щелочи и соли минеральных кислот (хлористоводородной, серной и т. д.) являются составными частями организмов.

³ Для быстроты фильтрования, что является весьма важным, удобно применять воронку Бюхнера с водоструйным насосом.

⁴ Ободок стакана дает возможность обвязки.

⁵ Для предотвращения загивания можно прибавить несколько капель толуола или хлороформа.

¹ При наличии солей хромовой кислоты жидкость имеет желтый цвет. 1 мг $K_2Cr_2O_7$ сообщает 50 см³ воды интенсивно желтый цвет.

² Об определении хроматов в воздухе см. Гольденберг, Заводская лаборатория, т. III, стр. 506, 1936 (применение дифенилкарбазида).

затор) с дестиллированной водой. Уровень жидкости в обоих стаканах должен быть одинаковым. Спустя 4—6 часов жидкость в наружном стакане вновь заменяют дестиллированной водой. Операцию повторяют несколько раз.

Затем слитые вместе диализаты выпаривают на водяной бане до 5—10 см³ и исследуют на рассматриваемые ниже соли "ядовитых" кислот.

МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Общие указания на возможность присутствия минеральных кислот даны при описании предварительных испытаний (стр. 32):

1. Посинение красной бумажки *конго*.
2. Покраснение жидкости от капли *тропеэлина*.
3. Покраснение от *диметиламиноазобензола*.
4. Позеленение (или — при больших концентрациях кислоты — пожелтение) *метилвioleta*.

Эти испытания и ведут к необходимости исследования на отдельные кислоты. Сущность исследования на отдельные кислоты заключается не в открытии аниона кислот (например, SO_4^{2-}), так как эти ионы являются нормальной составной частью организмов, а в нахождении их в связи с ионами водорода, т. е. в открытии *свободных кислот*, что может быть осуществлено лишь перегонкой их. Ввиду того что некоторые из них (например, H_2SO_4) перегоняются при очень высокой температуре, часто применяется их *восстановление* в более летучие кислоты¹. Так, серная кислота переводится в сернистую ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$) летучую в виде ангидрида — SO_2 , азотная кислота — в окислы азота².

СЕРНАЯ КИСЛОТА

Реакции

1. Характерным признаком концентрированной серной кислоты является обугливание углеводор.

2. Прибавление к кислой жидкости соли бария дает *обильный* осадок сернокислого бария; это показывает наличие иона сульфата (SO_4^{2-}), но не доказывает наличия свободной H_2SO_4 .

3. Жидкость помещают в соответствующего размера колбу, прибавляют медных опилок, плотно соединяют изогнутой трубкой с холодильником, снабженным аллонжем. Конец аллонжа опускают в раствор иода в присутствии концентрированного рас-

¹ Операции эти проводятся без добавления кислот, которые могли бы вытеснить искомые кислоты из их солей.

² Необходимо отметить, что при иодизании *свободной серной кислоты* при простой перегонке, вследствие постоянного присутствия хлоридов, перегоняется хлористый водород: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$. Поэтому при исследовании мы начинаем с открытия серной кислоты, восстанавливая ее в летучий сернистый ангидрид (SO_2).

твора иодистого калия. Колбу нагревают на бане с "цилиндро-ым" маслом до температуры, при которой начинается реакция меди с кислотой, что будет заметно по поглощению иода в приемнике¹. Когда цвет раствора иода побледнеет (начало обесцвечивания), добавляют новый раствор иода. Когда раствор иода перестанет изменяться в цвете, не прекращая нагревания, отнимают приемник, подкисляют жидкость разведенной соляной кислотой, нагревают до удаления иода и прибавляют хлористого бария: выпадение осадка (BaSO_4) укажет на наличие серной кислоты:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_3$,
- 2) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- 3) $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$,
- 4) $\text{J}_2 + \text{H} - \text{O} - \text{H} \rightleftharpoons \text{JH} + \text{J} - \text{O} - \text{H}$,
- 5) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$,
- 6) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{J} - \text{O} - \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$.

Количественное определение

Определенную часть водного извлечения титруют $\text{n}/_{10}$ раствором едкого натра с индикатором — *метилоранжем*, изменяющим цвет только в присутствии *сильных* (минеральных) кислот.

Далее в определенной части извлечения определяют количество иона сульфата путем осаждения его в виде BaSO_4 .

Найденные количества H_2SO_4 сопоставляют.

Токсикологическое значение

Вследствие широкого применения серной кислоты в промышленности и даже в домашнем обиходе² сравнительно часто наблюдаются самоотравления ею и неумышленные отравления вследствие смешения бутылок с серной кислотой с бутылками вина и т. д.³.

Преступное вредительство, обливание серной кислотой, делает необходимым исследование разрушенной одежды, белья и пятен на них.

Серная кислота может вызвать и профессиональные отравления⁴.

¹ Поглощение констатируют сравнением жидкости в приемнике с первоначальным раствором иода.

² Помещение стаканов с серной кислотой между рамами в окнах для поглощения влаги.

³ Часто наблюдается преступная небрежность, когда серную кислоту, например, из оконных стаканов, выливают в бутылки из-под вина (с *винными этикетками*).

⁴ Леман (Краткий учебник профессиональной гигиены, 170, 1923) указывает, что при зарядке аккумуляторов в воздухе находится значительное количество разведенной H_2SO_4 в виде мельчайшей пыли.

Cp. Beck, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt, 30, 1909.
J. Rambousek, Gew. Vergift., 11, 217, 1911.

Пары серной кислоты содержатся в воздухе помещений, где ее производят, и там, где ее нагревают до температуры выделения серного ангидрида, дающего с влагой воздуха пары серной кислоты.

Количественное определение паров серной кислоты в воздухе

См. „Совместное определение H_2SO_4 и SO_2 в воздухе“, стр. 273.

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

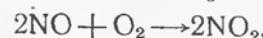
Реакции

1. Свободная азотная кислота при достаточной концентрации фиксируется на белковых объектах, окрашивая их в желтый цвет, переходящий от амиака в оранжевый (кантопротеиновая реакция).

2. Часть испытуемой жидкости выпаривают досуха с шерстяными нитями: при этом шерсть (белковое вещество) окрашивается в желтый цвет¹, переходящий от амиака в оранжевый (свободная HNO_3).

3. Каплю испытуемой жидкости смешивают с 2—3 каплями раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте: синее окрашивание².

4. В колбу, соединенную с холодильником и трубкой, доходящей до дна колбы, для пропускания воздуха, помещают испытуемую жидкость и медные опилки. Конец холодильника опускают в колбочку с водой. Колбу нагревают на бане с „цилиндровым“ маслом, выпаривая жидкость почти досуха. При достаточной концентрации азотной кислоты начинается восстановление ее медью в окись азота (NO), которая с воздухом дает двуокись азота (NO_2), образующую оранжевые пары. Последняя, растворяясь в воде, дает азотную и азотистую кислоты, которые и открываются вышеупомянутыми реакциями³.



Количественное определение — стр. 175.

¹ Подобное же окрашивание дает и пикриновая кислота. Отличием последней служит окрашивание в желтый цвет самой жидкости и окрашивание шерсти разведенными растворами.

² Реакцию дают соли азотной и азотистых кислот, а также и другие окислители.

³ Описанные реакции являются общими для азотной и азотистой кислот (специальные реакции на HNO_3 — стр. 183).

Реакции на „сильную“ кислоту с индикаторами (азокрасками, стр. 172) служат указанием на присутствие азотной кислоты в испытуемом объекте.

Токсикологическое значение

Азотная кислота („крепкая водка“), имеющая техническое применение и являющаяся доступной и знакомой широким слоям населения иногда служила орудием самоотравлений и даже отравлений¹.

Отмечались и случаи отравления селитрами² (главным образом KNO_3 и $NaNO_3$) при смешении их с другими солями и при большом их приеме³. При широком распространении нитратов в природе и пище⁴ нахождение нитратов может иметь значение только при больших количествах⁵.

Азотная кислота имеет значение профессионального яда (вследствие образования окислов азота) при изготовлении ее и вследствие широкого применения для растворения и травления металлов, при титровании органических соединений и т. д.⁶.

Количественное определение азотной кислоты и окислов азота в воздухе

Азотную кислоту определяют в сумме со всеми окислами азота.

При заборе проб воздуха сухие бутыли (в 1—5 л) 20-кратным продуванием наполняют воздухом данного помещения. Затем в бутыли вливают 20—40 см³ 10% раствора едкого натра⁷ с добавлением перекиси водорода, плотно затыкают и оставляют на 24 часа. Затем жидкость из бутыли сливают, бутыль обмывают, всю жидкость сливают в круглодонную колбу, кипятят для удаления следов амиака, механически поглощенных из воздуха, и охлаждают. В колбу прибавляют цинковую

¹ Старинное лекарство зонарок при сифилисе представляло раствор ртути в азотной кислоте, смешанный затем с водкой (что вело к образованию гремучей ртути). В часто наблюдавшихся смертельных отравлениях, наряду со ртутью, принимала участие и азотная кислота.

² Из нитратов в организме образуются более ядовитые нитриты, например, $NaNO_3 \rightarrow NaNO_2$ (А. Степанов). К вопросу о разложении иодистого калия в организме в зависимости от нахождения в нем нитритов, 31—44 и 60, 63, 1901).

³ Галамер (Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 100, 1924) считает, что ядовиты дозы около 5 г. Приемы в 9 г могут быть смертельными.

⁴ Калиевая селитра (KNO_3) применяется при солке мяса и в обычно употребляемых количествах не оказывает вредного влияния.

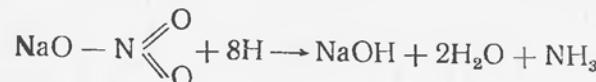
⁵ Ср. G. Fischer, Dtsch. med. Wschr., 50, 1188, 1924.

⁶ В воздухе рабочих помещений могут находиться, наряду сарами азотной кислоты, окислы азота ($NO + O \rightleftharpoons NO_2$). Леман (Archiv für Hygiene, 77, 323, 1913) считает, что действие их можно рассматривать как действие азотной и азотистой кислот, которые образуются во влажном воздухе и на слизистых оболочках людей из двуокиси азота: $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$.

⁷ Необходимо специальное исследование едкого натра на отсутствие нитритов, а при приготовлении едкого натра из металлического натрия — на отсутствие в воздухе лаборатории окислов азота (наблюдения И. С. Шерешевской, Институт им. Обуха.)

пыль в избытке или растертый сплав Деварда^{1, 2, 3}. Колбу соединяют с холодильником и приемником⁴ в которой помещают отмеренные при помощи бюретки 25—30 см³ п/10 серной кислоты.

Колбу с щелочной жидкостью кипятят 30—40 минут, при этом происходит восстановление азотной и азотистой кислот в аммиак, который отгоняется и поглощается титрованным раствором серной кислоты:



По окончании перегонки (последние капли перегона имеют нейтральную реакцию) перегонную колбу отнимают; трубку, опущенную в серную кислоту, промывают.

Дестиллат осторожно нейтрализуют едкой щелочью. К определенному объему перегона и к равным объемам стандартных растворов с определенным содержанием хлористого аммония (хлорида аммония), приготовленным разбавлением более концентрированного раствора, прибавляют по 1 см³ реактива Несслера и сравнивают окрашивание (в пробирках со стандартным раствором содержатся количества NH₄Cl, соответствующие сотым и тысячным долям миллиграммма NH₃). Далее вычисляют количество HNO₃ (или NO₂) в протянутом объеме воздуха^{5, 6, 7}.

Реактив Несслера. Приготавливают два раствора: 1) 17 г хлорной ртути (сулемы) в 300 см³ воды; 2) 35 г иодистого калия в 100 см³ воды. Ко второму раствору прибавляют первый до образования красного нерастворимого осадка. Затем прибавляют 600 см³ 20% раствора NaOH. Воду проверяют на отсутствие аммиака, который часто поглощается из лабораторного воздуха.

Стандартный раствор хлористого аммония. Приготавляется растворением 3,147 г перекристаллизованного и высушенного хлористого аммония в 1 л. Такой раствор содержит 1 мг NH₃ в 1 см³.

(Моль (NH₄)Cl (53,5 г) = молю NH₃ (17 г).

Из полученного раствора разбавлением приготавляется раствор с содержанием в 1 см³ 0,01 мг NH₃.

¹ Определение нитратов по Деварда см. Analyst, 61, p. 249 (Chem. Zbl., 11, 343, 1936).

² Сплав Деварда состоит из 45 частей алюминия, 5 частей цинка и 50 частей меди. На 50 см³ едкого кали берется 2—2,5 г сплава.

³ Для восстановления в аммиак рекомендуют цинковую пыль, на которой восстановлена медь: 25 г CuCl₂ · 2H₂O растворяют в 200 см³ воды и взбалтывают с 100 г цинковой пыли (Th. Arndt u. H. Sogeborg, Zschr. ang. Chem., Bd. 49, S. 166, Chem. Zbl., 11, 343, 1936).

⁴ Как при определении аммиака (азота) по Кильдалю.

⁵ Этим путем определяется сумма азотной и азотистой кислот. См. Ф. Тредвел, Количествоный анализ; W. Autenrith, Quantitative Analise, 3 Aufl., 1925.

⁶ Количествоное определение HNO₂ см. ниже, стр. 182.

⁷ Ср. В. В. Добровольская, Лабораторная практика, 1938 (добав. вып.).

Вода, не содержащая аммиака. Дестиллированная вода кипятится с содой до тех пор, пока перегон не перестанет реагировать с реагентом Несслера. Очищенная вода охраняется от загрязнения лабораторным воздухом.

Соляная кислота

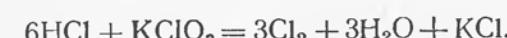
Реакции

1. Открытие иона хлора азотокислым серебром (обильное образование хлористого серебра) при наличии свободной минеральной кислоты (см. стр. 172) делает необходимым испытание на свободную соляную кислоту¹.

2. Часть водного извлечения помещают в колбу, соединенную с нисходящим холодильником и приемником. Колбу нагревают (лучше на бане с „цилиндровым“ маслом). Из растворов соляной кислоты сначалагонится вода; когда содержание HCl дойдет до 10%, начинает гнаться соляная кислота; поэтому жидкость должна быть выпарена досуха.

В дестилляте открывают соляную кислоту:

- a) при помощи азотокислого серебра (открытие в перегоне ионов хлора);
- b) по выделению хлора при нагревании с хлорноватокислым калием:



Количественное определение²

Определенную часть водного извлечения подвергают перегонке, как выше описано, досуха. В дестилляте определяют количество HCl (ионов хлора) титрованием по Фольгарду³ или весовым путем, взвешивая хлористое серебро^{3, 4}.

Токсикологическое значение

Применение соляной кислоты в технике делает возможным случаи умышленных отравлений и самоотравлений⁵.

¹ Вследствие возможности образования соляной кислоты из хлоридов (NaCl) при наличии свободной H₂SO₄ (NaCl + H₂SO₄ → NaHSO₄ + HCl) сначала необходимо испытание на серную кислоту, а затем на соляную (что и приводится в нашей книге).

² Количественное определение HCl важно, чтобы судить, имеется ли в данном случае (например, в рвотных извержениях) введенная кислота, а не соляная кислота желудочного сока (0,1—0,2%). Последняя обыкновенно в содержимом желудка трупа уже нейтрализована.

³ Ф. Тредвел, Количествоный анализ.

⁴ При наличии в объекте сероводорода собранное на фильтре хлористое серебро растворяют в водном аммиаке и снова осаждают при подкислении азотной кислотой.

⁵ Наблюдались случаи нахождения в рвотных извержениях, наряду с хлористым водородом, цинка, что послужило указанием на употребление соляной кислоты после травления ею цинка.

Нейтрализация соляной кислоты при борьбе организма с введенным ядом, затем в трупе, часто ведет к уничтожению свободной кислоты и делает невозможным решение вопроса о введении ее в организм.

Вследствие присутствия мышьяка в технических кислотах, особенно в соляной кислоте, при открытии соляной кислоты всегда обнаруживаются большие или меньшие количества мышьяка.

Пары хлористого водорода в воздухе рабочих помещений могут вызвать профессиональные отравления.

Открытие и количественное определение хлористого водорода в воздухе

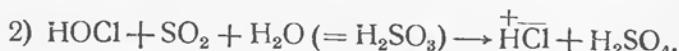
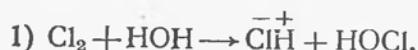
25—50 л воздуха медленно протягивают (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора (стр. 257) через два-три поглотителя (стр. 256) с водой. По окончании операции жидкость из промывных склянок, имеющую кислую реакцию, сливают вместе, склянки обмывают и определяют общее количество HCl нефелометрически (см. стр. 278).

Присутствие в воздухе пыли и других загрязнений, нерастворимых в воде, мешает определению. Особенно затрудняется точное пользование нефелометром. В этих случаях фильтрование пробы иногда достигает цели.

Необходимо проделать „холостую пробу“ с испытуемой жидкостью, но без добавления реагента AgNO_3 . Определение HCl при совместном присутствии со свободным хлором — см. определение последнего (стр. 282).

Необходимо отметить, что присутствие в воздухе окисляющихся веществ (что имеет место в воздухе городов и фабричных помещений), прежде всего сернистого ангидрида, распространяемого дымом, ведет к гидролизу свободного хлора, что повышает количество иона Cl^- (хлористого водорода).

Такой гидролиз имеет место при повышении концентрации реагирующих компонентов в поглотителях с водой:



В этих случаях необходимо определить количество SO_2 в воздухе и вычесть из найденного количества иона хлора (хлористого водорода) количество, эквивалентное найденному количеству SO_2 ($\text{SO}_2 = 2\text{HCl}$).

В более ответственных случаях может быть поставлен вопрос об определении окисляемости воздуха (при помощи гипохлорита NaOCl) и, таким образом, определение количества HCl , получающегося гидролизом хлора в присутствии органических веществ.

ЕДКИЕ ЩЕЛОЧИ

Для определения наличия едких щелочей (при щелочной реакции на лакмус) к вытяжке прибавляют несколько капель фенолфталеина¹, а затем избыток хлористого бария: сохранение розовой окраски наблюдается в присутствии едких щелочей² — NaOH , KOH , NH_4OH и т. д. (см. „Предварительные испытания“, стр. 32).

АММИАК

Предварительная пробы на аммиак (стр. 36): посинение красной лакмусовой бумаги от паров вытяжки и является основным испытанием.

Вытяжку помещают в колбу с пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены три бумажки: красная лакмусовая, бумажка, смоченная раствором сернокислой меди³, и бумажка, смоченная щелочным раствором уксуснокислого свинца⁴. Посинение двух первых укажет на аммиак⁵. Почернение свинцовой бумаги укажет на наличие сероводорода и, следовательно, на процесс гниения; последние делают уже невозможным открытие введенного аммиака.

Токсикологическое значение

Вследствие широкого применения водного аммиака (нашатырного спирта) в жизни довольно часто наблюдаются случаи самоотравлений и ошибочных смешений; но обстоятельства дела обыкновенно бывают настолько ясны не только для врача, но и для представителей следствия, что не возникает и вопроса о химическом исследовании.

Наблюдались случаи отравлений при вдыхании газообразного аммиака, что имело место при разрыве баллонов с жидким аммиаком, а также на заводах светильного газа. Постоянное нахождение аммиака в воздухе рабочих помещений может привести к хроническим профессиональным отравлениям.

¹ Берут, как обыкновенно в объемном анализе, 1% алкогольный раствор фенолфталеина.

² Убеждаются, что посуда (пробирки) не сообщает дестиллированной воде щелочной реакции вследствие извлечения из стекла едких щелочей (в связи с этим желательно применение иенского стекла или равного ему по качеству).

³ Берется разведенный раствор, имеющий лишь слабую окраску, которая от аммиака делается интенсивно синей:



⁴ К раствору уксуснокислого свинца прибавляют едкого натра до растворения образующегося осадка. Жидкостью смачивают полоски фильтровальной бумаги и высушивают.

⁵ Необходимо иметь в виду, что выделение аммиака может происходить при наличии едких щелочей (как NaOH , KOH), выделяющих аммиак из его солей и белковых тел.

Открытие и количественное определение аммиака в воздухе

Развешивание в помещении красных лакмусовых бумажек и бумажек, смоченных разведенным раствором сернокислой меди, может служить для определения присутствия аммиака, а скорость и степень их изменения могут дать некоторое представление о его количестве.

Для количественного определения определенный объем воздуха медленно протягивается (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора через поглотители (см. стр. 256) с H_2SO_3 раствором серной кислоты.

Далее аммиак определяют, как это описано на стр. 176.

ЕДКИЙ НАТР И ЕДКОЕ КАЛИ (NaOH и KOH), ЕДКАЯ ИЗВЕСТЬ ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$)

О количестве едкой щелочи дает указание титрование определенной части водной вытяжки объекта по осаждению углекислых щелочей хлористым барием (ср. стр. 179).

Для решения вопроса о характере катиона (Na, K или Ca) сравнивают количества выпавших осадков от пиросурьяно-кислого калия, виннокаменной кислоты и щавелевокислого аммония. Количественное исследование затрудняется тем, что ионы этих металлов являются составными частями солей организма.

Токсикологическое значение

На первом месте по частоте отравлений стоит едкий натр (каустическая сода), имеющий широкое применение в технике.

Растворы едкого натра (щелок) неоднократно служили причиной отравлений. Отравления едким кали встречаются редко. Негашеная (CaO) и гашеная известь [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], несмотря на доступность, повидимому, редко фигурируют в качестве яда¹,

ЩЕЛОЧНЫЕ СОЛИ „ЯДОВИТЫХ“ КИСЛОТ

Из щелочных солей „ядовитых“ кислот наибольшее токсикологическое значение имеют соли хлорноватой кислоты (прежде всего хлорноватокислый калий— KClO_3), азотистой кислоты (нитриты), фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот. Далее, некоторое токсикологическое значение имеют соли щавелевой кислоты (в больших количествах) и сама кислота и, наконец, борная кислота и ее соли (бура— $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), имеющие лишь санитарное значение.

Водное извлечение подвергают исследованию на перечисленные вещества обыкновенно при соответствующих указаниях в препроводительной бумаге, протоколе вскрытия, обстоятельствах дела и т. д.

¹ Начиная с 1901 г. по 1922 г., в Москве не было судебно-химических исследований по поводу отравления едкой известью.

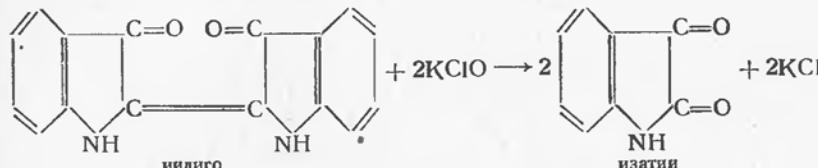
ХЛОРНОВАТОКИСЛЫЕ СОЛИ (ХЛОРТАТЫ)

(KClO_3 , NaClO_3)

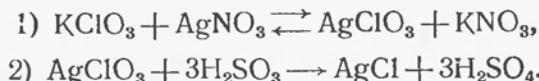
Реакции

1. Часть водного извлечения подкрашивают несколькими каплями раствора индигокармина (или раствора индиго в серной кислоте) и прибавляют по каплям раствора сернистой кислоты²: синее окрашивание исчезает, переходя в желтое (или, при малых количествах, в желто-зеленое).

Реакция основана на восстановлении сернистой кислотой хлорноватистую, которая и окисляет индиго в изатин.



2. К части вытяжки прибавляют азотнокислого серебра, отфильтровывают осадок хлористого серебра (при наличии хлоридов), испытывают на полноту осаждения, прибавляют избыток разведенной азотной кислоты и по каплям раствора сернистой кислоты: образуется осадок хлористого серебра вследствие восстановления хлорноватокислого серебра:



Полученный осадок нерастворим в азотной кислоте³, но вполне растворяется в избытке аммиака.

3. К части вытяжки прибавляют соляной кислоты и нагревают. Происходит выделение хлора:



Хлор определяется по образованию желтых паров и по выделению свободного иода из иодистого калия (смачивают бумагу иодистым калием и крахмальным клейстером).

Количественное определение

В определенном количестве вытяжки определяют количество ионов хлора (хлоридов) по Фольгарду⁴. Затем в другой части

¹ Бертолетова соль.

² Подкисленный раствор кислого сернистокислого натрия (NaHSO_3).

³ Отличие от сернистокислого серебра (AgSO_3).

⁴ Ф. Тредвел, Количественный анализ.

вытяжки восстанавливают хлорноватокислую соль в хлорид¹ и снова титруют. Разница двух титрований даст количество хлора, соответствующее хлорату (один атом хлора соответствует молекуле хлората, на который найденное количество и пересчитывается).

Токсикологическое значение

Вследствие значительной ядовитости отравления хлорноватокислыми солями (бертолетовой солью) встречаются сравнительно часто. Были случаи применения бертолетовой соли с целью вызвать аборт, что вело к смертельным отравлениям.

Часто смерть наступает через несколько дней². В этих случаях процессы восстановления в организме не дают возможности открыть хлорноватую кислоту в водном извлечении из частей трупа. Бишоф (Bischoff)³ приводит опыты полного восстановления хлоратов в хлориды частями трупа в течение пяти дней. Поэтому приобретает большое значение открытие KClO_3 в моче отравленного в первые дни после отравления⁴.

Неоднократно у нас наблюдались случаи отравлений, повлекшие за собой судебные процессы, при смешении хлорноватокислого натрия (хлората, *Natrium chlorat*—по немецкой терминологии) с хлористым натрием (хлорид—по немецкой терминологии, *Natrium chloratum*—по-латыни, что пишется часто сокращено—*Natrium chlorat*) вследствие смешения вышеприведенных названий лицами медицинского персонала, незнакомыми с терминологией лекарственных средств на иностранных языках, но получившими в свои руки препараты с иностранными надписями.

Наблюдались случаи хронического отравления рабочих хлорноватокислой солью на фабриках шведских спичек вследствие распыления в воздухе бертолетовой соли⁵.

¹ Восстановление хлората (KClO_3) в хлорид (KCl) производится нагреванием водного извлечения, подкисленного уксусной кислотой с цинковой пылью при частом взбалтывании на водяной бане; затем подкисляют жидкость разведенной азотной кислотой до растворения избытка цинка и снова титруют хлор по Фольгарду.

² Иногда люди погибали значительно позднее от развившегося на почве отравления воспаления почек.

³ Бишоф (Ber. d. Dtsch. chem. Ges., 16, 1343, 1883) приводит случаи отравления бертолетовой солью, когда в органах из трупа нельзя было ее открыть.

В течение ряда лет при заведомых случаях отравления бертолетовой солью мне ни разу не удалось наблюдать сохранение хлоратов в трупе.

⁴ H. Hildebrandt, Zum Nachweis von Chloraten im Harn. Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. off. Snitälsw., 32, 81, 1906.

Надо, к сожалению, констатировать, что часто больницы не сохраняют и не посыпают на исследование рвотных извержений и мочи. Такая мера не только бы устранила во многих случаях сомнения в постановке диагноза отравления, но и дала бы судебным органам возможность решить вопрос о наличии в данном случае отравления.

⁵ J. Rambousek, Gew. Vergift., 57, 1911.

Открытие хлорноватокислых солей (бертолетовой соли) в моче

При отравлении бертолетовой солью моча обыкновенно имеет темный, иногда почти черный цвет. Мочу сгущают выпариванием до малого объема, слабо подкисляют разведенной азотной кислотой, осаждают хлориды азотнокислым серебром, фильтруют, испытывают фильтрат на полноту осаждений азотнокислым серебром, восстанавливают хлораты в хлориды при помощи сернистой кислоты, добавляют HNO_3 и AgNO_3 . Получающийся осадок хлористого серебра взвешивают. По количеству хлористого серебра высчитывают количество хлората. Молекула AgCl соответствует молекуле KClO_3 .

Открытие хлоратов в пыли помещений

Для открытия бертолетовой соли в пыли рабочих помещений кладут в разных местах листы глянцевитой бумаги определенного размера, оставляют их на сутки, пыль сметают, взвешивают и с ней проделывают качественные и количественные испытания на хлораты, как выше описано.

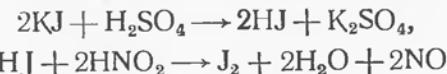
АЗОТИСТОКИСЛЫЕ СОЛИ (НИТРИТЫ)

Вследствие частого нахождения следов нитритов как в растительной пище (например, в капусте), так и в животных организмах¹ имеет токсикологическое значение нахождение не следов² нитритов, а более или менее заметных количеств, для открытия которых уже не пригодны очень чувствительные приемы (при непосредственном исследовании самой водной вытяжки).

Водную вытяжку помещают в колбочку, соединенную с находящим холодильником, конец которого опущен в разведенный раствор едкого натра. Вытяжку подкисляют разведенной уксусной кислотой³ и, пропуская из аппарата Киппа ток угольного ангидрида, отгоняют ангидрид азотистой кислоты.

Реакции

1. Часть дестиллата подкисляют и прибавляют раствора иодистого калия, подкисленного разведенной серной кислотой и смешанного с крахмальным клейстером⁴: при наличии азотистой кислоты тотчас же получается синее окрашивание:



¹ А. Степанов, Разложение иодистого калия в организме в связи с нахождением в нем нитритов, 31, 1901.

A. Stepanow, Arch. exper. Pathol. u. Pharm., 47, 411, 1902.

² Следы азотистой кислоты (окислов азота) всегда находятся в воздухе лабораторий. Поэтому неоходима особая осторожность и постановка „слепого опыта“.

³ Кислота берется „слабая“, чтобы не выделить азотную кислоту из нитратов, так как далее HN_3 может восстановиться в HNO_2 .

⁴ Нужно убедиться, что сам иодистый калий не вызывает при подкислении посинения крахмального клейстера вследствие содержания в KJ соли иодноватой кислоты (KJO_3).

2. К части жидкости прибавляют реактива Грисса¹: появляется темнокрасное (с образованием осадка), красное или розовое окрашивание. Степень окраски дает возможность приблизительно судить, находятся ли в исследованной жидкости лишь следы нитритов, мало их, много и т. д. и в зависимости от этого подготовить к количественному определению стандартные растворы большей или меньшей концентрации.

Приготовление реактива Грисса: 1) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 см³ разведенной уксусной кислоты; 2) 0,1 г α -нафтиламина растворяют в 20 см³ воды, раствор фильтруют, смешивают со 150 см³ разведенной уксусной кислоты. Перед употреблением смешивают равные объемы обоих растворов².

Ход реакций:



Количественное определение

Для определения малых количеств азотистой кислоты удобен колориметрический метод. Для приготовления стандартных растворов пользуются азотистокислым серебром (AgNO_2). Раствор азотнокислого серебра смешивают с раствором азотистокислого натрия³ (NaNO_2), выделившийся кристаллический осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, перекристаллизовывают из горячей воды⁴ и высушивают в темноте в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Отвешивают 0,4050 г, растворяют в горячей воде, прибавляют 0,2—0,3 г хлористого натрия и разводят водой до 1 л. 100 см³ отстоявшегося раствора помещают в литровую колбу и снова разводят водой до 1 л. 1 см³ последнего раствора содержит 0,01 мг N_2O_3 . Из этого раствора приготовляют разведенные стандартные растворы с различным содержанием N_2O_3 , в объеме, одинаковом с испытуемой жидкостью. Прибавляют одинаковые количества реактива Грисса и сравнивают окраску испытуемой жидкости с окраской стандартных растворов⁵.

¹ Видоизменение его см. L. Nosvay (Bull. Soc. chim. de Paris, 3 serie: 2, 347). (Реферат. Zschr. f. anal. Chemie, 32, 222). Ср. A. Stepanow, Arch. exper. Path. u. Pharm., 47, 411 (1902). Тредвел, Количественный анализ.

² Наблюдают, не произойдет ли п. розование раствора вследствие попадания следов азотистой кислоты, например, из воздуха.

³ Азотистокислый натрий не должен содержать хлоридов и карбонатов.

⁴ Употребляемую в щ. испытывают, не содержит ли она следов нитритов.

⁵ Тредвел, Количественный анализ.

Токсикологическое значение

Применение азотистокислого натрия при приготовлении азотистокислых красок (диазотировании) делает возможным поступление его в посторонние руки, в связи с чем создается возможность отравлений¹.

Поступление азотистого ангидрида (N_2O_3) и других окислов азота², преимущественно двуокиси азота (NO_2), в воздух помещениях при некоторых производствах может вызвать профессиональные отравления³. При соприкосновении с водой (а следовательно, и с влажными слизистыми оболочками людей) двуокись азота (NO_2) переходит в азотную и азотистую кислоты: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. Следовательно, действие окислов азота, и в частности, NO_2 , сводится к действию азотной и азотистой кислот.

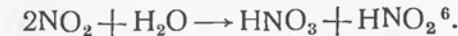
При всех исследованиях на нитриты (и окислы азота) следует иметь в виду, что следы нитритов могут находиться на слизистых оболочках рта, носа и во многих внутренних органах⁴. Далее в пищеварительных органах деятельностью бактерий нитраты пищи восстанавливаются в нитриты⁵. Следы окислов азота (азотистого ангидрида) образуются также при горении, что обуславливает их присутствие в лабораторном воздухе. Все это требует большой осторожности в работе и заключениях и создает необходимость количественного определения.

Определение окислов азота в воздухе ($\text{NO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{NO}_2$) (см. стр. 175)

Окись азота, NO , соединяясь с кислородом воздуха, дает двуокись азота: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

Азотистый ангидрид N_2O_3 , соединяясь с водой, дает азотистую кислоту: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$.

Двуокись азота дает азотную и азотистую кислоты:



¹ В 1919—1920 гг. у нас при недостатке поваренной соли на рынках из под полы продавались вместо нее разные соли и даже азотистокислый натрий, что дало целый ряд отравлений.

² $2\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2, \text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2, 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$.

³ K. B. Lehmann и Hasegawa, Arch. Hyg., 77, 323, 1913.
Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 173, 1923.

J. Ramboousek, Gew. Vergift., 42, 1191.

⁴ A. Степанов, Разложение иодистого калия в организме в зависимости от нахождения в нем нитритов, стр. 31—45 и 55—58, 1901. A. Stepanow, Arch. exper. Path. u. Pharm., 4, 411, 1902.

⁵ A. Masson, Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt, 18, 1, 1901.
Следы нитритов и сами по с. бе могут содержаться в растительной пище.

⁶ Поэтому действие на организмы окислов азота сводится к действию азотной и азотистой кислот (Lehmann, Arch. Hyg., 77, 323, 1913).

Определение азотной кислоты было уже рассмотрено (стр. 175)¹.

Определение азотистой кислоты в воздухе

Определенный объем воздуха медленно протягивается (так, чтобы можно было считать пузырьки) при помощи аспиратора через поглотители (см. стр. 256).

Определение азотистой кислоты реагентом Грисса² (см. стр. 184).

ФТОРИСТЫЕ СОЛИ (ФТОРИСТЫЙ НАТРИЙ NaF)³

Открытие

Мелко измельченные внутренности, содержимое желудка и т. д. подщелачивают избытком едкой извести, смачивают раствором азотнокислого аммония, высушивают и прокаливают в платиновом тигле до полного сжигания.

Рис. 12. Разъедание стекла HF.

С золой производят испытание на фтор⁴.

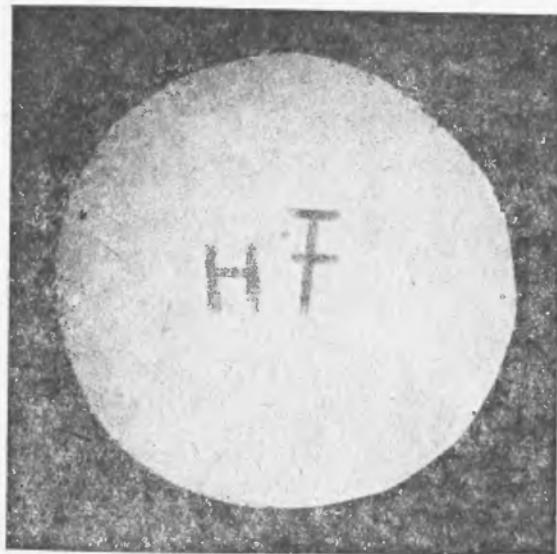
1. Часть остатка в платиновом тигле обливают небольшим количеством концентрированной серной кислоты, тигель быстро закрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском (или парафином). Местами слой воска (парафина) удаляют, например, путем написания чего-либо острием. Тигель оставляют стоять в течение суток, удаляют слой воска и наблюдают полученную „выжженную“ надпись.

¹ На стр. 175 рассмотрено количественное определение суммы азотной и азотистой кислот. Разница между этой суммой и количеством азотистой кислоты (перечисленной на азотную кислоту) и дает количество азотной кислоты.

² При этом определяется половина NO_2 : $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$.

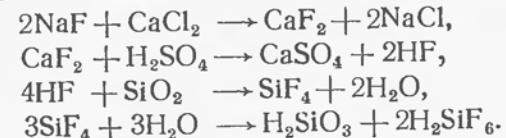
³ Сама фтористоводородная кислота является одним из самых „едких“ веществ и может служить орудием отравлений, но, понятно, она не сохраняется при действии на организм и другие вещества, а переходит в соли, которые и являются объектом исследования.

⁴ Необходим „слепой опыт“. Все реактивы в тех же количествах, как и в опыте, обрабатывают в той же фарфоровой чашке, в которой будет происходить выпаривание. По высушивании остаток прокаливают и испытывают на фтор.



2. Часть остатка смешивают с песком, помещают в пробирку, приливают концентрированной серной кислоты. В отверстии пробирки держат стеклянную палочку с каплей воды: капля мутится вследствие выделения кремневой кислоты из образующегося летучего фтористого кремния.

Пары фтористого кремния можно при помощи стеклянной трубки пропустить в другую влажную пробирку; при этом стенки пробирки покрываются выделенной кремнекислотой:



Токсикологическое значение

Наблюдались случаи смешения фтористого натрия с хлористым натрием, порошком для печения¹ и т. д., что вело к смертельным отравлениям^{2,3}.

Применение фтористого натрия для консервирования пищевых продуктов запрещено всеми законодательствами; в связи с этим судебному химику может быть предложена задача открытия фтористого натрия в мясных продуктах, консервах и т. п.⁴.

Открытие фтористых солей в пищевых продуктах

25 г измельченного мяса или консервов смешивают в платиновой чашке с достаточным количеством известкового молока, высушивают, озолят прокаливанием, остаток растирают и помещают в платиновый тигель. Остаток смачивают тремя каплями воды и прибавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты. Тотчас же по добавлении серной кислоты тигель ставят на asbestosовую пластинку, покрывают часовым стеклом, нижняя поверхность которого покрыта воском с нацарапанной надписью. Для охлаждения на часовое стекло кладут кусочек льда.

Тигель осторожно нагревают и затем наблюдают произведенное на стекле разъедание.

¹ Herber, B. Baldwin, Journ. Amer. chem. Soc., 21, 517.

² Наблюдались случаи преступного отравления животных фтористым натрием, найденным непосредственно в виде включений в содержимом желудка (судебно-химическое отделение Государственного института судебной медицины), и людей порошком от насекомых (Московская городская экспертиза).

³ Отмечен случай преступного отравления людей (трактористов МТС—1938 г.) подмесью к муке фтористого натрия; фторид натрия был найден в хлебе и в отрубях.

⁴ Отравление скота травой (содержащей соли фтора) в окрестностях алюминиевых заводов (H. Cristiani, C. r. Soc. biol., 26, 388).

То же наблюдалось вокруг суперфосфатных заводов.

⁴ В монографии Н. В. Попова „Токсикология фтора“ весьма подробно изложена токсикология фтора и реакции его судебно-медицинского открытия (чувствительность—0,25 мг фтора в пробе).

Открытие следов фтористого водорода в воздухе

Следы фтористого водорода в воздухе, кроме помещений самого его производства, могут быть в мастерских по гравировке стекла, при разложении фосфоритов серной кислотой вследствие содержания в них некоторого количества фтористого кальция (CaF_2)¹. Такие производства могут обуславливать вредное влияние на растительность в окрестностях этих заводов^{2,3}, что может быть предметом судебного дела. Необходимо иметь в виду широкое распространение следов фтористых солей в природе.

Для открытия HF в воздухе определенное количество последнего (100—200 л) просасывают при помощи аспиратора (стр. 257) через каучуковые трубы, непосредственно опущенные в разведенное известковое молоко⁴ (2—3 промывных склянки). По окончании пропускания содержимое склянок с известковым молоком выпаривают досуха, остаток прокаливают и в нем открывают фтор, как описано в общем ходе исследования.

Колориметрическое определение фтористого водорода⁵

В основу метода положена реакция образования комплексной соли Na_3FeF_6 при действии иона фтора на родановое железо. Окраска раствора обусловливается наличием избытка роданового железа; таким образом, по мере увеличения концентрации иона фтора окраска раствора роданового железа делается слабее.

Реактивы. 1. Стандартный раствор: готовится путем растворения в мерной колбе 0,2100 г NaF в 1 л дистиллированной воды; 1 см³ этого раствора содержит количество фтора, соответствующее 0,1 мг HF .

2. 10% раствор NH_4CNS .

3. 0,05% свежеприготовленный спиртовый раствор FeCl_3 .

Забор проб воздуха. Воздух, исследуемый на содержание фтористого водорода, просасывается со скоростью до 100 л в час через 3 соединенных в стык парафинированных поглотителя, в которые налито по 15 см³ дистиллированной воды.

Парафинирование поглотителей производится следующим образом: чистые, сухие поглотительные трубы подогревают в сушильном шкафу и их внутреннюю поверхность обливают тонким слоем расплавленного парафина. Надо следить, чтобы от-

¹ См. J. Rambousek, Gew. Vergift., 216, 1911.

Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 165, 1923.

² Аналогично действию хлористого водорода, сернистого ангидрида и т. д.

³ Большое количество фтористых солей, поступающих в растения в окрестностях заводов по обработке фтора, может повести к хроническому заболеванию скота.

⁴ Берется химически чистая известь, вполне растворимая в уксусной кислоте. С тем же количеством извести, какое применяется для исследования, делается „слепой опыт“ (без пропускания воздуха).

⁵ Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

верстия поглотительных трубок не затягивались пленкой парафина.

Исследование проб. В ряд колориметрических пробирок наливают стандартный раствор фторида натрия в количествах от 0,1 см³ в первой пробирке до 0,9 см³ в последней; одну пробирку оставляют для „слепого опыта“. Объем жидкости во всех пробирках, в том числе и предназначеннной для „слепого опыта“, доводят до 10 см³ дистиллированной водой.

Из равных объемов реактивных растворов 2 и 3 готовят реагент—раствор роданового железа кровавокрасного цвета.

В пробирку, подготовленную для определения проб, наливают по 1 см³ реактивного раствора и к нему прибавляют 10 см³ пробы из поглотительной трубы. Одновременно прибавляют по 1 см³ реагента во все пробирки шкалы; все пробирки шкалы и пробы взбалтывают и через 20 минут производят сравнение окрасок.

Чувствительность метода—0,01 мг HF в 10 см³.

Вычисление результатов. Количество фтористого водорода в 1 л воздуха равно (в миллиграммах):

$$\frac{1,5(a+b+c)}{L},$$

где a, b, c —количество фтористого водорода (в миллиграммах), найденные в 10 см³ пробы соответственно из первого, второго и третьего поглотителя;

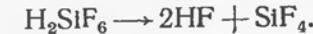
1,5—коэффициент для пересчета на весь объем анализируемой жидкости;

L —литраж пропущенного воздуха.

Специфичность метода. На изменение окраски влияют: 1) щелочи, реагирующие с ионом железа; 2) кислоты, разлагающие железо-фтористый комплексный ион или вступающие в реакцию с хлорным железом; 3) те соли, которые вступают в реакцию с ионом фтора.

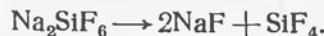
КРЕМНЕФТОРИСТЫЕ СОЛИ. КРЕМНЕФТОРИСТЫЙ НАТРИЙ (Na_2SiF_6)

Кремнефтористая кислота (монтанин) применяется в некоторых странах Запада при процессах брожения для консервирования и дезинфекции, а кремнефтористый натрий—для борьбы с домашними насекомыми, что неоднократно вело к смешениям и отравлениям¹. При выпаривании свободной кремнефтористой кислоты она разлагается на свои составные части:



¹ H. Lühring (Chem. Zeit., 60, 593) приводит случай смертельного отравления. Ход открытия: разложение золы концентрированной кислотой в маленькой пробирке; выделение SiO_2 в маленькой капле. Чувствительность—0,05 мг. При методе разъедания стекла чувствительность до 0,2 мг. Печень дала положительную реакцию, желудок и кишечник—отрицательную.

Сухие кремнефтористые соли разлагаются при нагревании на фтористую соль и фтористый кремний:

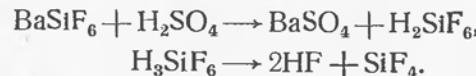


Из солей трудно растворимы BaSiF_6 (1:3731 при 17°) и K_2SiF_6 (1:833 при 17°).

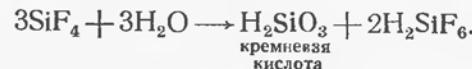
Реакции

1. К раствору кремнефтористой соли прибавляют хлористого бария. Кристаллический осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

2. Сухую соль (кремнефтористый барий) помещают в платиновый тигель и обливают концентрированной серной кислотой:



Разъедание стекла (ст. 186) укажет на наличие HF.
Помутнение поднесенной на палочке капли воды — SiF_4 :



ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Открытие

Водную вытяжку подкисляют *разведенной* серной кислотой и повторно извлекают эфиром¹. Эфирную вытяжку фильтруют через сухой фильтр, испаряют и остаток растворяют в 2–5 см³ воды; раствор профильтровывают в случае надобности и производят реакции на щавелевую кислоту.

1. К части раствора прибавляют аммиака до слабо щелочной реакции и насыщенного раствора сернокислого кальция (CaSO_4): получается осадок, не растворимый в *уксусной кислоте*, но легко растворяющийся в соляной кислоте.

При стоянии в течение нескольких часов (при слабом подкислении *уксусной кислотой*) осадок принимает кристаллический вид. Под микроскопом кристаллы, часто октаэдры, имеют характерный вид *почтовых конвертов*, которые сравнивают с кристаллами приготовленного препарата щавелевокислого кальция.

2. При нагревании сухой щавелевокислой соли с *концентрированной* серной кислотой выделяются CO_2 (подносят на палочке каплю известковой воды: помутнение) и CO (зажигают: горит голубым пламенем).



¹ До тех пор, пока по испарении эфира на часовом стеклышке не будет получаться остатка.

Для количественного определения осадок щавелевокислого кальция, полученный количественно, прокаливают во взвешенном тигле, взвешивают остаток CaO и вычисляют количество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ¹.

Для объемного определения осадок на фильтре щавелевокислого кальция растворяют при помощи горячей разведенной серной кислоты, фильтр промывают разведенной серной кислотой, фильтрат разбавляют горячей водой и количество щавелевой кислоты определяют титрованием $\text{n}/10$ раствором марганцовокислого калия при нагревании до 80°².

Токсикологическое значение

Отравления щавелевой кислотой часто кончаются смертью³. Имея техническое применение при крашении, для обесцвечивания материала при фабрикации соломенных шляп и т. д., являясь более или менее доступной, щавелевая кислота может служить для умышленных отравлений; возможно и смешение ее с неядовитыми веществами.

С другой стороны, надо принять во внимание, что щавелевокислые соли (оксалаты) в небольших количествах сильно распространены в растительном мире⁴ и являются естественным продуктом обмена веществ в животном организме⁵. Поэтому открытие следов щавелевой кислоты не имеет токсикологического значения; количественное определение ее является необходимым.

БОРНАЯ КИСЛОТА (И ЕЕ СОЛИ)

Открытие

Водное извлечение горячей водой (или мочи) подщелачивают содой и выпаривают досуха. Остаток смачивают *разведенной серной кислотой* и извлекают *алкоголем*.

Реакции

1. Алкогольное извлечение при зажигании горит пламенем с зеленою каймой.

2. Раствор подщелачивают, затем подкисляют *разведенной соляной кислотой* и смачивают им *куркумовую бумагу*: по высыхании бумага принимает *краснобурое* окрашивание, переходящее от аммиака в *темносинее*.

¹ Тредвел, Количествоенный анализ.

² Объемное определение см. Тредвел, Количествоенный анализ.

³ Смертность 58%. Наименьшая смертельная доза — 5 г. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 3-7, 1924.

⁴ Особенно богаты оксалатами бобы, спаржа, щавель и огурцы.

⁵ Количество щавелевой кислоты в моче при нормальных условиях — около 0,01 г в сутки.

3. Часть раствора подщелачивают, затем подкисляют уксусной кислотой, смешивают с алкогольным раствором куркумина¹ и выпаривают в фарфэровой чашечке на водяной бане: появляется розовое окрашивание остатка.

Количественное определение

Водную вытяжку нейтрализуют содой, выпаривают, остаток прокаливают, золу обрабатывают разведенной соляной кислотой и нагревают до удаления угольного ангидрида. К раствору прибавляют метилоранжа² и титруют соляную кислоту едким натром до желтого окрашивания. Затем прибавляют глицерина³, в качестве индикатора — фенолфталеина⁴ и титруют борную кислоту $n/_{10}$ раствором едкого натра до появления розового окрашивания. Затем добавляют снова глицерина и наблюдают, не исчезает ли розовое окрашивание. При исчезании окрашивания титруют далее до его появления⁵. Титр $n/_{10}$ едкого натра устанавливается вышеупомянутым способом по приготовленному $n/_{10}$ раствору борной кислоты. Последняя получается многократной перекристаллизацией продажной борной кислоты и сушением в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса.

Токсикологическое значение

Борная кислота и ее соли имеют судебно-химическое значение, так как запрещены для консервирования пищевых продуктов. Гадамер⁶ указывает на случаи острых и хронических отравлений борной кислотой⁷.

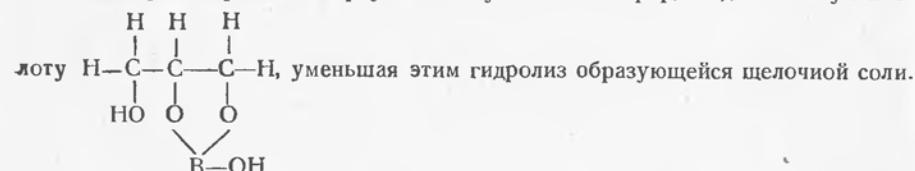
¹ При отсутствии готового раствора извлекают куркумовую бумажку 2–3 см³ алкоголя.

² Приготовление раствора метилоранжа — см. Тредвел, Количественный анализ.

³ Глицерин часто имеет кислую реакцию и должен быть точно нейтрализован. Приблизительно на 0,5 г борной кислоты прибавляют 50 г глицерина.

⁴ Берется 1% алкогольный раствор.

⁵ Глицерин переводит борную кислоту в кислый эфир, в одноосновную кис-



G. Jørgensen, Zschr. Untersuch. d. Nahrungs- und Genussmiteln, 9, 389; Zschr. angew. Chemie, 5, 1897.

⁶ Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 96, 1924.

⁷ E. A. Gushing (Chem. Zbl., II, 1095, 1930) приводит случай медицинского отравления борной кислотой: был впрыснут под кожу 1 л 4% раствора B(OH)₃; смерть наступила через 7 дней.

Вследствие значительного распространения следов борной кислоты в природе¹ имеет значение лишь нахождение заметных количеств ее.

Частные случаи открытия борной кислоты. Открытие и количественное определение борной кислоты в мясе, консервах и т. д.

50 г измельченного материала (или 100 см³ мочи или молока) подщелачивают раствором едкого натра, выпаривают, высушивают и сжигают. Для открытия борной кислоты золу извлекают подкисленным алкоголем и поступают далее по общему ходу анализа (стр. 191).

Для количественного определения золу растворяют при помощи разведенной соляной кислоты, нагревают для удаления угольного ангидрида, по охлаждении разбавляют до 50 см³ и титруют, как при количественном определении борной кислоты (стр. 192).

¹ Например, Берtrand и Агулон (G. Bertrand и H. Agullon, Ann. chim., anal. 19, 211, 1914) нашли борную кислоту в различных продуктах. W. Parfridge (Analyst, 52, 401) нашел борную кислоту в кофе, S. Tokayu (Chem. Zbl., I, 3553, 1926) — в бобах (Япония) — 5 мг на 100 г.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОДКИСЛЕННЫМ АЛКОГОЛОМ

Наставлением объекта с подкисленным алкоголем извлекаются органические вещества *кислотного характера*, вещества *нейтральной* природы (например, фенацетин) или со *слабыми основными* свойствами (например, кофеин) и имеющие наибольшее значение *соли алкалоидов*.

Удобство применения спирта заключается в его способности свертывать, переводить в нерастворимое состояние белки — главную составную часть большинства объектов, из которых приходится изолировать интересующие вещества.

Хорошо измельченный объект¹ помещают в толстостенную колбу, смешивают с 96° спиртом, чтобы им были покрыты твердые части, и подкисляют виннокаменной кислотой², добавляя раствор ее в алкоголе.

Колбу взбалтывают, не закрывая пробкой, и спустя некоторое время, нужное для нейтрализации оснований (нужно иметь в виду, что в неводных растворах и в гетерогенной среде это требует большего времени, чем в воде), испытывают реакцию на лакмус. Для этого каплю жидкости смешивают с каплей воды (нейтральной реакции, см. стр. 32) и смесью смачивают синюю лакмусовую бумажку.

Реакция должна быть ясно кислой.

Неплотно заткнув пробку (имея в виду возможность продолжения выделения некоторого количества угольного ангидрида), оставляют колбу на сутки в теплом месте (25—30°), часто взбалтывая.

Спустя сутки убеждаются в сохранении жидкостью кислой реакции, затем спиртовую вытяжку сливают, заменяя ее новой порцией подкисленного спирта. В течение трех-четырех дней операцию повторяют три раза (точнее — до тех пор, пока не-

¹ При внутренностях — 100—200 и более граммов.

² Минеральные кислоты, как, например, серная, могут при дальнейших манипуляциях производить гидролиз (разложение) некоторых алкалоидов, как, например, атропина и кокаина, представляющих сложные эфиры. Виннокаменная кислота не должна быть в избытке, чтобы не загрязнить ею извлечение хлороформом и т. п. Далее избыток кислоты благоприятствует переходу стрихнина в хлороформ при извлечении из кислого раствора (очистке) (наблюдение судебно-химического отделения Государственного института судебной медицины).

Виннокаменную кислоту можно заменить щавелевой.

сколько капель извлечения по выпариванию на часовом стекле не будут давать заметного остатка).

Далее жидкость сливают, остаток помещают на складчатый фильтр и промывают спиртом, который присоединяют к слитым вместе отдельным порциям вытяжки. Вытяжку профильтровывают и сгущают в вакууме¹ или в фарфоровой чашке на водяной бане, нагретой до температуры не выше 40°, до густоты сиропа. Сироп обрабатывают 96° (или, лучше, абсолютным) спиртом, приливая его по каплям, перемешивая жидкость стеклянной

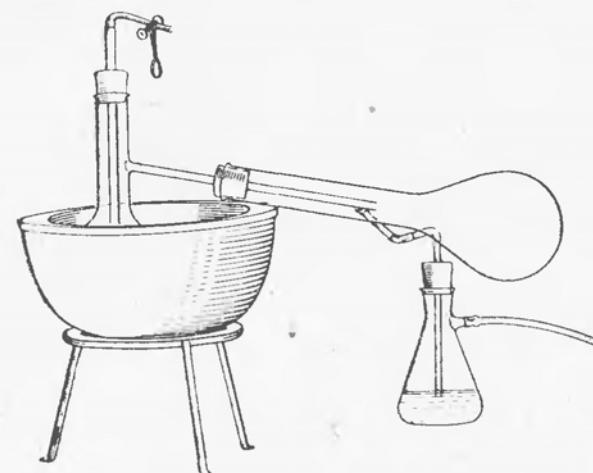


Рис. 13. Отгонка алкоголя в вакууме из извлечения.

палочкой и продолжая добавление спирта до тех пор, пока происходит осаждение.

Такое осторожное добавление спирта вызывает осаждение белковых тел в виде мелких хлопьев, не захватывающих раствора, что имеет место при осаждении белков большими хлопьями при добавлении сразу большого количества спирта.

Жидкость отстаивают, фильтруют, фильтрат промывают алкоголем и фильтрат снова выпаривают до густоты сиропа при описанных выше условиях. В сиропообразном остатке снова осаждают белки, как выше описано, снова отстаивают и фильтруют.

Операцию осаждения белков повторяют до тех пор, пока спирт перестанет что-либо осаждать. Тогда в последний раз вытяжку выпаривают до густоты сиропа и последний растворяют в небольшом количестве воды (например, в 50 см³).

¹ Для выпаривания в вакууме могут служить две соответствующего размера колбы Вюрца; отводящая трубка одной вставлена при помощи каучуковой пробки в другую; отводящая трубка последней соединяется через предохранительную склянку с водоструйным насосом.

Полученную жидкость, имеющую кислую реакцию, далее извлекают хлороформом, повторно взбалтывая в делительной воронке с малыми порциями (см. стр. 51) хлороформа (например, 5—10 см³).

Взбалтывание производят осторожно, перевертывая воронку (например, 40—50 раз), но отнюдь не энергичными встряхиваниями, что может повести к образованию трудно разделимой эмульсии.

Извлечение хлороформом повторяют до тех пор, пока несколько капель хлороформного извлечения при испарении на часовом стеклышике не перестанет давать заметный остаток.

После такого извлечения жидкость подготовлена для извлечения алкалоидов из щелочного раствора.

Самое извлечение из кислого раствора имеет главной задачей извлечение из жидкости жира, красящих, дубильных и иных веществ, очистку от них жидкости.

Кроме того, из кислого раствора извлекаются вещества, имеющие большее или меньшее токсикологическое значение:

1. *Кислоты*: пикриновая, салициловая, бензойная, кантаридин.

2. *Многоатомные фенолы*: гидрохинон, пирогаллол.

3. *Вещества нейтрального характера*: антифебрин, фенацетин, динитробензол, ди- и тринитротолуол, веронал.

4. *Слабые основания*: кофеин, теобромин.

Необходимо иметь в виду, что стрихнин, вследствие слабо основного характера (гидролиза соли), при малых количествах может *сполна* перейти в кислый раствор, в котором и открывается. При подозрении на стрихнин (по обстоятельствам дела) остаток по извлечении из кислого раствора подвергают соответствующему испытанию (см. стр. 228).

Исследование на перечисленные вещества производится при наличии соответствующих указаний в доставленном деле или при определенных свойствах¹ самого остатка после извлечения.

Хлороформенную вытяжку из кислого раствора промывают весьма малым количеством воды, фильтруют через сухой фильтр, распределяют фильтрат в несколько маленьких стеклянных или фарфоровых чашечек, испаряют при комнатной температуре² и исследуют на вышеперечисленные вещества³.

¹ Например, окраска остатка в ярко-желтый цвет при наличии пикриновой кислоты, кристаллический остаток при наличии нитросоединений, фенацетина, антифебрина, веронала и т. д.

² Если есть возможность, остаток очищают. Так, при наличии веществ, обладающих кислотным характером, их растворяют в воде при помощи едкого натра. Щелочную жидкость извлекают хлороформом (очищают). Затем ее снова подкисляют, извлекают хлороформом до полного извлечения, испаряют хлороформную вытяжку из кислого раствора и исследуют.

³ В нашу книгу не вошло описание открытия глюкозидов наперстянки, ландыша, строфанта, сапонинов не только вследствие их легкой разлагаемости и невозможности вследствие этого открытия их в частях трупа, но и вследствие отсутствия для них надежных химических реакций. Физиологическое открытие см. J. Gadamer. Lehrbuch der chemischen Toxikologie, 2 Aufl., 4 3, 436, 1924 (там же см. сапонины, 440). H. Führer, Hachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologischem Wege, 515, 560, 545, 515, 561, 454, 410, 560, 1922.

ПИКРИНОВАЯ И ПИКРАМИНОВАЯ КИСЛОТЫ



2, 4, 6-тринитро-
фенол (I)

2-а мино-4,6-динитро-
фенол (I)

Исследование на пикриновую и пикраминовую кислоты производится при наличии желтой или оранжевой окраски остатка. В этом случае остаток растворяется в нагретой воде¹.

1. Часть раствора нагревают с *шерстяными и хлопчатобумажными* нитями: шерстяные нити окрашиваются в *интенсивно-желтый* цвет от пикриновой кислоты и в *оранжевый* — от пикраминовой кислоты. Хлопчатобумажные нити остаются бесцветными.

2. К нескольким каплям раствора пикриновой кислоты прибавляют каплю *аммиачного* раствора сернокислой меди²: появляются *желто-зеленые* кристаллы, под микроскопом имеющие вид гробовых крышек³.

Реакцию удобно производить прямо на предметном стекле.

3. К части раствора (пикриновой или пикраминовой кислоты) прибавляют концентрированной соляной кислоты и цинковой пыли. При этом пикриновая (и пикраминовая) кислота восстанавливается в триаминофенол:



При взбалтывании с воздухом продукта восстановления, вследствие окисления, появляется *синее окрашивание*.

Окисление производят и перекисью водорода: по окончании восстановления, что видно по *обесцвечиванию* желтой жидкости, последнюю быстро профильтровывают, нейтрализуют аммиаком и, перелив в узкую пробирку, прибавляют слой перекиси водорода: на границе двух слоев появляется синее кольцо.

Сходными с пикриновой кислотой по цвету и довольно сходными по реакциям являются другие нитрокраски: 1) *желтая Виктории* (Victoria-gelb, Victoria-orange, Goldgelb — динитрокрезол [$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$]), встречающаяся в виде аммиачной или калиевой соли; 2) *желтая Мартиуса* (Martius-gelb, Naphta-lingelb) — калиевая или натриевая соль динитро- α -нафтола [$\text{C}_{10}\text{H}_5 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OH}$]⁴.

¹ Пикриновая кислота — желтые кристаллы (температура плавления 122°), мало растворимые в воде (около 1%).

² Смешивают равные объемы 10% раствора сернокислой меди и 10% водного аммиака.

³ P. Biginelli, Ann. chim. appl., 14, 209. Chem. Zbl., II, 1254, 1924.

⁴ Ядами являются моно- и динитрофенолы, предложенные в качестве медикаментов. Так, Леман и Шмидт (K. Lehmann u. Schmidt, Arch. Hyg., 96, 363) описывают случаи смертельных отравлений орто- и парапнитрофенолами; Штауб (H. Staub, Klin. Wschr., 14, 185) приводит случаи смертельных отравлений динитрофенолом (1, 2, 4) при применении препарата с целью похудания.

Препараты должны давать первую реакцию на пикриновую кислоту и не давать реакции третьей. В случае необходимости исследования на эти вещества должны быть параллельно произведены сравнительные опыты.

Реакция восстановления при действии цинка и соляной кислоты служит для отличия их от пикриновой кислоты. По окончании восстановления жидкость взбалтывают с воздухом и оставляют: при наличии пикриновой кислоты появляется синее окрашивание, при желтой Виктории (динитрокрезоле) — красноватое, при желтой Марциуса (динитро- α -нафтоле) — желтобурое.

Токсикологическое значение

Случаев смертельного отравления пикриновой кислотой не наблюдалось, но сравнительно часто приходится иметь дело с профессиональными отравлениями¹ (пикриновая кислота и ее соли применяются в качестве взрывчатых веществ). Вдыхание пыли пикриновой кислоты вызывает желтую с оранжевым оттенком² окраску кожи (искусственная желтуха). Оранжевый оттенок обусловливается восстановлением пикриновой кислоты в пикраминовую $[C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH \rightarrow C_6H_2 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH_2 \cdot OH]$. Моча отравленных имеет насыщенно темнокрасный цвет и дает реакции на пикраминовую, иногда и на пикриновую кислоты³ (см. ниже открытие пикраминовой и пикриновой кислот в моче).

Во время мировой войны среди мобилизованных наблюдались массовые случаи самоотравлений (создание искусственной желтухи) при помощи пикриновой кислоты⁴.

Открытие пикриновой и пикраминовой кислот в моче⁵

Моча имеет насыщенный темнокрасный цвет⁶. Мочу сильно⁷ подкисляют разведенной серной кислотой и в делительной во-

¹ Grott, Zbl. geerbliche Hyg., 2, 4, 5, 1924; Гигиена труда, № 8, стр. 121, 1925. В. Н. Катин-Яруев, Гигиена труда, № 12, стр. 82, 1925. Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 273, 1923. J. Rothousek, Geerbliche Vergiftungen, 267, 1911.

² Оттенок ясно заметен при сравнении цвета кожи настоящего желтушного больного с таковым отравленного пикриновой кислотой.

³ Мюрат и Дюран (Murat и Durrand, Chem. Zbl., II, 22, 1916) показали, что пикриновая кислота выделяется с мочой отравленного в течение трех-четырех дней, пикраминовая кислота — до восьми дней.

⁴ По окончании войны выяснилось, что искусственная желтуха распространилась не только у нас, но и в других воюющих странах: Utz, Apothek. Zschr., 59, 171; D. Ganashni, Chem. Zbl., II, 678, 1918. В последней работе автор указывает, что при больших дозах пикриновой кислоты в моче могут появиться и желчные пигменты. Далее автор указывает, что „искусственную желтуху“ вызывают Martiusgelb и Victoriatiegelb (см. реакции различия в общем ходе исследования, стр. 214).

E. Baral, Chem. Zbl., I, 138, 1917. Pecker, Chem. Zbl., I, 699, 1917. R. Sadini, Arch. d. Pharm. sper., 24, 97. Chem. Zbl., II, 210, 1918.

⁵ Описание хода открытия было впервые опубликовано в первом издании руководства.

⁶ Окраска мочи не соответствует оранжево-красной окраске выделенной из нее пикраминовой кислоты (даже при переведении ее в соль). Вероятно, темнокрасная окраска обусловливается соединением пикраминовой кислоты с одной из составных частей мочи.

⁷ Прибавление избытка H_2SO_4 (иона водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию слабого электролита — пикраминовой кислоты и даже пикриновой кислоты (A. Stepanow, Liebigs Annalen, 373, 219) и тем способствует переходу их из водного раствора в эфир.

ронке повторно извлекают небольшими порциями эфира¹. В первых порциях извлечения преобладает пикраминовая кислота, а в последних пикриновая кислота² (если она еще сохранилась в организме). Это дает возможность приблизительно их разделить.

Вытяжки, дающие при взбалтывании с водой чисто желтое окрашивание, сливают вместе (пикриновая кислота). Также сливают и все остальные порции. Эфирные извлечения для очистки взбалтывают с 5% раствором едкого натра и отделяют. Эфир снова промывают щелочью, прибавляя ее к первому щелочному раствору. При этом пикриновая и пикраминовая кислоты переходят в соли, извлекаемые из эфира водой. Затем щелочные жидкости повторно извлекают эфиром (очищают) до тех пор, пока эфир перестанет что-либо извлекать (испарение на часовом стеклыше). Далее щелочные жидкости снова подкисляют разведенной серной кислотой и снова повторно извлекают эфиром.

При надобности эту операцию очистки повторяют. Наконец, эфирные извлечения испаряют³, остатки растворяют в небольших количествах воды. Первые фракции извлечения дают оранжевый раствор (пикраминовая кислота), при кипячении сообщающие шерсти оранжевую окраску большей или меньшей интенсивности, в зависимости от количества пикраминовой кислоты и количества примеси к ней пикриновой кислоты.

Последние фракции извлечения при наличии в них пикриновой кислоты дадут более или менее чистое желтое окрашивание шерсти.

Далее с фракциями пикраминовой и пикриновой кислот про-деляют остальные описанные выше реакции (стр. 197).

Количественное определение при преступных отравлениях пикриновой кислотой обычно не производится: самый факт нахождения пикриновой или пикраминовой кислот является уже достаточным доказательством.

Для количественного определения в случае профессиональных отравлений весь остаток эфирных извлечений после достаточной очистки может дать материал для суждения о приблизительных количествах выделенного с мочой вещества.

Колориметрическое определение пикриновой кислоты см. ниже: „Открытие и количественное определение пикриновой кислоты в воздухе рабочих помещений“.

¹ Извлечение продолжают до тех пор, пока эфирная вытяжка при взбалтывании с небольшим количеством воды перестанет окрашивать последнюю. В эфире пикриновая кислота растворяется, сообщая ему едва заметную окраску.

² Пикраминовая кислота как слабый электролит, мало диссоциированный, легче переходит в эфир, чем пикриновая кислота, более диссоциированная.

³ Удобнее отогнать эфир из колбы, соединенной с холодильником в бане или в чашке с горячей водой (не зажигая под ними горелки).

Открытие и количественное определение пикриновой кислоты в воздухе рабочих помещений¹

При помощи аспиратора (стр. 257) протягивают определенное количество воздуха через промывные склянки с водой. При наличии пикриновой кислоты вода пожелтеет².

Жидкость сгущают выпариванием до малого объема и про-деляют реакции на пикриновую кислоту (стр. 197). Для количественного определения сравнивают окраску полученного раствора со стандартными растворами, взятыми в равных объемах. Стандартные растворы готовят разбавлением раствора пикриновой кислоты, приготовленного из ее определенной навески^{3,4}.

Титр раствора проверяется титрованием p_{10} раствором едкого натра (индикатор—фенолфталеин).

ДИНИТРОБЕНЗОЛ, ДИНИТРОТОЛУОЛЫ, ТРИНИТРОТОЛУОЛ (ТРОТИЛ)⁵

Вопрос об исследовании на динитробензол, динитротолуолы и тринитротолуол может возникнуть при решении вопроса о возможности профессиональных отравлений⁶.

Объектами исследования могут быть моча лиц, работающих с названными веществами, и воздух рабочих помещений.

Открытие в моче⁷

Мочу (лучше — суточное количество) сильно подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают в дельтельной воронке эфиrom. Эфирные вытяжки сливают вместе, промывают небольшим количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток

¹ В воздухе пикриновая кислота может находиться не только в виде пыли; как показывают наши наблюдения, пикриновая кислота, как и другие нитросоединения, заметно испаряется при обыкновенной температуре, насыщая воздух. Так, при стоянии в эксикаторе стаканчика с чистой сухой пикриновой кислотой и стаканчика с палочками едкого натра при отсутствии возможности механического перенесения пикриновой кислоты палочки едкого натра покрылись оранжево-красным слоем пикрата (о красном пикрате см. А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1910).

² Окраска особенно заметна при подщелачивании.

³ Чистую пикриновую кислоту получают, осаждая ее из насыщенного раствора добавлением разведенной соляной кислоты. Полученный кристаллический белый осадок отсасывают и сушат над ёдким кали до тех пор, пока полученный продукт перестанет давать реакцию на HCl (А. Степанов, Журнал русского физико-химического общества, 1910).

⁴ Можно готовить раствор из расчета 1 г на 1 л, тогда 1 cm^3 будет содержать 1 мг.

⁵ Тринитробензол, сходный по реакции с тринитротолуолом, в настоящее время не имеет практического значения. Практическое значение из изомеров названных тел имеют: метадинитробензол; 1, 2, 4- и 1, 2, 6-динитротолуолы и симметричный (1, 2, 4, 6) тринитротолуол.

⁶ Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 262, 264, 1923. Есть указания, что тринитроксины не ядовиты (Arch. Hyg., 87, 213, 1918).

⁷ Способ впервые был опубликован в первом издании руководства. Ср. открытие нитросоединений в моче. E. Elvove, Chcm. Zbl., II, 68, 1920.

растворяют в ацетоне и к раствору прибавляют 3—5 капель 5% раствора едкого натра: при наличии динитробензола жидкость окрашивается в сине-фиолетовый цвет; при наличии динитротолуола — в синий; в присутствии тринитротолуола — в красный.

Для количественного определения окраску полученного раствора сравнивают с окраской равных объемов стандартных растворов, содержащих определенное количество данного полинитросоединения.

Открытие в пыли воздуха

Воздух просасывают через поглотители с концентрированной серной кислотой и далее поступают как при исследовании на нитробензол (стр. 50).

САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ (1,2)

Открытие

Перегоняясь с водяным паром, салициловая кислота открывается в дистилляте объекта наряду с карболовой кислотой (стр. 60); она переходит также и в хлороформенное извлечение из кислого раствора. Остаток растворяют при помощи двууглекислого натрия¹, раствор повторно извлекают эфиrom, затем сильно² подкисляют серной кислотой и снова повторно извлекают эфиrom. Эфирную вытяжку профильтровывают через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре; остаток обрабатывают несколькими каплями воды и испытывают на салициловую кислоту.

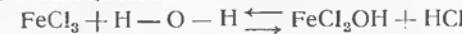
1. Хлорное железо³ дает фиолетовое⁴ окрашивание, не исчезающее от винного спирта.

Реакцию удобно производить следующим образом: каплю испытуемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, смоченную раствором хлорного железа и затем высушеннюю.

1 Растворимость в углекислых щелочах, образование соли отличает салициловую кислоту (карбоновую кислоту) от карболовой кислоты (фенола). Техническая салициловая кислота, употребляемая для приготовления красок, часто содержит карболовую кислоту.

2 Прибавление избытка кислоты (иона водорода) по закону действия масс уменьшает диссоциацию салициловой кислоты в водном растворе (свободная кислота мало растворима) и, таким образом, способствует переходу ее в эфир.

3 Раствор должен быть свежеприготовленным. При стоянии раствора хлорного железа, вследствие его гидролиза, нацапляется свободная соляная кислота, мешающая реакции с салициловой кислотой:



Может получиться, что старый раствор хлорного железа совсем не будет давать окрашивания с салициловой кислотой, особенно при ее малых концентрациях.

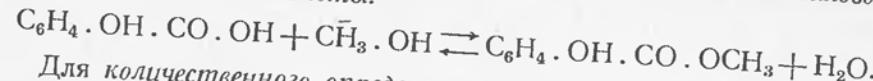
4 Такое же окрашивание даст мальтол (метилоксипирон), который образуется при подгорании солода (содержится в корках хлеба). Мальтол не дает красного окрашивания при нагревании с реагентом Миллона (раствор азотнокислой закиси и окиси ртути в азотной кислоте), — реакцию, которую дают салициловая кислота, фенолы и белки (вследствие содержания тирозина):



H. Kiliani, Ber. der Dtsch. chem. Ges., 27, 806, 1894, J. Brand, там же.

2. Бромная вода¹ дает белый осадок.

3. При нагревании на водяной бане остатка (по испарении эфирного извлечения) с метиловым спиртом и концентрированной серной кислотой появляется характерный запах метилового эфира салициловой кислоты:



Для количественного определения салициловой кислоты может служить титрование бромной водой (аналогично определению фенолов—стр. 61)^{2, 3}.

Токсикологическое значение

Салициловокислый натрий и другие производные салициловой кислоты (аспирин, салол) широко применяются в качестве лекарств. Свободная салициловая кислота может иметь токсикологическое значение. И. Гадамер⁴ указывает даже на смертельные отравления ею⁵. Возможность применения салициловой кислоты для консервирования пищевых и вкусовых продуктов, например, яблочного теста, употребляемого для приготовления пасты, вина и т. д. (что запрещено соответствующими постановлениями), в некоторых случаях делает необходимым судебно-химическое исследование на салициловую кислоту. Необходимо иметь в виду, что следы салициловой кислоты широко распространены в растительном мире⁶.

Открытие салициловой кислоты в пищевых продуктах

При исследовании мясных продуктов или консервов 50 г их измельчают, нагревают с 1% раствором соды и фильтруют; по охлаждении раствор подкисляют разведенной серной кислотой

¹ Нужно применять насыщенный раствор брома в воде.
² Zschr. analyt. Chem., 298, 1899; Arch. der Pharm., 248, 1910.

³ Может быть применено и колориметрическое определение: сравнение окраски испытуемого раствора с окраской стандартных растворов салициловой кислоты по прибавлении к ним равных количеств хлорного железа. Harvey, The Analyst, 28, 2, 1903; Chem. Zbl., 11, 398, 1903.

⁴ J. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, Aufl. 331, 1924.

⁵ В 1920 г. ко мне на исследование поступила жидкость, которой отравились несколько человек, пивших ее в качестве водки. Некоторые из пивших умерли. Жидкость оказалась раствором салициловой кислоты в винном спирте.

Приводятся многие случаи отравления ацетилсалициловой кислотой (аспирином) (Wien. Klin. Wschr., 42, S. 1594 — отравление 30 г аспирина).

Приводится случай (Chem. Zbl., II, 1381, 1936) смерти от 0,65 г аспирина

⁶ В томатах было найдено 10 мг салициловой кислоты на 1 кг: H. Felle, Chem. Zbl., I, 5654, 1907. О содержании во фруктах следов салициловой кислоты см. Zschr. f. analyt. Chem., 43, 450, 1904. J. L. Chelle. О нахождении на натуральных винах — см. Chem. Zbl., II, 248, 1925 (приблизительно до 20 мг на 1 л). О содержании следов салициловой кислоты в нормальном виноградном сусле — Bavo и Mach, Handbuch des Weinbaues und der Kellerschaft, 4, Aufl. 2, 148. Руководство по исследованию виноградного вина, составленное персоналом винодельческой станции в Одессе, 358, 1915.

той и по удалении угольного ангидрида извлекают в делительной воронке смесь равных объемов этилового и петролейного эфиров¹. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакции на салициловую кислоту (см. стр. 201).

Так же поступают при исследовании яблочного теста, патлы, мармеладов, часто являющихся объектами исследования.

При исследовании пива надо иметь в виду, что мальтоза (см. стр. 201, сноска 4) дает фиолетовое окрашивание с хлорным железом, а белковые тела — с реагентом Милона (мальтоза не дает реакции Милона — стр. 201).

Для открытия салициловой кислоты в вине к нему прибавляют разведенной серной кислоты и салициловую кислоту повторно извлекают смесь петролейного и этилового эфиров. В случае, когда остаток по испарении эфирного извлечения дает от хлорного железа грязнозеленое или черное окрашивание и осадок, жидкость разбавляют 1—2 см³ раствора хлорного железа, отстаивают, фильтруют через влажный фильтр и промывают фильтр водой. Фильтрат вместе с промывной водой подкисляют разведенной серной кислотой и снова повторно извлекают в делительной воронке смесь петролейного и этилового эфиров. Остатки по испарении вытяжки испытывают хлорным железом.

Бензойная кислота



Бензойная кислота не является ядом и не служит объектом открытия в рвотных извержениях, внутренностях и т. д., но является консервирующим средством², запрещенным соответствующими постановлениями. В связи с последним возможны случаи, когда вопрос о ее присутствии в пищевых продуктах, фруктовых водах и т. д. может быть поставлен перед судебным химиком. Следы бензойной кислоты могут находиться в растениях³.

Бензойная кислота летуча с водяным паром.

Открытие

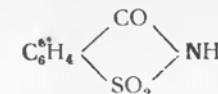
1. Остаток по испарении эфирного извлечения помещают в маленький фарфоровый тигель, покрывают часовым стеклышком (вогнутой стороной вниз), сверху стеклышко покрывают мокрой фильтровальной бумагой, и тигель осторожно нагре-

¹ Рекомендуется также смесь 3 частей петролейного эфира и 2 частей хлороформа (Zschr. f. analyt. Chem., 45, 360). Этим уменьшается количество извлечений молочной кислоты, которая понижает чувствительность реакции с хлорным железом (Vinci, Biochem. Zbl., 5, 10).

² K. B. Lehmann, Chem. Zeitung, 32, 949, 1908; Robin, Chem. Zbl., II, 2041, 1908, Zschr. f. Untersuch. Nahrungs u. Genussmittel, 13, 492; Ch. H. Lawall, H. Braddshaw, Chem. Zbl., I, 2209, 1908 и др.

³ F. L. Chelle, Chem. Zbl., II, 248, 1925.

САХАРИН

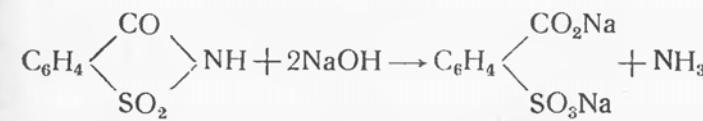


В близком химическом родстве к бензойной кислоте стоит сахарин¹, не имеющий значения яда, но фигурирующий иногда в судебно-химической практике. Сахарин служит для замены ценного пищевого продукта — сахара, являясь суррогатом, не имеющим пищевого значения и, как находят некоторые авторы, небезразличным для человеческого организма.

Открытие сахарина в пищевых продуктах

Твердые объекты растирают в кашицу с водой и жидкость профильтровывают². Фильтрат (или первоначальную жидкость при исследовании жидких объектов, как, например, квасы, фруктовые воды) подкисляют разведенной серной кислотой и повторно извлекают смесью петролейного и этилового эфиров. Эфирную вытяжку промывают весьма малым количеством воды, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют при комнатной температуре. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды. При наличии сахарина раствор имеет неприятный, резко сладкий вкус (пробуют при помощи тоненькой стеклянной палочки). В этом случае производят следующие реакции:

1. Раствор смешивают с едким натром³, выпаривают осторожно досуха в фарфоровом тигле и остаток сплавляют при 270° на песчаной бане. Сплав по охлаждении растворяют в горячей воде, подкисляют разведенной фосфорной кислотой и по охлаждении повторно извлекают эфиром. Эфирную вытяжку испаряют при комнатной температуре и с остатком производят реакции на салициловую кислоту (стр. 201):



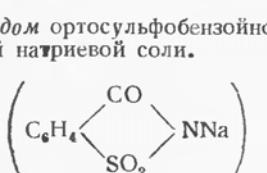
¹ Halphen, Chem. Zbl., II, 1129, 1908.

Когда берут дистиллят (10 см³), полученный при перегонке объекта с водяным паром, то описанная реакция может служить для отличия бензойной кислоты от сахарина, дающего реакцию переведения в салициловую кислоту.

³ При слабом нагревании на водяной бане окраска появляется тотчас же (A. Jonesen, Chem. Zbl., II, 312, 1909).

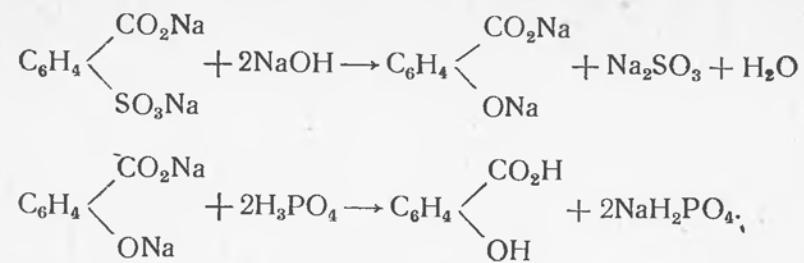
⁴ Chem. Zbl., I, 413, 1908. Ранее применялся KNO₃, который мной заменен NH₄NO₃, легче растворимым в серной кислоте (ср. Журнал прикладной химии, № 1, вып. 1).

⁵ Определение бензойной кислоты в биологическом материале (H. Walsch u. Kleperar, Zschr. f. phys. Chem., 236, 12, 1935): нитрование с переводением в 3,5-динитробензойную кислоту, восстановление (образование NH₂ группы) и переводение в красную соль аммония (ср. Analyst, 55, 445).



² При этом удобно пользоваться воронкой Бюхнера и водоструйным насосом.

³ Едкий натр не должен содержать сульфатов.



Предварительным исследованием убеждаются, что остаток первоначального извлечения объекта смесью петролейного и этилового эфиров сам не дает реакций на салициловую кислоту.

В случае предварительного открытия салициловой кислоты последнюю для открытия сахарина удаляют¹; остаток эфирного извлечения смешивают с 10% серной кислотой, прибавляют марганцовокислого калия до красного окрашивания и нагревают. При этом салициловая кислота разрушается² вследствие окисления. Жидкость по охлаждении повторно извлекают эфиром, фильтруют через сухой фильтр и фильтрат испаряют. Остаток растворяют в 2 см³ воды и при наличии сладкого вкуса сплавляют с едким натром, поступая далее, как было описано выше.

Переведя сахарин в салициловую кислоту, водную жидкость по извлечении эфиром (1) смешивают с бромной водой³, кипятят до удаления брома, подкисляют разведенной соляной кислотой и осаждают хлористым барием серной кислоту (что может служить для количественного определения).

Далее количественное определение сахарина может быть произведено по определению образовавшейся из него салициловой кислоты (см. „Количественное определение салициловой кислоты“, стр. 202)⁴.

2. Другим путем переведения сахарина в салициловую кислоту является окисление перекисью водорода. Остаток по испарении эфирного извлечения объекта растворяют в 1—2 см³ воды, прибавляют 1—2 капли раствора хлорного железа и 2—4 капли перекиси водорода. При стоянии (скорее при нагревании) появляется фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание (предварительно убеждаются в отсутствии в объекте салициловой и бензойной кислот — стр. 201 и 203).

При открытии сахарина в винах дубильные и красящие вещества предварительно осаждают средним уксуснокислым свин-

¹ Villier и др., *Revue generale de Chim. pure et appl.*, 7, 144; *Chem. Zbl.*, I, 1457, 1904.

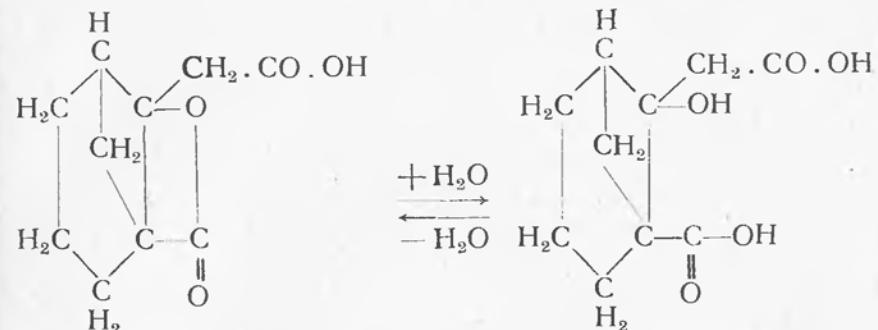
² Салициловую кислоту удаляют также бромной водой. *Chem. Zeit.*, 20, 820; *Chem. Zbl.*, II, 559, 933, 1906.

³ Проверяют, не содержит ли бром (бромная вода) серной кислоты, что наблюдается часто; при отсутствии брома, не содержащего H₂SO₄, эту реакцию опускают.

⁴ Часто при судебно-химических исследованиях ограничиваются лишь открытием сахарина.

цом¹. Избыток свинца осаждают разведенной серной кислотой, поступая далее, как выше описано².

КАНТАРИДИН (ЛАКТОН КАНТАРИДИНОВОЙ КИСЛОТЫ)



Кантаридин является нарывным началом шпанских мух (*Lytta vesicatoria*). Частицы надкрыльй шпанских мух, окрашенные в зеленый цвет, могут дать указания на присутствие их порошка в испытуемом объекте при предварительных испытаниях (стр. 34). Иногда в качестве объекта исследования фигурируют порошки шпанских мух³. Сравнение порошка под микроскопом с готовым препаратом шпанских мух (*Pulvis cantharidum*) очень важно для правильности решения поставленного вопроса.

При подозрении на присутствие кантарицина исследуемый материал (рвотное извержение, содержимое желудка, другие органы, а также мочу)⁴ подщелачивают едким натром и нагревают до образования гомогенной массы. Щелочную жидкость извлекают повторно хлороформом для удаления посторонних веществ⁵. Затем подкисляют разведенной серной кислотой, смешивают с 4—5 частями алкоголя и нагревают с обратным ходильником для переведения кантаридиновой кислоты в кантаридин; фильтруют по охлаждению, отгоняют алкоголь под уменьшенным давлением (при возможно низкой температуре) и далее,

¹ *Chem. Zbl.*, I, 1457, 1904.

² Оригинальным способом открытия сахарина является переведение его при нагревании с фенолом и концентрированной серной кислотой в фенолсульфталеин, дающий в водном растворе едкого натра красное окрашивание (*Kastile*, *Biochem. Zbl.*, 5, 10).

³ Были случаи, когда невежественные люди, думая вызвать „любовное возбуждение“, давали своей жертве под видом порошка от головной боли и т. д. порошок шпанских мух, вызывая отравление — острое воспаление почек и пр.

Отмечен случай (1935) судебно-химического исследования конфет, в которых был введен порошок шпанских мух (*Pulvis cantharidum*). В конфетах были видны зеленые точки (частицы надкрыльй шпанской муки). Микроскопическое исследование это подтвердило. Количество порошка на одну конфету оказалось равным 0,27 г.

⁴ Так же исследуется остаток по испарении хлороформного извлечения из кислого раствора (см. „Общий ход анализа“, стр. 196).

⁵ Кантаридин в виде соли не переходит в хлороформ.

не фильтруя, извлекают хлороформом и испаряют хлороформенную вытяжку при комнатной температуре.

Полученный остаток растворяют в одной-двух каплях миндалевого или прованского масла и производят физиологический опыт: берут маленький кусочек фильтровальной бумаги или хлопчатобумажной ткани, дают ему впитать масляный раствор и прикрепляют этот кусочек при помощи липкого пластиря на плече или груди. Через некоторое время появляется покраснение, и образуется пузыrek^{1,2}.

Приводимые часто в учебниках химические реакции не имеют значения. Наибольшее значение имеет микроскопическое сравнение полученных кристаллов кантаридинокислого бария (в виде тонких иголочек) из исследуемого объекта и порошка шпанских мух^{3,4}. Исследуемый остаток помещают на предметное стекло, растворяют в капле баритовой воды, покрывают покровным стеклом и спустя несколько минут наблюдают под микроскопом⁵.

Для извлечения кантарицина из мочи можно ее прямо подкислить разведенной серной кислотой и повторно извлекать хлороформом и с остатком хлороформенного извлечения поступать, как выше описано.

ГИДРОХИНОН



Гидрохинон широко применяется в фотографии, в связи с чем не исключена возможность отравлений этим веществом. Гидрохинон, подобно его изомерам—пирокатехину (1, 2) и резорцину (1, 3)⁶, не улетучивается с водяным паром, как одноатомные фенолы. При отравлении гидрохиноном моча имеет темнозеленый цвет⁷.

¹ H. Föhner, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologische Wege, 602 (Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, herausg. E. Abderhalden, Lieferung, 67).

² Одно только испытание нарывного действия не дает возможности открыть кантарицин, так как существуют и другие вещества, обладающие нарывным действием, например, "красный перец".

³ Zijp, Chem. Zbl., II, 304, 1917.

⁴ Микрохимические реакции кантарицина (кантаридинокислого аммония) см. G. Denegé, Chem. Zbl., II, 3816, 1935.

⁵ Реакция окрашивания на кантарицин (Chem. Zbl., II, 76, 1892). Нитрование 50% HNO_3 ; восстановление $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ (концентрированной); диазотирование ($\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$); при взаимодействии с нафтом (в 10% NH_3) — фиолетово-красное окрашивание.

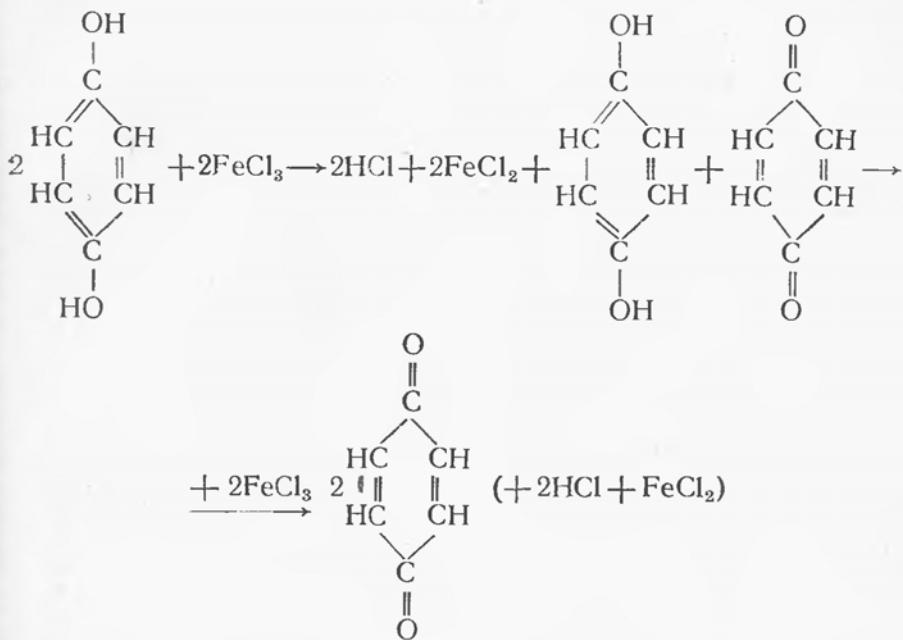
⁶ Пирокатехин (ортоликсисибензол) и резорцин (метадиоксибензол) имеют меньшее токсикологическое значение, чем гидрохинон. См. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2, Aufl., 390, 1924.

С хлорным железом пирокатехин дает зеленое, резорцин — фиолетовое окрашивание.

⁷ Цвет обусловлен присутствием хингидрона (продукта неполного окисления гидрохинона) в хиноне: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (см. "Токсикологическое значение карболовой кислоты", стр. 62).

Реакции

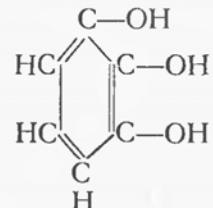
1. Хлорное железо при осторожном добавлении дает сначала зеленое окрашивание (хингидрон), переходящее при избытке FeCl_3 в желтое окрашивание (хинон):



2. Гидрохинон восстанавливается без нагревания аммиачный раствор серебра¹.

3. Раствор гидрохинона по добавлении едкого натра буреет на воздухе.

ПИРОГАЛЛОЛ (РЯДОВОЙ ТРИОКСИБЕНЗОЛ)



Применяется как проявитель в фотографии; вследствие почернения при окислении употребляется для окраски волос².

¹ К раствору азотнокислого серебра прибавляют несколько капель раствора едкого натра, затем аммиака до растворения осадка.

² При этом часто применяется вторая жидкость — перекись водорода в щелочном растворе.

В связи с этим не исключена возможность отравления этим веществом¹.

Кожа при действии пирогаллола окрашивается в темнобурый цвет. Моча отравленных также имеет темнобурую окраску.

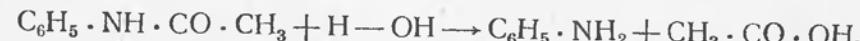
Реакции

1. С хлорным железом пирогаллол дает *красное* окрашивание, которое от углекислого кальция переходит в *синее*.

2. При смешивании с раствором щелочи происходит моментально побурение, затем почернение.

ПРОИЗВОДНЫЕ АНИЛИНА И ПАРА-АМИНОФЕНОЛА. АНТИФЕБРИН (АЦЕТАНИЛИД) ($C_6H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$), ФЕНАЦЕТИН (АЦЕТФЕНЕТИДИД)² ($C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$)

Известны многочисленные случаи отравлений антифебрином при приеме больших доз³. Ядовитость обусловливается переходом его в анилин:



Известны также случаи отравлений⁴ и самоотравлений фенацетином.

Общие реакции производных анилина и пара-аминофенола

1. *Индофеноловая реакция*. Остаток по испарении хлороформного извлечения кипятят приблизительно одну минуту с концентрированной соляной кислотой (омыление ацетильной группы). Жидкость по охлаждении разбавляют водой (до 2 см³), прибавляют каплю раствора карболовой кислоты и несколько капель раствора хлорной извести⁵: при взбалтывании появляется *красно-фиолетовое* окрашивание.

Далее подщелачивают аммиаком: появляется (иногда через несколько минут) *синее окрашивание*⁶.

¹ В Германии были случаи смертельных отравлений при применении 5—10% мази из пирогаллола.

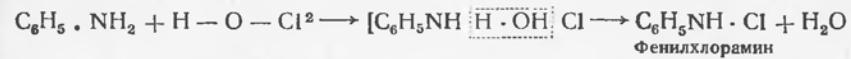
² *Фенетидиды* — продукты замещения водорода в аминогруппе *фенетидинов* на остатки кислот. *Фенетидины* — эфиры пара-аминофенола $HO \cdot C_6H_4NH_2$.

³ Дозы в 1 г уже вызывали отравления.
⁴ Подобно антифебрину, уже медицинские дозы фенацетина в 0.5 г, часто повторяемые, приводили к смертельным отравлениям (Kroenig, Verein für innere Med., 1895; Gademar, 467).

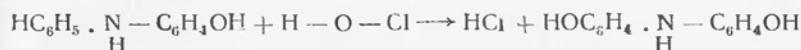
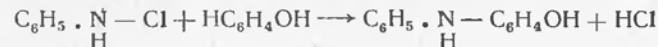
⁵ Раствор хлорной извести должен быть свежеприготовленным (вследствие легкости разложения).

⁶ Образование краски «индофенола».

Происходящие с антифебрином¹ реакции можно представить следующей схемой:

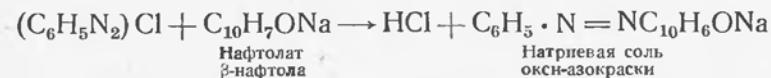
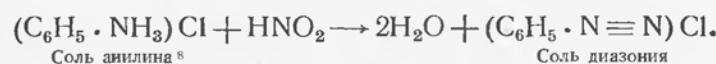


Фенилхлорамин при *конденсации* и дальнейшем *окислении* хлорноватистой кислотой³ дает *красно-фиолетовый* продукт (реакция анилина)⁴:



Синее окрашивание характерно для анилина (и пара-аминофенола) только при наличии получающегося вначале *красно-фиолетового окрашивания*, так как один фенол в аммиачном растворе дает от хлорной извести синее окрашивание.

2. *Реакция образования азокраски*. Полученный кипячением солянокислый раствор охлаждают по возможности до 0°, прибавляют (по каплям) несколько капель раствора азотисто-кислого натрия $NaNO_2$ (10%) до тех пор, пока при смачивании каплей жидкости иодокрахмальной бумаги⁵ не появится посинение (выделение иода избытком азотистой кислоты); тогда к жидкости прибавляют слой щелочного⁶ раствора β-нафтола: появляется *красное кольцо* различных оттенков⁷.



¹ Аналогичную схему можно написать и для фенацетина.

² Хлорная известь представляет собой смесь хлорноватистокислого кальция $Ca(OCl)_2$, хлористого кальция $CaCl_2$ и гидрата окиси кальция $Ca(OH)_2$



³ $H - O - Cl \rightarrow HCl + O$ (идет на окисление).

⁴ Так же пара-аминофенола.

В щелочном растворе (добавление избытка аммиака) фенилхлорамин $C_6H_5NH \cdot Cl$ вступает в реакцию с фенолом (с его подвижным водородом в пара-положении). Продукт реакции далее окисляется, образуя одно из звеньев молекулы *индофенола*.

⁵ Иодокрахмальную бумагку приготавливают, смачивая фильтровальную бумагу раствором иодистого калия и крахмального клейстера и высушивая. Бумажка не должна синеть при смачивании разведенной кислотой (посинение указывает на присутствие в КЖ иодиатокислого калия KJO_3).

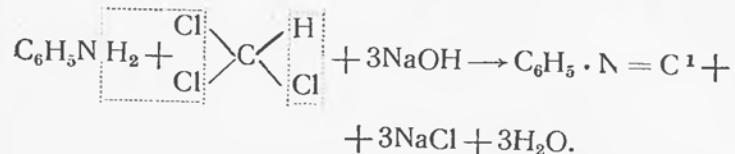
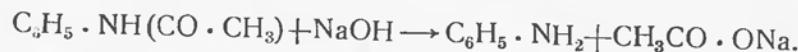


⁶ Образование *азокраски* является характерной реакцией *первой аминогруппы* в ароматическом соединении.

⁷ Аналогично из пара-аминофенола образуется его соль $H - O - C_6H_4NH_3 \cdot Cl$ из *фенетидина* ($C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4NH_2$) — $C_2H_5O \cdot C_6H_4NH_3 \cdot Cl$.

Частные реакции антифебрина

1. Небольшое количество остатка (по испарении хлороформенного извлечения) кипятят с алкогольным раствором едкого натра и несколькими каплями хлороформа: ощущается запах изонитрила (реакция первичного амина-анилина).



2. Часть остатка смешивают с *концентрированной* серной кислотой и несколькими каплями этилового алкоголя; смесь нагревают несколько минут на кипящей водяной бане и *по охлаждении осторожно* разбавляют водой: ощущается запах уксусноэтилового эфира.

В чистом виде антифебрин образует бесцветные прозрачные кристаллы, трудно растворимые в холодной воде (1:230) с температурой плавления 113—114°.

Частные реакции фенацетина

1. Часть остатка (по испарении хлороформенного извлечения) кипятят с соляной кислотой (стр. 210), охлаждают и прибавляют несколько капель 2% раствора хромового ангидрида: появляется *рубино-красное* окрашивание².

2. Проба на *уксусную кислоту* (см. Антифебрин, реакция 2): образование уксуснокислого эфира при наличии фенацетина получается так же, как при наличии антифебрина.

3. С *разведенной азотной кислотой* при нагревании фенацетин дает *желтое* окрашивание³ (при больших концентрациях — оранжево-красное). При достаточной концентрации по охлаждении выделяются желтые *иглы нитрофенацетина*⁴.

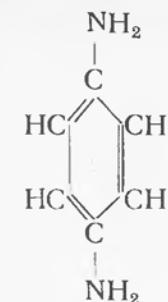
¹ Для уничтожения запаха изонитрила жидкость подкислиают разведенной серной кислотой и кипятят.

² При тех же условиях антифебрин дает *желтое* окрашивание, переходящее в зеленое (соли окиси хрома).

³ Антифебрин не дает окрашивания.

⁴ $C_6H_4(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3) + HONO_2 \rightarrow C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3) + H_2O$. Если возможно, нитрофенацетин отфильтровывают, промывают, перекристаллизовывают, высушивают между листами фильтровальной бумаги и определяют точку плавления (103°). W. Auternieth u. O. Hinsberg, Arch. der Pharm., 229, 456, 1891.

ПАРА-ФЕНИЛЕНДИАМИН^{1, 2}



Входит в состав различных красок для окрашивания волос: вызывает воспаление кожи и явления общего отравления. Применяется для окраски мехов и при недостаточной работе органов охраны труда может вызвать профессиональные отравления. При неполном окислении оставшийся пара-фенилендиамин может вызывать дерматиты. Некоторые авторы объясняют это явление особой чувствительностью. Решает вопрос описанное ниже испытание³.

Для открытия пара-фенилендиамина в красках для волос, представляющих жидкости, их слабо подщелачивают (прибавляют сернистого аммония для предупреждения окисления) и извлекают эфиром.

Эфирную вытяжку испаряют, остаток очищают возгонкой. Для этого остаток помещают в фарфоровый тигель, покрывают часовым стеклом, вогнутой поверхностью вниз, и нагревают на песчаной бане (см. возгонку бензойной кислоты, стр. 203). Кристаллический возгон окрашивается затем, вследствие окисления, в бурый цвет; температура плавления его — около 140° (совершенно чистый пара-фенилендиамин плавится при 147°).

Для дальнейшего исследования полученный возгон растворяют в воде и слабо подкисляют разведенной соляной кислотой.

1. С несколькими каплями 5% раствора азотистокислого натрия ($NaNO_2$) жидкость принимает *желтое окрашивание*, переходящее при подщелачивании едким натром в темное, буровое-красное.

2. С избытком раствора хлорной извести пара-фенилендиамин дает белый хлопчатый осадок *хинондихлорамина*.

3. С сероводородом и хлорным железом при нагревании получается *фиолетовое* окрашивание.

¹ Обыкновенно применяется его хлористоводородная соль. Под названием *урсол* (U) она часто применяется при окраске мехов.

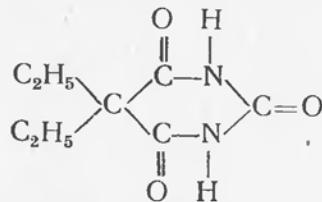
² Открытие метафенилендиамина, наряду с другими диаминами, см. Griebel u. Weiss, Zschr. Lebensmittel, 67, 86.

³ Открытие пара-фенилендиамина: ванилин в концентрированной соляной кислоте дает с пара-соединением красное окрашивание (отличие от других диаминов). Griebel u. F. Weiss, Zschr. f. Untersuch. Lebensmittel, 65, 419.

4. С анилином и небольшим количеством хлорного железа получается синее окрашивание (образование индамина).

При исследовании окрашенных волос¹ их обрабатывают при нагревании разведенной соляной кислотой (1:4). Кипятят несколько минут бурый раствор, причем окрашивание переходит в вишнево-красное, фильтруют, охлаждают и прибавляют несколько капель 5% раствора азотокислого натрия. При этом вишнево-красный цвет переходит в желтобурый. Полученная соль дигазония дает с β-нафтольдисульфоновой кислотой яркую фиолетовую краску, окрашивающую фильтровальную бумагу в синий цвет.

ВЕРОНАЛ (ДИЭТИЛМАЛОНИЛ-МОЧЕВИНА)²



Веронал в больших дозах вызывает смертельные отравления³. По данным Панцера⁴, веронал сохраняется в трупе не более четырех недель. Если смерть последовала спустя долгое время после приема, веронала не находят.

Открытие

Остаток по испарении хлороформенной вытяжки из кислого раствора растворяют в горячей воде, раствор обесцвечивают животным углем. Жидкость подщелачивают едким натром и очищают повторным извлечением эфиром. Затем подкисляют разведенной серной кислотой и извлекают веронал эфиром. По испарении эфирного извлечения при достаточном количестве веронала получается кристаллический остаток. Вследствие отсутствия характерных реакций для определения веронала особое значение имеют его физические свойства.

Остаток подвергают возгонке. Полученное вещество (обыкновенно в виде твердых игл) плавится при 187—188^{5,6}.

¹ Erdmann, Zschr. f. angewandte Chemie, 18, 1377 (1905).

² Производное малонил-мочевины — барбитуровой кислоты. Аналогичные препараты: пропонал, в котором две этильные группы заменены двумя пропилями (C_3H_7); люминал, в котором одна из этильных групп замещена фенилом (C_6H_5). Натриевая соль веронала — мединал.

³ Эрдес (J. Erdős) (Chem. Zbl., I, 3460, 1930) приводит случай, когда при отравлении 15 г веронала с мочой за первые сутки выделилось 2,7 г, за вторые — 3,1 г, за третьи — 1,1 г.

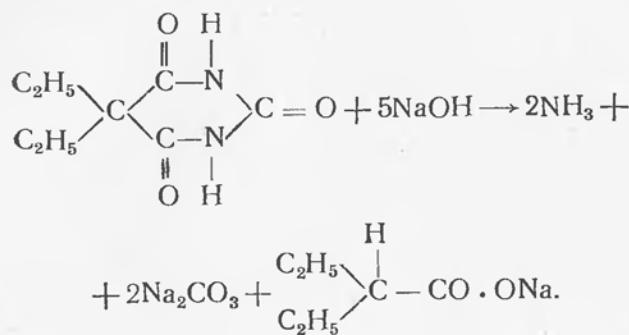
⁴ Panzer, Vierteljahrsschr. f. gerichtliche Med., 311, 1908.

⁵ Чистый веронал плавится при 191°. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2 Aufl., 456, 1924.

⁶ Люминал плавится при 170—172° и в воде почти нерастворим. Пропонал плавится при 145° и практически нерастворим в воде (1:1640).

Смешивают исследуемую пробу с чистым вероналом¹ и снова определяют температуру плавления. При наличии веронала добавление последнего не понижает точки плавления. Далее возгон (форму кристаллов) сравнивают с возгоном чистого веронала (см. ниже)².

При сплавлении возгона³ в фарфоровом тигельке с едким натром образуется аммиак, а при подкислении сплава выделяется угольный ангидрид и ощущается запах, напоминающий запах прогорклого масла (диэтилуксусная кислота — изомер капроновой кислоты).



Веронал мало растворим в воде (1:145, с образованием раствора слабокислой реакции⁴), но легко растворяется при действии едких щелочей и снова выделяется при подкислении.

Микрохимическое открытие веронала⁵

1. Характерной для веронала является реакция с водным аммиаком и раствором нитрата серебра. Чувствительность реакции — 0,003 мг веронала в капле.

Воспроизведение реакции: одну каплю раствора веронала помещают на предметное стекло, высушивают ее и затем смешивают с 1—2 каплями 5% аммиачного раствора серебра: через 10—15 минут на краях капли образуются кристаллы в виде членков, позже — друз (см. рис. 14).

Другие вещества, извлекаемые из кислого раствора, как салициловая и бензойная кислота, кантаридин, дают кристаллические осадки иного вида. Кофеин кристаллического осадка не дает.

¹ Растирают смесь в агатовой (ящмовой или кварцевой) ступочке и смесью наполняют капиллярную трубочку.

² Микрореакции веронала: Типтапп, Chem. Zbl., II, 137, 1917; van Itallie, Chem. Zbl., IV, 801, 1919; Е. Рождественская, Фармация, № 4, 1938. Бюллет. по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939 г.

³ Например, около 0,1—0,2 г.

⁴ Образование энольной формы.

⁵ Описание микрохимического открытия принадлежит Е. Рождественской.

2. Реакция веронала с 3% раствором сернокислой меди в присутствии небольшого избытка пиридина также является характерной для веронала. Чувствительность реакции — 0,02 мг веронала в капле.



Рис. 14. Продукт реакции веронала с аммиачным раствором серебра.

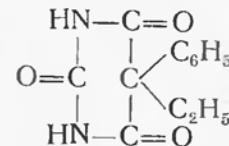


Рис. 15. Продукт реакции веронала с аммиачным раствором сульфата меди.

Воспроизведение реакции: одну каплю аммиачного раствора веронала помещают на предметное стекло и высушивают на воздухе, затем прибавляют 1—3 капли 10% водного аммиака и 1—2 капли 3% раствора сульфата меди в присутствии пиридина: тотчас же появляется муть фиолетового цвета¹, а через 2—3 минуты по краям капли становятся заметными при малом увеличении красивые кристаллы слабофиолетового цвета в виде крестов, друз, звездочек и прямоугольников с отростками, сохраняющимися некоторое время (см. рис. 15).

Салициловая и бензойная кислоты, кантаридин, кофеин, фенацетин не дают кристаллических осадков.

ЛЮМИНАЛ



Из многочисленных аналогов веронала люминал уже дал случаи отравлений.

Микрохимическое открытие²

Люминал дает с 5% раствором сульфата меди при

избытке пиридина (добавленного до появления синего окрашивания) характерные кристаллы.

При недостаточном количестве пиридина кристаллического осадка или совсем не получается, или появляются круглые образования, окрашенные в фиолетовый цвет.

Остаток люминала на предметном стекле растворяют в капле 10% водного аммиака. Затем прибавляют 1—2 капли вышеназванного реактива: появляется муть, а через 1—2 минуты на краях капли под микроскопом при достаточном количестве (около 0,2 мг), при малом увеличении видны красивые кристаллы слабофиолетового цвета в виде членков и друз (выросших из членков, параллелограммов), косых крестов, состоящих из параллелограммов, края которых иногда зазубрены (см. рис. 16). При меньших количествах (от 0,09 до 0,03 мг) образуются преимущественно кристаллы, имеющие вид параллелограммов и косых крестов с зазубринами на концах; друзья встречаются реже. Чувствительность реакции 0,03 мг в капле. Салициловая и бензойная кислоты, кантаридин, кофеин с данным реактивом кристаллических осадков не дают. Веронал и гексонал, аналоги люминала, с этим реактивом дают кристаллические осадки иного типа.

Люминал, растворенный в щелочи, в водном аммиаке, при дальнейшем действии соляной или серной кислоты быстро образует кристаллический осадок щелочного, причем в начале кристаллизации появляются сфероидные сростки, затем быстро выкристаллизовываются розетки, кристаллы в виде снопов (рис. 17).

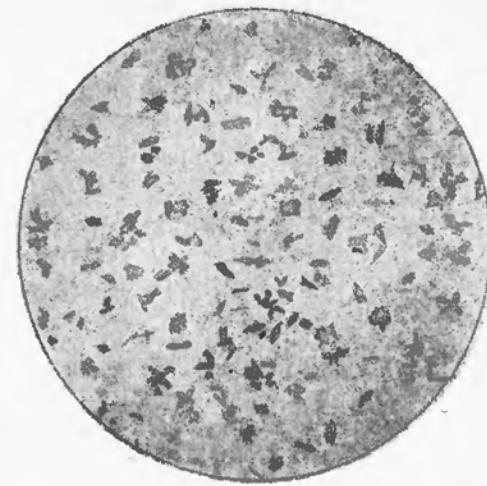


Рис. 16. Кристаллы люминала с CuSO_4 и пиридином.



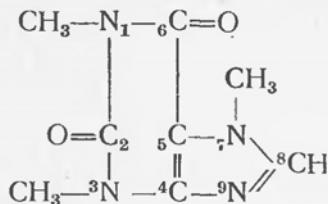
Рис. 17. Кристаллы люминала, выделенные кислотами из раствора.

¹ Необходимо отметить, что фиолетовая окраска комплексного медного производного веронала является характерной для группировки атомов — $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC}$ —, находящейся в веронале, дающей с солями меди «бууретовую» реакцию, свойственную самому «буурету» ($\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$), белкам и другим веществам, имеющим группировку — $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OC}$ —.

² Описание микрохимического открытия принадлежит Е. Рождественской.

КОФЕИН

(1, 3, 7-триметилксантин; 1, 3, 7-триметил-2, 6-диоксипуурин)¹



Кофеин является слабым основанием, соли которого легко гидролизуются; поэтому он отчасти и извлекается хлороформом² из кислого раствора³.

Кофеин является составной частью важных вкусовых средств и часто применяемым медикаментом, а поэтому с ним сравнительно часто приходится встречаться при судебно-химических исследованиях.

Хотя обыкновенно кофеин и не является ядом, но от больших доз его могут происходить отравления, даже со смертельным исходом⁴.

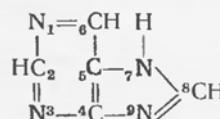
По испарении хлороформенного раствора кофеин часто остается в виде плотно приставших к стеклу характерных концентрических сростков из игл. При нагревании кофеин возгоняется.

Из общих реагентов на алкалоиды (см. ниже, стр. 222) кофеин осаждают: фосфоромolibденовая и фосфоровольфрамовая кислоты, раствор иодистого висмута в иодистом калии. Осадки растворяются в избытке реактива.

Реакции

1. Часть остатка (по испарении хлороформенного извлечения) обливают хлорной водой⁵ и раствор выпаривают в фарфоровой чашечке на водяной бане досуха: получается *красный или краснобурый* остаток, который от следов аммиака (поднесение капли водного аммиака на стеклянной палочке)⁶ принимает *пурпурно-*

¹ Пурин:



² При извлечении эфиром из кислого раствора в него переходят лишь незначительные количества кофеина.

³ Еще легче кофеин извлекается хлороформом при подщелачивании аммиаком.

⁴ J. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2 Aufl., 459, 1924.

⁵ Хлорную воду удобно приготовить, поместив в пробирку хлорноватокислый калий ($KClO_3$) и соляную кислоту и пропуская выделяющийся хлор при помощи соединительной трубки в другую пробирку с водой.

⁶ Удобно чашечку покрыть часовым стеклом, на нижней поверхности которого помещена капля водного аммиака.

фиолетовое окрашивание. Эту реакцию дает и теобромин (3,7-диметил-ксантин, 3,7-диметил-2,6-диоксипуурин)¹.

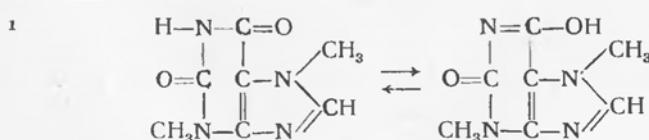
Для отличия может служить *нерасторимость* теобромина в четыреххлористом углероде (CCl_4) при комнатной температуре. Далее при извлечении хлороформом раствора, к которому добавлен едкий натр до щелочной реакции, извлекается только кофеин.

Количество кофеина можно приблизительно определить по весу остатка после испарения хлороформенного извлечения и высушивания при 100° до постоянного веса².

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА. ОТКРЫТИЕ АЛКАЛОИДОВ

После очистки кислой водной жидкости хлороформом (стр. 196) к ней прибавляют водного аммиака до ясно щелочной реакции и *повторно* извлекают в делительной воронке хлороформом³ до тех пор, пока проба по испарении на часовом стеклянке не перестанет давать заметного остатка. Хлороформенные вытяжки сливают вместе, промывают весьма малым количеством воды⁴, профильтровывают через сухой фильтр и испаряют в фарфоровой или стеклянной чашечке при *комнатной* температуре.

Остаток, в котором могут быть алкалоиды, подвергают ниже-описанной очистке для удаления следов белков и продуктов их распада (пептонов, птomainов и т. д.), так как эти вещества, подобно алкалоидам, дают нерастворимые осадки с некоторыми реагентами, осаждающими алкалоиды, а иногда могут дать *реакции окрашивания*, получающиеся при наличии того или другого алкалоида; наконец, они могут имитировать физиологическое действие алкалоидов при опытах на животных. Все эти



Переход теобромина в энольную форму обуславливает растворимость его в едких щелочах (образование соли), вследствие чего хлороформ не извлекает теобромина из таких растворов.

² Ср. Bock u. Bech Larsen, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm., 81, 15, 1917, количественное определение кофеина во внутренностях.

Определение кофсина в кофе и чае см. W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte, 5 Aufl., 570, 1923.

³ Перевертывая воронку 40–50 раз, но отнюдь *не встряхивая* жидкость, так как в последнем случае хлороформ раздробляется на мельчайшие капли и дает трудно разделимую эмульсию.

⁴ Иногда промывание производят *насыщенным* раствором поваренной соли, чем достигается лучшее отделение распыленных в хлороформе мельчайших капелек водной жидкости.

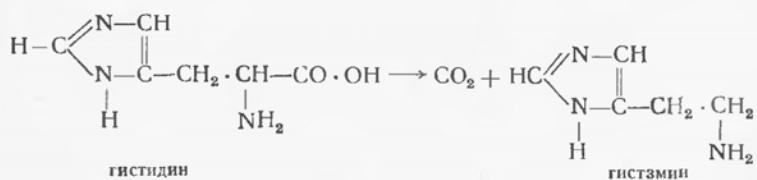
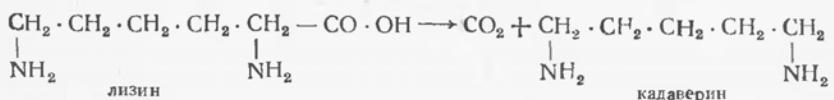
свойства обычно приписываются продуктам распада белков—
птомайнам (птомайны или птоматины—трупные алкалоиды)¹.

ПТОМАИНЫ²

Еще в 1866 г. Депре и Б. Джон из трупов животных и человека выделили вещества основного характера. В 1869 г. Зоненштейн и Цольцер нашли основание, напоминающее атропин, вслед за этим последовал целый ряд открытий птомаинов³. Стремления химиков были направлены к тому, чтобы найти отличия между продуктами распада белков и настоящими алкалоидами. Во всех этих работах птомайны не были получены в чистом виде, а в виде сиропообразных смесей с пептонами, а потому не мог быть определен их химический характер; дело ограничивалось описанием *реакций окрашивания*, а в некоторых случаях—и физиологического действия⁴.

Только исследования Бригера⁵, начавшего систематическое изучение продуктов гниения белков, поставили вопрос о трупных алкалоидах на более научную почву, путем выделения их из большого количества материала и проведения в хорошо очищаемые и анализируемые соли (преимущественно хлороплатинаты и аураты). Работы Бригера, Ненского и других исследо-

¹ Простейшими продуктами этого рода являются, например, амины и диамины, образующиеся из моно- и диаминокислот вследствие выделения CO₂ под влиянием фермента карбоксилазы, находящейся, например, в бактериях гниения.



² Птомайны (или птоматины) получили свое название от греческого слова *ptoma*—падаль. *Selmi, Sulle ptomaine od alkaloidi cadaverici*, 1878. Эти вещества образуются в таких малых количествах, что вряд ли могут быть изолированы из тех количеств объекта, с какими имеет дело судебный химик.

³ Так, *I. van Itallie* (*Chem. Zbl.*, II, 226, 1925) нашел вещество, сходное с вератрином.

⁴ Предложенные методы отделения алкалоидов от птомаинов не достигали цели (например, *Senkowski, Zschr. f. analyt. Chem.*, 37, 359, 1898; *Kippenberger, Zschr. f. analyt. Chem.*, 39, 630, 1900). Несколько смутны были представления в стремлениях отличить алкалоиды от птомаинов, показывает предложенная Бруардем и Бутми реакция восстановления птомаинами железосинеродистого калия K₃Fe(CN)₆; в действительности восстановление вызывается и некоторыми алкалоидами (например, морфином), разными продуктами разложения и другими органическими веществами.

⁵ *Brieger, Über Ptomaine, I—III, 1885—1886.*

вателей сделали ясным, что в случаях нахождения птомаинов при судебно-химических исследованиях трудно говорить об индивидуальном теле¹, а правильнее, считаясь с фактами, говорить о нахождении белковых тел и продуктов их распада (пептонов и т. д.), не предрешая далее, являются ли они пептонами, аминами или птомаинами.

Долгое время „птомаинам“ приписывались пищевые отравления, но нахождение в ядовитых объектах микробов, как страшного *Vac. botulinus*, так и менее опасных *Vac. proteus*, *Vact. coli* группы паратифа, заставило видеть причину отравлений в продуктах их жизнедеятельности—токсинах и производить при пищевых отравлениях бактериологические исследования.

Продукты распада белков затрудняют открытие алкалоидов в тех *малых количествах*, в каких они фигурируют в судебно-химической работе, при исследованиях частей трупа, особенно при наличии для большинства алкалоидов лишь *реакций окрашивания* от тех или иных реагентов. Только совпадение химических реакций с *физиологическими* опытами может дать *некоторую уверенность* в наличии того или иного алкалоида².

В связи со сказанным чрезвычайно большое значение приобретает очистка найденного вещества, при которой может быть удалена значительная часть белковых тел и продуктов их распада.

ОЧИСТКА ОСТАТКА ХЛОРОФОРМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА

Остаток по испарении хлороформа обливают небольшим количеством воды (5—10 см³)³ и по каплям прибавляют $\frac{n}{10}$ раствора⁴ соляной кислоты до слабо *кислой* реакции, отнюдь не допуская ее избытка⁵; растирают остаток оплавленной стеклян-

¹ Мы не можем изолировать его в чистом виде из тех количеств внутренностей, которые служат объектом исследования.

² Понятно, что большую роль играет нижеописанная очистка полученного остатка. Все эти химики часто приходится говорить в своем заключении, например, следующим образом: „...Получено вещество основного характера, дающее реакции *такого-то алкалоида*. Решить же вопрос, есть ли найденное вещество действительно *такого-то алкалоид* или оно является продуктом распада белковых тел, не представляется возможным при *малых количествах* (следах) найденного вещества“.

³ Р. Д. Купцис (*Труды II Всероссийского съезда судебно-медицинских экспертов*, 204, Москва, 1926) для отделения алкалоидов от птомаинов рекомендует оставлять остатки по извлечению из щелочного раствора на воздухе для окисления, разложения птомаинов, причем в течение нескольких дней происходит осмоление, обусловливающее их нерастворимость (неполную) в воде, подкисленной серной кислотой. Такой прием кажется мне очень полезным (в тех случаях, в которых не может быть разложения самого алкалоида): помимо происходящего, быть может, окисления белковых тел и продуктов их распада, этот прием вызывает превращение их в нерастворимое состояние (происходит свертывание) вследствие изменения коллоидного состояния.

⁴ Раствор может быть и иной концентрации, но по разведению приближающейся к $\frac{n}{10}$ раствору.

⁵ Избыток кислоты способствовал бы растворению белковых тел, образуя кислотные альбуминаты.

ной палочкой, раствор профильтровывают, промывая фильтр, и повторно извлекают хлороформом.

Водную жидкость подщелачивают аммиаком и снова повторно извлекают хлороформом. Хлороформенные вытяжки из щелочного раствора сливают вместе, промывают небольшим количеством воды, фильтруют через сухой фильтр и испаряют.

Остаток опять растворяют в подкисленной воде и повторяют вышеописанные операции очищения.

Очистка переведением в кислый раствор производится до тех пор, пока остаток по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора будет сполна растворяться в подкисленной воде, не оставляя какой-либо мути—следов нерастворимого вещества.

Далее очищенный остаток растворяют в хлороформе, разливают в несколько маленьких фарфоровых чашечек, испаряют и с остатками производят дальнейшие реакции на алкалоиды¹.

РЕАКЦИИ ОСАЖДЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ

Алкалоиды как основания дают простые и комплексные соли с кислотами. Многие из этих солей трудно растворимы в воде (*общие алкалоидные реакции*), но такие же трудно растворимые соединения с теми же реактивами дают белки и продукты их распада (пептоны и пр.) вследствие наличия во всех них гетероциклов, содержащих азот.

Следовательно, *реакции осаждения алкалоидов* (переведения их в нерастворимые соли) имеют значение только в случае отрицательного результата, т. е. могут доказывать только *отсутствие алкалоидов*.

При исследовании частей внутренностей, вследствие перехода если не белков, то продуктов их распада (например, пептонов) в хлороформенную вытяжку² из щелочного раствора, общие реактивы, осаждающие алкалоиды, большей частью дают осадки и в отсутствии алкалоидов. Это всегда приходится иметь в виду при исследовании. *Отсутствие осаждения* дает возможность сделать вывод об отсутствии алкалоидов. Наличие осадков заставляет идти далее в выяснении вопроса.

Из большого числа реактивов, осаждающих алкалоиды, мы рассмотрим лишь наиболее характерные.

ОБЩИЕ РЕАКТИВЫ, ОСАЖДАЮЩИЕ АЛКАЛОИДЫ

Часть остатка по испарении хлороформенного извлечения³ растворяют в нескольких каплях воды при помощи возможно

¹ Об очистке алкалоидов при помощи трихлоруксусной кислоты см. G. Florence, Bull. Soc. Chem. de France, 4, 41, 1097.

² Вытяжка насыщена водой.

³ Для этих общих реакций нужно брать лишь небольшую часть полученного остатка.

небольшого количества капель $\frac{n}{10}$ раствора соляной кислоты. Капли полученного раствора распределяют на три-четыре часовых стекла и испаряют. Остатки на каждом стекле растворяют в капле воды. Затем при помощи стеклянной палочки к каждой капле раствора прибавляют по капле реактива, наблюдая сначала в месте соприкосновения двух капель образования мути, осадка, а затем и последующее выделение осадка, подложив под стекло черную бумагу.

Реактивы

1. **Танин.** Раствор 1 : 10. Галловая кислота мешает осаждению, поэтому применяется свежеприготовленный раствор (в старых растворах, вследствие гидролиза, может из танина образоваться галловая кислота). Для отделения ее водный раствор извлекают эфиром.

2. **Пикриновая кислота.** Насыщенный водный раствор (приблизительно 1%).

3. **Раствор иода в присутствии иодистого калия.** Растворяют 1 г иода и 2 г иодистого калия в 50 см³ (реактив Бушарда)¹.

4. **Фосфорномolibденовая кислота** ($H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ —реактив Зонненштейна). Раствор фосфорникислого натрия (Na_2HPO_4) осаждают раствором молибдено-кислого аммония в азотной кислоте. Осадок растворяют в возможно малом количестве раствора соды. Раствор выпаривают до суха, остаток прокаливают до полного удаления аммиака. Остаток растворяют в десятикратном количестве воды и прибавляют азотной кислоты до тех пор, пока образующийся вначале осадок снова не растворится².

5. **Фосфорновольфрамовая кислота** (реактив Шейблера). 10 г вольфрамового кислого натрия и 7 г двуметального фосфорникислого натрия (Na_2HPO_4) растворяют в 50 см³ воды и подкисляют азотной кислотой.

6. **Раствор иодистого висмута в присутствии иодистого калия** (реактив Драгендорфа). 8 г основного азотникислого висмута растворяют в 20 г азотной кислоты (удельного веса 1,18) и раствор вливают в концентрированный раствор из 27,2 г иодистого калия. Через несколько дней отфильтровывают от выделившейся селитры и фильтрат разбавляют водой до 100 см³.

7. **Раствор иодистого кадмия в присутствии иодистого калия** (реактив Марме). 5 г иодистого кадмия растворяют в горячем растворе, 10 г иодистого калия в 30 см³ воды и затем смешивают с равным объемом насыщенного раствора иодистого калия.

8. **Раствор иодистой ртути в присутствии иодистого калия** (реактив Майера). 1,35 г селемы ($HgCl_2$) растворяют в концентрированном растворе 5 г иодистого калия и разбавляют водой до 100 см³.

9. **Платинохлорис водородная кислота** (H_2PtCl_6). Раствор 1 : 20³.

Из данного перечня реактивов можно ограничиться **танином**, раствором **иода** в присутствии иодистого калия, раствором **иодистого висмута** в присутствии иодистого калия и **фосфорномolibденовой кислотой**.

Одним из названных реактивов удовлетвориться нельзя, так как различные алкалоиды одним каким-либо реактивом осаждаются не одинаково. Необходимо иметь в виду, что осадки некоторых алкалоидов растворимы в избытке реактивов.

В общем по чувствительности на первом месте стоит фосфорномolibденовая кислота, затем идет раствор иодистого

¹ Реактив Вагнера: 1,27 г иода, 2 г иодистого калия в 100 см³ воды ($\frac{n}{10}$ раствора иода).

² Liebigs Annalen, 104, 45.

³ Другие реактивы см. J. Gadamer, Lehrbuch der chemisch. Toxikologie, 2 Aufl., 673, 1924.

висмута в иодистом калии и, наконец, танин, который иногда, например, с морфином, дает лишь слабую муть¹.

РЕАКЦИИ ОКРАШИВАНИЯ

Часть остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора (возможно малую) растворяют в нескольких каплях хлороформа, раствор разливают в несколько маленьких фарфоровых чашечек (можно пользоваться крышечками от фарфоровых тиглей или специальными фарфоровыми пластинками). Хлороформ испаряют и с остатками проделывают реакции окрашивания с нижеперечисленными реактивами.

При этом необходимо иметь в виду, что некоторые алкалоиды (например, кокаин) не дают характерных реакций окрашивания или дают их со специальными для данного алкалоида реактивами (например, стрихнин). Затем, несмотря на очистку, всегда переходит в хлороформ некоторое количество посторонних веществ (пептонов и пр.), дающих окрашивания большей частью буроватые², что может иногда маскировать цветные³ реакции или изменять их оттенок⁴.

Реактивы.

1. Концентрированная чистая серная кислота дает желтое, затем оранжевое и далее, при стоянии, фиолетово-красное окрашивание с вератрином.

2. Концентрированная серная кислота, содержащая азотную кислоту.

Реактив Эрдмана. К 20 см³ концентрированной серной кислоты прибавляют 10 капель раствора 10%⁵ азотной кислоты в 100 см³ воды.

Кроваво-красное окрашивание, переходящее в желтое, дает бруцин.

Желтое, переходящее в оранжевое, затем в фиолетово-красное окрашивание⁶, дает вератрин.

Темно-красное — папаверин⁷.

Красное окрашивание, становящееся затем при нагревании более интенсивным и приобретающее фиолетово-красный оттенок, — наркотин⁸.

¹ Реакция с танином на алкалоиды: 1% и 10% раствор дают одинаковые равные осадки алкалоидов; принятие танина в качестве общего реагента на алкалоиды требует ограничения; применение слабого раствора (1%) выгоднее — см. Chr. Mary Fear, Analyst., 54, 316; Chem. Zbl., II, 1188, 1929.

² Об имитации цветных реакций на алкалоиды продуктами распада белковых тел см. стр. 219.

³ Например, при желтых окрашиваниях, особенно при наличии малого количества исследуемого алкалоида.

⁴ При положительном результате цветных реакций все же параллельно проделывают реакции с малыми количествами чистых алкалоидов.

⁵ Азотная кислота удельного веса 1,185 содержит приблизительно 30% HNO₃.

⁶ Смена цветов быстрее, чем при одной серной кислоте (Gadamer, Lehrbuch, 485).

⁷ Один из алкалоидов опия (составляет около 1%). В последнее время начал находить врачебное применение.

⁸ Один из алкалоидов опия (составляет около 6%).

3. Концентрированная серная кислота, содержащая молибденовую кислоту.

Реактив Фреде представляет свежеприготовленный¹ насыщенный раствор растертого молибденовокислого натрия или аммония в концентрированной серной кислоте.

Фиолетовое окрашивание дает морфин².

Красное, переходящее в желтое,—бруцин.

Желтое, переходящее постепенно в фиолетово-красное,—вератрин.

4. Концентрированная серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту.

Реактив Манделина — свежеприготовленный раствор 0,01 г ванадиево-кислого аммония в 2 см³ концентрированной серной кислоты.

Красное окрашивание, переходящее в сине-фиолетовое,—морфин.

Сине-фиолетовое окрашивание — стрихнин.

Желтое, переходящее в фиолетово-красное,—вератрин.

5. Концентрированная серная кислота, содержащая формальдегид.

Реактив Маркиза. К 1 см³ концентрированной серной кислоты прибавляют аплю формалина (раствора формальдегида) и охлаждают.

Фиолетовое окрашивание — морфин, кодеин, геронин³, наркотин⁴, папаверин⁵.

Фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в черно-зеленое, дает апоморфин.

Зеленое, синее и, наконец, сине-фиолетовое окрашивание — дионин (этилморфин).

МИКРОХИМИЧЕСКОЕ ОТКРЫТИЕ АЛКАЛОИДОВ

Для микротехнического открытия часто служат вышеописанные общие реакции на алкалоиды, проводимые в особых условиях. Микрохимическое открытие представляет собой весьма ценное пособие при открытии алкалоидов, но требует величайшей осторожности, во избежание смешения алкалоидов по сходной внешней форме кристаллов их солей⁶. По отношению к каждому алкалоиду приходится решить вопрос, нет ли другого алкалоида, дающего при данных условиях сходные по внешней форме кристаллы или их сростки. Макрохимическое

¹ При хранении раствор принимает синюю окраску вследствие восстановления молибденовой кислоты, что делает его негодным к употреблению. Следовательно, появление синей окраски (и зеленой) не характерно для алкалоидов.

² Папаверин и кодеин в чистом состоянии не дают фиолетового окрашивания.

³ Сначала возникает красное окрашивание, быстро переходящее в фиолетовое.

⁴ Переходит в зеленое, затем в желтое окрашивание.

⁵ Даёт сначала розовое, постепенно переходящее в фиолетово-красное окрашивание.

⁶ Оптической микротехники алкалоидов, можно считать, еще не существует.

открытие алкалоидов составляет целое направление в судебной химии алкалоидов, еще только начинающее развиваться^{1,2}.

В дальнейшем, при изложении открытия отдельных алкалоидов, приводится и их микрохимическое открытие, если разработанные методы уже дают надежные результаты.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ³ ОТКРЫТИЕ

В дальнейшем, при описании реакций на отдельные алкалоиды, будут изложены лишь наиболее простые физиологические опыты, не требующие оперативной подготовки. Более сложные опыты должны производиться уже опытными фармакологами во избежание возможных ошибок в заключениях; эти ошибки вполне возможны еще и потому, что обычно изолируются лишь малые количества веществ.

Химик может выступить в роли фармаколога-биолога лишь при наличии у него специальной хорошей теоретической и, главное, практической подготовки^{4,5}.

И при фармакологических исследованиях, понятно, играют большую роль продукты распада белков (и в числе их птомамины), могущие иногда имитировать действие алкалоидов.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Для суждения о наибольшем количестве алкалоида, которое может содержаться в исследуемом объекте, извлечение производят из определенного количества объекта (это требование должно всегда выполняться и при качественном испытании) до полного извлечения. Хлороформенную вытяжку из щелочного раствора⁶ испаряют во взвешенной стеклянной чашечке, высушивают в вакуум-экскаторе до постоянного веса и взвешивают. При наличии летучих алкалоидов их переводят в солянокислые соли, выпаривают раствор в вакууме и сушат в экскаторе над едкой известью.

¹ Судебно-химическим отделением Государственного научно-исследовательского института судебной медицины РСФСР в Москве выпущен ряд работ по микрохимии алкалоидов: М. Д. Швайкова; Микрохимические реакции кофеина при судебно-химических исследованиях, «Судебная медицина и пограничные области», 1934, Фармация, № 5, 1938; Микрохимическое открытие экгонина переведением его в метиловый эфир, Фармация, № 1, 1939; Микрохимические реакции анибазина при судебно-химических исследованиях, Фармация, № 3, 1938; Микрохимическое открытие никотина, Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939 г.

² L. Rosenthaler. Микрохимия алкалоидов. Arch. der Pharm., 265, 319, 1923. Stephenson. Microchemical Reaction of alkaloids, 1923.

³ Точнее—фармакологическое.

⁴ Ценным пособием для работ в этой области является: Föhner, Nachweis u. Bestimmung der Gifte auf pharmakologischen Wege, Handbuch der Biolog. Arbeitsmethoden, herausgeben E. Abderhalden, Lieferung, 67, Berlin, 1922.

⁵ Сравнение фармакологического действия ряда веществ на лягушек и белых мышей. См. Föhner, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., 166, 437.

⁶ Понятно, после вышеописанной очистки.

Вследствие присутствия примесей основного характера (продуктов распада белков) и объемное определение алкалоидов (при изолировании из внутренностей) не может претендовать на значительную точность.

Для объемного определения (где это возможно) остаток от извлечения растворяют в определенном объеме $n/100$ соляной или серной кислоты и избыток кислоты титруют $n/100$ раствором едкого натра при индикаторе иодэозине в эфирном растворе¹, или применяя метилрот в алкогольном растворе (при $n/50$ NaOH).

Воспроизведение². В склянку на 250 см³ с притертым пробкой, из хорошего белого стекла³ наливают 50 см³ дистиллированной воды, приливают слой эфира⁴ в 1—1½ см высотой, затем прибавляют 5 капель эфирного раствора иодэозина и взбалтывают. Если по отделении эфира водный слой окрасится в розовый цвет, то это указывает на щелочную реакцию жидкости (на извлечение щелочи из стекла). В этом случае прибавляют по 0,01 см³ $n/100$ раствора кислоты, взбалтывая до исчезновения окраски водной жидкости. Когда после стояния и продолжительного взбалтывания розового окрашивания снова не появляется— склянка готова для применения при титровании⁵. Для проверки прибавляют 0,1 см³ $n/100$ раствора едкого натра и появившееся розовое окрашивание уничтожают прибавлением 0,1 см³ $n/100$ раствора кислоты. Не удаляя содержимого склянки, прибавляют раствор алкалоида в определенном количестве, например, в 10 см³ $n/100$ раствора кислоты, и титруют, взбалтывая, $n/100$ раствором едкого натра до розового окрашивания водной жидкости.

Для высчитывания количества алкалоида служит уравнение:



Метод титрования неприменим (вследствие гидролиза) к алкалоидам со слабыми основными свойствами⁶, но пригоден при наличии всех нижеописанных алкалоидов.

ОТКРЫТИЕ ОТДЕЛЬНЫХ АЛКАЛОИДОВ

В тех случаях, когда общие реакции осаждения алкалоидов (стр. 222) дают положительные результаты (что может обуславливаться наличием алкалоидов или белков и продуктов их распада) для первой ориентировки проделывают реакции окраши-

¹ 1 часть на 500 частей эфира.

² Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2. Aufl., 493, 1924.

³ Можно пользоваться колбой с притертым пробкой.

⁴ Эфир может иметь кислую реакцию и при стоянии окисляется; поэтому его хорошо промывают водой, сушат хлористым кальцием, затем—металлическим натрием и перегоняют.

⁵ В противном случае (при появлении снова розового окрашивания) склянка не годится.

⁶ К таким алкалоидам относится кофеин (стр. 218).

еания (стр. 224). В случае, когда последние дают какие-либо указания, ими руководствуются в дальнейшем.

Вследствие отсутствия характерных общих реакций для некоторых алкалоидов, а главное, вследствие возможности затмения реакций окрашивания посторонними веществами (стр. 224), переходят к испытаниям на отдельные алкалоиды.

Ниже мы рассмотрим только алкалоиды, дающие характерные реакции, на основании которых можно сделать наиболее определенные заключения^{1, 2}.

Алкалоиды рассматриваются нами в порядке их токсикологической важности (для настоящего времени).

СТРИХНИН³

Реакции

1. Часть остатка по испарении извлечения из щелочного раствора растворяют в фарфоровой чашечке (крышечке от фарфорового тигля или на специальной фарфоровой пластинке) в капле концентрированной⁴ серной кислоты, растирают стеклянной палочкой и прибавляют окислителя (очень немного—кристаллик двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$). Двигая кристалл палочкой или двигая чашечку, действуют на кристалл раствором алкалоида в серной кислоте: появляется окрашивание в виде характерных струек синего цвета, переходящего более или менее быстро в фиолетовый, красный и затем исчезающий⁵.

2. Такое же окрашивание, но более постоянное, дает и серная кислота, содержащая ванадиевую кислоту⁶ (см. реактив Манделина, реакции окрашивания).

Необходимо иметь в виду, что подобные же реакции окрашивания вследствие окисления может дать антифебрин (стр. 210); реакция переведения в анилип может служить для отличия антифебрина от стрихнина.

¹ Вследствие этого мы не рассматриваем, например, аконитина, на который еще не имеется вполне надежных реакций: предложенная в качестве реактива фосфорная кислота может дать окрашивание и с белковыми телами.

² Об остальных алкалоидах см. *Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie*, 2. Aufl., 475—623, 1924.

³ Стрихнин извлекается хлороформом и из кислого раствора, что надо иметь в виду при его открытии. При малых количествах стрихнина он сполна может перейти в кислый раствор (см. стр. 196).

Ср. Ф. Н. Валяшко и В. Развадовский, Фармацевтический журнал, стр. 532, 1928.

⁴ Во избежание обугливания примесей концентрированной серной кислотой удобно брать смесь из 5 частей концентрированной серной кислоты и 1 части воды.

⁵ Чувствительность реакции—0,001 мг.

⁶ Раствор 0,005 г ванадиевокислого аммония в 1 см³ концентрированной серной кислоты.

Реактивы Эрдмана, Фреде и Маркиза не дают характерных окрашиваний со стрихнином¹.

При прибавлении к водному раствору соли стрихнина двухромовокислого калия получается желтый осадок хромовокислого стрихнина, с которым можно производить вышеописанную реакцию окисления.

Физиологический опыт

Часть остатка растворяют при помощи разведенной (1%) соляной кислоты и раствор испаряют на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 1 см³ воды. Двух по возможности одинаковых лягушек помещают в слегка прикрытые бумагой стаканы. Затем, набрав испытуемый раствор в пипетку, осторожно капают на спинку одной лягушки. Следующую каплю выпускают, когда первая всосется. Таким же образом поступают и далее, пока весь раствор не будет поглощен кожей лягушки².

Через 1/2—3 часа наблюдается повышение рефлексов, отмечаемое при прикосновении к лягушке чем-либо. Затем начинаются тетанические судороги, сначала при прикосновении к лапкам, затем при всяком сотрясении стакана, ударе по нем и т. д. Затем лягушка вытягивается и при вышеописанных раздражениях производит характерные движения, похожие на гимнастические упражнения человека. Далее лягушка в характерном положении—состоянии столбняка—погибает.

Вторая лягушка служит для сравнения, что особенно необходимо при первых проявлениях отравления и малых количествах стрихнина³.

Количественное определение

Количественное определение незначительных количеств стрихнина может быть произведено

¹ Микрохимическое открытие стрихнина (в чистом препарате)—см. Фармакология и фармация, 1937.

При действии раствора $HgCl_2$ и капли соляной кислоты образуются игольчатые кристаллы (И. Кутателадзе).

² Кожа лягушки ведет себя так, как слизистая оболочка других животных. Обыкновенно применяется впрыскивание стрихнина в лимфатический мешок при помощи шприца Праваца, но есть указания (Alf. Schmidt, Zschr. med. Bealte, 24, 15, 1902, что само поражение лягушки при впрыскивании может вызвать судороги. Далее Шмидт считает, что птомаины не всасываются кожей лягушки. Чувствительность приема такова, что 0,2 мг вызывают признаки отравления лягушки через 1—3 часа. Мы в течение ряда лет с успехом пользовались описанным приемом

³ Физиологическое (фармакологическое) исследование на лягушках см: Föhner, Nachweis und Bestimmung der Gifte auf pharmakologischen Wege, 492, Berlin, 192. Для малых количеств стрихнина более чувствительны белые мыши. Наименьшая открываемая доза—I γ = 0,001 мг на животное.



Рис. 18. Лягушка, отравленная стрихнином.

нефелометрическим путем: сравнивают муть от фосфорномolibденовой кислоты с мутью стандартных растворов, полученных разбавлением раствора азотнокислого стрихнина (приготовленного из определенной навески *Strichinini nitrici*); испытуемые и стандартные растворы берутся в равных объемах (колориметрические пробирки), реактивы к пробе и стандартным растворам добавляются одновременно.

Токсикологическое значение

Среди всех ядов в настоящее время стрихнин, по некоторым данным, по частоте вызываемых отравлений занимает четвертое место¹. Распространение сведений о стрихнине как о яде для уничтожения волков повело к применению его как орудия самоубийства и убийства². Наиболее часто фигурирует азотнокислый стрихнин, имеющий вид характерных призматических кристаллов³. Реже встречается сернокислый стрихнин (в виде белого кристаллического порошка). Стрихнин долго сохраняется при гниении трупа⁴.

Знахари Казахстана до сих пор применяют для "помощи" роженицам семена чилибухи (*Semen strychni*) под названием "офином". Один обра-

зец семян был доставлен в судебно-химическое отделение Государственного научно-исследовательского института Судебной медицины под названием "кутала".

¹ И. Я. Бычков и С. Я. Рачковский, Труды II Всероссийского съезда судебно-медицинских экспертов, М., 1926.

² В воровском мире перед войной 1914 г. стрихнин фигурировал под названием "малинка на сахарине". И действительно, были случаи нахождения у грабителей растворов стрихнина, содержащих сахарин.

³ Наблюдались случаи, когда убийцы посыпали азотнокислым стрихнином пирожное, куски торта и т. д., а также смешивали стрихнин с сухим чаем.

⁴ Краттер приводит случай, когда стрихнин сохранялся в трупе шесть лет.



Рис. 19. Семя чилибухи.

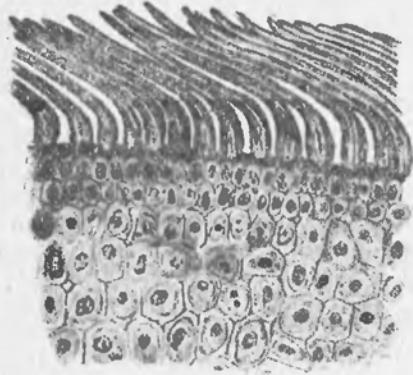


Рис. 20. Разрез оболочки семени чилибухи.

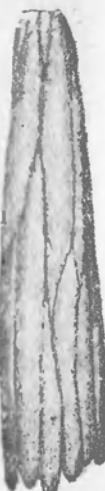


Рис. 21.
Отдельные волоски семени чилибухи под микроскопом.

Неоднократно описывались извлеченные из частей трупа вещества, дающие реакции морфина. Обыкновенно они образуются в первой стадии гниения¹; легко разлагаясь, они удалялись при очистке².

ПРОИЗВОДНЫЕ МОРФИНА

КОДЕИН (МЕТИЛМОРФИН)

Кодеин является морфином, в котором водород фенольного гидроксила замещен метильной группой.

В медицине применяются свободное осование, фосфорнокислый, реже—солянокислый кодеин.

Реакции

1. Реактив Маркиза (формальдегид + серная кислота) дает фиолетовое окрашивание (такое же, как морфин).
2. Реактив Фреде (молибденовая и серная кислота) дает лишь желто-зеленое окрашивание (отличие от морфина).
3. Кодеин не дает реакции морфина с хлорным железом (*отсутствие свободного фенольного гидроксила*).
4. Кодеин в отличие от морфина извлекается хлороформом из раствора, подщелоченного едким натром.

Токсикологическое значение

Кодеин значительно менее ядовит, чем морфин, но все-таки случаи отравления им возможны. Случаев смертельных отравлений нами не наблюдалось.

Отмечено изолирование из частей трупа веществ, дающих некоторые реакции кодеина (полного совпадения реакций не отмечалось).

Из других производных морфина во врачебном обиходе встречаются:
Дионин—этилморфин (в виде хлористоводородной соли).

Дионин по реакциям сходен с кодеином. Для отличия может служить реакция, при которой реагент Маркиза ($H_2SO_4 + CH_3O$) сначала окрашивает раствор дионаина в зеленый цвет, затем в синий, наконец, в сине-фиолетовый³.

Перонин (хлористоводородная соль бензил-морфина) окрашивается реагентом Маркиза в карминово-красный цвет, постепенно принимающий фиолетовый оттенок.

Реактив Фреде дает красно-фиолетовое окрашивание.

Оба эти производные морфина, вследствие малой распространенности, до сих пор не фигурировали в качестве яда и обладают меньшим токсическим действием, чем морфин.

Наоборот, токсичнее морфия его диацетильное производное—героин, дававший неоднократно случаи смертельных отравлений.

¹ Образование этих веществ и вообще легко окисляющихся продуктов при разложении в трупе заставляет исключить обыкновенно описываемые в учебниках реакции на морфин, основанные на легкой окисляемости последнего, например, выделение иода из иодиноватой кислоты: $HJO_3 \rightarrow HJ + 3O$; $5HJ + HJO_3 \rightarrow 3H_2O + 6J$, и особенно реакцию с $K_3Fe(CN)_6 + FeCl_3$ (образование синего окрашивания,—эту реакцию может дать даже пыль воздуха).

² Розенблум и Мильс (Journ. of Biol. Chem., 16, 327, 1914) указывают, что нет полного совпадения реакций морфина и сходных продуктов распада белков.

³ Gadamer, Lehrbuch 536.

бавляют по 10 капель едкого кали (3) (при этом появляется красное окрашивание¹) и добавляют дистиллированной воды до 10 см³. Переливают жидкость в сухие пробирки (белого стекла), помешают на 5 минут в водянную баню, нагретую до 50°, сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской полученных стандартных растворов.

Токсикологическое значение

Среди других ядов морфин, по некоторым данным, дает наибольшее число случаев самоотравлений^{2, 3}. Часто наблюдались случаи преступных отравлений и хронических отравлений (морфинизм).

Наблюдались также и случаи смешения морфина с другими медикаментами. В связи с этим судебному химику часто приходится иметь дело с открытием морфина.

Из солей морфина обыкновенно фигурируют солянокислый морфин и (редко) уксуснокислый и сернокислый морфин (Северная Америка).

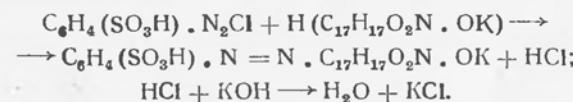
По опытам Маркиза⁴ и других авторов при впрыскивании морфина значительная часть его не может быть найдена при исследовании⁵.

Клетта⁶ считает, что наибольшее количество морфина удерживается мозгом, другая часть разрушается окислительными процессами⁷. В трупе морфин, по данным многих авторов, сохраняется долго⁸.

¹ Сульфаниловая кислота с азотистой кислотой дает соль диазония:



Последняя, реагируя с щелочным раствором морфина, и дает азокраску:



² Труды II Всероссийского съезда судебно-медицинских экспертов, 227, 1926.

³ Тереховко (К вопросу о самоубийствах в С. Петербурге с 1881 по 1900 г., диссертация) указывает, что в 80—90-х годах в Петербурге по числу самоотравлений морфин занимал пятое место.

⁴ E. Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus, Dorpat, Dissert., 1895; Pharm. Zschr. Russland, 549, 1896.

⁵ Bakunin u. Petitti (Gazetta chim. Ital., 34, I, 1904 видят причину этого в недостатках методов количественного определения морфина.

⁶ Cloetta, Arch. f. expert. Pathol. u. Pharm., 50, 453, 1903.

⁷ Реакция на продукт окисления морфина в оксидиморфин: раствор в концентрированной серной кислоте по добавлении уксусного ангидрида приобретает зеленое окрашивание (A. Leulieret et D. Drevon, Bull. Soc. Chim. biolog. 14, 521).

⁸ Cm. Gadamer, Lehrbuch, 544. Aeide Grueterink u. W. van Rijp, могли открыть морфин в трупе спустя два с половиной года после смерти (Pharm. Weekblad, 52, 423, 1915).

Такое же окрашивание дает и реактив Манделина¹.

3. Нейтральный раствор морфина принимает от разведенного свеже приготовленного² раствора хлорного железа (FeCl_3) синее окрашивание (реакции фенольного гидроксила³).

Морфин не извлекается из растворов, подщелоченных едкими щелочами— NaOH и KOH ⁴.

Физиологическое (фармакологическое) испытание на морфин выходит из круга работы химика и должно производиться специалистом-фармакологом⁵.

Количественное определение

Для количественного колориметрического определения малых количеств морфина может служить реакция образования азокраски⁶.

Воспроизведение. Реактивы: 1) раствор 1 г сульфаниловой кислоты в 50 см³ 7% соляной кислоты, 2) 1% водный раствор азотистокислого натрия (NaNO_2); 3) концентрированный раствор едкого кали (KOH); 4) бумага, смоченная раствором иодистого калия и крахмальным клейстером⁷; 5) насыщенный водный раствор мочевины (50%); 6) раствор морфина; для приготовления последнего в 100 см³ воды растворяют 65,7 мг солянокислого морфина ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), что соответствует 0,5 мг в 1 см³.

Берут ряд цилиндров (по 10 см³) наливают по 1 см³ раствора сульфаниловой кислоты (1), охлаждают льдом, прибавляют по 5 капель раствора азотистокислого натрия (3), удаляют избыток азотистой кислоты добавлением раствора мочевины (по 1 см³) (5). Испытывают иодокрахмальной бумажкой (4), удалена ли азотистая кислота.

В цилиндры приливают при помощи капиллярной пипетки определенные объемы раствора морфина (например, от 0,1 см³ до 5 см³), а в один из них—определенный объем раствора остатка по извлечению⁸. Через 3 минуты при-

¹ Раствор ванадиевокислого натрия в концентрированной серной кислоте

² Раствор хлорного железа должен приготавляться из сухого, нераспавшегося препарата во избежание разложения.



Наличие кислоты препятствует реакции на фенолы.

³ Кодени и другие производные морфина, у которых водород фенольного гидроксила замещен, не дают реакции с хлорным железом.

⁴ Морфин образует фенолы.

⁵ Otto Hermann, Biochem. Zschr., 39, 216, 1912; H. Fähner, Nachweis u. Bestimmung der Gifte auf pharm. Wege, 495, 587, 598, 1922.

⁶ Lawtenschlager, Arch. der Pharm., 257, 13, 1919, Chem. Zbl., II, 648, 1919e
Ср. количественное колориметрическое определение морфина в моче.
⁷ W. Autenrieth, Die Auffindung der Gifte, 5. Aufl., 524, 1923 (применение колориметра).

Количественное определение морфина при помощи фосфорно-вольфрамовой кислоты см. P. Fleischmann, Bioch. Zschr., 208, 368.

⁸ Бумажка не должна синеть при смачивании водой и подкисленной разведенной соляной кислотой, что может быть при наличии в KJ соли иодноватой кислоты (KJO_3).

⁹ Раствор приготавливают в 5—10 см³ воды при помощи разведенной соляной кислоты.

Необходимо иметь в виду, что стрихнин и препараты, его содержащие (*Tinctura et Extractum Nucis vomicae*—настойка и экстракт рвотного ореха), имеют широкое врачебное применение.

Далее продукты распада белков (птомаины) неоднократно давали реакции стрихнина¹ и даже его физиологическую реакцию.

Все это требует большой осторожности в заключении; в сомнительных случаях, при малых количествах полученного остатка, необходимо передавать его для качественно-количественного испытания специалисту-фармакологу, не ограничиваясь химическими реакциями и элементарным физиологическим испытанием на лягушках.

БРУЦИН

Реакции

1. Концентрированная азотная кислота окрашивает бруцин в кроваво-красный цвет, переходящий в красно-желтый, а затем в желтый².

2. Реактив Эрдмана (стр. 224) дает красное окрашивание, переходящее в желтое.

3. Реактив Фреде (стр. 225) дает красное окрашивание, переходящее в желтое.

Токсикологическое значение

Бруцин редко, но все-таки фигурирует в судебно-химических исследованиях³.

Часто бруций сопутствует стрихнину при отравлениях препаратами рвотного ореха.

АЛКАЛОИДЫ ОПИЯ

МОРФИН

Реакции

1. Реактив Маркиза⁴ дает с морфином характерное фиолетовое окрашивание⁵.

2. Реактив Фреде⁶ дает фиолетовое окрашивание, переходящее в бледнорозовое.

¹ Mecke u. Wimmer, Pharm. Zschr., 43, 300, 1898; Amthor, Chem. Zschr., Ref' 288, 1887.

² При смешивании красного или желтого раствора бруцина в азотной кислоте (при ее малом количестве) с раствором двуххлористого олова появляется фиолетовое окрашивание.

³ В течение двадцати двух лет ко мне в лабораторию поступил лишь один случай отравления бруцином (отравился практикант химической лаборатории).

⁴ На 1 см³ концентрированной серной кислоты берется одна капля формалина (см. стр. 225).

E. Marquis, Über den Verbleib des Morphins im tierischen Organismus, Dorpat, Dissert., 1896. Pharm. Zschr. Russland, 549, 1896.

⁵ Такое же окрашивание дают кодеин и другие производные морфина.

⁶ Остаток морфина растворяют в капле концентрированной серной кислоты, и прибавляют крупинку молибденовокислого натрия или аммония (см. стр. 225).

ГЕРОИН

Свободное основание представляет кристаллический порошок, почти нерастворимый в воде. Соли его в воде растворяются.

При извлечении часть героина, омыаясь, переходит в морфин и дает реакции последнего.

Далее и нерасщепленный геронин дает все реакции морфина, при которых, вследствие применения концентрированной серной кислоты, происходит отщепление ацетильных групп (реактивы Фреде, Маркиза).

Для отличия от морфина может служить реакция, в которой участвует свободный фенольный гидроксил морфина (реакция с хлорным железом)¹.

Отличием от кодеина может быть отношение к реактиву Фреде².

При исследовании геронаина в чистом виде, в качестве препарата, после реакций, общих с морфином, можно проделать реакцию на уксусную кислоту: геронин растворяют в алкоголе и прибавляют концентрированной серной кислоты, жидкость нагревают на водяной бане—ощущается запах уксусноэтилового эфира.

АПОМОРФИН

Апоморфин представляет собой продукт отнятия воды от морфина. У нас случаев отравления апоморфином не наблюдалось, но они возможны.

Вследствие разложения (окисления) апоморфина хлороформенное извлечение окрашивается в зеленовато-черный цвет, что и является побудительным мотивом для исследования на апоморфин.

Реакции

1. Остаток по испарении хлороформенного извлечения растворяют в воде, слабо подщелачивают углекислым натрием и осторожно (по каплям) прибавляют алкогольного раствора иода (иодной настойки): появляется зеленое окрашивание. Жидкость взбалтывают с эфиром: последний окрашивается в пурпурово-красный цвет, причем водный слой сохраняет зеленую окраску.

2. Реактив Фреде дает с апоморфином грязнозеленое окрашивание.

Апоморфин, подвергнутый предварительно действию воздуха, может принять слабо фиолетовую окраску.

3. Реактив Маркиза дает быстро проходящее фиолетовое окрашивание, переходящее в черно-зеленое.

4. Хлорное железо дает сначала розово-красное окрашивание, переходящее в фиолетовое, затем в черное.

¹ Понятно, при исследовании самого геронаина, когда последний не омылся.

² Как выше сказано, геронин реагирует, как морфин.

ОТКРЫТИЕ ОТРАВЛЕНИЯ ОПИЕМ

При открытии морфина может возникнуть вопрос, не было ли в данном случае препарата опия¹.

Открытие опия сводится к открытию меконовой кислоты². При этом надо иметь в виду, что меконовая кислота в организме довольно быстро разлагается³. Далее объектом открытия является алкалоид наркотин, сопровождающий морфин в опии^{4, 5}.

Реакции меконовой кислоты⁶

Для специального⁷ исследования на меконовую кислоту исследуемый материал настаивают с алкоголем, подкисленным соляной кислотой. Вытяжку фильтруют и выпаривают.

Остаток обрабатывают водой, фильтруют и фильтрат повторно взбалтывают в делительной воронке с бензолом (для удаления посторонних веществ) и водную жидкость кипятят с избытком жженой магнезии (окиси магния—MgO). Раствор фильтруют горячим, слабо подкисляют разведенной соляной кислотой и прибавляют раствора хлорного железа: появляется буро-ватокрасное или кровавокрасное окрашивание.

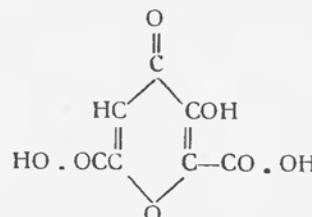
Окрашивание не исчезает при нагревании (отличие от уксуснокислого железа) и от золото-хлористоводородной кислоты (HAuCl₄) — отличие от роданового железа [Fe(CNS)₃].

Аутенрит указывает, что меконовую кислоту можно открыть при наличии 0,05 г опия.

Такое открытие возможно не столько в частях трупа, сколько в рвотных извержениях, остатках пищи и в различных препаратах, в которые может входить опий.

¹ Опий содержит в среднем 10% морфина, часто — менее.

² Меконовая кислота является производным пирона:



³ В связи с этим открытие меконовой кислоты не всегда возможно, особенно при поступлении в организм сравнительно небольших количеств опия.

⁴ О составе опия см., например, J. Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 522.

⁵ Наркотина в опии содержится от 4 до 10%, обычно около 6%.

⁶ В трупе меконовая кислота сохраняется без разложения лишь очень короткое время.

⁷ Для исследования на меконовую кислоту может быть применен остаток по испарению хлороформенной вытяжки из кислого раствора.

Реакции наркотина¹

1. Концентрированная серная кислота растворяет наркотин с зеленовато-желтым окрашиванием, скоро переходящим в желто-красное, а затем, через несколько дней — в вишневокрасное.

2. Реактив Фреде хотя и дает вначале не характерное синевато-зеленое окрашивание, но при избытке молибденовокислого аммония (натрия) окрашивание переходит, особенно после умеренного нагревания, в вишневокрасное.

3. Реактив Маркиза дает фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в зеленое и желтое.

Мы видим, что первая реакция наиболее характерна для наркотина, но и она при наличии посторонних веществ не является достаточно доказательной.

Для нахождения наркотина имеет значение отделение морфина при помощи растворения его в избытке едкого натра². Для этого остаток по испарении извлечения из щелочного раствора растворяют при помощи подкисленной воды, раствор подщелачивают избытком едкого натра и повторно извлекают хлороформ. Хлороформенную вытяжку промывают малым количеством воды, подщелоченной едким натром, фильтруют через сухой фильтр, фильтрат испаряют и с полученным остатком проделывают реакции на наркотин.

КОКАИН³

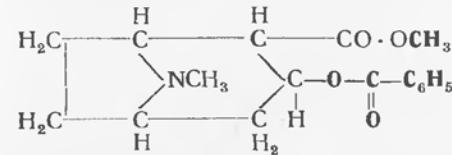
Реакции

1. Остаток по испарении хлороформенного извлечения растворяют в одной-двух каплях воды с добавлением одной капли разведенной соляной кислоты (10%); раствор испаряют досуха без нагревания; остаток растворяют в одной капле воды, наносят каплю раствора на предметное стекло и смешивают с каплей насыщенного раствора марганцовокислого калия (KMnO₄).

¹ Наркотин обладает более слабым действием, чем морфин, и имеет сам по себе в настоящее время небольшое значение.

² Отделение основано на фенольном характере морфина, дающего с едким натром фенолат, не растворимый в хлороформе.

³ Кокаин представляет дважды сложный эфир экгонина, являющегося карбоновой кислотой, производной тропина — алкоголя, входящего в строение атропина:



Кокаин легко разлагается (омыляется), давая метиловый спирт, бензойную кислоту (составки их обозначены в формуле жирным шрифтом) и экгонин. Такое разложение происходит как в трупе, так и при извлечении. Поэтому кокаин можно открыть в частях трупа лишь в случае принятия больших количеств и когда исследование производится вскоре после смерти Proels (Apothek. Zeit., 288, 1901) находил кокаин спустя 14 дней (но не более) после смерти.

При таких же условиях получают препарат из раствора соли нокислого кокаина и сравнивают оба препарата под микроскопом. При наличии кокаина получаются характерные фиолетовые пластинки или сростки марганцовокислого кокаина¹ (см. микроскопическое исследование).

2. При достаточном количестве кокаина (не менее 0,2 г), — при открытии его в порошках, напитках и т. д. — кокаин растворяют в алкоголе и прибавляют концентрированной серной кислоты. Нагревают 5 минут на кипящей водяной бане, охлаждают и осторожно разбавляют водой: при этом ощущается характерный запах бензойно-этилового эфира. Реакция сводится к отщеплению от кокаина бензойной кислоты и ее открытию.

При наличии еще больших количеств кокаина его нагревают с концентрированной серной кислотой, затем раствор выливают в воду; при этом выделяется бензойная кислота, которую извлекают эфиром и идентифицируют (см. стр. 203).

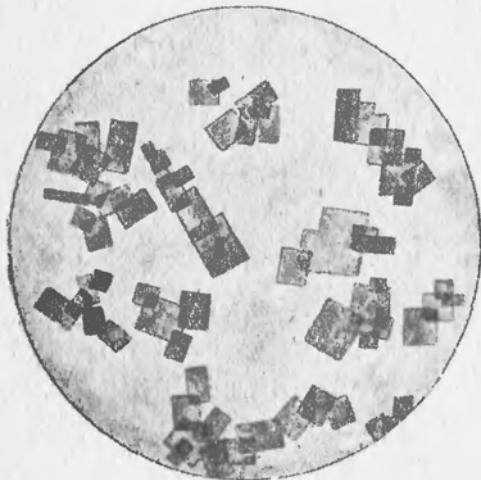


Рис. 22. Перманганат кокаина.

из краснофиолетовых прямоугольных и квадратных пластинок, а также сростков и групп, образованных ими. Предел чувствительности реакции — 0,004 мг в пробе.

Кристаллические осадки, но иного вида, дают аконитин, алигин, берберин, гидрастинин, катарнин, скополамин и тропа-кокайн⁴.

¹ Нерастворимые перманганаты, но имеющие под микроскопом другую форму кристаллов, дают тропакокайн (бензоилтропин), скополамин и алигин (хлористоводородная соль бензоилтетраметилдиаминоэтилизопропилового алкалоя).

² Описание открытия кокаина принадлежит М. Д. Швайковой.

³ Часть остатка хлороформенного извлечения из щелочного раствора растворяют при помощи весьма разведенной соляной кислоты.

⁴ См. М. Д. Швайкова, Микроскопические реакции кокаина при судебно-химическом исследовании, Судебная Медицина и пограничные области, 1934; Фармация, № 5, 1938.

2. Каплю раствора хлористоводородной соли кокаина испаряют при комнатной температуре. На сухой остаток действуют каплей раствора комплексной соли из нитрита натрия, нитрита меди и нитрита свинца — $\text{Na}_2 \cdot [\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6]$. Через некоторое время появляются призматические кристаллы с резко выраженным гранями. Чувствительность реакции — 0,08 мг.

Катарнин дает кристаллы сходной формы (кристаллы цилиндрической формы, без хорошо выраженных граней).

Приготовление реагента. Раствор А: 5 г ацетата меди и 5 г ацетата свинца растворяют в 100 см³ воды. Раствор Б: 25% раствор нитрита натрия. Равные объемы растворов смешивают перед употреблением.

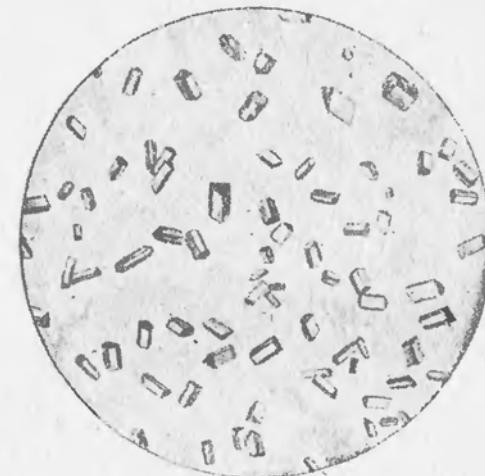
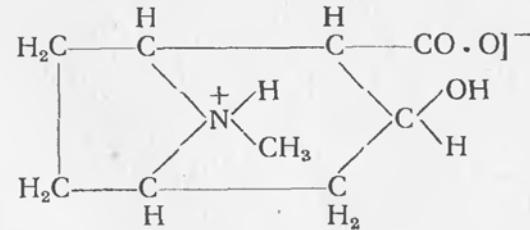


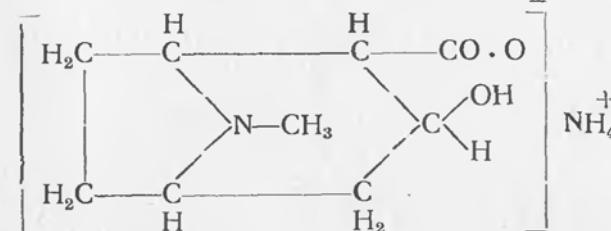
Рис. 23. Продукт реакции кокаина с $\text{Na}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$.

Открытие экгонина

Разложение кокаина в трупе ведет к образованию экгонина, дающего в кислом растворе „внутреннюю“ соль:



в щелочном растворе — соль карбоновой кислоты (аммония, при подщелачивании амиаком):



Поэтому экгонин не извлекается ни из кислого, ни из щелочного раствора. Для того чтобы извлечь экгонин из водного раствора, его можно перевести в метиловый эфир:

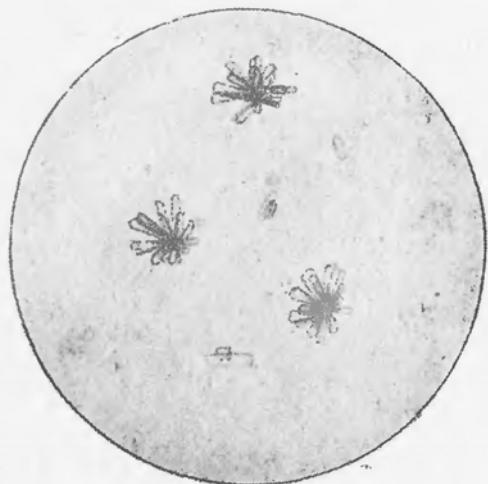
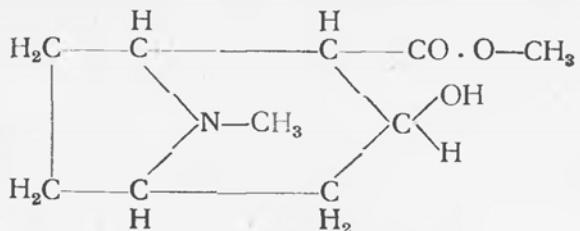


Рис. 24. Продукт реакции метилового эфира экгонина с фосфорно-молибденовой кислотой.

Последний можно извлечь хлороформом и перевести в кристаллическое соединение с фосфорно-молибденовой кислотой, открываемое микротехнически¹.

Физиологическое испытание

Остаток по испарении извлечения растворяют в одной-двух каплях разведенной соляной кислоты (1%), раствор испаряют без нагревания на часовом стеклышке и остаток растворяют в нескольких каплях воды.

1. При введении раствора в глаз кошки или лягушки наблюдается *расширение зрачка*, как при введении атропина.

¹ М. Д. Щвайкова, Фармация, № 1, 1939.

2. При извлечении кокаина из пилюль¹, напитков и т. д. полученный, как описано выше, раствор кокаина может быть применен для опыта на самом химике: при нанесении капли раствора на кончик языка ощущается характерное онемение, нечувствительность.

По понятным соображениям такое испытание нельзя рекомендовать при исследовании остатка, полученного из внутренностей.

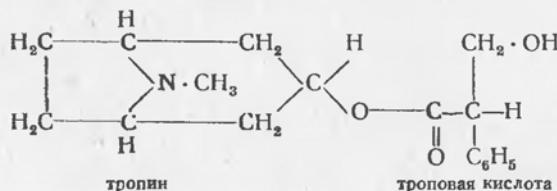
Наиболее желательно проведение полного физиологического испытания специалистом-фармакологом².

Токсикологическое значение

В судебной химии приходится встречаться с открытием кокаина как при смертельных случаях отравления кокаином, так и при некоторых случаях *кокаинизма*.

За границей в продаже часто появлялись препараты кокаина под видом невинных средств, например, „пилюль против курения“.

АТРОПИН И ГИОСЦИАМИН³



Реакции⁴

1. Часть остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора смачивают в фарфоровой чашечке несколькими каплями дымящей азотной кислоты и жидкость выпаривают досуха на водяной бане. Остаток *осторожно* смачивают каплей 1% спиртового раствора едкого натра: появляется *фиолетовое окрашивание*⁵.

¹ В 1915 г. ко мне на исследование поступили шоколадные пилюли („средство против курения“), которые при исследовании оказались содержащими кокаин.

² См. Führer, Naehweis und Bestimmung der Gifte auf pharm. Wege (Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden), 1922.

³ Гиосциамин является левым изомером (*I*), атропин — рацемическим соединением (*d, l*). Поэтому они дают общие реакции. Они представляют *тропокислый эфир тропина*.

⁴ Микрохимические реакции гиосциамина Z. F. Klan, Chem. Zbl., II, 1724, 1931.

⁵ Эту реакцию (реакция Витали) дает и стрихнин, но в его присутствии фиолетовое окрашивание быстро исчезает. Несколько сходную с атропином окраску дает при этой реакции вератрин. Оба эти алкалоида отличаются от атропина по другим своим реакциям.

Реакция Витали на атропин не надежна: ряд содержащих азот веществ дает эту реакцию (Chem. Zbl., II, 96, 1933).

Физиологическое испытание

Часть остатка растворяют в капле воды при помощи капли 1% раствора соляной кислоты. Раствор испаряют без нагревания на часовом стеклышке, остаток растворяют в одной-двух



Рис. 25. Испытание атропина на глазу кошки (по Фюнеру).

каплях воды, раствор вводят при помощи глазной пипетки на слизистую оболочку (конъюнктиву) одного глаза кошки и наблюдают, появляется ли разница в величине зрачков обоих глаз¹.

Токсикологическое значение

Применение атропина в глазных каплях и знакомство с ним некоторых слоев населения давало повод как к умышленным, так и случайным отравлениям вследствие смешения с другими растворами, лекарствами и т. п.

Растения, содержащие гиосциамин и атропин: дурман (*Datura stramonium*), красавка (*Atropa belladonna*) и особенно у нас в сред-

¹ Füner, стр. 600. Разница в величине зрачков особенно заметна при поднесении яркого источника света. Расширение зрачка наступает через 20–60 минут.

Глаз белой мыши может служить объектом для фармакологического испытания на атропин. Чувствительность 310^{-6} мг (0,003 гаммы). Pulewka, Arch. Pharm., 168, 307.

О количественном определении атропина физиологическим путем см. O. Ehrismann, Arch. der Pharm., 265, 547.

ней полосе белена (*Hyoscyamus niger* — гиосциамин), а также некоторые другие виды семейства пасленовых (*Solanaceae*) служили причиной отравлений¹. В этих случаях большое значение имеет ботанико-фармакогностическое исследование остатков растения из содержимого желудка, рвотных извержений и т. д.

Представляя сложный эфир, атропин (следовательно, и гиосциамин) является соединением довольно непрочным, омыляясь с образованием тропина и троповой кислоты, вследствие чего иногда его открытие невозможно.

С другой стороны, Ипсен указывает, что в опытах впрыскивания атропина собаке выделение атропина может продолжаться 14 дней и он долго сохраняется в трупе².

Во внутренностях атропин был найден через три года. Но мнение о сохранении атропина без разложения не является единодушным. Если атропин и противостоит гниению, то все-таки его омыление может очень легко произойти при извлечении^{3, 4}.

Сходный с атропином потмаин неоднократно находили в гниющем мясе, рыбе, колбасе и т. д.; часто он обладал физиологическим действием, но не давал реакции Витали. В других случаях наблюдалась только вышеизложенная реакция.

АЛКАЛОИДЫ СЕМЯН САБАДИЛЛЫ

(*Sabadilla officinarum*)

ВЕРАТРИН

Смесь алкалоидов, получаемая из семян сабадиллы, носит фармацевтическое название вератрина.

Реакции

1. Концентрированная серная кислота окрашивает вератрин сначала в желтый цвет, переходящий в оранжевый, красный и приблизительно через полчаса — в вишневокрасный.

2. Реактивы Эрдмана и Фреде дают окрашивания, как серная кислота.

3. При нагревании на водяной бане вератрина с концентрированной соляной кислотой происходит вишневокрасное окрашивание (очень характерное и постоянное).

¹ В Западной Европе первое место среди этих растений по своему токсикологическому значению занимает *Atropa belladonna*, преимущественно ее ягоды. Далее, в Германии неоднократно наблюдались случаи смешения корневища красавки с корневищем так называемого черного сладкого корня (*Scorzonera hispanica*).

² Ipsen, Vierteljahrschr. f. ger. Med., 31, 308, 1906.

³ Этим обусловливается необходимость испарения вытяжек в вакууме или на слабо нагретой водяной бане, подкисление спирта сравнительно слабой кислотой и т. д.

⁴ При отравлении 0,15 г атропина найдено в моче 12,7%, и следы в органах (Samml. von Vergiftungsfäll, 6, Abt. 1, 171; H. Wagner, Chem. Zbl., II, 3675, 1935).

4. Остаток вератрина по выпариванию с дымящей азотной кислотой при осторожном смачивании 1% спиртовым раствором едкого кали дает фиолетовое и оранжево-красное окрашивание (реакция Витали; ср. атропин и стрихнин).

Физиологическое испытание

Остаток, испытываемый на вератрин, растворяют при помощи уксусной кислоты; раствор осторожно испаряют, остаток растворяют в нескольких каплях воды; раствором при помощи пипетки смачивают спинку лягушки (спуская каплю за

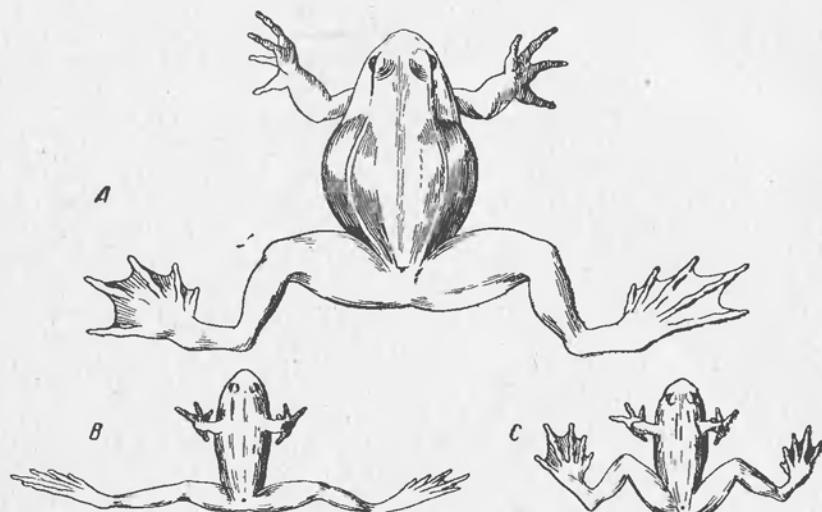


Рис. 26. Лягушки, отравленные вератрином (по Фюнеру).

каплей) и наблюдают расстройство в движениях лягушки, сравнивая ее поведение с поведением контрольной лягушки¹.

Так как действие вератрина сходно с действием других ядовитых веществ, желательно физиологическое испытание специалистом-фармакологом².

Наличие физиологического действия дает возможность отличить вератрин от продуктов распада белков (птомаинов), дающих иногда химические реакции вератрина³.

Отравления вератрином наблюдались редко⁴.

¹ Fühner.

² О количественном определении вератрина фармакологическим путем см. C. Helmut, Hummelschein, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., 172, 227, 1934.

³ См., например, Stüber, Zschr. f. die Untersuch. d. Nachrungs- u. Genussmittel, 6, 1137, Z. van Itallie u. A. I. Steenhauer, Chem. Zbl., II, 226, 1925.

⁴ Например, за двадцать лет (с 1901 по 1921 г.) в Москве поступило на исследование лишь одно дело об отравлении вератрином (психически больной выпил жидкую мазь, содержащую вератрин).

См. C. Ipsen, Wiener. Klin. Wschr., 40, 10.

ФИЗОСТИГМИН (ЭЗЕРИН)

Алкалоид из семян калабарского боба (*Physostigma venenosum*). Действие физостигмина сказывается прежде всего в *сужении зрачка*. Когда в материалах дела упоминается этот симптом извлечение алкалоидов из объекта следует производить в *темноте*¹, так как на свету физостигмин быстро разлагается. Характерно образование из физостигмина (эзерина) под влиянием окисления на воздухе *рубрэзерина*² — красного вещества, переходящего в хлороформ с красным окрашиванием.

Остаток по испарении хлороформной вытяжки, *смоченный раствором аммиака*, приобретает при выпаривании *синее* окрашивание.

Физиологическое испытание

При открытии физостигмина наибольшее значение имеет физиологическое испытание: при введении (при помощи пипетки) нейтрального раствора остатка (по испарении хлороформенной вытяжки) на слизистую оболочку глаза кошки происходит *сужение зрачка*³.

НИКОТИН

Остаток по испарении хлороформного извлечения осмоляется и приобретает *характерный* табачный запах.

Так как химические реакции, обычно описываемые в руководствах по судебной химии⁴, не являются достаточно характерными⁵, большое значение имеет физиологическое испытание; желательно, чтобы это испытание производил специалист-фармаколог.

При физиологическом испытании каплями раствора никотина смачивают спинку лягушки; при этом лягушка принимает характерный вид⁶ — см. рис. 27.

Микрохимическое открытие никотина⁷

Каплю маслянистого остатка по испарении хлороформенного извлечения из щелочного раствора помещают на предметное стекло и смешивают с каплей реагента Драгендорфа (см.

¹ В темноте должна производиться и обработка извлечения (выпаривание под уменьшенным давлением).

² Рубрэзерин — красный эзерин.

³ Fühner, стр. 600.

⁴ См., например, Gadamer, Lehrbuch der chem. Toxikologie, 2 Aufl., 617, 1924.

⁵ Так, часто приводимая реакция — образование кристаллов Руссена (или мути при малых количествах никотина) при смешении эфирного раствора никотина с эфирным раствором иода — не получается при наступившем *осмолении* никотина.

⁶ Fühner, стр. 497.

⁷ Описание микрохимического открытия никотина принадлежит М. Швайковой.

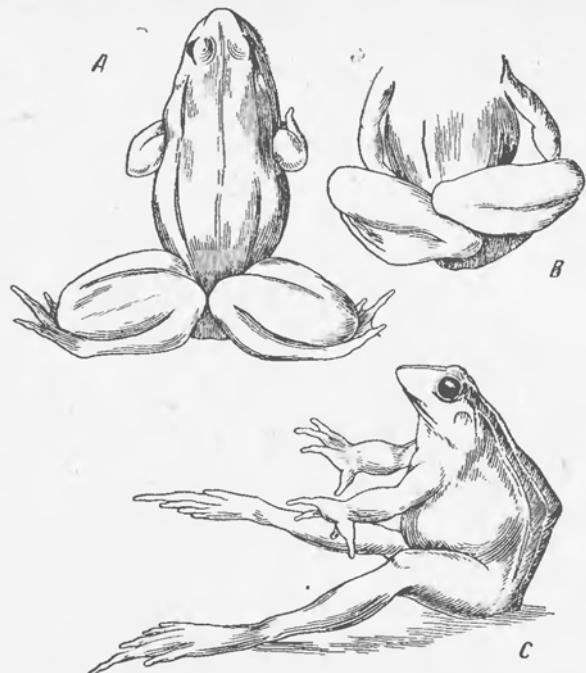


Рис. 27. Лягушки, отравленные никотином (по Фюнеру).

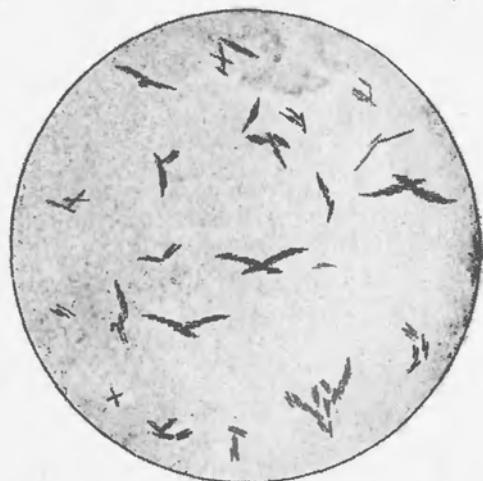


Рис. 28. Продукт реакции никотина с иодистым иксмутом.

стр. 223). При микроскопическом наблюдении видны кристаллические сростки темнокрасного или темнооранжевого цвета, приближающегося к черному. Сростки по своей форме напоминают летящих птиц (рис. 28). Чувствительность реакции — 0,001 мг в пробе^{1, 2, 3}.

Токсикологическое значение

Острые и даже смертельные отравления табаком, его настоем и т. п. неоднократно имели место⁴. Еще чаще наблюдаются хронические отравления.

Последние могут встретиться как профессиональные на табачных фабриках с недостаточной вентиляцией⁵.

АНАБАЗИН

Микрохимическое открытие⁶

Каплю маслянистого остатка по испарении хлороформного извлечения из щелочного раствора помещают на предметное стекло и смешивают с каплей раствора Драгендорфа (см. стр. 223).

Тотчас же образуется аморфный осадок, переходящий через 2—3 минуты в кристаллический (иногда приходится ждать до 20 минут). Кристаллы красно-оранжевого цвета, собранные в более или менее сложные сростки (в зависимости от концентрации алкалоида). Ближе к границе чувствительности (0,001 мг) получаются отдельные ромбические кристаллы (рис. 29). Другие алкалоиды — атропин, бруцин, гидрастинин, кодеин, морфин, никотин и туидин — дают кристаллические осадки иного типа.

¹ См. М. Д. Швайкова, Бюллетень по вопросам судебной медицины, № 1, июль 1939.

² Микрохимическая реакция никотина с пикриновой кислотой, см. Vagenar, Chem. Zbl., II, 2082, 1929; K. Hoffmann, Mikrochemie, 10, 53.

³ Количественные определения никотина: определение никотина в виде пикрата см. Iose E., Mundz, Chem. Zbl., II, 297, 1935; определение никотина при помощи соли вольфрамовой кислоты см. Mittellungen Lebensmitteln, 32, 217; определение никотина осаждением меркури-иодидом см. Государственный краснодарский табачный институт, 1929; количественное определение никотина см. Химико-фармацевтическая промышленность, стр. 140, 1933.

⁴ Об остром отравлении никотином при применении его как средства для борьбы с паразитами — см. G. Jous и H. J. Wolf, Deut. Med. Wsch., 59, 773. О смертельных отравлениях никотином (24 случая) см. J. A. Bleetman a. W. C. Hunter, Chem. Abstracts, vol. 32, 7, 2623, 1-38. Острое отравление никотином при защите растений от вредителей — при применении „Vomasol“ — полосок бумаги, пропитанных никотином, которые при зажигании дают пары никотина. E. Regenbogen, Samml. von Vergiftungsfällen, 3, Abt. A, 223. Отравление никотином садовника при защите растений — см. Chem. Zbl., 1, 1162, 1-33.

⁵ О летучести никотина см. V. L. Nagl, Bioch. Zschr., 239, 324.

⁶ Описание микрохимического открытия анабазина принадлежит М. Д. Швайковой — см. М. Д. Швайкова, Фармация и фармакология, № 3, 1938.

Токсикологическое значение

Анабазин (алкалоид растения *Anabasis orphilla*), представляющий собой пиперидил-пиридин¹ (акад. Орехов), начал применяться для борьбы с вредителями садов. Небрежное отношение к этому ядовитому веществу уже дало случай отравления детей.



Рис. 29. Продукт реакции анабазина с иодистым висмутом.

содержащие хинин, спринцевания с целью прерывания беременности (состоящие обычно из смеси крахмала и соли хинина) неоднократно являлись объектами судебно-химического исследования.

Реакции

1. При растворении хинина в разведенной серной кислоте появляется голубая флюoresценция (0,01 мг в 1 см³ дает заметную флюoresценцию).

2. Реакция образования эритрохинина². Слабо подкисленный раствор хинина смешивают с одной каплей бромной воды, одной каплей 10% раствора железистосинеродистого калия [K₄F(CN)₆] и водным аммиаком (10%). Затем взбалтывают с хлороформом. Последний окрашивается в *розовый* или *красный* цвет³.

¹ Gadamer (*Lehrbuch der chem. Toxikologie*, 618) упоминает об отравлениях хинином со смертельным исходом.

О двух смертельных случаях отравления хинином детей см. O. Mezger и H. Jesser, *Deut. Zsch. f. ger. Med.*, 10, 75; тяжелое отравление хинином — появилась слепота (было принято 46 г солянокислого хинина) — описано в *Présse medicale*, 43, 479, 1935.

² Abensour, *Journ. de Chim. et Pharm.* (Serie 6), 26, 25, 1907; *Chem. Zbl.*, II, 1124, 1907.

³ *Pharm. Zeit.*, 680, 1907.

ХИНИН

Хинин имеет небольшое значение в качестве яда¹, но, вследствие широкого применения, может встретиться аналитику при исследовании на другие алкалоиды. Далее судебно-медицинскими органами по тому или иному поводу может ставиться вопрос, не давался ли умершему хинин. Наконец, разные пилюли „красоты“, „молодости“,

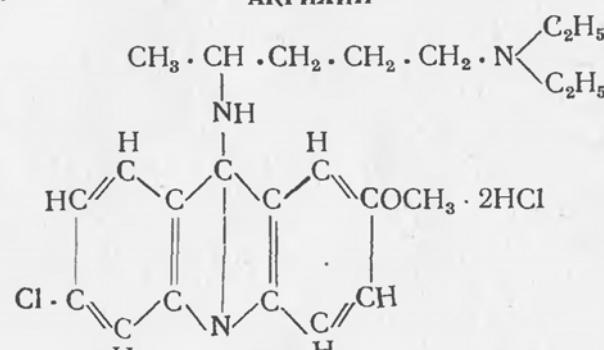
Реакция отличается большой чувствительностью: 0,01 в 1 см³ дает красно-фиолетовое окрашивание.

3. Реакция образования таллеохина¹. К раствору хинина прибавляют бромной воды, затем тотчас же прибавляют водного аммиака: получается ярко-зеленое окрашивание, которое при нейтральной реакции становится синим, а при добавлении кислоты — фиолетовым или красным.

Реакция удается не всегда. Недостаток брома и избыток его понижают чувствительность реакции.

При взбалтывании с хлороформом таллеохин растворяется в нем с зеленым окрашиванием².

АКРИХИН



2-оксиметил-6-хлор-9 (ω-диэтиламинο-α-метилбутиламино)-акридин.

Из новых синтетических антималярийных средств широкое применение получил акрихин (на Западе „атебрин“). Являясь в высшей степени сильнодействующим средством, акрихин уже был в руках преступников средством для отравления. Поэтому большое значение имеют способы его открытия, разработанные лишь в последнее время³.

Реакции

1. Акрихин (основание, при извлечении из щелочного раствора) не растворим в воде, но легко растворяется при добавлении разведенной соляной кислоты. Получается зеленовато-желтый флюoresцирующий раствор.

2. При добавлении едкого натра из солянокислого раствора выделяется осадок.

3. Солянокислый раствор дает общие реакции на „алкалоиды“.

¹ Строение таллеохина: Christiansen, *Chem. Zbl.*, 1, 87, 1917; Führner, *Ber. der Dschr. Chem. Ges.*, 38, 2713, 1905.

² Реакцию образования таллеохина дают и простые оксихинолины. Führner, *Ber. der Dschr. Chem. Ges.*, 38, 2713, 1905; *Gaz. chimica ital.*, II, 407, 1935.

³ М. Д. Шайкова, Микрохимическое открытие акрихина (каф дра судебной химии Московского фармацевтического института), журнал „Фармация“, 1939 г.

Микрохимическое открытие¹

При взаимодействии раствора акрихина с реагентом Зененштейна (фосфорномолибденовая кислота), а также с реагентом Шейблера (фосфорновольфрамовая кислота) тотчас же появляется муть, а затем очень быстро обильный аморфный осадок, который через 2—3 мин. переходит в кристаллический. Игольчатые и волосовидные кристаллы зеленовато-желтого цвета образуют сферические сростки (рис. 30), располагающиеся главным образом по краям капли. Реакция прекрасно выходит при содержании 0,5—0,1 мг акрихина в капле раствора.

Рис. 30. Кристаллы акрихина с фосфорномолибденовой кислотой.

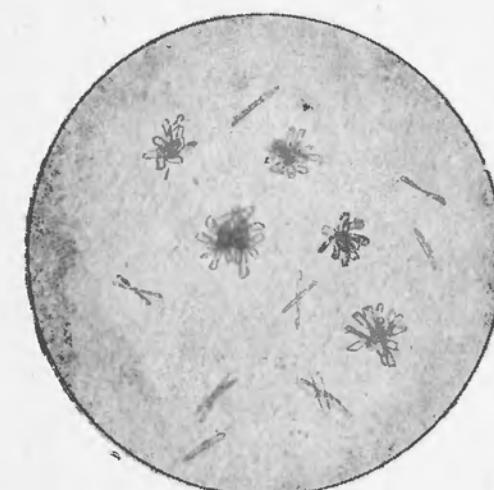


Рис. 31. Кристаллы акрихина с иодистым калием.

в капле раствора иногда все поле зрения бывает усеяно не сростками, а отдельными кристаллами или очень несложными

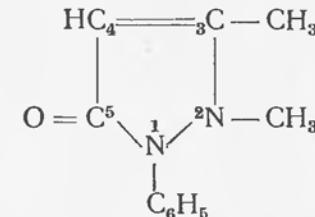
¹ Описание открытия принадлежит М. Д. Швайковой.

сростками. Кристаллы очень характерны для акрихина. Чувствительность реакции 0,008 мг в капле раствора.

Из щелочного раствора, помимо алкалоидов, извлекаются вещества основного характера, которые, подобно алкалоидам, являются производными гетероциклических соединений, довольно сильными основаниями, но не могут быть причислены к алкалоидам; таковы антипирин и пирамидон.

АНТИПИРИН

1 - фенил - 2,3 - диметил - пиразолон (5)¹.



Антипирин имеет широкое применение; в связи с этим наблюдались случаи отравлений². При повышенной чувствительности организма наблюдались смертельные отравления при приеме врачебных доз (в 1 г).

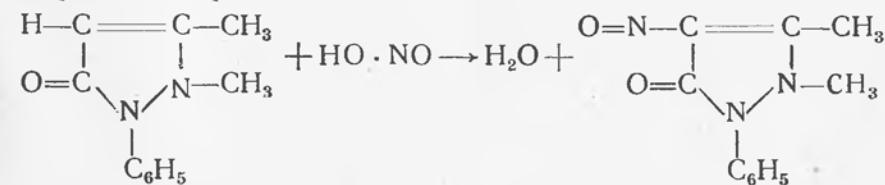
Некоторая часть антипираина извлекается уже из кислого раствора, главная же часть, наряду с алкалоидами из подщелоченной жидкости, переходит в хлороформ.

Реакции

1. Хлорное железо (FeCl_3) дает кровавокрасное окрашивание.

2. Раствор антипираина, подкисленный разведенной серной кислотой, при добавлении нескольких капель раствора азотистокислого натрия (NaNO_2) принимает зеленое окрашивание (нитрозоантипирин)³.

При больших концентрациях получается зеленый осадок нитрозоантипираина



¹ Температура плавления 113°, растворим в воде.

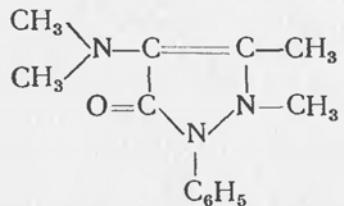
² Cohn, Pharm. Zentralhalle, 51, 1005, 1910.

³ Зеленое окрашивание дает и азотная кислота, содержащая окислы азота (постоявшая на свету).

Для количественного определения антипирина к жидкости прибавляют определенное количество $n/20$ раствора пикриновой кислоты, отфильтровывают осадок пикрата антипирина и избыток пикриновой кислоты определяют титрованием $n/10$ раствором едкого натра (индикатор—фенолфталеин).

ПИРАМИДОН

4 - диметиламино - антипирин¹:



Пирамидон нашел себе еще более широкое применение, чем антипирин, часто уже не по врачебному назначению, а по желанию самих больных.

Такое применение давало случаи отравлений².

ЯДОВИТЫЕ ГАЗЫ

Открытие некоторых ядовитых газов, являющихся производными рассмотренных в предыдущих отделах жидких и твердых веществ, уже изложено наряду с описанием открытия последних.

В настоящем отделе рассматриваются газы, описания открытия которых не нашло себе места в предыдущих главах.

Методы открытия ядовитых газов особенно успешно разрабатываются в Советском Союзе: при колоссальном подъеме социалистической промышленности, введении новых производств особенно актуальным сделалось исследование производственной среды на присутствие ядовитых веществ с целью принятия мер для охраны здоровья трудящихся.

С другой стороны, не исключается возможность возникновения судебных дел вследствие отравления газообразными веществами (при недостаточной работе органов охраны труда).

В связи с этим так же, как во всем токсикологическом анализе, в отделе „Ядовитые газы“ рассматривается открытие ядов в частях трупа и в воздухе.

При судебно-химических исследованиях частей трупа ограничение чувствительности методов открытия веществ, весьма распространенных в природе (как мышьяк, ртуть и др.), имеет принципиальное значение; этим исключается возможность нахождения случайной примеси и введения медицинской экспертизы в заблуждение. При исследовании же производственной среды на присутствие вредных веществ, нужно стремиться к наибольшей чувствительности количественных методов, принимая во внимание, что и малые количества при продолжительном действии если и не дают типичной картины отравления, то все-таки могут понизить сопротивляемость организма ко всем вредным влияниям. Устанавливаемые санитарными органами предельные нормы являются условными, и их установление зависит не только от ядовитости данных веществ, но и от чувствительности имеющихся методов исследования и состояния данной отрасли производства. Поэтому при определении в воздухе тех или иных веществ на первое место выдвигаются

¹ Пирамидон плавится при 108°. Растворим в 30 частях холодной воды с образованием раствора щелочной реакции.

² Torben Gelll, Deut. Zschr. f. Ges. ger. Med., 7, 344, 1926.

колориметрические и нефелометрические определения, иногда уточнляемые физико-химическими приборами¹.

Выражение результатов анализа при исследовании воздуха на газообразные и парообразные вещества

В настоящее время количества „ядовитых веществ“, найденных в воздухе, выражают в миллиграммах на один литр исследованного воздуха. В некоторых случаях при наличии особенно ядовитых веществ, присутствие которых в воздухе совсем недопустимо (например, ртуть), их количества выражают в миллиграммах на один кубический метр.

Для суждения о количествах яда, поглощаемого работающими в том или ином предприятии, необходимо определить, сколько данного вещества находится в 1 л воздуха в рабочем помещении в момент забора проб. Надо знать, сколько яда содержится в воздухе, которым дышит работающий. Поэтому представляется абсурдным приведение объема забираемого воздуха к 0° и 760 мм давления (к „нормальным“ условиям), что рекомендуется некоторыми руководствами по исследованию на яды воздуха промышленных предприятий. При заборе проб аспиратором и при помощи пылесоса через поглотители пропускается определенный объем воздуха под атмосферным давлением данного места и при температуре помещения. Объем пропускаемого литра не меняется: в разных местах может меняться плотность воздуха, обусловленная температурой и давлением; так, например, воздух в кессонах под давлением, допустим, 2 атмосфер будет содержать в 1 л вдвое большую концентрацию воздуха и его примесей.

Так как люди дышат воздухом данной плотности, то приведение объема к „нормальным“ условиям совершенно не нужно. То же нужно сказать и о заборе проб в бутыли, пипетки и пр.

При заборе проб в кессонах в бутыли и пр. на поверхности избытка воздуха выпускают, открывая зажимы и этим приводя взятый для исследования воздух к давлению данного места и его температуре (в этом месте нужно задержаться в течение некоторого времени). Отмечают температуру и давление данного места. Затем после анализа объем взятого для анализа воздуха (при отмеченных температуре и давлении на месте приведения повышенного давления к атмосферному), приводят

¹ Физико-химические установки еще только разрабатываются и лишь в виде опытов применяются в практической жизни; поэтому в нашем руководстве еще не нашли себе места описания фотоколориметров, фотонефелометров и пр., а также методы полярографии. И здесь повышение чувствительности методов часто встречает препятствия в виде наличия в воздухе смесей веществ и тонких суспензий, дающих при поглощении растворителями мутные среды, ограничивающие повышение чувствительности приемов нефелометрии и колориметрии. Работающие с нефелометрами по опыту знают, как трудно получить „оптически пустую“ дестилированную воду.

к давлению и температуре кессона (а отнюдь не к „нормальным“ условиям) по формуле:

$$v_I = \frac{v_H H_I \left(1 + \frac{1}{273} t_I^\circ\right)}{\left(1 + \frac{1}{273} t_H^\circ\right) H_I} = \frac{v_H H_I \left(\frac{273 + t_I^\circ}{273}\right)}{\frac{273 + t_H^\circ}{273} H_I} = \\ = \frac{v_H H_I (273 + t_I^\circ)}{(273 + t_H^\circ) H_I}.$$

$$\lg v_I = [\lg v_H + \lg H_I + \lg (273 + t_I^\circ)] - [\lg (273 + t_H^\circ) + \lg H_I],$$

где v_I — объем забранного воздуха, с плотностью на месте забора;

v_H — анализируемый объем (при давлении и температуре на месте приведения повышенного давления к атмосферному);

$\frac{1}{273}$ — коэффициент расширения газов;

t_I° — температура на месте взятия газа;

H_I — давление на месте взятия пробы;

t_H° — температура на месте приведения давления к атмосферному;

H_H — давление на месте приведения воздуха к атмосферному давлению.

Забор проб воздуха и поглотительные приборы¹

Исследуемый на вредную примесь воздух протягивается в определенном объеме через поглощающую жидкую среду, находящуюся в поглотительном приборе.

Полнота поглощения при постоянной скорости пропускания воздуха через поглощающую жидкую среду тем больше, чем меньше диаметр воздушного пузырька, поступающего в поглощающую среду прибора, и чем больше путь, который проходит этот пузырек в поглощающей среде.

Одним из наиболее употребительных поглотительных приборов является прибор Петри (рис. 32), затем прибор Н. Г. Полежаева (рис. 33) и прибор Института им. Обуха (рис. 34).

В последнее время в практику вводятся поглотительные приборы, имеющие пластинку Шотта из спрессованной фильтрующей стеклянной или фарфоровой массы. Пластина эта с огромным числом мельчайших отверстий — пор служит для исследуемого воздуха непосредственным входом в поглощающую среду. Воздушный пузырек, проходя через такую пластинку,

¹ Описание забора проб воздуха и поглотительных приборов принадлежит Н. Г. Полежаеву.

разбивается в ней на мельчайшие части и дает большое число пузырьков, с настолько малым диаметром, что второе условие для полноты поглощения, т. е. длина пути прохождения пузырька в поглащающей среде становится уже менее существенным.

Взвешенные в воздухе частицы дымов и туманов не задерживаются поглотительными жидкими средами — растворами. Поглощение дымов и туманов из воздуха производится при помощи плотного, достаточно длинного слоя твердого фильтрующего материала. В качестве такого фильтра наиболее

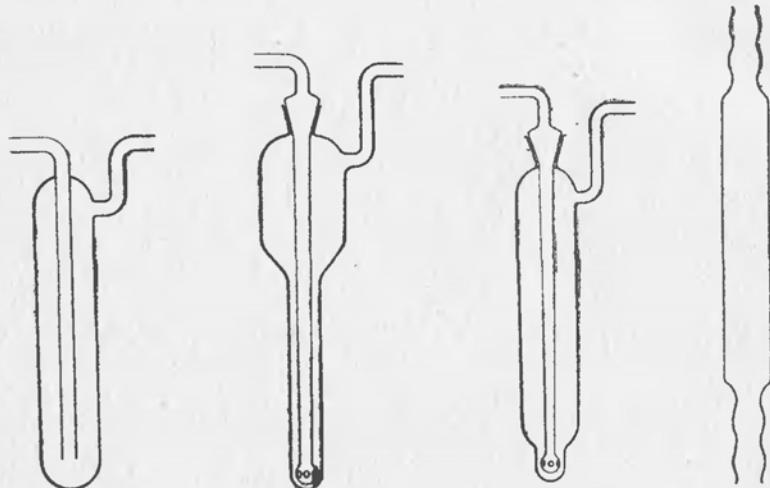


Рис. 32. Поглотитель Петри.

Рис. 33. Поглотитель Н. Г. Полозаева.

Рис. 34. Поглотитель Института им. Обука.

положительные результаты дают предварительно тщательно отмытые и высушенные асбестовое волокно и хлопчатобумажная вата, заложенные во всю длину поглотительного прибора, так называемого аллонжа. Асбестовое волокно или вата закладываются или в сухом виде, или смоченные каким-либо поглащающим аэрозоль раствором. Аллонж — это стеклянный трубкообразный прибор, имеющий длину 20 см, диаметр 2 см и кончающийся на обоих концах сужениями, служащими местом соединения аллонжа при помощи каучуковой трубки с другими приборами (рис. 35).

Как при работе с поглотительными приборами, содержащими жидкие поглащающие среды, так и при работе с аллонжами, в цепь поглотительной установки никогда не включают один прибор. Всегда к первому поглотителю присоединяют еще один или два таких же поглотителя, служащих дополнительными, контрольными.

Для отбора проб воздуха служит также 1—2-литровые бутыли, снабженные резиновой пробкой с двумя отверстиями,

в одно из которых вставлена длинная стеклянная трубка, доходящая до дна бутыли, в другое — короткая, кончающаяся в нижней части ее горла. Исследуемый воздух в такие бутыли забирается или сухим способом — путем продувания через совершенно сухую и пустую бутыль десятикратного (для полного обмена) объема исследуемого воздуха при помощи засасывающего аппарата, — или же мокрым способом.

Техника отбора мокрым способом заключается в следующем. Перед отбором бутыль наполняют насыщенным солевым раствором (хлористого натрия). В месте отбора бутыль опрокидывают над каким-нибудь сосудом, например, ведром, и после этого открывают наружные отверстия ее трубок. При этом солевой раствор вытекает через короткую трубку бутыли, и, благодаря образующемуся разрежению, в нее через длинную трубку будет поступать исследуемый воздух в объеме, равном вытекшему раствору.

Для отбора проб воздуха употребляются также газовые пипетки вместимостью от 0,1 до 1 л. Отбор проб при помощи пипеток воздуха осуществляется точно так же сухим или мокрым способом.

В одних случаях в эти приборы после забора пробы вводится поглотительная жидккая среда, с которой реагирует вредная примесь взятого на исследование воздуха.

В других случаях приборы, доставленные в лабораторию, освобождаются от забранного воздуха продуванием через них чистого воздуха в десятикратном объеме непосредственно в аппарат, предназначенный для анализа имеющейся вредной примеси.

После отбора мокрым способом исследуемый воздух вытесняется из бутыли исключительно путем заполнения бутыли насыщенным солевым раствором. При этом вытесняемый воздух также направляется в аппарат, предназначенный для анализа имеющейся вредной примеси.

Наружные отверстия всех без исключения вышеупомянутых поглотительных приборов после отбора проб воздуха закрываются и в таком виде они сохраняются до анализа взятой в них вредной примеси.

Бутыльный или пипеточный способ отбора проб со взятием малых порций исследуемого воздуха годен лишь в тех случаях, когда вредная примесь имеется в воздухе в значительном количестве или же когда для данной примеси, находящейся в умеренных концентрациях в воздухе, имеется особо чувствительный и точный метод ее химического количественного определения.

Аппараты, засасывающие исследуемый воздух

Аспираторы. Парными аспираторами называются две совершенно одинаковые бутыли, емкостью до 10 л каждая, градуированные с точностью до 0,25 л. Каждая бутыль закрывается

резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляется стеклянная трубка, доходящая до самого дна бутыли, в другое—короткая стеклянная трубка, доходящая лишь до нижнего конца ее горла. Обе трубы вне бутыли изогнуты под прямым углом и обращены своими отверстиями в диаметрально противоположные стороны.

Такие две бутыли-аспираторы соединяются двуметровым каучуковым шлангом, надетым на наружные изогнутые концы их длинных стеклянных трубок. Для того чтобы можно было работать аспираторами, в один из них наливают воду несколько выше самой верхней градуировочной черты (нуля) и ставят эту бутыль наверх, например, на стол. Другую бутыль без воды ставят вниз, например, на пол. Затем в короткую трубку верхней бутыли вдувают воздух. При этом вода в ней поднимается по длинной трубке, перейдет в шланг, а из него через длинную же стеклянную трубку в нижнюю бутыль. Благодаря образующемуся сифону вода будет переливаться из верхней бутыли в нижнюю до тех пор, пока не закроют зажим на соединяющем бутыли каучуке. Воде дают стечь в нижнюю бутыль до самой нижней градуировочной черты этой бутыли. После этого зажим закрывают. В верхней бутыли воду уравнивают с самой верхней градуировочной чертой (нулем), не нарушая сифона. Когда все, например, 5 или 10 л воды, из верхней бутыли стекут в нижнюю и одновременно с этим через поглотительные приборы пройдет 5 или 10 л исследуемого воздуха, бутыли меняют местами и продолжают работу, присоединив к верхней бутыли (бывшей нижней) те же поглотительные приборы.

Итак, аспираторы одновременно служат и как засасывающие воздух аппараты, и как измеряющие его объем, протянутый через поглотительные приборы. Для регулировки скорости оттока воды из верхней бутыли в нижнюю, что является главным мерилом скорости тока исследуемого воздуха через поглотительные приборы, служит зажим Гофмана на шланге, соединяющем бутыли. Хорошей скоростью работы аспираторов, полностью нагруженных поглотительными приборами с поглощающими средами, считается примерно 60 л в час.

Пылесосы. При необходимости просасывать воздух с большей скоростью, а именно порядка 300–600 л в час, пользуются пылесосом, приводимым в движение электромотором. При пользовании пылесосами объем протянутого через поглотительные приборы воздуха учитывается или газовым счетчиком, или реометром, включаемым в цепь поглотительной системы между поглотительными приборами и пылесосом.

ОКИСЬ УГЛЕРОДА (CO)

Вследствие фиксации окиси углерода гемоглобином крови с образованием карбоксигемоглобина окись углерода не только

в частях трупа открывают без изолирования, но даже и самое ее изолирование из воздуха производится путем поглощения раствором крови (например, бычьей).

Открытие окиси углерода в крови

Спектроскопическое исследование

1. Кровь¹ разбавляют водой до тех пор, пока не будут видны при спектроскопическом исследовании² две полосы поглощения в желтой и зеленой частях спектра, между линиями Фраунгофера D и E (рис. 36, спектр 1).

В случае *нормальной* крови эти линии соответствуют оксигемоглобину. При добавлении к жидкости *свежеприготовленного*

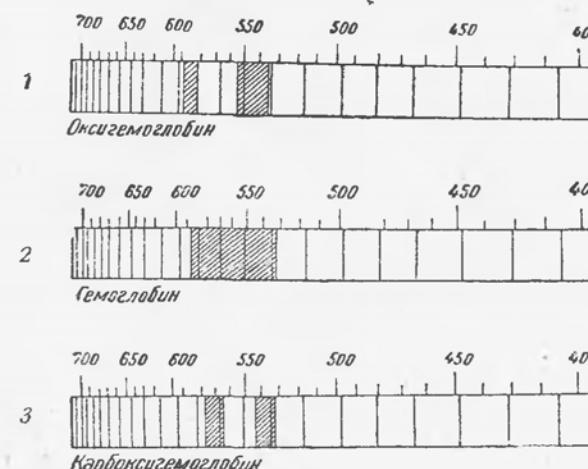


Рис. 36. Спектры поглощения пигментов крови.

бесцветного сернистого аммония происходит восстановление окси-гемоглобина в редуцированный гемоглобин, и спустя некоторое время вместо двух полос поглощения появляется одна более широкая полоса, лежащая между двумя ранее бывшими полосами (рис. 36, спектр 2).

При спектроскопическом исследовании крови, содержащей окись углерода, также видны две полосы поглощения, принадлежащие карбоксигемоглобину; при сравнении со спектром окси-гемоглобина оказывается, что эти полосы по своему расположению не вполне совпадают с полосами оксигемоглобина (рис. 36, спектр 3).

¹ При исследовании частей трупа, когда выделенная кровь не прислана, выжимают ее из присланных частей печени. Для получения *нормальной* крови для сравнения берут бычью печень и отжимают из нее кровь, разводят водой и взбалтывают с воздухом, чтобы образовался спектр оксигемоглобина.

² Для этого очень удобны ручные спектроскопы.

Добавление сернистого аммония не вызывает восстановления, исчезновения двух полос карбоксигемоглобина: они сохраняются.

При отравлениях не происходит полного насыщения крови окисью углерода: смерть наступает ранее, чем это произойдет. Поэтому в крови трупа, наряду с карбоксигемоглобином, имеется некоторое количество оксигемоглобина: по добавлении сернистого аммония, при сохранившихся двух полосах карбоксигемоглобина, между ними появляется большее или меньшее затемнение—полоса восстановленного гемоглобина¹.

Химическое исследование

1. Испытуемую кровь и параллельно с ней нормальную кровь (из бычьей печени) разбавляют водой (например, 2—5 см³ крови смешивают с 100 см³ воды). При этом кровь, содержащая карбоксигемоглобин, имеет яркокрасный цвет.

Нормальная кровь приобретает более или менее выраженный буроватый оттенок.

2. К разбавленным пробам (1:100) испытуемой и нормальной крови прибавляют равный объем 30% раствора едкого натра: нормальная кровь принимает зеленовато-черную окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

3. К разбавленным пробам (1:4) исследуемой и нормальной крови прибавляют приблизительно три объема 1% раствора танина и взбалтывают: нормальная кровь принимает серую окраску, кровь с окисью углерода сохраняет розовый цвет.

4. К разбавленным пробам (5:100) нормальной и испытуемой крови прибавляют равные объемы 20% раствора железистосинеродистого калия [K₄Fe(CN)₆] и 2 см³ разведенной (1:2) уксусной кислоты: нормальная кровь буреет, кровь с окисью углерода сохраняет розовую окраску.

5. Нормальная кровь, смешанная с 5 частями свинцового уксуса (раствора основного уксуснокислого свинца), принимает грязнозеленое окрашивание, кровь с окисью углерода сохраняет свой цвет.

6. Нормальная кровь по разбавлении формалином² спустя короткое время принимает грязнобурую окраску. Кровь с окисью углерода сохраняет свой красный цвет в течение нескольких недель (способ сохранения).

Все перечисленные реакции можно производить, смочив разведенной кровью белую фильтровальную бумагу, а затем нанося на нее реактивы.

Все эти испытания уступают по чувствительности спектроскопическому методу.

¹ Всегда производят параллельно исследования нормальной крови (например, взятой из бычьей печени).

² E. Liebmann, Chem. Zbl., 1, 452. 1917.

Для проверки может быть применено вытеснение окиси углерода из крови током воздуха:



и поглощение снова разведенной нормальной кровью.

Медленное пропускание производится в течение 3—4 часов.

Между склянками Дрекселя, содержащими кровь с окисью углерода и нормальную кровь, ставятся склянки Тищенко с суспензией гидрата закиси железа для поглощения избытка кислорода¹.

Такое же вытеснение применяется и для количественного определения окиси углерода в крови.

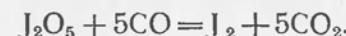
Открытие окиси углерода в воздухе

Для открытия окиси углерода в воздухе может служить поглощение ее из воздуха бычьей кровью и дальнейшее исследование этой крови.

20 л воздуха просасывают при помощи аспиратора сначала через ряд склянок Тищенко с суспензией гидрата закиси железа, затем через 5 см³ разведенной бычьей крови. Обработанную таким образом кровь исследуют спектроскопически и химически, сравнивая с нормальной кровью.

Количественное определение окиси углерода в воздухе²

Метод основан на окислении окиси углерода иодноватым ангидридом и определении образовавшегося угольного ангидрида микрометодом Реберга. Реакция протекает по уравнению:



Аппаратура (рис. 37). 1. Бутыль на 1—2 л, в горло которой вставлена пробка с двумя стеклянными трубками; одна длинная, доходящая почти до дна, другая короткая (для забора проб) (рис. 37, 1).

2. Аппарат (рис. 37, 2), состоящий из: а) электрической печки с реостатом (3), б) пяти стеклянных U-образных трубок (4), в) трех колонок Фрезениуса, г) ртутного манометра (5), д) поглотителя Петри (6), е) тройника (7),

¹ Приготовляют раствор железного купороса (FeSO_4) на свежепрокипяченной воде и такой же раствор едкого натра. Оба раствора смешивают в склянках Тищенко, причем образуется полужидкая масса. Через эти склянки и пропускается воздух по вытеснению им окиси углерода (поглощается избыток кислорода).

Щелочный раствор пирогаллола не может здесь быть применен, так как он сам образует некоторое количество окиси углерода.

Вместо суспензии гидрата закиси железа по М. Никлу (Chem. Zbl., 1, 2854, 1927) для поглощения кислорода можно пользоваться раствором гидросернистого натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

² Описание определения принадлежит Б. И. Мицелиной.

Перечисленные части монтируются на деревянной доске следующим образом. На задней стороне доски укрепляют три колонки Фрезениуса. Первая колонка, в которую прежде всего поступает исследуемый воздух, заполняется пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой. Вторая и третья колонки заполняются кусочками едкого натра и небольшим количеством силикагеля. На лицевой стороне доски слева укрепляется ртутный манометр, показывающий давление, под которым поступает исследуемый воздух в аппарат. Манометр при помощи тройника

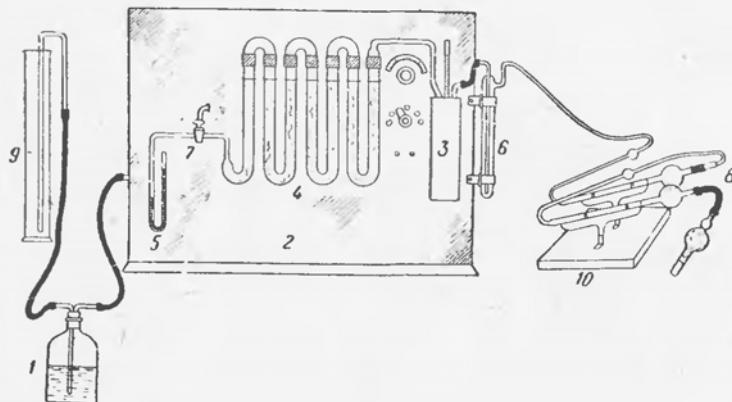


Рис. 37. Установка для количественного определения окиси углерода в воздухе.

соединен с колонкой Фрезениуса, помещенной на задней стороне доски и частью очистительной системы, расположенной на лицевой стороне.

Очистительная система заполняется следующим образом: первые две трубы заполняются небольшими кусочками едкого натра, третья — силикагелем и четвертая — едким натром. Воздух, очищенный от влаги, кислот, щелочей и углеводородов, поступает в U-образную трубку, заполненную иодноватым ангидридом вперемежку со стеклянной ватой; в этой трубке происходит окисление окиси углерода до угольного ангидрида. Трубку с иодноватым ангидридом помещают в электрическую печь, изготовленную из огнеупорной глины, и нагревают до 140—150°. Нагрев этой печи регулируют движковым реостатом. Выделяющийся иод улавливается металлической ртутью, помещенной в поглотитель Петри.

Все трубы соединяются между собой каучуком встык.

Аппарат проверяют на герметичность. Для этого длинную трубку бутыли присоединяют с помощью каучуковой трубы к сифону, помещенному в мерный цилиндр с водой. Этот цилиндр укрепляется неподвижно на полке. Открыв зажим на каучуке сифона и зажим на каучуке длинной трубы бутыли,

дают возможность войти в бутыль некоторой части воды. Этим самым создают давление. Если бутыль герметична, вода установится на определенном уровне. Далее, короткую трубку бутыли присоединяют к аппарату, открывают остальные зажимы, за исключением последнего, находящегося на каучуке между поглотителем со ртутью и эпруветками. В бутыль будет поступать вода; она установится на определенном уровне только в том случае, если аппарат герметичен. Если вода не устанавливается на определенном уровне, аппарат не герметичен; неплотности необходимо установить последовательным включением отдельных частей аппарата.

3. Микробюretка Реберга, укрепленная на деревянном штативе. С правой стороны штатива помещен резервуар с пипеткой на 2 см³ для раствора едкого барита. В верхний, несколько суженный конец резервуара плотно вставляется каучуковая трубка со стеклянной трубкой, доходящей до дна. Выступающий конец трубы снабжен краном и соединен с сифоном, идущим к 2—3-литровой бутыли с баритом. Бутыль с баритом устанавливается на полке или укрепляется на штативе Бунзена.

На короткую трубку бутыли надевают трубку с натронной известью для предохранения барита от углекислоты воздуха. Свободный конец пипетки также закрывают трубкой с натронной известью.

Микробюretка Реберга представляет собой толстостенную капиллярную трубку объемом в 0,07—0,08 см³ с делениями на 0,0003—0,0004 см³. Позади капилляра на штативе помещается шкала из молочного стекла, по которой ведется отсчет. Нижний конец микробюretки расширен и наполнен ртутью. Расширение вмазано в металлическую оправу, внутри которой ходит винт. Верхний конец капилляра изогнут и имеет форму буквы Г. Вращая винт по часовой стрелке, заполняют ртутью всю бюretку. Поворотом винта против часовой стрелки, засасывают до нулевого деления кислоту, поднесенную к кончику бюretки.

Калибрование микробюretки производится следующим образом. Ртуть, имеющуюся в бюretке, вытесняют почти до самого конца капилляра, оставив пузырек воздуха. Вставив конец этого капилляра в ртуть, находящуюся в боксе, засасывают ее до нулевого деления. Обратным вращением винта вытесняют ртуть в объеме 200 делений в чистую взвешенную боксус. Закрыв боксус крышкой, производят взвешивание на аналитических весах. Эту операцию проделывают несколько раз. Из нескольких взвешиваний определяют средний вес ртути.

Объем одного деления микробюretки вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a}{d \cdot 200},$$

где x — объем одного деления микробюretки, выраженный в кубических сантиметрах;
 a — средний вес ртути;
 d — удельный вес ртути при данной температуре;
200 — количество делений микробюretки.

Можно также пользоваться микробюretкой Шилова. При наличии концентрации окиси углерода выше 0,2 мг в 1 л воздуха необходимо пользоваться микробюretкой Шилова и установкой для p/_{50} раствором барита.

4. Установка для p/_{50} раствора едкого барита состоит из бутыли, закрытой каучуковой пробкой с двумя отверстиями. Одно служит для трубки с натронной известью (для защиты раствора от углекислоты), другое — для сифона, соединяющего раствор с пипеткой для наполнения поглотителей. Пипетка берется на 2 см³ с делениями на 0,01 см³. Верхний конец ее защищается трубкой с натронной известью, к нижнему при помощи каучука присоединяют тройник. Боковая трубка его присоединена к сифону бутыли с баритом. Затвором служит бусинка или зажим Мора. К нижнему концу тройника присоединена трубочка с оттянутым концом, на котором также имеется бусинка или зажим Мора.

5. Микробюretка Шилова, представляющая собой пипетку на 2 см³, с делениями на 0,01 см³, с оттянутым в капилляр нижним концом. Верхняя часть пипетки при помощи узкого каучука присоединена к резиновой груше. Грушу помещают между пластинкой микро-винта и деревянной подставкой. Сдавливая ввинчиванием винта грушу, вытесняют из нее воздух. Обратным движением винта расширяют грушу, и жидкость из сосуда, поднесенная к концу бюретки, поднимается вверх.

6. Очистительная система, состоящая из трех колонок Фрезениуса. Первая колонка, в которую в первую очередь поступает воздух, наполнена пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой, вторая и третья наполнены пемзой, смоченной 40% раствором едкого кали или едкого натра. Вторую и третью колонку можно наполнять также кусочками едкого натра. Все три колонки соединяют между собой встык каучуковой трубкой и прикрепляют неподвижно к деревянной доске. Нижнее отверстие колонки, наполненной пемзой и серной кислотой, при помощи каучука присоединено к нижней пустой бутыли аспиратора. Вторая бутыль с водой стоит выше и создает напор воздуха. К отверстию третьей колонки, наполненной щелочью, присоединен капиллярный каучук с зажимом.

7. Поглотители Реберга (эпруветки) (рис. 37, 8).
8. Мерный литровый цилиндр (рис. 37, 9).
9. Подставка для эпруветок (рис. 37, 10).
10. Соединительные трубы.
11. Зажим Гофмана, каучук разного диаметра, стеклянные бусы или палочки.
12. Капельница.

Реактивы при пользовании микробюretкой Реберга: 1) примерно p/_{25} , или p/_{300} раствор едкого барита, 2) p/_{10} раствор соляной кислоты, 3) p/_{10} раствор соды, 4) 1% раствор фенолфталеина.

При пользовании микробюretкой Шилова: 1) p/_{50} раствор едкого барита, 2) p/_{50} раствор соляной кислоты.

Приготовление p/_{50} раствора едкого барита и установление титра. p/_{50} едкий барит готовят не точно из p/_{10} раствора. Берут 20 г едкого барита и 10 г хлористого бария на 1 л воды. Целесообразно сразу приготовить 4—5 л. Барит растворяют в дестиллированной воде, время от времени взбалтывают и оставляют на сутки. На следующий день разбавляют часть барита дестиллированной водой, предварительно прокипяченной в течение 1—1½ часов, и переливают в специально смонтированную бутыль.

На следующий день после отстаивания раствора устанавливают его титр. В качестве исходного раствора для установления титра барита применяют p/_{50} раствор янтарной кислоты или p/_{50} раствор щавелевой кислоты. Титр барита устанавливают в двух поглотителях Реберга. Перед наполнением баритом поглотители продувают в течение одной минуты током воздуха, лишенного углекислоты, для чего их присоединяют к капиллярному каучуку очистительной системы. Поглотитель ставят вертикально под кончик пипетки, наполненной баритом, под током воздуха вносят одну каплю фенолфталеина и спускают 2 см³ барита. Ток воздуха следует регулировать так, чтобы жидкость не разбрызгивалась и не попадала в расширенную часть поглотителя. Сначала наполняют один поглотитель, затем на широкий конец его надевают соединительную трубку и соединяют с капиллярной трубкой второго поглотителя. Не прекращая тока воздуха, наполняют также баритом второй поглотитель. Широкий конец второго поглотителя из предосторожности защищают трубкой с натронной известью. Далее в сухую шиловскую бюретку набирают 2 см³ исходного p/_{50} раствора янтарной или щавелевой кислоты и титруют, начиная со второго поглотителя, в токе воздуха, лишенного углекислоты. Конец титрования (обесцвечивания) наблюдают на белом фоне в шарике поглотителя. По окончании титрования кончик бюретки обтирают кусочком фильтровальной бумаги.

По титру барита устанавливают точно так же титр p/_{50} раствора соляной кислоты, по которой ведут расчет угольного ангидрида.

p/_{25} или p/_{300} растворы едкого барита готовят из p/_{10} раствора, установив ориентировочно его поправку. Для этого берут осторожно (чтобы не замутить) пипеткой 5 см³ раствора и от титруют быстро p/_{10} раствором соляной кислоты в присутствии индикатора — фенолфталеина. Разбавлением растворов барита готовят такой нормальности, чтобы 2 см³ его можно было

бы оттитровать H_2SO_4 раствором соляной кислоты в объеме 180—190 делений микробюretки Реберга.

Необходимую нормальность барита вычисляют по формуле:

$$x = \frac{v \cdot 0,1 \cdot K}{2},$$

где x — нормальность барита;

v — объем 180 или 190 делений микробюretки, выраженный в кубических сантиметрах;

0,1 — нормальность соляной кислоты;

K — поправка для кислоты;

2 — количество кубических сантиметров едкого барита.

Разделив первоначальную нормальность барита ($0,1 \cdot K$) на необходимую (x), узнаем, во сколько раз необходимо его разбавить, чтобы 2 см³ его можно было оттитровать в пределах указанных делений микробюretки. Точный титр H_2SO_4 раствора соляной кислоты, по которой ведут расчет количества окиси углерода, устанавливают как обычно (например, по соде).

Приготовление иодноватого ангидрида. Иодноватый ангидрид приготавливают из иодноватой кислоты. Для этого несколько U-образных трубок заполняют иодноватой кислотой, помещают в электропечь с ячейками для каждой трубы и при помощи тройника присоединяют к очистительной системе. Температуру печи доводят до 250° и в течение одного-двух рабочих дней продувают трубы чистым сухим воздухом до тех пор, пока на стенах трубок не перестанет выделяться влага.

Полученный таким образом порошкообразный ангидрид переносят в фарфоровую чашечку и слегка увлажняют дистиллированной водой, превратив его в кашицу. Чашечку помещают на водянную баню и по мере выпаривания воды помешивают стеклянной палочкой, в результате чего образуются гранулированные кусочки иодноватого ангидрида. Гранулированный J_2O_5 помещают в U-образную трубку вперемежку со стеклянной ватой во избежание закупорки в трубке. Далее, эту трубку включают в аппарат для определения окиси углерода и через всю систему продувают чистый воздух в течение 1 часа при температуре печи 200°.

Отбор проб

Отбор проб воздуха производится в 1—2-литровые бутыли, предварительно смонтированные и проверенные на герметичность. На производстве бутыль при помощи воронки заполняется водой доверху, затем путем постепенного выливания воды заполняют бутыль исследуемым воздухом. Стеклянные трубы бутыли закрывают короткими каучуками с бусами и винтовыми зажимами. В таком виде забранная проба воздуха доставляется в лабораторию и может некоторое время сохра-

няться (не дольше 5 дней). Удобно пробы забирать в футбольные камеры, накачивая в них воздух при помощи резиновой груши, но в этом случае проба может сохраняться не больше одного дня.

Ход определения. Температуру в печи с иодноватым ангидридом доводят до 140—150°. Бутыль с исследуемым воздухом присоединяют к аппарату (см. раздел „Проверка герметичности аппарата“) и через всю систему пропускают в течение 45 мин. 500 см³ воздуха в два поглотителя Реберга, в которые налито по 2 см³ едкого барита. В том случае, если барит в первом поглотителе начинает заметно обесцвечиваться и начинает выпадать осадок, пропускание воздуха прекращают, закрывают все зажимы, отмечают пропущенный объем и отединяют бутыль.

Затем аппарат присоединяют к очистительной системе и начинают продувать его в течение получаса очищенным воздухом в десятикратном объеме по отношению к пропущенному (анализируемому) воздуху. Вначале продувают медленно, а затем быстро. При больших концентрациях окиси углерода порядка 0,5 мг и больше после первого продувания необходимо к аппарату присоединить другие два поглотителя с едким баритом и снова продувать. Если после второй продувки получится отклонение от титра аппарата (см. ниже), необходимо эту разницу прибавить к первому определению.

До выполнения анализа необходимо установить титр аппарата. Операция эта совершенно аналогична описанному ходу анализа, но для ее проведения пользуются чистым, заведомо свободным от окиси углерода наружным воздухом. Титр барита всегда получается несколько ниже, чем при непосредственном титровании его. Это снижение не должно превышать 2—3 делений микробюretки Реберга. Если титр аппарата изменяется сильно, необходимо его продуть чистым воздухом. Поглотители после употребления тщательно промывают водой и сушат. При образовании белого осадка на стенах поглотителей последние промывают сначала слабой соляной кислотой, споласкивают водой и пропаривают.

Приступая к работе, перед наполнением поглотителей необходимо спустить оставшийся в пипетке барит и промыть пипетку баритом раза два-три. Бюretку для соляной кислоты следует несколько раз промыть соляной кислотой.

При работе с микробюretкой Реберга вычисление результатов анализа производится по формуле:

$$X = \frac{(A_1 - A) \cdot F \cdot 1,4 \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где X — количество миллиграммов СО в 1 л воздуха;

A_1 — титр аппарата (число делений соляной кислоты, ушедших на титрование барита холостой пробы);

A — число делений соляной кислоты, ушедших на титрование барита испытуемой пробы;

F — объем одного деления микробюretки Реберга;
 1,4 — количество миллиграммов CO, эквивалентное 1 см³ n/10 раствора соляной кислоты;
 K — поправка для n/10 раствора кислоты;
 V — объем пропущенного воздуха.

При работе с микробюretкой Шилова вычисление результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{(A_1 - A) \cdot 1,4 \cdot K \cdot 1000}{V}.$$

При титровании из микробюretки Реберга точность составляет одно-два деления, что в переводе на CO соответствует 0,001—0,002 мг в 1 л воздуха. Вместе с другими неточностями определения ошибка составляет несколько большую величину — до 0,005 мг.

Токсикологическое значение

Отравления окисью углерода чрезвычайно часты. Раннее закрытие печей, чугунные печи, пропускающие в накаленном состоянии окись углерода, камины, снабженные вышками, жаровни, угольные утюги — обычные источники отравлений окисью углерода в домашнем быту¹. Утюги могут быть причиной отравлений в различного рода швейных мастерских, прачечных и т. д.

Образование окиси углерода как неполного продукта сгорания², продукта восстановления угольного ангидрида при прохождении его через раскаленный уголь (CO₂ + C → 2CO), что имеет место в доменных печах, в литейных мастерских и т. д., может повлечь профессиональные отравления³.

Но наиболее часто происходят отравления окисью углерода, содержащимся в светильном газе. Часто при порче газопроводных труб, проложенных в земле, особенно зимой, при неравномерном охлаждении почвы, светильный газ диффундирует через почву в жилые дома. Поглощение почвой пахучих составных частей светильного газа делает возможным незаметное поступление его в помещение, занятое людьми⁴.

Опыты на животных показывают, что воздух делается очень ядовитым при содержании 0,07—0,08% окиси углерода.

Утечка светильного газа в промышленных предприятиях сравнительно часто вызывает профессиональные отравления.

¹ В табачном дыме находятся значительные количества окиси углерода.

² См. S. Katz, Ind. a. Ingén Chem., 17, 555; Neubner, Die gewerbliche Kohlenoxydvergiftungen. Verlag Chemie, 1926; M. K. Mayers, Amer. Journ. Publ. Health, 17, 108.

³ При работе различного рода моторов: дизелей, автомобильных моторов и т. д.

⁴ В Москве неоднократно наблюдались случаи подобного рода отравлений светильным газом.

Особенно опасен так называемый „водяной газ“, получаемый при действии перегретого пара на уголь (H₂O + C → CO + H₂), в котором содержание CO доходит до 50%.

При разложении пироксилина, что имеет место при взрыве артиллерийских снарядов, мин во время войны и при горных работах в мирное время и т. д., образуется газ, содержащий 30% окиси углерода, что может повлечь массовые отравления.

В связи с развитием автомобильного движения необходимо считаться с поступлением в воздух городов значительных количеств окиси углерода. В литературе приводятся данные об отравлениях на улицах городов США с большим движением.

В трупе окись углерода была доказана спустя 122 дня после смерти (смерть последовала в атмосфере светильного газа). В других случаях CO не удавалось открыть спустя 25—40 час. (у детей)¹. Лайна² приводит случай нахождения CO в трупе спустя 210 дней после смерти. О том же свидетельствует и П. Гейльман³.

АЦЕТИЛЕН

Открытие и количественное определение

Для открытия ацетилена в крови (при смертельных отравлениях⁴) его вытесняют током воздуха (лишенным кислорода пропусканием через ряд склянок с суспензией гидрата закиси железа, приготовленного из FeSO₄ и водного аммиака) и поглощают аммиачным раствором соли закиси меди: при наличии ацетилена получается краснобурый осадок или красное окрашивание (коллоидальный раствор) ацетилинистой меди (2C₂H₂ · nH₂O)⁵.

Приготовление аммиачного раствора соли закиси меди. 1 г азотнокислой окиси меди растворяют в 75 см³ прокипяченной воды, прибавляют 25 см³ разведенного (10%) водного аммиака и прибавляют перед употреблением по каплям раствор 3 г солянокислого гидроксиамина (NH₂OH · HCl) до обесцвечивания⁶.

Определение ацетилена в воздухе⁷

Метод основан на образовании комплексной соли (C₂Ag₂ · AgNO₃) и на выделении азотной кислоты при действии ацетилена на спиртовой раствор азотнокислого серебра по реакции:



¹ F. Wirthold, Dtschr. Zschr. f. ger. Med., 14, 135.

² St. Layna, Dtschr. Zschr. f. ger. Med., 21, 512.

³ P. Heilmann, Dsch. Zschr. f. ger. Med., 23, 215.

⁴ Острое отравление ацетиленом см. J. Jacobi, Chem. Zbl., 1934, 1, 2158.

⁵ Ср. Г. Ф. Черняков, Определение малых количеств ацетилена переводением в C₂Cu₂, Синтетический каучук, т. 5, № 2.

⁶ Ср. I. Nosvay von Nagy Nosva, Ber. der Dschr. Chem. Ges., 32, 2698, 1899.

⁷ Описание определения принадлежит М. В. Нифонтовой.

Реактивы. 1. Поглотительный раствор для ацетилена— $\frac{n}{100}$ спиртовой раствор азотнокислого серебра (соответствующая навеска азотнокислого серебра растворяется в возможно малом количестве дестиллированной воды, имеющей нейтральную реакцию на фенолфталеин и на метилрот, и доводится этиловым спиртом до метки).

2. 0,2% спиртовой раствор метилрота.

3. Стандартный раствор из HNO_3 , 1 см³ которого соответствует 0,013 мг C_2H_2 (стандартный раствор приготовляется из $\frac{n}{10}$ раствора точно оттитрованной азотной кислоты, 1 см³ которой соответствует 1,3 мг C_2H_2).

10 см³ $\frac{n}{10}$ раствора HNO_3 разводят прокипяченной водой нейтральной реакции до 1 л. 1 см³ такого раствора соответствует 0,013 мг C_2H_2 . Вместо 10 см³ $\frac{n}{10}$ раствора HNO_3 можно взять такое количество ее, чтобы при разведении получился стандартный раствор с содержанием 0,010 (вместо 0,013 мг C_2H_2 в 1 см³).

4. Дестиллированная вода, лишенная кипячением CO_2 и потому имеющая нейтральную реакцию на метилрот (необходимо также проверить воду на фенолфталеин: щелочная вода непригодна для колориметрического определения ацетилена).

Забор проб. Исследуемый воздух пропускается через 4 газовых поглотителя. В первый налито 10 см³ 20% раствора хромового ангидрида (CrO_3) для окисления и поглощения H_2S , PH_3 , AsH_3 ; в остальных трех поглотителях содержится по 15 см³ $\frac{n}{100}$ спиртового раствора $AgNO_3$.

Воздух пропускается медленно, со скоростью 6 л в час (если простые газовые поглотители заменить поглотителями с шотовской пластинкой, то скорость можно увеличить до 10—12 л в час).

Литраж зависит от предполагаемых концентраций ацетилена в воздухе (не менее 2 л и не больше 30).

Анализ. Из каждого поглотителя (за исключением первого с раствором CrO_3) берут по 5 см³ жидкости и доливают до 10 см³ кипяченой дестиллированной водой нейтральной реакции. Одновременно приготавливают стандартную шкалу. Стандартный раствор вносят в колориметрические пробирки в количествах от 0,1 (соответствует 0,0013 или 0,001 мг C_2H_2) до 1 см³ (соответствует 0,013 или 0,01 мг C_2H_2) с интервалом в 0,3 см³. К стандартам приливают по 5 см³ свежего поглотительного раствора и затем кипяченой дестиллированной водой нейтральной реакции доводят до 10 см³. Затем к пробам и стандартам прибавляют точно 1 каплю 0,2% раствора метилрота (в контрольную или нулевую пробирку вливают 5 см³ поглотительного раствора, 5 см³ кипяченой дестиллированной воды и прибавляют каплю 0,2% раствора метилрота). Пробирки встряхивают и колориметрируют (окраска различная, изменяющаяся от желтой через оранжево-красную до розовой).

Токсикологическое значение

Вследствие широкого применения ацетилена (получаемого разложением карбида кальция) при разного рода сварках некоторые количества его поступают в воздух; таким образом, создается возможность отравлений¹. Сохранение карбида кальция без должной защиты от следов влаги может вести к поступлению его в воздух складов и т. д. Существуют указания, что ядовитость ацетилена значительно повышается от его загрязнений, среди которых на первом месте стоит фосфористый водород (см. стр. 39).

Люринг² описывает два случая отравления ацетиленом вследствие приема внутрь карбида кальция.

СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД (SO_2)³

Токсикологическое значение

Сернистый ангидрид имеет широкое применение в технике; в связи с этим нужно считаться с возможностью отравления. Так, например, массовое отравление имело место при взрыве баллонов с жидким SO_2 на дворе одной фабрики. Являясь исходным материалом для приготовления серной кислоты, SO_2 при недостаточной работе органов охраны труда может вызвать профессиональные отравления. При горении каменного угля с большим количеством серы в воздух помещений поступает некоторое количество SO_2 ; выделение SO_2 может повлечь появление растительности в окрестностях фабрик и заводов, в связи с чем также возможны судебные процессы⁴. Соли сернистой кислоты ядовиты вследствие выделения в желудке сернистого ангидрида. Прибавление сернистой кислоты и ее солей для консервирования пищевых продуктов является вредным и недопустимым.

В связи с нахождением сернистой кислоты в виноградных винах, вследствие окуривания (стерилизации) винных бочек, были установлены максимально допустимые количества SO_2 . Имеет большое значение определение SO_2 в пищевых продуктах, большое значение имеет в связи со сказанным и количественное его определение.

В трупе сернистую кислоту открыть уже нельзя вследствие окисления в серную кислоту, соли которой являются составной частью организма.

Имеет большое значение количественное определение SO_2

¹ Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen, 104.

² Luhring, Pharm. Zentralhalle, 61, 687, 1920.

³ Точнее—сернистая кислота, так как SO_2 , растворяясь в воде, дает H_2SO_3 .

⁴ Haselhoff u. Lindau, Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Leipzig, 1903; K. Leist, Archiv der Pharm., 249, 1901.

в воздухе рабочих помещений, первым признаком присутствия которого является своеобразный запах (запах горящей серы)¹.

Открытие и количественное определение

Открытие SO_2 основано на поглощении его окислителями и констатировании образующейся при этом серной кислоты². При исследовании различных объектов (внутренностей, копченого мяса, консервов и т. д.) их помещают в колбу, заткнутую пробкой с двумя трубками, одна из которых, доходящая до дна колбы, соединена с промывной склянкой аппарата Киппа для получения угольного ангидрида, другая — с приемниками для поглощения сернистого ангидрида. Последние представляют две склянки Дрекселя с раствором иода в присутствии иодистого калия.

Угольный ангидрид пропускают медленно (так, чтобы можно было считать пузырьки).

Для качественного открытия по окончании пропускания (1—2 часа) кипячением удаляют оставшийся иод, жидкость подкисляют соляной кислотой и осаждают образовавшуюся серную кислоту (ион SO_4^{2-}) хлористым барием при кипячении.

Окисление сернистого ангидрида удобнее производить хлоратом калия, бертолетовой солью; для этого в раствор KClO_3 ³ пропускают ток газа. При наличии SO_2 идет реакция:



Ион серной кислоты SO_4^{2-} и ион Cl^- определяют нефелометрически, переводя их соответственно в BaSO_4 и AgCl , в одинаковых со стандартными растворами условиях (см. ниже).

Нефелометрическое определение сернистого ангидрида⁴

Метод основан на окислении SO_2 до сульфата и образования взвеси при действии хлористого бария на растворы, содержащие малые количества иона сульфата (см. стр. 273).

Реактивы. 1. Стандартный раствор K_2SO_4 , 1 см³ которого соответствует 0,1 мг SO_2 ; 0,0272 мг K_2SO_4 растворяют в 100 см³ дестиллированной воды.

¹ По Леману (Arch. f. Hyg., 18, 180) раздражение дыхательных путей отмечается уже при содержании в воздухе от 0,0006 до 0,001 объемных процентов SO_2 , а 0,003% уже могут вызвать отравление.

² При исследовании воздуха предварительно определяют, не содержит ли воздух паров серной кислоты (образующихся вследствие летучести серного ангидрида, дающего с влагой воздуха H_2SO_4). Для этого воздух пропускают через воду и жидкость испытывают на сульфат-ионы (SO_4^{2-}).

³ Понятно, что KClO_3 должен быть испытан на отсутствие сульфатов и хлоридов.

⁴ Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

2. 5% раствор KClO_3 , приготовленный из дважды перекристаллизованной соли.

3. 10% раствор хлористого бария.

4. 0,1 раствор соляной кислоты.

Растворы 2 и 3 следует профильтровать. Все растворы и дестиллированная вода должны быть проверены на отсутствие иона сульфата.

Забор проб на производстве осуществляется аспирированием воздуха со скоростью до 30 л в час через три последовательно соединенные поглотительные трубы, в которые предварительно наливают по 15 см³ раствора бертолетовой соли.

Исследование проб. В 3 колориметрические пробирки наливают по 5 см³ поглотительного раствора из каждой поглотительной трубы.

Приготовляют следующим образом шкалу из стандартного раствора: в несколько колориметрических пробирок наливают пипеткой количества стандартного раствора, соответствующие содержанию 0,01 мг, 0,03 мг, 0,05 мг, 0,07 мг, 0,09 мг сернистого ангидрида. Одна пробирка оставляется для холостой пробы. Во все пробирки шкалы, в том числе и пробирку для холостой пробы, наливают раствор бертолетовой соли до объема 5 см³.

Далее прибавляют в пробирки шкалы, холостой пробы и исследуемой пробы по 1 см³ раствора соляной кислоты и по 2 см³ раствора хлористого бария. Через 5—10 минут производят сравнение мутн.

Расчет анализа. Количество сернистого газа, найденное в 1 л воздуха:

$$X = \frac{3(a+b+c)}{L},$$

где a — количество SO_2 в миллиграммах, найденное в 5 см³ первого поглотителя;

b — количество SO_2 в миллиграммах, найденное в 5 см³ второго поглотителя;

c — количество SO_2 в миллиграммах, найденное в 5 см³ третьего поглотителя;

L — количество литров воздуха, аспирированного через поглотители;

3 — коэффициент перечисления на все количество исследуемой пробы.

Чувствительность метода — 0,01 мг SO_2 в 5 см³ исследуемого раствора.

Определение сернистого ангидрида и серной кислоты при совместном присутствии¹

Воздух на производстве пропускают через 5% раствор бертолетовой соли и анализ производят, как указано выше. Получают

¹ Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

ченный результат представляет суммарное содержание SO_2 и иона сульфата, в пересчете на SO_2 в миллиграммах (a мг в 1 л воздуха).

В другой порции исследуемого раствора (5 см³ поглотительной жидкости из каждой трубки) определяют содержание иона хлора, пересчитывая на всю пробу и на 1 л воздуха.

1 мг иона хлора соответствует 5,7 мг сернистого ангидрида (в мг). Найденное количество (b) представляет собой содержание сернистого газа в 1 л исследуемого воздуха.

Величина $\frac{(a - b) \cdot 1,5}{L}$ представляет собой количество серной кислоты в миллиграммах, обнаруженной в 1 л исследуемого воздуха;

a — суммарное содержание SO_2 и SO (в пересчете на SO_2) в 1 л воздуха;

b — содержание SO_2 в 1 л воздуха;
1,5 — коэффициент для перечисления SO_2 в H_2SO_4 .

Если серная кислота содержится в воздухе в виде тумана, поглощение производят при помощи алонжей с очищенным асбестом (стр. 256), который затем промывают, проверяют на полноту удаления H_2SO_4 и жидкость исследуют, как описано выше.

СЕРОВОДОРОД



Токсикологическое значение

Сероводород может вызвать профессиональные отравления; отравления, иногда наблюдаемые при работе в сточных колодцах, часто обусловлены действием сероводорода.

Ядовитое действие сероводорода наступает уже при содержании в воздухе 0,06%. При больших концентрациях могут наступить и смертельные отравления.

Химическое открытие во внутренностях сероводорода, вызвавшего отравление, обычно не может иметь место вследствие образования его при разложении белковых тел.

В исключительно свежих случаях отсутствие амиака при наличии большого количества H_2S является характерным признаком, указывающим на возможность отравления сероводородом.

При химическом исследовании внутренности помещают в колбу, отверстие которой затыкается пробкой, к нижней поверхности пробки прикрепляют две бумажки: одну — смоченную щелочным раствором уксуснокислого свинца, другую — красную лакмусовую для открытия амиака (и доказательства уже наступившего гниения, т. е. трупного образования сероводорода).

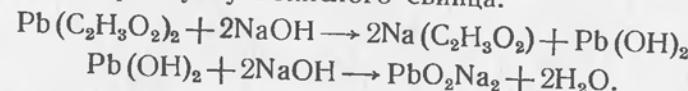
Спектроскопическое исследование крови, смешанной с воздухом, показывает, что, кроме двух полос оксигемоглобина, может появиться новая полоса в красной части спектра между линиями C и D .

Спектроскопическое исследование доказательно только тогда, когда смерть произошла во время вдыхания сероводорода, а исследование производится лишь спустя несколько часов после смерти, так как затем характерный спектр исчезает. При малых количествах сероводорода может и не наблюдаться описанного спектра крови.

Открытие сероводорода в воздухе

Сероводород в воздухе прежде всего можно открыть по его характерному своеобразному запаху и почернению медных предметов.

Далее развешивают в помещении бумажки, смоченные щелочным раствором уксуснокислого свинца.



Более или менее быстрое почернение бумажек может служить для приблизительной оценки количества сероводорода (много, мало, следы).

Для открытия также могут служить бумажки, смоченные разведенным раствором нитропруссида натрия $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$. подщелоченным аммиаком. От сероводорода бумажки принимают фиолетовое окрашивание.

Количественное определение сероводорода в воздухе¹

Принцип метода. Метод основан на получении сульфида серебра (Ag_2S). Испытуемый раствор, в зависимости от количественного содержания в нем сульфида серебра, принимает более или менее интенсивную бурую окраску.

Реактивы. 1. Поглотительный раствор, приготовляемый следующим образом: в 100 см³ 5% раствора углекислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ растворяют 2 г мышьяковистокислого натрия (Na_3AsO_3) и раствор доводят дистиллированной водой до 1 л.

2. 2% раствор крахмала.

3. 1% раствор азотнокислого серебра (AgNO_3) в 10% (по объему) растворе серной кислоты: растворяют 1 г азотнокислого серебра в 90 см³ дистиллированной воды и к раствору приливают 10 см³ крепкой серной кислоты (удельного веса 1,84).

4. Стандартные растворы: раствор А, 1 см³ которого соответствует 0,1 мг сероводорода. Для получения этого раствора берут 3 см³ $\text{n}/10$ раствора гипосульфита ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)² и разбавляют их до 100 см³ дистиллированной водой.

¹ Описание определения принадлежит Н. Г. Полежаеву.

² И. С. Шерешевская, Определение малых количеств сероводорода в воздухе, Журнал прикладной химии, т. 9, стр. 572. В этой работе нами впервые предложено установление стандарта по гипосульфиту отщеплением. Ag_2S (см. André Gibert, c. r. Acad. des Sci. 197, 646).

Раствор Б, 1 см³ которого соответствует 0,01 мг сероводорода. Для получения этого раствора разбавляют раствор А в 10 раз дистиллированной водой.

Забор пробы воздуха. Сероводород поглощают из воздуха в три последовательно соединенных поглотительных прибора с отметкой на 15 см³ с 15 см³ поглотительного раствора в каждом. Скорость просасывания воздуха—15—20 л в час.

Приготовление шкалы и анализ пробы производятся одновременно.

Приготовление шкалы. Берут 6 колориметрических пробирок и, начиная со второй, в них вносят последовательно 0,1, 0,4, 0,6, 0,8 и 1,0 см³ стандартного раствора Б и дополняют объемы во всех пробирках до 5 см³ поглотительным раствором. В первую, так называемую холостую, стандартную пробирку вливают 5 см³ одного поглотительного раствора. Затем в каждую пробирку вносят по 2 капли раствора крахмала и взбалтывают содержимое пробирок. После этого в них и одновременно в пробирки с пробами вливают 1 см³ подкисленного серной кислотой раствора азотнокислого серебра. Содержимое всех пробирок снова взбалтывают. Полученная шкала отвечает следующему содержанию сероводорода в миллиграммах: 0,002, 0,004, 0,006, 0,008 и 0,01. Шкалой пользуются через 5 минут по ее приготовлении.

Если нужно, то тем же способом приготавливают шкалу, отвечающую 0,015, 0,02, 0,025, 0,03 и т. д. до 0,05 мг сероводорода. Для этого в колориметрические пробирки вносят 0,15, 0,20, 0,25, 0,3 и т. д. до 0,50 см³ стандартного раствора А.

Анализ пробы. Недостающий до метки объем жидкости в поглотительных приборах доливают дистиллированной водой. Содержимое каждого прибора после этого тщательно перемешивают. Берут 3 колориметрических пробирки. В первую вливают 5 см³ жидкости из первого поглотительного прибора, во вторую—5 см³ жидкости из второго поглотительного прибора, в третью—5 см³ жидкости из третьего поглотительного прибора. Затем в каждую пробирку вносят по 2 капли 2% раствора крахмала и взбалтывают. После этого в них и одновременно в пробирки шкалы вливают по 1 см³ 1% подкисленного серной кислотой раствора азотнокислого серебра. Содержимое всех пробирок снова взбалтывают.

Пробы сравнивают со шкалой через 5 минут по их приготовлению.

Расчет. Найдя количество сероводорода в 5 см³ испытуемой жидкости, перечисляют это количество на объем всей испытуемой жидкости в поглотительном приборе, т. е. 15 см³. Если результаты складывают. Сумму делят на количество литров протянутого воздуха. Таким образом получают содержание сероводорода в миллиграммах в 1 л воздуха.

Чувствительность метода—0,001 мг сероводорода в колориметрируемом объеме.

ГАЛОГЕНЫ (ХЛОР, БРОМ, ИОД)

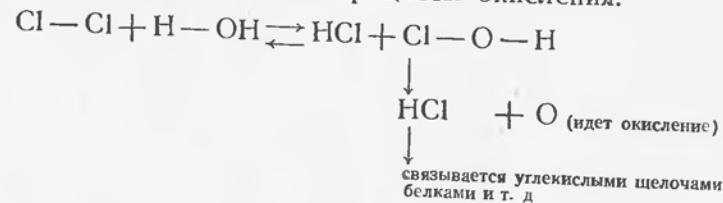
Токсикологическое значение

Из галогенов газом является только хлор; бром предсталяет чрезвычайно летучую жидкость, так что отравление обычно вызывают его пары.

Иод вызывает отравления обычно в виде спиртового раствора—иодной настойки (*Tinctura jodi*), но и пары иода также могут играть роль при отравлениях¹.

ХЛОР

Свободный хлор имеет широкое применение в технике; при недостаточной работе органов охраны труда возможны случаи острых и хронических отравлений². Вступая в реакции с составными частями организма, хлор дает соли хлористоводородной кислоты (ионы хлора), нормальную составную часть организма. Вода действует на хлор³ очень медленно, но в присутствии легко окисляющихся веществ происходит быстрый гидролиз хлора, обусловливающий процессы окисления:



В связи с этим открытие свободного хлора во внутренностях отравленных им лиц невозможно. Наблюдавшийся иногда в течение двух дней запах хлора от трупа обуславливается, вероятно, продуктом гидролиза хлора, следами хлорноватистой кислоты— $\text{H} - \text{O} - \text{Cl}$ (или ее солями, легко гидролизующимися), имеющей запах хлора. Понятно, и этот промежуточный продукт—хлорноватистокислые соли (гипохлориты)—быстро исчезает.

Для открытия хлорноватистой кислоты, что имеет место и при отравлениях хлорной известью (белильной известью), представляющей смесь хлорноватистокислой известки, хлористого кальция и гидрата окиси кальция [$n\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot m\text{CaCl}_2 \cdot p\text{Ca}(\text{OH})_2$]⁴, исследуемый объект измельчают, помещают в колбу, отверстие которой затыкают пробкой с двумя трубками, из которых одна

¹ Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 164.

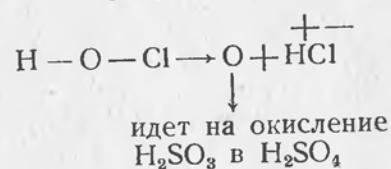
² Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 161, А. И. Пахомьев, Московский медицинский журнал, № 8, 1924.

³ Заметный гидролиз хлора в чистой воде можно констатировать лишь через несколько дней (А. А. Яковкин, Диссертация).

⁴ Хлорная известью имеет широкое применение при белении тканей, стирке белья (жасель). Стирка белья с хлорной известью ведет к разрушению белья и может дать повод к судебным процессам.

доходит до дна колбы и соединена с двумя¹ промывными склянками аппарата Киппа для получения угольного ангидрида. Другая трубка, оканчивающаяся под пробкой, соединяется с двумя склянками Дрекселя, содержащими подкисленный раствор иодистого калия, смешанный с крахмальным клейстером. Слабо нагревая колбу с объектом на водяной бане, медленно пропускают ток угольного ангидрида. Отсутствие посинения указывает на отсутствие в токе газа хлорноватистой кислоты, а также хлора, брома и иода.

При наличии посинения вышеописанное пропускание снова производится в воду, содержащую H_2SO_3 ². По окончании пропускания жидкость слабо нагревают до удаления избытка сернистой кислоты и в растворе открывают ион хлора при помощи азотнокислого серебра, сравнивая цвет осадка (или мутти) с осадком (или мутью) хлористого серебра.



При помощи титрования азотнокислым серебром может быть произведено и количественное определение.

Открытие хлора в воздухе

При просасывании воздуха, содержащего хлор, через раствор иодистого калия, содержащего крахмальный клейстер, происходит посинение вследствие выделения иода:



Такое посинение обусловливают и другие галогены, а также окислы азота, озон.

Нефелометрическое определение хлористого водорода³

Нефелометрическое определение хлористого водорода основано на образовании взвешенной мутти при действии на небольшие количества ионов хлора раствором азотнокислого серебра.

Реакции. 1. Стандартный раствор KCl , содержащий 0,1 мг хлора в 1 см³ раствора. Готовится растворением навески 0,2102 г KCl в мерной колбе на 1 л и доведением до метки дестиллированной водой.

¹ Во вторую склянку наливают воду, смешанную с раствором азотнокислого серебра, чтобы убедиться, что хлористый водород задерживается в первой промывной склянке.

² Воду насыщают сернистым ангидридом
 $(NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O)$.

³ Описание определения принадлежит И. С. Шерешевской.

ванной водой. 2. 1% раствор азотной кислоты. 3. 10% раствор азотнокислого серебра.

Все растворы и дестиллированная вода должны быть проверены на отсутствие иона хлора.

Зabor проб. Пробы забираются в 3 последовательно соединенные поглотительные трубы, в которые наливается по 15 см³ дестиллированной воды. Воздух на производстве протягивается через поглотители со скоростью до 30 л в час.

Исследование проб. Из каждого поглотителя берется для определения по 5 см³ в 3 колориметрические пробирки. Одновременно готовится нефелометрическая шкала из стандартного раствора следующим образом: в первую пробирку стандартного раствора не наливают, во вторую наливают 0,05 см³ стандартного раствора, в третью—0,1 см³, в четвертую—0,2 см³, в пятую—0,3 см³ и т. д. до двадцатой пробирки, куда наливают 1 см³ стандартного раствора; далее объем жидкости в каждой пробирке доводится до 5 см³ дестиллированной водой. Стандартная шкала содержит, таким образом, возрастающие количества иона хлора от 0,005 до 0,1 мг в 5 см³. Первая пробирка стандартной шкалы, куда наливается 5 см³ дестиллированной воды, является „слепой пробой“.

Далее во все пробирки стандартной шкалы (в том числе и в первую пробирку) и в пробирки пробы наливают по 1 см³ азотной кислоты и по 0,5 см³ раствора азотнокислого серебра. Жидкость во всех пробирках осторожно взбалтывают и через 5 минут сравнивают на черном фоне.

Вычисление. Если в пробирке, содержащей 5 см³ пробы из первого поглотителя обнаружено a миллиграммов иона хлора, из второго поглотителя b миллиграммов, из третьего поглотителя c миллиграммов, то хлористого водорода в 1 л воздуха находится:

$$\frac{3(a+b+c)}{L} \cdot 1,02$$

где 3 — множитель для пересчета на все количество пробы; 1,02 — коэффициент для пересчета на хлористый водород;

L — литраж воздуха, аспирированного для анализа.

Специфичность метода. Определению мешает наличие в воздухе веществ, образующих с ионом серебра взвеси, как, например, галоиды, циан.

Количественное определение элементарного хлора

Метод основан на реакции взаимодействия хлора с мышьяковистой кислотой по схеме:



Как видно из уравнения реакции, хлор может быть определен:

1) объемным определением избыточной мышьяковистой кислоты,

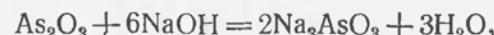
2) нефелометрическим определением образовавшегося иона хлора.

Забор пробы воздуха. Хлор из воздуха при аспирировании со скоростью 25—30 л в час поглощается в 3 последовательно соединенные встык трубки, в которые цалито из бюретки точно по 15 см³ поглотительного раствора мышьяковистой кислоты.

Приготовление раствора мышьяковистой кислоты. Поглотительный раствор мышьяковистой кислоты готовится $\frac{n}{250}$; удобнее готовить вначале более крепкий, $\frac{n}{20}$ раствор и часть последнего разбавлять по мере необходимости. $\frac{n}{20}$ раствор мышьяковистой кислоты готовится растворением навески 0,989 г мышьяковистой кислоты в небольшом количестве 3—5% едкой щелочи, приготовленной из металлического натрия. Навеска переносится в литровую мерную колбу, бюкс смывается 200—300 см³ дистиллированной воды. После растворения навески раствор точно усредняется серной кислотой (1 : 3) в присутствии двух лакмусовых бумажек—красной и синей. Нейтральный раствор доводится до метки дистиллированной водой, взбалтывается и фильтруется. Разбавлением из него готовится $\frac{n}{250}$ раствор мышьяковистой кислоты.

Все растворы и дистиллированная вода, применяемые при приготовлении раствора мышьяковистой кислоты, предварительно проверяются на отсутствие иона хлора.

В растворе содержится арсенит натрия:



реакция которого с хлором протекает по уравнению:



т. е. аналогично вышеприведенному уравнению расходуется арсенит и образуется ион хлора.

I. Метод объемного определения хлора

Реактивы. 1. Поглотительный $\frac{n}{250}$ раствор мышьяковистой кислоты.

2. $\frac{n}{250}$ раствор иода, титр которого T перечислен на хлор (1 см³ раствора иода соответствует $35,5 \cdot 0,004 K$ миллиграммов Cl, где K —поправка раствора, 35,5—молекулярный вес хлора, 0,004—нормальность раствора иода).

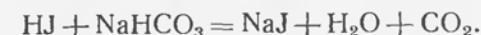
3. 10% раствор NaHCO_3 .

4. 0,5% раствор крахмала.

Исследование пробы. Предварительно, до определения проб, устанавливают соотношение между раствором приготовленной $\frac{n}{250}$ мышьяковистой кислоты и раствором иода.

Для этого 5 см³ мышьяковистой кислоты наливают в эrlenmeyerовскую колбу емкостью на 300 см³, снабженную притертой пробкой. В колбу прибавляют 10 см³ взмученного раствора 10%

NaHCO_3 , 2 см³ раствора крахмала и 100 см³ дистиллированной воды. Содержимое осторожно взбалтывают и титруют иодом до первого посинения:



Отмечают количество иода (a миллиграммов), пошедшее на титрование 5 см³ мышьяковистой кислоты.

Далее приступают к анализу пробы. Из каждой поглотительной трубки берут по 5 см³ испытуемого раствора и титруют раствором иода по вышеуказанному избыток мышьяковистой кислоты, оставшейся неокисленной хлором.

На титрование 5 см³ пробы из 1 трубки уходит x кубических сантиметров; из второй— y кубических сантиметров; из третьей— z кубических сантиметров (при небольших концентрациях хлора в воздухе y и z равны a ; z обычно всегда равно a).

Вычисление результата анализов. Количество хлора, связанного мышьяковистой кислотой в каждом 5 см³ поглотительного раствора, эквивалентно: в первой трубке $(a - x)$ см³ раствора иода, во второй $(a - y)$ см³, в третьей трубке $(a - z)$ см³. В пересчете на все количество поглотительной жидкости (по 15 см³ в каждой трубке) и на 1 л воздуха количество хлора в 1 мг равно:

$$\frac{3[3a - (x + y + z)] \cdot T}{L},$$

где значения x , y , z указаны выше;

T —титр раствора иода в пересчете на количество миллиграммов хлора;

L —литраж воздуха, взятого для анализа.

Специфичность метода. Наличие в воздухе восстановителей и окислителей (CO_2 , H_2S и др.), а также веществ, которые титруются иодом (ацетон, формальдегид и др.), мешают определению.

II. Нефелометрическое определение хлора

Хлор можно определить из той же пробы нефелометрическим методом, по образованию взвеси хлористого серебра.

Реактивы. 1. Стандартный раствор KCl , содержащий 0,1 мг хлор иона в 1 см³ раствора (приготовление см. стр. 278).

2. 10% раствор азотной кислоты.

3. 10% раствор азотнокислого серебра.

4. $\frac{n}{250}$ раствор мышьяковистой кислоты.

Исследование проб. Нефелометрическое определение производится аналогично определению хлористого водорода (см. стр. 278) с той только разницей, что доведение стандартной шкалы до объема 5 см³ производится не дистиллированной водой,

а раствором мышьяковистой кислоты. Этим создаются одинаковые условия для проб и для стандартной шкалы.

Вычисление результата. Количество хлора в 1 л воздуха вычисляют по формуле:

$$\frac{3(a+b+c)}{L},$$

где a , b , c — количество миллиграммов хлора, найденного в 5 см³ пробы соответственно первого, второго и третьего поглотителя;

3 — множитель для пересчета на все количество поглотительной жидкости;

L — литраж аспирированного воздуха.

Определение хлора и хлористого водорода при совместном присутствии

При совместном присутствии хлора и хлористого водорода пробы воздуха просасывается через 3 трубы, содержащие по 15 см³ $n/250$ раствора мышьяковистой кислоты.

В 5 см³ поглотительного раствора, взятого из каждой трубы объемным методом, определяется содержание хлора (см. стр. 280).

В других 5 см³ поглотительного раствора (из каждой трубы) нефелометрическим методом определяется суммарное содержание в пробе иона хлора (см. стр. 281).

Содержание хлористого водорода узнается по разности, которая для перечисления иона хлора на хлористый водород умножается на коэффициент 1,02.

БРОМ

Токсикологическое значение

Острые отравления парами брома встречаются реже, чем отравления хлором, и имеют место большей частью в химических лабораториях при неосторожном обращении с бромом. Леман¹ указывает, что хронических отравлений бромом не наблюдалось, возможно, вследствие меньшей его ядовитости², а главным образом вследствие меньшей распространенности работ с бромом.

В частях внутренностей свободный бром редко может быть найден. Хотя соли брома и являются составной частью организма, но их количество очень незначительно. Так, например, в 100 г свежих внутренностей было найдено 0,3 мг брома³. Это дает возможность констатировать бромистые соли в частях внутренностей после отравления или приема их как лекарства. При широком применении бромистых солей в качестве лекар-

ства исследование на присутствие бромидов производится лишь при соответствующих запросах медицинских и судебных органов в связи со всеми обстоятельствами дела.

Открытие свободного брома

Из объекта, подлежащего исследованию, пары брома вытесняют воздухом, поглощая их:

1) раствором иодистого калия, содержащим крахмальный клейстер: при наличии брома происходит вытеснение иода — посинение крахмала; такое же явление может быть вызвано хлором, самим иодом, окислами азота (следовательно, реакция имеет значение только при отрицательном результате);

2) раствором карболовой кислоты (5—10 см³): бром вызывает образование белого осадка или муты трибромфенола ($C_6H_2Br_3OH$).

Открытие бромистых солей (ионов брома)

Для открытия бромистых солей во внутренностях, моче и т. д. их сильно подщелачивают едким натром, выпаривают, высушивают и сжигают *при возможной низкой температуре*.

Золу извлекают горячей водой. Вытяжку сгущают выпариванием до небольшого объема.

1. Часть раствора смешивают с 5—10 см³ хлорной воды и хлороформом; последний окрашивается в желтый цвет (или желтобурый — при больших количествах брома).

2. Часть раствора сгущают до объема 1 см³, помещают в маленькую пробирочку, смешивают с 1 г растертого двухромово-кислого калия и *осторожно* из делительной воронки прибавляют по каплям 10 см³ концентрированной серной кислоты. Пробирка закрывается полоской фильтровальной бумаги, смоченной разведенным щелочным раствором флюoresцеина: наступает розовое или красное окрашивание (образование эозина).

Для количественного определения паров брома в воздухе можно поступать так же, как при определении хлора¹.

ИОД

Токсикологическое значение

Пары иода обладают более раздражающими свойствами, чем пары брома и хлор², но отравления чаще происходят от спиртового раствора иода (*Tinctura Jodi*, имеющая широкое применение).

¹ Об определении брома по окраске его раствора в хлороформе (при помощи колориметра) см. W. Aufenrath, Die Auffindung der Gifte, 4 Aufl., 277.

² Matt, Dissertatio, Würzburg, 1888; Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 165. Это подтверждают и наблюдения над работающими в лабораториях.

¹ Леман, Краткий учебник профессиональной гигиены, 164.

² Г. В. Хлопин, Очерки из области профессиональной гигиены, 2, 21, 1921.

³ Damian, Chen Zbl., III, 1083, 1921 и др.

Открытие

При смертельных отравлениях свободный иод при предварительных испытаниях можно открыть лишь в исключительных случаях. Особенно подходящим объектом для исследования были бы в этих случаях свежие рвотные извержения¹.

В этом случае можно вытеснять пары свободного иода из объекта током воздуха при слабом нагревании и поглощать разведенным крахмальным клейстером (посинение).

Свободный иод легко поглощается белками и щелочами, переходя в соединения.

Для открытия солей иода во внутренностях², последние подщелачивают едким натром и сжигают. Золу извлекают горячей водой, раствор фильтруют, сгущают до малого объема, прибавляют раствора азотистокислого натрия (NaO_2), подкисляют разведенной серной кислотой и нагреванием отгоняют иод в раствор крахмального клейстера или в хлороформ. Крахмальный клейстер помещают в две склянки Дрекселя, причем вторая склянка служит для контроля поглощения. Поглощенный крахмальным клейстером иод титруют $\text{n}/_{10}$ (или $\text{n}/_{100}$) раствором серноватистокислого натрия, а при малых количествах определяют колориметрически, сравнивая с соответствующими растворами иода.

Исследование пятен на свободный иод

При отравлениях иодом и при подозрении на них объектами исследования могут быть бурые пятна на белье, на коже и т. д. Такие пятна, вызванные иодом, исчезают от аммиака, едкого натра, серноватистокислого натрия и синеют при смачивании крахмальным клейстером.

Открытие иода в моче

20—100 см³ мочи подкисляют разведенной серной кислотой, прибавляют азотистокислого натрия (NaNO_2) и взбалтывают с возможно малым количеством хлороформа: фиолетовое окрашивание. Сравнивают окраску хлороформа с чистой пробой хлороформа, подложив под пробирки белую бумагу.

Для придания реакции большей чувствительности мочу предварительно сгущают до возможно малого объема, и по подщелачивании выпаривают, остаток сжигают и поступают, как при исследовании внутренностей.

¹ В одном известном мне случае молодая девушка выпила 10 г иодной настойки. Рвотные извержения имели темно-синий цвет (при подаче помои давался крахмальный клейстер). Отравление закончилось выздоровлением.

² Нормально иод содержится в щитовидной железе и в незначительных количествах в других органах, но эти количества нельзя смешать с большими количествами солей иода при отравлениях.

Открытие ядовитых газов, имеющих значение БОВ, за исключением уже рассмотренных (каковы HCN , AsH_3 , Cl_2 и др.), не помещено в настоящем руководстве. Открытие и количество определение БОВ сложилось уже в самостоятельную дисциплину, требующую специальных руководств¹.

Краткое изложение открытия всех БОВ в настоящем руководстве не соответствовало бы величайшей важности этого дела.

¹ См., например, Ф. Ю. Рачинский, Химия и индикация отравляющих веществ, Медгиз, 1938; Пособие по санитарно-химической защите, под ред. З. М. Яевич; А. В. Николаев, Руководство по анализу фуражка, отравленного ОВ, Се ხօցցիզ, 1939; Чугаев, Химические основы противогазового дела, 1918; Г. В. Хлопин, Краткое описание действия ядовитых веществ, применяемых для боевых целей, 1917; Военно-санитарные основы противогазового дела, 1928; В. В. Некрасов, Химия отравляющих веществ, Ленинград, 1926.

СОСТАВЛЕНИЕ АКТА СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным материалом для составления акта исследования должны быть записи в лабораторном журнале, в котором под данным числом и номером записывается поступившее исследование. Описывают: 1) все препроводительные документы; 2) внешний вид и характер упаковки, надписи и печати (стр. 15); 3) внешний характер объекта; 4) его вес; 5) данные предварительного осмотра и испытания (стр. 31); 6) данные микроскопического исследования, если оно производилось; 7) подробное изложение всего исследования с обозначением проделанных операций, их результатов; наблюдаемых особенностей реакций, всех вычислений, изложенных в систематическом порядке, всегда дающем возможность проверки.

Никогда не следует писать на отдельных листах, в виде черновых записей. Все должно быть занесено в журнал. Все это дает возможность аналитику наглядно видеть ход исследования и сделать, наконец, точное заключение.

Как упоминалось, лабораторный журнал и является материалом для составления акта исследования.

Акт слагается из следующих частей:

I. Введение с изложением — когда, кем, где, по чьему поручению и что исследовалось.

II. Предварительный осмотр доставленного. В нем последовательно, параграф за параграфом, описывают подробно все доставленные объекты: тара, укупорка, надписи, печати. Отмечают целостность укупорки и печатей. Описывают характер содержимого тары, его свойства, вес и т. п. Далее описывают предварительные испытания и простейшие микроскопические исследования.

Более сложные микроскопические исследования составляют особый отдел.

III. Микроскопическое исследование.

Далее идет:

IV. Химическое исследование. В этом отделе подробно, но без лишних слов, без пояснений цели проведенных опытов, излагают последовательно в виде отдельных параграфов все произведенные операции. Описание должно быть ясным и точным;

оно должно давать полную картину произведенного исследования; при изложении каждой операции полученные результаты должны приводиться в виде описания наблюдавших явлений (образование осадка с определенными свойствами, появление окрашивания и т. д.).

Описывать нужно так, чтобы читающий протокол составил себе ясное представление о ходе исследования и мог бы в случае надобности *точно* повторить для проверки произведенное исследование.

При описании хода химического исследования должно быть приведено описание испытания чистоты реагентов, постановки "слепых опытов" и т. д., дабы исключить возможность каких-либо предположений о загрязнении реагентов.

V. Наконец, пишется последняя часть акта — *Заключение*.

В заключении пишут, что „на основании вышеописанного следует заключить, что в доставленных объектах (следует их перечисление) не найдено... и перечисляют вещества, на которых производилось исследование с отрицательными результатами.

Далее после слова „найдены“ перечисляют вещества (или называют вещество), найденные при исследовании. Наконец, приводят количества найденных веществ. Эти количества вычисляют или на весь доставленный объект, как при исследовании внутренностей, или, как при исследовании пищевых и других продуктов, выражают в процентах.

Акт подписывается лицом, производившим исследование, и, где это полагается, скрепляется подписью заведующего лабораторией, института и т. д.

В заключении все сказанное должно вытекать из произведенного и описанного исследования. В заключении не должны иметь места ответы на вопросы соответствующего органа власти, изложенные в препроводительной бумаге, но лишь ответы, являющиеся прямыми выводами из произведенного исследования.

Другие ответы можно давать в особой бумаге; они должны строго соответствовать специальности эксперта. Так, например, если эксперт-химик не является одновременно и врачом, он должен уклониться от ответов на вопросы о токсичности найденного количества вещества, является ли найденное вещество вообще ядом в данном случае и т. д., а также о значении найденного вещества в повреждении здоровья, причинении смерти и т. п.

Ответы же на вопросы химические, но не вытекающие непосредственно из описанного в акте, должны даваться после строгого обсуждения, основанные на заслуживающих доверия литературных данных, со ссылкою при надобности на соответствующие источники. Критическое отношение к последним обусловливается, конечно, как предварительной подготовкой, так и опытностью эксперта-химика. Во всяком случае сущность и

важность дела требуют от эксперта большой осторожности, вдумчивости и достаточной начитанности в современной химической литературе при даче заключений на вопросы соответствующих судебных и административных органов.

Необходимо помнить, что слово, неосторожно сказанное или написанное экспертом, может повести к затемнению истины, к направлению суда (и вообще соответствующих органов) на ложный путь и тем причинить часто неотвратимый вред невиновному и дискредитировать самого эксперта.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азокраска, реакция образования 211.
Азотистая кислота, определение в воздухе 186
Азотистокислые соли 183
— — реакции 183
— — количественное определение 184
— — токсикологическое значение 185
Азотистый ангидрид 185
Акрихин 249
— микрохимическое открытие 250
— реакции 249
Акт судебно-химического исследования 286
Алкалоиды, извлечение 219
— количественное определение 226
— микрохимическое открытие 225
— общие реагенты, их осаждающие 222
— опия 231
— открытие 219
— — отдельных 227
— — физиологическое 226
— — реакция окрашивания 224
— — осаждения 222
— семян сабадиллы 243
Алкоголь амиловый 88
— — открытие в спиртных напитках 89
— — реакции 88
— — токсикологическое значение 89
— — ход открытия 88
— — чистота как реагента 22
— изоамиловый см. Алкоголь амиловый
— метиловый 78
— — источники отравлений 79
— — количественное определение 81
— — — в воздухе 83
— — общий ход открытия 78
— — открытие в напитках 82
— — — в воздухе при профессиональных отравлениях 82
— — переведение в формальдегид 78
— — предварительное испытание по Степанову 82
— — токсикологическое значение 79
— — этиловый 84
- Алкоголь этиловый количественное определение 86
— — реакции 84
— — токсикологическое значение 88
Амидалин 45
Амилнитрит см. Амиловый эфир азотистой кислоты
Амиловый алкоголь см. Алкоголь амиловый
Амиловый эфир азотистой кислоты 90
Амиак 179
— открытие и количественное определение в воздухе 180
— токсикологическое значение 179
Аммоний азотникислый 28
— гидрат 26
— — очистка 27
— — чистота реактива 26
— сернистый 27
— сульфогидрат 27
— углекислый, чистота 28
— хлористый, чистота 28
Анабазин 247
— микрохимическое открытие 247
— токсикологическое открытие 248
Анализ токсикологический см. Токсикологический анализ
Ангидрид сернистый 271
— количественное определение 272
— — нефелометрическое определение 272
— — определение в присутствии серной кислоты 273
— — открытие 272
— — токсикологическое значение 271
Анилин 57
— источники отравлений 57
— количественное определение 58
— открытие при профессиональных отравлениях 57
— реакция 53
— токсикологическое значение 57
Антипирин 251
— реакции 251
Антифебрин см. Производные анилина и пара-аминофенола

Апоморфин 235
 — реакции 235
 Аспираторы 257
 Атропин 241
 — реакции 241
 — токсикологическое значение 242
 — физиологическое испытание 242
 Ацетанилид см. Антифебрин
 Ацетилен 269
 — количественное определение 269
 — определение в воздухе 269
 — открытие 269
 — токсикологическое значение 271
 Ацетфенетиднд см. Фенацетин

 Барбитуровая кислота 214
 Бактериальные токсины 13
 Барий 119
 — испытание сернокислого бария 120
 — количественное определение 119
 — реакции 119
 — токсикологическое значение 120
 Бензол 64
 — источники отравлений 65
 — количественное определение в воздухе 65
 — общий ход открытия 65
 — открытие 65
 — реакции 64
 — токсикологическое значение 65
 Белильные соли 277
 Бертолетова соль см. Калий хлорноватокислый
 Бром 277, 282
 — открытие свободного брома 283
 — бромистых солей 283
 — токсикологическое значение 282
 Бромная вода 59, 62
 Бромоформ 66, 67
 Бруцин 231
 — реакции 231
 — токсикологическое значение 231

 Вератрин 243
 — реакции 243
 — физиологическое испытание 244
 Веронал 214
 — открытие 214
 — микротехническое 215
 Вещества, извлекаемые хлороформом из кислого раствора 196
 Victoria-gelb 197
 Victoria-orange 197
 Винный спирт см. Алкоголь этиловый
 Висмут 155
 — количественное определение 156
 — реакции 155
 — токсикологическое значение 156
 Вода 21
 Воздух, доставка для исследования 30

Газы ядовитые 253
 — выражение результатов анализа 254
 Галогены 277
 — токсикологическое значение 277
 Героин 235
 Гидрохинон 208
 — реакции 209
 Гиосциамин 241
 — реакции 241
 — токсикологическое значение 242
 — физиологическое испытание 242
 Гипохлориты 277

 Двуокись азота 185
 Дестиллированная вода 21
 Диализ 171
 Диметиламиноазобензол 172
 Диметиламиноантинприн 252
 Динитробензол 200
 — открытие в моче 200
 — в пыли воздуха 201
 Динитротoluолы 200
 — открытие в моче 200
 — в пыли воздуха 201
 Дионин 234
 Дициан 49
 Диэтилмалонил-мочевина 214
 Документы препроводительные 15
 Древесный спирт см. Алкоголь метиловый

 Едкая известь 180
 — токсикологическое значение 180
 Едкие щелочи 179
 Едкий натр 180
 — токсикологическое значение 180
 Едкое кали 180
 — токсикологическое значение 180

 Железистосин-родистый калий 36
 Железосинеродистый калий 36
 Железохлорное, разлагаемость реагента 60
 Желтая Виктории 197
 Желтая кровянная соль 11, 36
 Желтая Марциуса 197

 Забор проб воздуха 255.
 Задачи судебной химии 11
 Запах объекта 31

 Известь хлорная 277
 Извлечение водой 171
 — из щелочного раствора хлороформом 219
 — подкисленным алкоголем 194
 Изолирования ядов, подразделение 38
 Изонитрил 66

Индофеноловая реакция 210
 Иод 277
 — исследование пятен на свободный иод 284
 — открытие 284
 — в моче 284
 — токсикологическое значение 283
 Иодкрахмальная бумага 211
 Иodoформ, открытие 67
 Испытания предварительные 29
 Исследование основное 38
 — его подразделение 38

 Кадмий 148
 Калабарский боб 245
 Калий гидроксид 27
 — углекислый 28
 — хлорноватокислый 28
 Кантаридин 207
 Кислота азотистая 174
 — азотная количественное определение в воздухе 175
 — реакции 174
 — токсикологическое значение 175
 — чистота реагента 25
 — бензойная 203
 — открытие 203
 — борная 191
 — количественное определение 192
 — открытие 191
 — в мясе, консервах и т. д. 193
 — реакции 191
 — токсикологическое значение 192
 — частные случаи открытия 193
 — карболовая см. Фенолы
 — меконовая, реакции 236
 — никриновая 197
 — количественное определение 199
 — открытие в моче 198
 — очистка 199
 — реакции 197
 — токсикологическое значение 198
 — никриновая 197
 — количественное определение 199
 — открытие в моче 198
 — и количественное определение в воздухе рабочих помещений 200
 — отличие от нитрокрасок 197
 — реакции 197
 — токсикологическое значение 198
 — очистка 199
 — платинохлористоводородная 223
 — салициловая 201
 — открытие 201
 — в пищевых продуктах 202
 — количественное определение 202
 — реакции 201, 202
 — токсикологическое значение 202

 Кислота серная 28, 172
 — количественное определение 173
 — нефелометрическое определение 272
 — профессиональный яд 173
 — реакции 172
 — окрашивания на алкалоиды 224
 — содержащая азотную кислоту 224
 — ванадиевую кислоту 225
 — молибденовую кислоту 225
 — формальдегид 225
 — токсикологическое значение 173
 — чистота реагента 23
 — сернистая 271
 — нефелометрическое определение 272
 — синильная 43
 — в водках и ликерах 45
 — в продуктах распадения амигдалина 46
 — в семенах фасоли 47
 — источники отравлений 45
 — количественное определение 44
 — при профессиональных отравлениях 49
 — открытие в присутствии желтой и красной кровяной соли 43
 — при горении целлюлозы 47
 — открытие при профессиональных отравлениях 48
 — предварительные испытания 44
 — разложение 47, 48
 — реакции и общий ход открытия 43
 — токсикологическое значение 45
 — соляная 177
 — реакции 177
 — количественное определение 177
 — токсикологическое значение 177
 — открытие и количественное определение в воздухе 178
 — фосфорновольфрамовая (реакция на алкалоиды) 223
 — фосфорномолибденовая (реакция на алкалоиды) 223
 — хлорноватая 181
 — хлорноватистая 277
 — открытие 277
 — щавелевая 190
 — открытие 190
 — ее соли 190
 — токсикологическое значение 191
 Кислоты 23
 — минеральные 172
 — предварительные испытания 172
 — ядовитые (их щелочные соли) 180
 — их перечисление 180
 Кодеин 234
 — реакции 234

- Кодеин** токсикологическое значение 234

Кокаин 237

 - реакции 237
 - открытие микрохимическое 238
 - токсикологическое значение 241
 - физиологическое испытание 240
 - открытие экгонина 239

Количественное определение алкалоидов 226

Кснго 172

Консервирование объектов 31

Кофеин 218

 - реакция 218

Красная кровяная соль 11, 36

Крезолы 64

Кремнефтористые соли 189

 - реакции 190

Кремнефтористый натрий см. Кремнефтористые соли

Лактон кантаридиновой кислоты см. Кантаридин

„**Лекарство**“ 11

Линнамарин 47

Люминал 214, 216

 - микрохимическое открытие 216

Мальтол 201, 203

Марганец 166

 - открытие 166
 - токсикологическое значение 166
 - определение в воздухе 167

Медь 157

 - количественное определение 157
 - — — колориметрическое 158
 - — — объемное 158
 - открытие в консервах и других растительных объектах 160
 - — в водке и пиве 160
 - — в воде 160
 - — в пыли рабочих помещений 160
 - реакции 157
 - токсикологическое значение 158
 - частные случаи открытия 160

Мединал 214

Метанол см. Алкоголь метиловый

Метил-виолет 172

Метиловый алкоголь см. Алкоголь метиловый

Метилморфин см. Кодеин

Метиловый эфир салициловой кислоты 202

Минеральные кислоты, общие указания 172

Морфин 231

 - реакции 231
 - количественное определение 232
 - токсикологическое значение 233
 - производные 234

Мышьяк 125

 - количественное определение 131

- Окислы азота, определение в воздухе 185

Окись азота 185

 - углерода 258
 - количественное определение в воздухе 261
 - отбор проб 266
 - открытие в воздухе 261
 - открытие в крови 259
 - спектроскопическое исследование 259
 - токсикологическое значение 268
 - химическое исследование 260

Олово 144

 - качественное определение 145
 - открытие в консервах и красках 146
 - реакции 144
 - токсикологическое значение 145

Опий, алкалоиды 231

Открытие алкалоидов 219

 - микротехническое 225
 - едких щелочей 171
 - минеральных кислот 171
 - отравлений опиумом 236
 - ртути, висмута, меди и кадмия 146
 - цинка, марганца и хрома 161
 - щелочных солей ядовитых кислот 171

Отличие едких от углекислых щелочей 33

Очистка осадка хлороформенного извлечения из кислого раствора 196

 - остатка хлороформенного извлечения из щелочного раствора 221

Парафенилендиамин 213

Перегонка с водяным паром 40

 - — прибор 41

Перонин 234

Пирамидон 252

Пирогаллол 209

 - реакции 210

Пирокатехин 208

План исследования 29

Платинохлористоводородная кислота 223

Поглотительные приборы 225

Подготовка объектов к разрушению 101

Предварительные испытания см. Испытания предварительные

Препроводительные документы 15

Проба Гутцайта на мышьяк 23, 26

 - Рейнша на мышьяк 37
 - Шенбейна 35

Производные анилина и пара-аминофенола 210

- Производные анилина и пара-аминофенола общие реакции 210
 — частные реакции 212

Пропонал 214

Птноманы 200

Пылесосы 258

Разрушение органических веществ 99

 - — подготовка объектов 101
 - — — при прокаливании 107
 - — — серной кислотой и азотно-кислым аммонием 105
 - — сплавлением с содой и селитрой 107
 - — — хлорноватокислым калием и соляной кислотой 102

Растворители 21

Резорцин 208

Реактив Бушарда 223

 - Вагнера 223
 - Грисса, видоизмененный Иласваем 184
 - Драгендорфа 223
 - Зоннешейна 223
 - Майера 223
 - Манделина 225
 - Маркиза 225
 - Марме 223
 - Фреде 225
 - Шейблера 223
 - Эрдмана 224

Реактивы 223

Реакции осаждения алкалоидов 222

Ртуть, 148

 - испытание на присутствие хлоридной извести ртути 150
 - количественное определение 151
 - — весовое 151
 - осаждение медью 149
 - открытие при профессиональных отравлениях 152
 - — — в воздухе 153
 - реакции 148
 - токсикологическое значение 152
 - частные случаи открытия 152

Рубрэзерин 245

Sabadiilla officinalis 243

Сахарин 205

 - открытие в пищевых продуктах 205

Свинец 111

 - источники отравлений 113
 - открытие в веде 115
 - в пищевых и вкусовых продуктах, красках, каучуке и пр. 114
 - в полуделе и глазури посуды 115
 - при профессиональных отравлениях 116
 - реакции 111
 - токсикологическое значение 113.

Редактор *Б. Степаненко*
Техредакторы *А. Троцкая и А. Демкина*.
Обложка художника *В. Щербакова*
Выпускающий *Б. Затеван*.

*

Уполномоченный Глаглита А—16160

Медгиз 439. Тираж 7000. Формат 60×92[16]. Печ. л. 18^{1/2}.

Знак. в печ. л. 46060. Авт. л. 21,3.

Сдано в тип. 21/VII 1939 г. Подп. к печати 16/X 1939.

Заказ № 6316. Цена 4 р. Переплет 1 р. 90 к.

*

7-я Полиграфическая фабрика им. 25-летия ВКП(б)*
Днепропетровск, Садовая, 7.