



19.12.2017

**MINISTERUL SĂNĂTĂȚII, MUNCII ȘI PROTECȚIEI SOCIALE  
AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
NICOLAE TESTEMIȚANU**

**FACULTATEA DE FARMACIE  
Catedra de chimie farmaceutică și toxicologică**

**Grupa compușilor toxici,  
care se izolează din materialul biologic  
prin antrenare cu vapori de apă**  
*(recomandări metodice pentru studenții anului IV)*

**CHIȘINĂU  
2017**



**MINISTERUL SĂNĂTĂȚII, MUNCII ȘI PROTECȚIEI SOCIALE  
AL REPUBLICII MOLDOVA  
UNIVERSITATEA DE STAT DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE  
NICOLAE TESTEMIȚANU**

**FACULTATEA DE FARMACIE  
Catedra de chimie farmaceutică și toxicologică**

**Grupa compușilor toxici,  
care se izolează din materialul biologic  
prin antrenare cu vapori de apă**

*(recomandări metodice pentru studenții anului IV)*

**CHIȘINĂU  
Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*  
2017**

CZU: 547.1:615.9(076.5)  
C 74

Lucrarea a fost aprobată la CMC al USMF *Nicolae Testemițanu*;  
proces-verbal nr.2 din 20.11.2014

**Autori:**

*Tamara Cotelea* – conferențiar universitar, doctor în științe farmaceutice  
*Lidia Simonov* – conferențiar universitar, doctor în chimie

**Recenzenți:**

*V. Valica* – profesor universitar  
*Corina Scutari* – conferențiar universitar

**DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII**

**Cotelea, Tamara.**

Grupa compușilor toxici, care se izolează din materialul biologic prin antrenare cu vapori de apă: (recomandări metodice pentru studenții anului 4) / Tamara Cotelea, Lidia Simonov; Univ. de Stat de Medicină și Farmacie *Nicolae Testemițanu*, Fac. de Farmacie, Catedra de chimie farmaceutică și toxicologică. – Chișinău: CEP *Medicina*, 2017. – 46 p.

Aut. sunt indicați pe vs. f. de tit. – Bibliogr.: p. 45 (8 tit.). – 50 ex.

ISBN 978-9975-82-075-2.

547.1:615.9(076.5)

C 74

ISBN 978-9975-82-075-2

© CEP *Medicina*, 2017

© T. Cotelea ș.a., 2017

## IMPORTANȚA TEMEI

Fiecare dintre noi este zilnic supus acțiunii toxicilor volatili generați de întreprinderile care poluează atmosfera în urma proceselor de prelucrare, conservare și transportare a solvenților organici. Curenții de aer micșorează conținutul toxicilor volatili în unele regiuni, repartizându-i în întreaga stratosferă. În general, în atmosferă, concentrațiile toxicilor majorității compușilor volatili sunt scăzute, cu excepția zonelor urbane situate mai ales în apropierea uzinelor de prelucrare a petrolului.

Însă, principalul pericol pentru sănătatea omului este prezența solvenților în apa potabilă. În stratul superior al apelor terestre, conținutul de solvenți organici cu densitate mică este ridicat. Solvenții care posedă o densitate mai mare decât densitatea apei se concentrează în straturile inferioare ale apelor. Compușii volatili care se concentrează la suprafața apelor se volatilizează ușor. Aceasta este una din cauzele toxicității compușilor volatili care au fost studiate în secolul al XX-lea.

Utilizarea apei impurificate în scopuri menajere și alimentare poate duce la intoxicații *per os* sau prin inhalare. După clorurarea apei potabile, este posibilă intoxicarea cu cloroform.

Majoritatea solvenților se prezintă sub formă de amestec, de compuși chimici. Intoxicațiile cu toxici organici, ca și cele cu alți toxici, pot fi aditive, sinergice sau antagoniste. Toxicii volatili se mai utilizează și în scopul obținerii efectelor de drog: euforie, halucinații vizuale și auditive, tulburare a conștiinței. Este vorba mai ales despre solvenți sau compușii acestora, la care se adaugă preparate medicamentoase.

Volatilitatea și lipofilitatea solvenților organici influențează asupra gradului de absorbție, mecanismul și căile de repartiție și eliminare. Chiar dacă unii reprezentanți ai acestei numeroase grupe de compuși toxici au aceleași caracteristici generale, fiecare dintre ei are particularitățile sale. De aceea, este important ca studenții facultății de farmacie să le studieze în cadrul cursului de chimie toxicologică.

## SCOPUL STUDIERII TEMEI

A-i învăța pe studenți să efectueze analiza chimico-toxicologică a compușilor volatili, izolați din materialul biologic.

### Scopuri practice

1. Aplicarea metodei corectă de izolare a toxicilor volatili din materialul biologic.
2. Extragerea toxicilor volatili din materialul biologic, aplicându-se metoda antrenării cu vapori de apă.
3. Curățarea toxicilor din materialul biologic de impuritățile de origine endo- și exogenă.
4. Folosirea metodelor chimice și fizico-chimice de analiză pentru identificarea toxicilor volatili.
5. Efectuarea dozării toxicilor volatili aplicându-se metodele fizico-chimice contemporane.
6. Concluzionarea pe baza rezultatelor analizei chimico-toxicologice efectuate prin metodele fizico-chimice contemporane și a legăturilor generale de comportare a toxicilor volatili în organism.

## PLANUL DE STUDIU AL TEMEI

I. Caracteristica chimico-toxicologică a compușilor volatili, care se separă din material biologic prin antrenare cu vapori de apă. Toxicocinetica și toxicodinamica toxicilor volatili.

II. Studiul reacțiilor de identificare efectuate în cadrul analizei chimico-toxicologice a cianurilor, derivaților halogenați, formaldehidei, tetraetilului de plumb, alcoolilor alifatici, etilenglicolului, acidului acetic, acetonei, anilinei, fenolului.

III. Expertiza chimico-toxicologică a toxicilor volatili prezenți în materialul biologic, efectuată prin aplicarea metodei de antrenare cu vapori de apă.

## INFORMAȚIE

### Grupa toxicilor care se izolează prin antrenare cu vapori de apă

Prin termenul „toxici volatili” se subînțelege o grupă de compuși organici toxici, cu proprietăți lipofile, și volatili, la care se referă și gazele toxice. În chimia toxicologică, toxicii volatili se considerau compuși izolați din material biologic prin antrenare cu vapori de apă.

Includerea compusului organic în grupa de toxici volatili depinde de volatilitatea acestuia, adică de temperatura la care acesta trece din starea de lichid în starea de gaz. Toxicii acestei grupe, în condiții obișnuite, se găsesc în stare gazoasă sau trec ușor din starea lichidă în cea gazoasă.

Toxicii volatili se pot izola din materialul biologic prin metoda distilării sau microdifuziei, ei se identifică și se determină cantitativ prin metoda cromatografiei de gaze (CG) și a cromatografiei gaz-lichide (CGL).

Toxicii volatili includ produsele de rafinare a petrolului și solvenții organici utilizați atât în industrie cât și cei pentru uz casnic, utilizați pentru solubilizarea sau dispersarea materialelor insolubile din apă. Mulți solvenți volatili, de exemplu benzenele, sunt compuși complecși ai componentelor chimici. Categoria de toxici volatili include hidrocarburile alifatiche și clorderivații lor:

- alcoolii, eterii, aldehidele, cetonele;
- diferiți compuși aromatici și numeroase gaze toxice.

Toxicii volatili se clasifică de obicei în funcție de natura chimică, structura moleculară sau de tipurile de grupe funcționale. Cea mai mică abatere de la structura chimică poate provoca intoxicații însemnate.

Să examinăm câteva exemple de toxici volatili din diferite clase:

- hidrocarburile alifatiche și derivații halogenați: cloroformul, cloralhidratul, tetraclorura de carbon, dicloretanul, 1,1,1-tricloretanul, tricloretilenul, tetracloretilenul, metilenclorura, clor-fluorhidrocarburile ș.a.;
- alcanii ciclici și derivații halogenați ai acestora (hexanul, hexaclorociclohexanul ș. a.);
- alcanolii (alcoolii alifatici: metanolul, etanolul, alcoolii C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, diolii – etilenglicolii ș.a.);
- aldehidele (formică, acetică ș.a.);
- cetonele (acetona ș.a.);
- acizii carbonici (formic, acetic ș.a.);
- compușii aromatici (benzenul, derivații clorurați ai benzenului, nitrobenzenului, toluolului, etilbenzenul, xilolanul ș.a.);
- fenolii (fenolul, crezolul, pentaclorgenolul și clorfenolul ș.a.);
- compușii simpli: Cl<sub>2</sub>, F;
- oxizii volatili și hidrurile (monoxid de carbon (CO), dioxid de azot (NO<sub>2</sub>), HF, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, arsen (AsH<sub>3</sub>), fosfin (PH<sub>3</sub>), stibin (SbH<sub>3</sub>) ș.a.);



- cianurile (HCN);
- acrilonitrilul ( $\text{CH}_2\text{-CHCN}$ );
- acetonitrilul ( $\text{CH}_3\text{CN}$ );
- dimetilformamida [ $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ];
- dar și unii conservanți, stabilizatori, solvenți, aerosoli din formele medicamentoase sunt toxici volatili.

Toxicii volatili se absorb ușor în plămâni, piele și tractul gastro-intestinal. Lipofelia sau solubilitatea în substanțe grase este direct proporțională cu masa moleculară a acestora și invers proporțională cu volatilitatea. Copiii și persoanele vârstnice sunt categoriile cele mai sensibile la acțiunea toxicilor volatili. Cu cât vârsta copilului este mai fragedă, cu atât efectul toxic este mai mare. La copiii de 6-36 de luni, afinitatea toxicilor este de 3 ori mai mare decât la vârstnici; acest raport se micșorează la adolescenții între 14 și 16 ani. Solvenții lipofili se depun în deosebi în țesutul adipos și se elimină foarte greu. La persoanele vârstnice, masa țesutului adipos crește în rezultatul micșorării conținutului de apă în organism. Cu alte cuvinte, la oamenii vârstnici fluxul sanguin din ficat și rinichi este redus și eliminarea toxicilor și metabolizilor – încetinită. La aceste persoane, conținutul solvenților polari în sânge este mai ridicat decât al celor nepolari.

### **Răspândirea toxicilor volatili în mediul înconjurător**

Practic fiecare om este supus acțiunii toxicilor volatili. Poluarea atmosferei are loc în urma producerii, prelucrării, conservării și transportării solvenților organici. Sub acțiunea vântului, conținutul toxicilor volatili în diferite regiuni ale atmosferei se micșorează; acesta le răspândește în diferite regiuni ale stratosferei. Concentrațiile de toxici în atmosferă sunt practic foarte mici, cu excepția zonelor industriale.

Toxicii volatili sunt toți periculoși, însă nu toți la fel. De exemplu, solvenții au efect narcologic, excită învelișul epitelial și membranele mucoase. Majoritatea solvenților provoacă cancer la animale și o parte din ei – la oameni.

Solvenții care fac parte din preparatele chimice de uz casnic sunt periculoși și pentru copii, și pentru adulți.

**Obişnuința de a utiliza** ca euforizanți compușii chimici care nu fac parte din grupa narcoticelor se numește **toxicomanie**. Deseori, în caz de intoxicații cu solvenți etiologia acestora nu se cunoaște. Cercetările chimico-toxicologice necesită mult timp, iar stabilirea diagnosticului este dificilă.

## Toxicocinetica și toxicodinamia toxicilor volatili

Toxicodinamia și toxicocinetica compușilor volatili explică legătura dintre doză, viteză și mecanismele de absorbție, repartizare și eliminare a toxicului volatil.

Volatilitatea și lipofilitatea solvenților organici acționează asupra gradului de absorbție, asupra mecanismelor și căilor de repartizare și eliminare. Pentru că majoritatea toxicilor volatili sunt lipofili și au masa moleculară relativ mică, ei trec liber prin membranele biologice (*vezi legea lui Fick despre difuzie*).

Absorbția vaporilor compușilor volatili are loc preponderent în alveole după căile respiratorii. Imediat, se confirmă echilibrul dintre moleculele compușilor gazoși în aerul alveolar și sângele din capilarele plămânilor. Coeficientul de repartizare se poate determina prin formula:

$$K = \frac{C_{\text{sânge}}}{C_{\text{alveole}}}$$

unde:  $C_{\text{sânge}}$  și  $C_{\text{alveole}}$  este raportul dintre concentrațiile compusului volatil.

Solvenții hidrofilii, de exemplu alcoolii sau glicolii, posedă coeficienți înalți de repartizare în sistemul sânge-alveole relativ, deoarece în faza apoasă (sângele) solubilitatea crește. Atunci când substanța toxică se absoarbe în sânge, respirația se intensifică și, în consecință, se intensifică și circulația sângelui. Astfel, se reintensifică raportul  $C_{\text{sânge}}/C_{\text{alveole}}$ , ce duce din nou la creșterea absorbției pulmonare.

Majoritatea solvenților sunt absorbiți pe cale orală. Conținutul maxim al substanței toxice (ST) în sânge se atinge timp de câteva minute după administrare. Solvenții organici se absorb ușor în tractul gastro-intestinal. Conținutul tractului gastro-intestinal împiedică absorbția solventului.

Pătrunderea solvenților în organism prin piele, în procesul difuziei pasive, este însoțită de efecte locale și sistematice. Viteza de absorbție prin piele depinde de concentrația solventului, suprafața de absorbție, timpul de acțiune, lipofilitate și masa molară a toxicului volatil.

Solvenții care se absorb în tractul gastro-intestinal pătrund în ficat și se elimină prin fiere. Ei se pot elimina și prin organele respiratorii. Constanta vitezei de eliminare depinde de cantitatea substanței toxice. Eliminarea prin plămâni, însă, este un proces de ordinul I, de aceea constanta vitezei eliminării pulmonare nu depinde de concentrația solventului în sânge.

Viteza de transportare a toxicilor volatili depinde de tensiunea arterială și coeficientul de repartizare a solventului în sistemul țesut-sânge. Solubilitatea compușilor hidrofilii în plasmă este relativă. Compușii lipofili nu interacționează cu proteinele plasmatică sau hemoglobina, dar sunt capabili să pătrundă în regiunile hidrofobe ale moleculelor: fosfolipide, lipoproteine și colesterolina sângelui.

În procesul biotransformărilor, toxicitatea toxicelor se modifică. Majoritatea solventilor sunt puțin solubili în apă și se transformă în metaboliți hidrofobi, care se elimină ușor prin urină sau bilă. Alții, în procesul metabolismului, se transformă în metaboliți activi cu acțiune citotoxică. Introducerea inductorilor sau inhibitorilor fermenților procesului de biotransformare duce la accelerarea sau micșorarea toxicității compușilor supuși metabolismului.

De exemplu, atât inhibarea fermenților metabolici cât și activarea acestora duce la creșterea toxicității.

Cercetarea mecanismelor toxicității compușilor volatili se realizează după diferite modele fiziologice. Modelele toxicocinetice permit confirmarea legăturii dintre doza pătrunsă în organism și conținutul formelor biologice active în organe sau țesuturi peste un anumit interval de timp.

Aplicarea modelelor toxicocineticii și toxicodinamicii permit extrapolarea rezultatelor după doză și efectul obținut pe diferite specii biologice.

### **Mecanismul manifestării toxicității toxicilor volatili**

Toxicii volatili afectează în primul rând plămânii provocând pneumonia chimică și bronhopneumonia hemoragică, urmată de edemă pulmonară.

### **Metodele de izolare și determinare a toxicilor volatili**

Pentru izolarea toxicilor volatili se aplică diferite metode de distilare. Metoda antrenării cu vapori de apă se aplică pentru izolarea compușilor volatili, care se descompun la o temperatură mai joasă decât punctul de fierbere. Metoda antrenării cu vapori de apă se aplică pentru compușii volatili din diferite clase chimice: acidul cianhidric, alcoolii alifatici, aldehidele, cetonele, acizii carabonici, derivați halogenați ai hidrocar-

burilor alifactice, benzenul, fenolul, aminele, nitroderivații șirului aromatic și alți compuși.

Metoda se aplică pentru izolarea compușilor organici nemiscibili dar și a celor, care se descompun la o temperatură joasă. Lichidele nemiscibile formează două straturi. La încălzirea amestecului unor astfel de lichide, presiunea vaporilor deasupra amestecului va fi egală cu presiunea atmosferică. Iar temperatura de fierbere a fiecărui component din amestec va fi mai mică decât temperatura fiecărui component în stare pură, indiferent de prezența altui lichid.

Suma presiunii vaporilor în amestec  $P_{sum}$  va fi egală cu suma presiunilor parțiale ale vaporilor componentilor la aceeași temperatură.

$$P_{sum} = P_a + P_b + \dots + P_i$$

Amestecul începe să fiarbă atunci, când suma presiunilor vaporilor saturați ai ambelor componente devine egală cu presiunea atmosferică. Temperatura de antrenare a fiecărui component în amestec va fi mai joasă decât temperatura de fierbere a fiecărui component în stare pură.

Metoda antrenării cu vapori de apă este aplicată în cazul, când temperatura de fierbere a substanței cercetate este foarte înaltă sau prea joasă. De exemplu, tetraetilul de plumb, care fierbe la temperatura de 200°C cu proces de descompunere. Gradul de descompunere crește odată cu creșterea temperaturii de fierbere.

În cele mai multe cazuri, la antrenarea cu vapori de apă participă substanțele solubile în apă într-o anumită proporție.

Pentru majoritatea compușilor organici, proprietatea de a se antrena cu vapori de apă se explică prin formarea amestecurilor azeotropice cu apa (fierb nedespărțit cu apa nedestilabile).

**Amestec azeotrop** este o masă uniformă formată din două lichide, componența cărora nu se schimbă în procesul antrenării.

Această proprietate a substanțelor de a forma compuși azeotropici se aplică în practică: pentru a separa substanțele, vaporii de apă se trec prin materialul biologic. Temperatura amestecului se menține la aproape 90°C, balonul cu probă se instalează la bain-marie. La această temperatură, compusul cercetat își păstrează stabilitatea și nu se descompune.

Distilatul acumulat în colector reprezintă o soluție apoasă a toxicului (de exemplu HCN) sau este compus din două faze: lichidă (apă) și solidă (ST determinată), sau două lichide nemiscibile. Fazele obținute se separă prin filtrare sau cu ajutorul balonului de separare.

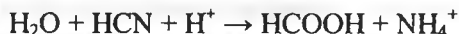
Compușii, care se izolează prin antrenare cu vapori de apă, aparțin diferitor clase de compuși, care pot trece, în anumite condiții, în stare de vapori sub formă de molecule neutre. Deaceea, compușii cu proprietăți acide se antrenează cu vapori de apă din mediu acid, ceea ce exclude disocierea.



Compușii cu caracter bazic se antrenează din mediul bazic și slab acid, iar cei amfoteri – atât din mediul acid cât și din cel bazic.

Grupa compușilor cercetați conține compuși cu proprietăți slab acide – HCN și  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  și neutre (alcooli, derivați halogenați). De aceea, materialul biologic se acidulează înainte de antrenare.

Aparatul pentru antrenare constă din generatorul de vapori de apă, balonul cu obiectul de cercetat, încălzit la bain-marie, refrigerent și colector. Pentru acidularea obiectului – stomac, ficat, rinichi, sânge, urină – se folosesc acizi organici slabi – acidul oxalic  $(\text{COOH})_2$  sau tartric  $\text{HOOC} - (\text{CHOH})_2 - \text{COOH}$ . Acizii minerali nu sunt utilizați, deoarece ei descompun repede acidul cianhidric.



#### **Particularitățile analizei chimico-toxicologice a toxicilor volatili**

Eterii sulfonați se pot forma și în urma proceselor de putrefacție în intestinalele cadavrelor; acești eteri se hidrolizează sub acțiunea acizilor minerali, transformându-se în fenol. Fenolul format se antrenează cu vapori de apă, ceea ce poate induce în eroare în ceea ce privește cauza intoxicării (fenolul nu a pătruns în organism, ci s-a format în urma procesului de putrefacție).

Obiectele de cercetat pot fi lichide sau emulsii. Acestea se supun preventiv acidulării cu acid oxalic ori acid tartric. Dacă în lichide este mediu acid, acestea se neutralizează cu hidrocarbonat de sodiu, apoi se acidulează cu  $(\text{COOH})_2$  ori  $(\text{COOH})_2 - (\text{COOH})_2$  și numai după această se supun procesului de antrenare.

Totodată, există unele abateri. În cadrul analizei pentru depistarea acidului acetic, obiectul se acidulează cu acid fosforic, care diminuează disocierea acidului acetic și mărește cantitatea de extragere a acestuia.

După procesul antrenării cu vapori de apă, concentrația toxicilor în distilat poate fi diluată sau impurificată. Pentru concentrarea toxicului, se aplică distilarea fracționată prin concentrarea și purificarea distilatului, uneori concentrându-se grupa compușilor la o temperatură de fierbere similară.

Pentru extragerea completă a etanolului în cadrul determinării cantitative, în balonul cu material biologic se adaugă 60 g NaCl la 100 g de probă. Distilatul obținut se antrenează încă odată în prezența carbonatului de potasiu ( $K_2CO_3$ ).

Alcoolul izoamilic se antrenează încet cu vapori de apă; se acumulează un volum mare de apă. Toate reacțiile pentru obținerea alcoolului izoamilic trebuie efectuate în mediu uscat: distilatul se prelucrează cu eter, iar din extrasul eteric se identifică alcoolul izoamilic. În procesul de izolare, TEPb și etilenglicolul au o serie de particularități ce țin de proprietăți.

Etilenglicolul se antrenează foarte greu cu vaporii de apă. De aceea, pentru izolarea acestuia din materialul biologic, ca transportator selectiv pentru etilenglicol se utilizează benzenul. Astfel, cu benzen, se poate izola o cantitate neînsemnată de etilenglicol. TEPb se izolează prin adăugarea în colector a unei soluții alcoolice saturate de iod. Plumbul în tetraetil de plumb se reduce până la Pb(II).

Pentru izolarea metanolului este necesară diluarea distilatului. Apoi, distilatul se supune de două-trei ori distilării fracționate, pentru a concentra metanolul.

Pentru izolarea fenolului liber din urină, acidularea se face cu acid acetic, apoi se efectuează antrenarea cu vapori de apă. Distilatul, în care se antrenează și fenolul și acidul acetic, se neutralizează cu  $NaHCO_3$ , iar fenolul se extrage cu solvent organic.

### **Mecanismul de izolare a toxicilor volatili prin aplicarea metodei antrenării cu vapori de apă**

Mai întâi, se cercetează aspectul exterior al probei. La compartimentul „Descriere” se indică masa, culoarea, mirosul, impuritățile vizuale, conservarea. Apoi se determină pH-ul mediului cu ajutorul indicatorului universal. Rezultatul probei pH depinde de prezența toxicilor. Atunci când proba este o cantitate de conținut stomacal, este posibilă reacția acidă din cauza prezenței acidului clorhidric. Dacă obiectul de cercetare este conținutul intestinului, unde norma pH-ului este bazică,

atunci reacția acidă poate fi cauzată de prezența toxicului acid pătruns din exterior. Mediul acid poate interveni în baza fenolului și acizilor volatili, care au apărut în rezultatul fermentării.

După cercetarea aspectului exterior, materialul biologic se amestecă cu apă distilată până se obține o masă de consistență moale, care se tranvazează încet astfel, ca într-un balon rotund să ocupe 1/3 din volumul acestuia. Balonul cu obiectul de cercetare se instalează în suport, se pune pe bain-marie și se conectează cu o conductă la generatorul de vapori de apă în așa fel ca vaporii de apă să ajungă până la fundul balonului. Furnizorul de vapori de apă se încălzește până la fierbere. Obiectul din balon se acidulează cu acid oxalic ori tartric până la pH 2-2,5 și se închide cu un dop, apoi se încălzește. Procesul de distilare se efectuează foarte încet pentru a se putea număra picăturile din colector.

Prima fracție a distilatorului – 3 ml, se colectează în 2 ml de soluție NaOH 5% (extremitatea tubului ce conduce vaporii este neapărat introdusă în soluție bazică).

Fracția a doua și a treia se colectează a câte 25 ml fiecare, în baloane uscate. În cadrul lucrării de laborator, studenții cercetează primul distilat în prezența acidului cianhidric prin reacția de formare a albas-trului de Berlin, care posedă un caracter pozitiv în analiza chimico-toxicologică.

Fracția a doua se cercetează pe derivați halogenați, efectuându-se în primul rând reacția de scindare a clorului (1) și reacția de formare a izonitrilului (2). În caz de rezultat pozitiv, se efectuează reacția cu rezorcină în mediu bazic (3) și reacția de reducere a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (4). Dacă rezultatul primei reacții este pozitiv, iar celelalte negative, atunci se recurge la cercetarea dicloretanului.

Apoi, cu codeină (1) și acid fuxinsulfuros (2) cu metil violet (3), și reacția de reducere a oxidului de argint (4) se efectuează reacția de depistare a formadehidei.

Când rezultatul reacției la formaldehidă este negativ, se recurge la cercetarea alcoolului metilic – reacția de oxidare până la formarea formaldehidei (1) și reacția de formare a esterului (2). Apoi, se efectuează reacțiile la alcoolul etilic prin formarea iodoformului (1). Când rezultatul este pozitiv, are loc reacția de formare a etilacetatului (2), oxidarea cu bicromat de potasiu în mediu acid (3). Restul distilatului II se adaugă la distilatul III și se cercetează din nou formaldehida (1,2,3). Dacă rezultatul este pozitiv la derivații halogenați, (1,2,3) cu o parte din

distilat (7 ml), are loc reacția de diferențiere dintre cloroform și cloralhidrat. Pentru aceasta, 7-10 ml de distilat se amestecă cu eter de 2 ori, câte 10 ml. Extracțiile eterice se unesc, se filtrează prin filtru de hârtie până la evaporare. Reziduul uscat de pe filtru se prelucrează cu 1-2 ml apă, soluția apoasă se cercetează pentru a se depista derivații halogenati ( $r = 1,2,3,4$ ). Rezultatul pozitiv al acestor reacții identifică în distilat cloralhidratul, iar cel negativ – cloroformul. Prezența formaldehidei în distilat se determină cu reactivul Nessler.

Urmează testele cu fenoli și cu alcoolul izoamilic, reacția cu apa de brom (1). Pentru aceasta, distilatul se amestecă cu bicarbonat de sodiu până la reacția bazică (confirmată de hârtia de turnesol) și se extrage de 2-3 ori cu eter (a câte 5-10 ml). Extracțiile eterice se unesc, se separă de stratul apos și se repartizează în 4 cupe de porțelan. Eterul se lasă să se evapore la aer (sub nișă) departe de aparatele de încălzire. Dacă reacția la apa de brom este pozitivă (1) pentru fenol se efectuează reacția cu clorură de fier (2). Celelalte soluții se folosesc pentru cercetarea alcoolului izoamilic – reacția de formare a amidacetatului (1), reacția de oxidare a permanganatului de potasiu (2), reacția cu P – dimetilamino- benzaldehydei în acid sulfuric concentrat.

### **Toxicocinetica și toxicodinamia compușilor volatili**

**Acidul cianhidric** și sărurile acestuia sunt toxici cu acțiune generală asupra organismelor vii. Sub acțiunea cianurilor, se inactivează citocromoxidaza (fermentul cu conținut de fier), care constă din hemină și proteine. Hemina conține Fe (II). Când citocromoxidaza transportă oxigenul,  $Fe^{2+}$  se transformă în  $Fe^{3+}$ . Când cianurile pătrund în țesut, grupa ciano reacționează cu  $Fe^{3+}$  (forma oxidată) al citocromoxidazei și se stabilește  $Fe^{3+}$ . Deaceia citocromoxidaza pierde proprietatea de a transmite oxigenul din sânge în celulele țesutului și se dezvoltă hipoxia musculară. Se paralizează respirația celulei și se dereglează absorbția oxigenului din sânge. Deosebit de sensibile la deficitul de oxigen sunt celulele creierului, SNC, unde reacțiile de oxidare se deosebesc prin potențial înalt. Absorbția oxigenului în celulele țesutului scade până la 90-95%, chiar dacă conținutul oxigenului în sânge este ridicat. Hipoxia musculară se caracterizează prin suprasaturarea sângelui arterial cu oxihemoglobină, culoarea roză a pielii, a mucoaselor și organelor interne.



Intoxicația cu **cloroform** este urmată de disfuncția aparatului respirator ce duce la colaps, asfixie. Cloroformul acționează asupra vaselor, a musculaturii netede și dereglează ritmul cardiac. Peste 1-3 zile după acțiunea toxicului, se observă modificări distrofice la ficat, rinichi, inimă. Intoxicațiile grave sunt însoțite de narcoză îndelungată, disfuncția tractului gastrointestinal, hepatită, creșterea nivelului de zahăr în urină. Disfuncțiile cardiovasculare durează până la 6 luni după intoxicare. Paralizia centrului respirator atrage după sine decesul.

**Cloralhidratul** afectează preponderent sistemul cardiovascular: decesul survine în urma paraliziei cardiace.

După caracterul acțiunii sale **tetraclorura de carbon** este un narcotic, mai slab decât  $\text{CHCl}_3$ . Intoxicarea se produce din cauza liposolubilității (proprietatea de a dizolva grăsimile)  $\text{CHCl}_4$ . Aceasta se acumulează în cantități mari în țesutul adipos și în organe, împiedicându-le pe acestea să funcționeze și îngreunându-le structura. În primul rând este afectat ficatul, metabolismul intracelular, se distruge ARN (acidul ribonucleinic). Intoxicația produce oxidații, dereglându-se activitatea unui șir de fermenți (AAT – alaninaminotransferaza, LDG – lactatdehidrogenaza).

Acțiunea hepatică: suferă sinteza glucuronizilor, bilirubinei, proteinelor serului sanguin; în sânge se micșorează nivelul protombinei, se ridică nivelul azotului neproteic, se micșorează conținutul clorurilor Ca. Consecințele intoxicațiilor acute sunt ulcerul duodenal, necroza pancreatică, schimbări ale miocardului.

Efectul acțiunii toxice a tetraclorurii de carbon este dereglarea biosintezei proteinelor, a schimbului  $\beta$ -lipoproteinic. Se dereglează funcția ficatului și eliminarea aminoacizilor prin rinichi. Prin aceasta se explică acțiunea nefrotoxică a  $\text{CCl}_4$ . În rinichi se depistează cristale în formă de rozete: oxalați.

**Diclorețanul** – un toxic din derivați alchili este capabil să înlocuiască în celule grupe funcționale separate ale proteinelor, mai ales ale nucleoproteidelor, distrugând structura intracelulară, ceea ce duce la schimbări distrofice în ficat, rinichi, sistemul cardiovascular. Mucoasa tractului gastrointestinal (TGI) și intestinul subțire se necrozează. Diclorețanul, fiind liposolubil, se acumulează în țesutul adipos și în organele bogate în lipide, dereglând metabolismul și este urmat de disfuncții distrofice și necrotice. Diclorețanul este utilizat ca solvent, degresant, pătrunde respirator și transcutanat, accidental digestiv. 1,2

dicloretanul se biotransformă în glicol apoi în acid oxalic. Intoxicația acută prin inhalare se manifestă prin narcoză, apoi prin leziuni hepatice, renale, miocardice, uneori edem pulmonar. Intoxicația acută prin ingestie este dominată de tulburări neuropsihice, gastrointestinale, cardiovasculară și hepatorenale. Intoxicația cronică se manifestă prin tulburări digestive și nervoase.

Doza letală este de 15-20 ml.

**Tetraetilul de plumb (TEPb)** este un toxic psihotrop, care afectează grav sistemul nervos central și vegetativ. TEPb se acumulează în SNC, diminuează activitatea dehidrazei acidului tartric, unde centrul de activitate este eterul fosforic al tiaminului (Vit VI). În consecință, se dereglează procesul de oxidare și în țesut se acumulează acid tartric și acetilcolină.  $(C_2H_5)_4Pb$  mărește presiunea din vasele sanguine, ceea ce duce la lipsa de oxigen în creier, SNC. TEPb se elimină greu din organism, prin rinichi și intestin.

**Metanolul** este un toxic puternic care afectează sistemul nervos central și posedă proprietăți cumulative. Pătrunzând în TGI, metanolul se absoarbe repede și imediat începe acțiunea toxică, care nu este stabilă și dispare în urma administrării unei cantități mari de lichid. Metanolul se absoarbe repede în sânge din TGI, unde se depistează peste 1 oră. Peste 6 ore, se absoarbe complet.

Acțiunea toxică a metanolului este urmată de disfuncția SNC, dezvoltarea acidozei, afectarea ochilor, distrofia nervului vizual. Toxicitatea înaltă a metanolului depinde de procesul lent din oxidare în organism (metanolul se oxidează de 5-6 ori mai lent decât etanolul) și de acțiunea toxică a produselor de biotransformare a metanolului: aldehida formică și acidul formic.

**Formaldehida** se leagă parțial de proteine, apare insuficiența de ATP – acid adenozintrifosforic și dispare vederea. Acidul formic circulă timp îndelungat prin organism, dereglând procesul metabolic. Metanolul neschimbat interacționează cu fierul hemoglobinei și fermenții celulari blochează procesele oxidative din organism, duce la hipoxia țesutului (insuficiență de oxigen în celulele musculare). 50-70% din metanolul inspirat se elimină prin aerul expirat și numai 1-10% prin urină, timp de 3 zile, în formă de metabolit de HCOOH – 5-9% din doza primită – timp de 5-6 zile.

**Etanolul** acționează asupra creierului. Sub acțiunea alcoolului predomină procesele de stagnare. În doze mari, alcoolul provoacă disfunc-

ția măduvei cu deprimarea centrului respirator. Prin urmare, apare starea profundă de narcoză cu pierderea reflexelor și inhibarea centrelor de importanță vitală. Decesul poate interveni în urma paraliziei centrului respiratoriu. Etanolul dereglează accesul oxigenului la neuroni, ceea ce are ca efect distrugerea celulelor creierului. Etanolul posedă un spectru larg de acțiune toxică și se asociază cu narcoticele din categoria eterului, cloroformului.

Atunci când concentrația etanolului este mai mare de 20%, se deshidratează și se coagulează protoplasma celulară. La 70%, se denaturează proteinele țesutului. Alcoolul este un excitant puternic al glandelor secretorii. În prezența sucului gastric, sărac în fermenți alcoolul posedă acțiune fermentativă joasă.

Biotransformarea etanolului are loc sub acțiunea a trei sisteme de fermenți:

1. ADG – alcooldehidrogenaza.
2. Sistema nemicrosomală de fermenți ai ficatului.
3. Catalaza – sistema microsomală etanol-oxidativă.

Oxidarea sub acțiunea ADG în ficat se efectuează cu viteză constantă și nu depinde de concentrația globală totală a etanolului din organism. Cu cât concentrația este mai înaltă, cu atât sistema catalizei oxidează mai intens este și raportul 90:10 se poate schimba până la 50:50.

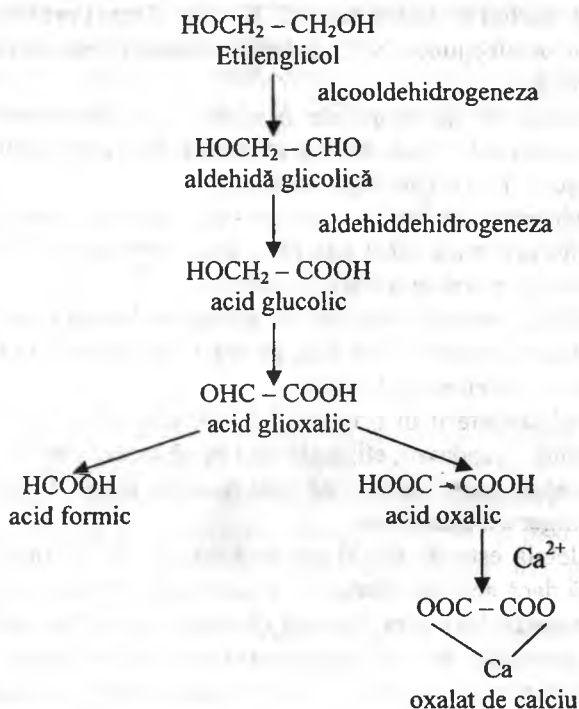
Printre intoxicațiile letale de origine chimică, intoxicațiile cu **acid acetic** ocupă locul al III-lea. Vaporii de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  provoacă tuse și insuficiență respiratorie, urmate în scurt timp de faringită și laringită. Vaporii de acid acetic concentrați provoacă arsuri ale traheii. Plămânii fiind grav afectați, decesul este iminent.

Efectul rezorbtiv al acidului acetic este mult mai pronunțat decât acțiunea locală și este legat de proprietatea  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de a distruge eritrocitele, provocând hemoliza sângelui. Acidul acetic este un toxic hemolitic. Hemoliza mărește viscozitatea sângelui, apar tromboze între vase. Prin urmare, hemoliza este însoțită de eliminarea hemoglobinei solubile prin rinichi. Urina devine roșie închis, cu conținut mare de proteine.

Gradul acțiunii rezorbtive a acidului acetic este direct proporțional cu profunzimea arsurii chimice a tractului digestiv. În cazurile de intoxicații cu acid acetic diluat, acțiunea rezorbtivă este mai mare, deoarece suprafața de acțiune neafectată a TGI este mai mare.

Extracția  $\text{CH}_3\text{COOH}$  se efectuează prin antrenare cu vapori de apă. Dar pentru mărirea cantității de acid extras și deminuerarea disociației, acidularea probei biologice se efectuează cu soluție de acid sulfuric de 10% sau cu acid fosforic. A doua posibilitate este extragerea din proba biologică cu alcool  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Soluția alcool apoasă se separă, se alcalinizează și alcoolul se lasă să se evapore.

**Etilenglicol** este un toxic neurovascular și protoplasmatic. Bio-transformarea decurge prin reacțiile de oxidare.



În primele ore după intoxicare cu etilenglicol, acesta circulă neschimbat în sânge, posedă acțiune narcotică, fiind un alcool cu două grupe hidroxile.

A doua fază a intoxicației este provocată de produsele de biotransformare a etilenglicolului – aldehidei glicolice, acidului glicolic, oxalic și formic, care fac ravagii mari în rinichi, iar în canalele urinare se dezvoltă  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ .

Acțiunea toxică a etilenglicolului se datorește hidrofilității moleculelor. Pătrunde profund în celule, dereglând structura celulară, ceea ce duce la insuficiență renală.

Procesul intoxicării are trei stadii:

1. ascunsă (amețeală ușoară);
2. afecțiuni mentale;
3. afecțiuni ale ficatului și rinichilor în urma cărora se dezvoltă anuria. În primele 4-12 ore persoana se află în stare de alcoolemie; stadiul al doilea durează 2-3 zile. Atunci predomina simptomele de afecțiune a SNC. Starea comatoasă poate să evolueze spre euforie.

Simptomele de afecțiune ale ficatului și rinichilor survin imediat sau peste câteva zile după stadiul al doilea. În cazuri grave, bolnavii decedează peste 12-14 zile după intoxicare.

Spre deosebire de  $\text{HgCl}_2$ , care provoacă aceeași intoxicație a rinichilor, dar nu provoacă efect narcotic, după pătrunderea în organism a etilenglicolului, se constată stare de euforie.

Rezultatele analizei chimico-toxicologice denotă că  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$  se depistează ușor în primele 5-6 zile, pe când mai târziu, conținutul acestuia în organele interne scade brusc.

Obiectul cercetării în primele 5-6 zile este urina, mai târziu – ficatul și rinichii. În cadavru, etilenglicolul se păstrează până la 30 de zile.

Intoxicațiile acute cu acetonă sunt posibile în urma inhalării de vapori, sau a ingerării lichidului.

Doza letală este de 60-70 ml acetonă per os. Acțiunea toxică se accentuează dacă acetona ajunge în organism împreună cu compuși clororganici, aceasta din cauza formării cloracetonei sau bromacetonei.

După caracterul acțiunii toxice, acetona este un narcotic care afectează multiple regiuni ale SNC. Ea distruge fermenții oxidativi și agravează anemia. Acțiunea toxică se intensifică din cauza eliminării lente din organism. Acetona posedă proprietăți cumulative. Se depistează atât în creier cât și în splină, pancreas, inimă, plămâni, rinichi. În stomac, se depistează chiar după spălături stomacale, după un interval de timp. Se elimină fără să se descompună prin rinichi, plămâni, piele. Unul din produsele de descompunere este  $\text{CO}_2$ .

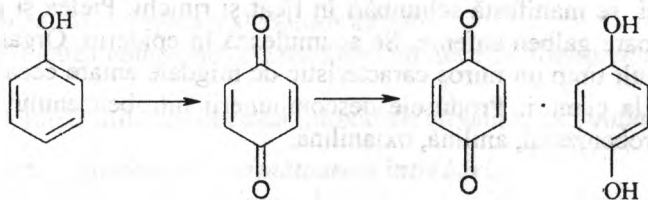
În organism, acetona se găsește ca produs al reacțiilor biochimice.

Dintre derivații compușilor aromatici, din punct de vedere toxicologic sunt importanți fenolii și derivații săi: crezolii, anilina, nitrobenzenul.

**Fenolul** pătrunde în organismul uman prin porii pielii în formă de vapori, pe căile respiratorii, prin tractul gastrointestinal. Acțiunea toxică se resimte brusc.

Fenolul este toxic, cu acțiune generală cu efect neuroprotoplasmatic. Acesta fixează eritrocitele și coagulează sângele, precipită proteinele, absorbând apa și formând o masă densă albă. Fenolul diluat afectează pielea, care devine palidă, pierde sensibilitatea și se dezvoltă gangrena. Fenolul se absoarbe repede și pătrunde în creier, acționează asupra SNC, excitându-l pe scurt timp și apoi paralizând centrul respirator. Intoxicația poate da senzația de tremor.

În urma intoxicației cu fenol, urina este de culoare măslinie, deoarece în procesul metabolismului, 15-20% se oxidează până la hidrochinonă, care are această culoare.



Fenolul se elimină din organism în proporție de până la 80%, în formă liberă, adică sub formă de fenol, de eter  $\text{RSO}_3\text{H}$  și  $\text{ROC}_6\text{H}_5\text{O}_6$ .

**Anilina** se folosește pe larg în producerea vopselelor, în industria farmaceutică, textilă ș.a. Intoxicația are loc prin TGJ și prin plămâni; se absoarbe ușor prin piele. Prezența etanolului  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  în organism ridică sensibilitatea față de anilină.

Anilină provoacă paralizia vaselor sanguine și a sistemului nervos.

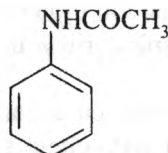
În cazul intoxicației cu anilină, în sânge se formează methemoglobină, aceasta micșorează stabilitatea eritrocitelor la hemoliză, ceea ce duce la insuficiența bruscă a oxigenului și afectează SNC.

Se observă o învinețire a pielii, în rinichi se produc schimbări degenerative.

Produsele de descompunere ale acetonei: paraoxianilin acretamid (II) glucuronizi și eteri (I) cu  $\text{SO}_3\text{H}$  – 80% urină, 3,5% în formă de origine.



I



II

**Nitrobenzenul** – pătrunde ușor în organismul uman prin piele, plămâni și prin TGJ. În concentrații mari, se manifestă ca toxic narcotic și acționează asupra SNC. În concentrații mici, se descompune; produsele descompunerii provoacă transformarea intensă a hemoglobinei în methemoglobină, provocând dereglări ale funcțiilor SNC. În cazul intoxicației, se manifestă schimbări în ficat și rinichi. Pielea și părul capătă culoare galben-cafenie. Se acumulează în epiderm. Organele păstrează mult timp un miros caracteristic de migdale amare ceea ce nu se observă la cianuri. Produsele descompunerii nitrobenzenului sunt hidroxinitrobenzenul, anilină, oxianilină.

## LUCRAREA N 1-2

**Tema:** Caracteristica chimico-toxicologică a compușilor volatili care se separă din material biologic prin antrenare cu vapori de apă. Studiul reacțiilor de identificare. Expertiza chimico-toxicologică a toxicilor volatili.

**Scopul lucrării:** Însușirea metodelor de analiză chimico-toxicologică a derivaților halogenați, cianurilor, formaldehidei, tetraetilului de plumb, alcoolilor alifatici, etilenglicolului, acidului acetic, acetonei, fenolului.

### Planul

1. Verificarea cunoștințelor teoretice.
2. Efectuarea reacțiilor de identificare a toxicilor volatili.
3. Expertiza chimico-toxicologică a toxicilor volatili în materialul biologic.
4. Completarea buletinului de expertiză. Concluzii. Verificarea deprinderilor practice.

### ***Subiectele ce stau la baza studierii temei***

1. Proprietățile fizice a toxicilor volatili.
2. Izolarea din materialul biologic a cianurilor, derivaților halogenați, alcoolilor alifatici, formaldehidei, fenolului, acetonei.
3. Acțiunea toxică a derivaților halogenați, cianurilor, formaldehidei, acidului acetic, fenolului.
4. Influența pH asupra procesului de distilare a toxicilor volatili.
5. Prelucrarea materialului biologic pentru metoda antrenării cu vapori de apă.
6. Metodele chimice de identificare a cianurilor, formaldehidei, tetraetilului de plumb, derivaților halogenați, fenolului, alcoolilor alifatici, acetonei, etilenglicolului, anilinei.
7. Căile de pătrundere a toxicilor în organism.
8. Repartizarea toxicilor volatili în organism și biotransformarea.
9. Acțiunea toxicologică a alcoolilor alifatici.
10. Sensibilitatea comparativă a reacțiilor chimice la diferiți compuși volatili.
11. Antidoturile utilizate în cazul intoxicării cu unii toxici volatili.

### ***Răspundeți argumentat la următoarele întrebări:***

1. Care sunt grupele de compuși chimici care se izolează prin antrenare cu vapori de apă?
2. De ce nu se poate efectua analiza cantitativă a acidului cianhidric prin metoda argintometrică în materialul biologic putrefiat?
3. Particularitățile izolării cianurilor din materialul biologic.
4. Care este reacția generală pentru determinarea derivaților halogenați? Unde se cumulează în organism derivații halogenați ai hidrocarburilor?
5. Care este mecanismul acțiunii toxice a tetraclorurii de carbon?
6. Care este mecanismul acțiunii toxice a cianurilor?
7. Care sunt tipurile reacțiilor care se efectuează pentru analiza alcoolilor?
8. Care sunt reacțiile generale de identificare a fenolului, anilinei, nitrobenzolului?
9. Care este reacția de diferențiere a alcoolului izoamilic de alcoolul etilic și metilic?
10. Care din toxicii studiați are efecte toxice asupra sângelui?
11. Care este mecanismul de acțiune a acidului acetic și a acetonei?
12. Cum se identifică etanolul în prezența formaldehidei?



13. De ce în procesul antrenării cu vapori de apă temperatura de fierbere a compuşilor scade?
14. Care acid se foloseşte pentru acidularea materialului biologic și din ce cauză?
15. Cum se colectează distilatele 1, 2, 3?
16. De ce pentru izolarea acidului acetic, materialul biologic se acidulează cu acid mineral?
17. Cum se izolează etilenglicolul din conținutul stomacal?
18. Cum se efectuează extragerea deplină a alcoolului din materialul biologic?
19. Care toxic poate fi prezent în biomaterialul biologic, dacă reacția de scindare a clorului este pozitivă, iar cele trei reacții sunt negative?
20. Ce concluzie face expertul în cazul rezultatului pozitiv al reacției cu rezorcină în mediu bazic?
21. Se poate concluziona prezența formaldehidei pe marginea reacției pozitive a oglinzii de argint, care posedă o sensibilitate mare?
22. De ce, pentru efectuarea reacției de oxidare a alcoolului metilic în formaldehidă, este necesară răcirea și adăugarea acidului sulfuric?
23. Cum se prelucrează distilatul înainte de cercetarea fenolului și a alcoolului izoamilic?
24. În care distilat se efectuează reacția de diferențiere a cloroformului de cloralhidrat?
25. Care reacție specifică se efectuează pentru identificarea compuşilor fenolici? De ce aceasta se consideră de importanță negativă?
26. Comparați viteza de descompunere a alcoolului metilic, etilic și izoamilic.
27. Numiți compușii din grupa studiată, care exercită acțiune narcotică asupra organismului uman.

***Răspundeți în scris la următoarele întrebări:***

**Problema 1.** În probă a fost identificat alcool etilic. Indicați chimismul reacțiilor, dacă reacția de formare a metilsalicilatului asupra alcoolului metilic este de importanță chimico-toxicologică.

**Problema 2.** S-a depistat formaldehidă prin reacția de oxidare cu periodat de potasiu și acid fuxinsulfuros. Care toxici pot fi găsiți în distilat?

**Problema 3.** Cercetările au arătat posibilitatea prezenței în distilat a derivaților halogenați – cloroform, cloralhidrat și formaldehidă. Cum se identifică derivații halogenați?

**Problema 4.** Compuneți schema cercetării distilatului 2 și 3 a toxicilor volatili.

**Problema 5.** În distilat s-a depistat formaldehidă și acetonă. Pentru formaldehidă, poate fi aplicată metoda iodometrică de determinare cantitativă?

**Lucrul practic pentru studenți în laborator**

1. Identificarea acidului cianhidric și a cianurilor:

- reacția de formare a albastrului de Berlin;
- reacția de formare a sulfocianurii de fier;
- reacția de formare a albastrului de benzidină;
- reacția cu acid picric.

**Reacțiile de identificare  
a derivaților halogenați de importanță toxicologică**

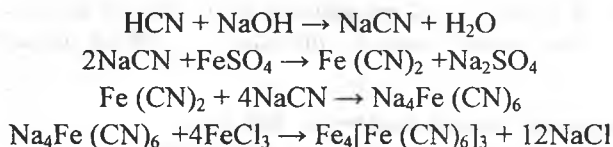
Reacțiile	Cloro- form	Cloral- hidrat	Tetraclorură de carbon	Dicloretan
Declorinarea	+	+	+	+
Reacția Fujiwara	+	+	+	+
Obținerea benzoizonitrilului	+	+	+	–
Cu rezorcina	+	+	+	–
Cu reactivul Fehling	+	+	–	–
Cu reactivul Nessler	–	+	–	–
Formarea etilenglicolului	–	–	–	+
Formarea acetilenidei de cupru	–	–	–	+
Cu chinolină	–	–	–	+
Cu 2,7-dihidroxi-naftalină	+	–	+	–

**ACIDUL CIANHIDRIC**

Acidul cianhidric este un lichid incolor, cu punctul de fierbere 26,5°C; d = 0,69, cu miros de migdale amare, solubil în apă și alcool, puțin solubil în eter.

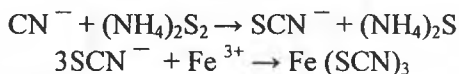
**Identificarea: Obținerea albastrului de Prusia.**

Odată cu formarea ferocianurii ferice (albastru de Prusia) se formează și hidroxidul de fier. Atunci este necesar adăugarea acidului clorhidric pînă la reacția acidă, pentru stabilizarea acestor compuși.



2 ml de distilat se tratează cu soluția de hidroxid de sodiu pînă la mediul alcalin, se adaugă 1-3 picături soluție de sulfat de fier (II) de 40%, ce conține urme de fier (III). Amestecul se încălește pînă la fierbere și se acidulează atent după prelucrarea cu turnesol cu soluție de acid clorhidric de 10%. În prezența cianurilor apare colorația albastră-verzuie ori precipitat albastru. Reacția este specifică. Sensibilitatea reacției fiind 10 μg/ml.

**Formarea tiocianurii de fier:** la încălzirea amestecului de cianuri cu polisulfură de amoniu se obține tiocianură, care după acidularea cu acid clorhidric descompune excesul de polisulfură, iar la adăugarea soluției de clorură de fier (III), apare o colorație roșie.

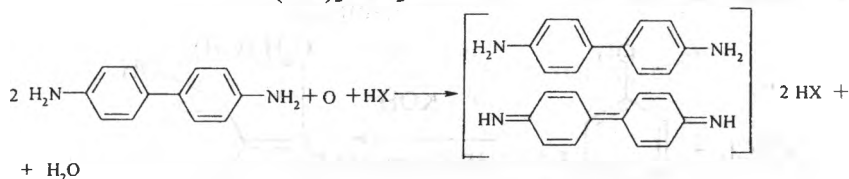
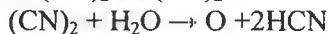
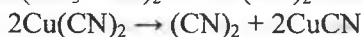
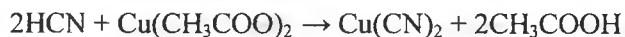


2 ml de distilat se tratează cu 5+10 picături polisulfură de amoniu, se fierbe 2 minute (se formează sulfocianură de amoniu). După răcire se acidulează cu acid clorhidric de 10%, eventual se filtrează sulful coloidal format. Filtratul tratat cu cîteva picături clorură de fier trivalent (III) 1% (proaspăt preparat) dă o colorație roșie datorită tiocianurilor de fier (III). Reacția este specifică. Sensibilitatea reacției fiind 2 μg/ml.

**Reacția de formare a albastrului de benzidină:** la interacțiunea cianurilor cu sărurile de cupru (II) se formează dician (CN)<sub>2</sub>, iar la interacțiunea acestuia cu apa se formează oxigen, care oxidează benzidina în produs merichinoidic albastru.

La 2-3 ml de distilat în balon se adaugă 1 ml soluție acid tartric. Balonul se închide imediat cu un dop, pe partea inferioară a căruia se fixează o hîrtie umedă îmbibată cu o soluție de 0,28 % de acetat de cupru și apoi cu acetat de benzidină de 0,5 %. Balonul se încălzește cîteva minute la bain-marie. Prezența cianurilor colorează hîrtia în albastru.

Reacția este sensibilă, dar nu este specifică



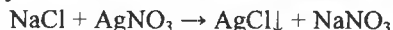
**Reacția cu acid picric:** 2,5 ml de distilat se tratează cu 1 ml acid picric 1% și se încălzește pe bain-marie 10 min. la  $t^\circ=70-80^\circ\text{C}$ . În prezența acidului cianhidric în mediul alcalin se formează izopurpuratul de sodiu de culoare roșie. Reacția este specifică. Sensibilitatea reacției fiind de  $1 \mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ .

**Reacția de formare a dicianoargintatului (I) de argint:** 1 ml de probă se tratează cu câteva picături de azotat de argint 1%. Se formează un precipitat alb, insolubil în acid azotic, solubil în cianură alcalină. La adăugarea azotatului de argint în exces se formează precipitat alb de dicianoargintat (I) de argint.

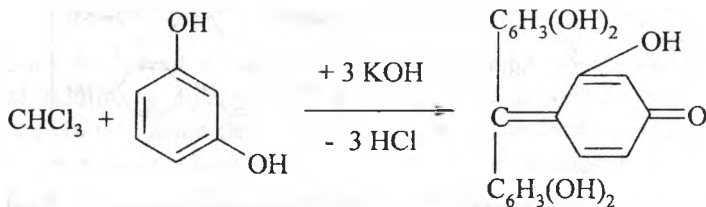
**Reacția de formare a cianurii de plumb:** 1 ml de distilat se tratează cu 5 picături azotat de plumb 2%, în prezența acidului cianhidric se formează un precipitat alb de clorură de plumb, insolubil în exces de cianură alcalină.

## CLOROFORMUL

**Reacția de declorinare:** 1-2 ml de distilat se tratează cu 1 ml soluție alcoolică de 10% de hidroxid de sodium, care se încălzește timp de 3-5 minute. Apoi se răcește, se acidulează cu soluție de acid azotic de 10% la turnesol și se adaugă 0,5ml soluție nitrat de argint de 10%. Prezența clorurilor se denotă prin apariția precipitatului solubil în soluție de amoniac. Reacția nu este specifică.



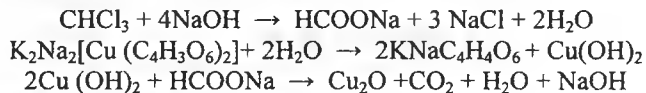
**Reacția cu rezorcină:** 1ml de distilat se tratează cu 1ml soluție de rezorcină în soluție de hidroxid de sodiu de 10%. Se încălzește 5-10 minute la bain-marie. Paralel se efectuează proba martor:



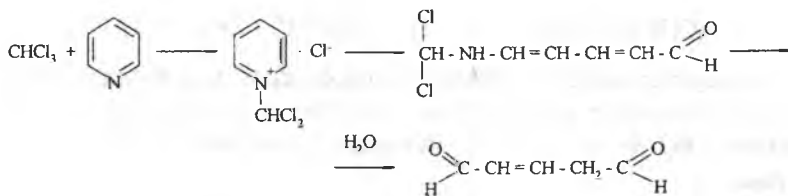
**Reacția de obținere a benzoizonitrilului:** 1ml de distilat se tratează cu 10 picături de soluție de hidroxid de sodiu de 10% și o picătură de soluție apoasă de anilina. Se încălzește la bain-marie timp de 2 minute. În prezența cloroformului, cloralhidratului, tetraclorurii de carbon apare un miros specific neplăcut. Produsul este toxic. Aceasta se tratează cu 3ml soluție acid sulfuric 10% pentru hidroliza benzoizonitrilului.



**Reacția cu reactivul Fehling:** 2 ml de distilat se tratează cu 2 ml soluție hidroxid de sodiu 10% și 5 picături de reactiv Fehlin, apoi se încălzește la bain-marie, în rezultat apare un precipitat galben care trece în roșu.

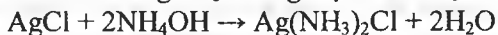
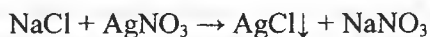
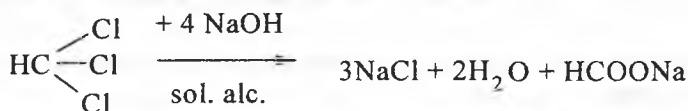


**Reacția Fujiwara:** 2-3 ml de distilat se tratează cu piridina (proaspăt preparat) și cu soluție de hidroxid de sodiu de 10%, se agită. Eprubeta se închide cu un dop de vată învelit cu celfn sau polietilena și se ține 15 minute la bain-marie la temp. 90°C. Apoi se răcește, se adaugă 2 ml apă. Peste 5 minute se măsoară absorbanta la lungimea de undă 530 nm în cuva cu drumul optic 20 mm. Concentrația se calculează după curba de etalonare.

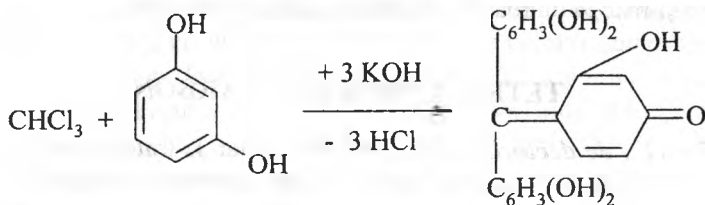


## CLORALHIDRATUL

**Reacția de declorinare:** 1-2 ml de distilat se tratează cu 1ml soluție alcoolică de 10% de hidroxid de sodium, care se încălzește timp de 3-5 minute. Apoi se răcește, se acidulează cu soluție de acid azotic de 10% la turnesol și se adaugă 0,5 ml soluție nitrat de argint de 10%. Prezența clorurilor se denotă prin apariția precipitatului solubil în soluție de amoniac. Reacția nu este specifică.



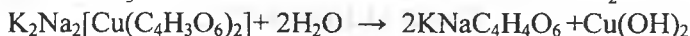
**Reacția cu rezorcină în mediu alcalin:** 1ml de distilat se tratează cu 1ml soluție de rezorcina în soluție de hidroxid de sodiu de 10%. Se încălzește 5-10 minute la bain-marie. Paralel se efectuează proba martor:



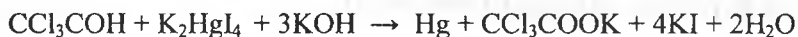
**Reacția de obținere a benzoizonitrilului:** 1ml distilat se tratează cu 10 picături de soluție de hidroxid de sodiu de 10% și o picătură de soluție apoasă de anilină. Se încălzește la bain-marie timp de 2 minute. În prezența cloroformului, cloralhidratului, tetraclorurii de carbon apare un miros specific neplăcut. Produsul este toxic. Aceasta se tratează cu 3 ml soluție acid sulfuric 10% pentru hidroliza benzoizonitrilului.



**Reacția cu reactivul Fehling:** 2 ml de distilat se tratează cu 2 ml soluție hidroxid de sodiu 10% și 5 picături de reactiv Fehlin, apoi se încălzește la bain-marie, în rezultat apare un precipitat galben care trece în roșu.



**Reacția cu reactivul Nessler:** 1 ml de distilat se tratează cu câteva picături de reactiv Nessler, se agită, după care se formează un precipitat roșu cărămiziu, care trece în verde murdar. Această reacție are loc la interacțiunea reactivului Nessler cu aldehidele, substanțe reducătoare.

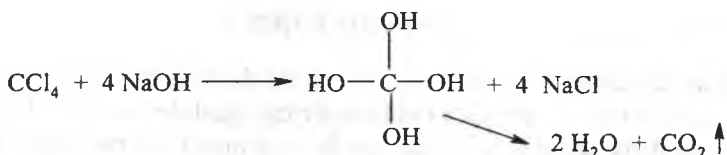


Această reacție nu are loc cu cloroformul, dicloretanul și tetracolorura de carbon.

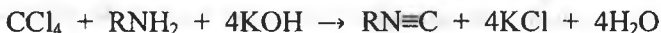
**Reacția de diferențiere a cloralhidratului de cloroform:** O parte de distilat se supune de 2-3 ori extracției cu eter dietilic. Extracțiile se unesc și se evaporă în capsulă de porțelan. Dacă în distilat este cloroform, el se evaporă la temperatura camerei cu eterul, iar cloralhidratul va rămâne în capsula de porțelan, unde se adaugă 5-7 picături de apă și se efectuează reacția Fujiwara, reacția de obținere a benzoizonitrilului, precum și reacția cu reactivul Fehling, descrise mai sus.

## TETRACLORURA DE CARBON

**Reacția de declorinare:** 1-2 ml de distilat se tratează cu 1ml soluție alcoolică de 10% de hidroxid de sodiu, care se înălzește timp de 3-5 minute. Apoi se răcește, se acidulează cu soluție de acid azotic de 10% la turnesol și se adaugă 0,5ml soluție nitrat de argint de 10%. Prezența clorurilor se denotă prin apariția precipitatului solubil în soluție de amoniac. Reacția nu este specifică.



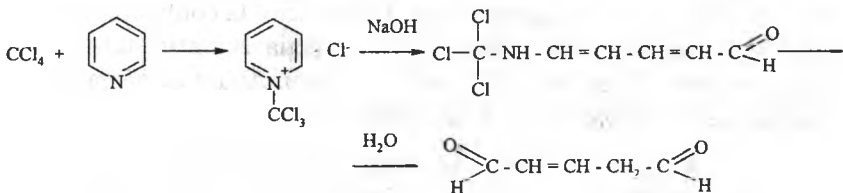
**Reacția de obținere a benzoizonitrilului:** 1 ml de distilat se tratează cu 10 picături de soluție de hidroxid de sodiu de 10% și o picătură de soluție apoasă de anilina. Se încălzește la bain-marie timp de 2 minute. În prezența cloroformului, cloralhidratului, tetraclorurii de carbon apare un miros specific neplăcut. Produsul este toxic. Aceasta se tratează cu 3 ml soluție acid sulfuric 10% pentru hidroliza benzoizonitrilului



**Reacția cu rezorcina:** 1ml de distilat se tratează cu 1ml soluție de rezorcina în soluție de hidroxid de sodiu de 10%. Se încălzește 5-10 minute la bain-marie. Paralel se efectuează proba martor.

**Reacția cu 2,7-dihidroxi-naftalină:** 1 ml de distilat se tratează cu 2 ml ciclohexanol, câteva cristale de hidroxid de sodiu și câteva cristale de 2,7-dihidroxi-naftalină. Amestecul se încălzește pînă la fierbere. Lichidul se decantează de pe cristalele de hidroxid de sodiu. Se răcește, se adaugă 2 ml acid acetic concentrat și 4 ml alcool etilic și se agită. În prezența tetraclorurii de carbon apare colorație brună – pal. Cloroformul colorează lichidul în galben-verzui.

**Reacția Fujiwara:** 2-3 ml de distilat se tratează cu piridina (proaspăt preparat) și cu soluție de hidroxid de sodiu de 10%, se agită. Eprubeta se închide cu un dop de vată învelit cu celofan sau polietilenă și se ține 15 minute la bain-marie la temp. 90°C. Apoi se răcește, se adaugă 2ml apă. Peste 5 minute se măsoară absorbanta la lungimea de undă 530 nm în cuva cu drumul optic 20 mm. Concentrația se calculează după curba de etalonare.

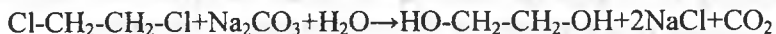




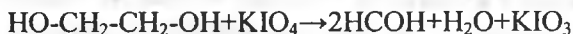
## 1,2 DICLORETAN

**R-a cu piridină (Fujiwara):** 2-3 ml de distilat se tratează cu piridină (proaspăt preparată) și cu soluție de hidroxid de sodiu de 10%, se agită. Eprubeta se închide cu un dop de vată învelit cu celofan sau polietilena și se ține 15 minute la bain-marie la temp. 90°C. Apoi se răcește, se adaugă 2 ml apă. Peste 5 minute se măsoară absorbanta la lungimea de undă 530 nm în cuvă cu drumul optic 20mm. Concentrația se calculează după curba de etalonare.

**Reacția de declorinare:** 1-2 ml de distilat se tratează cu 1ml soluție alcoolică de 10% de hidroxid de sodium, care se încălzește timp de 3-5 minute. Apoi se răcește, se acidulează cu soluție de acid azotic de 10% la turnesol și se adaugă 0,5 ml soluție nitrat de argint de 10%. Prezența clorurilor se denotă prin apariția precipitatului solubil în soluție de amoniac. Reacția nu este specifică.

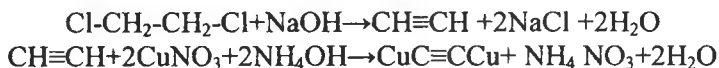


**Reacția de obținere a etilenglicolului și oxidarea lui la aldehidă formică:** 0,5 ml de distilat se tratează cu 0,5 ml de carbonat de sodiu 10% într-o fiolă care se sudează și se încălzește 1-2 ore în apă ce fierbe. După răcire la conținutul fiolei se adaugă cu picătura acid sulfuric până la reacția acidă cu turnesol, apoi se adaugă 2 picături soluție 5% periodat de potasiu în acid sulfuric 0,5 mol/l. După 5 minute aldehida formică se determină cu acid cromotropic sau acid fuxinsulfuros.



Clorofoprmul, cloralhidratul, tetracolorura de carbon, 1,1 diclorețanul nu participă la această reacție.

**Reacția de obținere a acetilenei de cupru:** 0,5 ml de distilat se tratează cu 0,5 ml de hidroxid de sodiu 30% într-o fiolă care se sudează și se încălzește 1 oră în apă ce fierbe. După răcire la conținutul fiolei se adaugă cu picătura acid acetic până la reacția acidă cu turnesol, și 2 picături proaspăt pregătite de săruri de cupru. Apare culoarea roșie – violetă care indică prezența 1,2 diclorețanului.

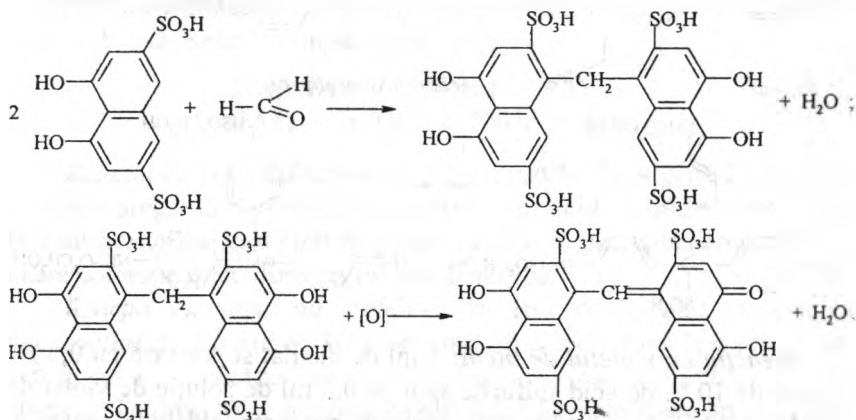


Clorofoprmul, cloralhidratul, tetracolorura de carbon nu participă la această reacție.

## ALDEHIDA FORMICĂ

### Reacția cu acid cromotropic:

1) La 1-2 ml de distilat se adaugă 2 ml acid cromotropic (acid 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfonic) 1% în acid sulfuric concentrat și se menține 15 minute, în baia de apă în fierbere. În prezența formaldehidei se obține o colorație violetă.

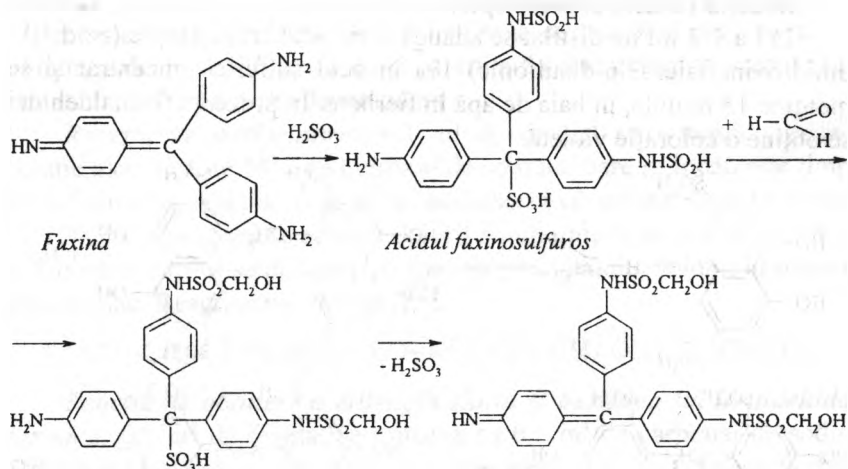


2) La 1 ml de soluție de analizat se adaugă 0,2 ml de soluție de 1% de acid cromotropic (reactiv care constă din 2 soluții, pregătit după Farmacopeea de Stat) în acid sulfuric concentrat, apoi 5 ml de acid sulfuric concentrat, și se agită. Culoarea violetă sau roșie-violetă indică prezența aldehydei formice.

Aldehida acetică și cea propionică, cloralhidratul etc. nu produc această reacție.

**Reacția cu acidul fuxinosulfuros (Reactivul Schiff):** la 2 ml de distilat se adaugă 2 ml reactiv Schiff. În prezența formaldehidei apare o colorație roșie-violetă. La adăugarea acidului clorhidric apare colorație albastru-violet, ce confirmă prezența aldehydei formice. Prepararea reactivului Schiff (acidul fuxinsulfuros)

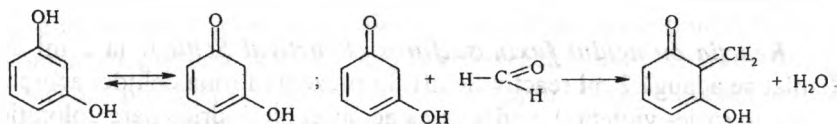
În 120 ml apă fierbinte se adaugă 0,2 g de fuxină bazică, se răcește, apoi se adaugă 20 ml de soluție de bisulfid de sodiu (bisulfitul să nu fie oxidat) și 2 ml acid clorhidric concentrat, apoi se completează cu apă pînă la 200 ml. Reactivul trebuie să fie incolor (se colorează sub acțiunea oxidanților). Se utilizează peste 2 ore după pregătire.



**Reacția cu violetul de metil:** 1 ml de distilat se tratează cu 0,5 ml soluție de 10 % de acid sulfuric, apoi cu 0,5 ml de soluție de violet de metil, decolorată cu sulfid de sodiu. În prezența aldehidei apare o colorație violetă-albastră. Reacția nu este specifică.

**Reacția cu rezorcină:** la 1 ml de distilat se adaugă 1-3 picături de fenol (sau rezorcina) și 1 ml acid sulfuric concentrat. În zona de contact apare un inel roșu. Reacția nu este specifică.

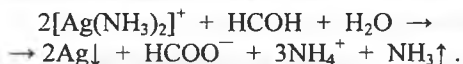
1) La 1 ml de distilat se adaugă 1 ml NaOH 30% și 1-2 cristale de rezorcină. Prin încălzire la fierbere apare o colorație galbenă, care trece în roșu



**Reacția cu alcaloizi:** la 1 ml de distilat se adaugă 3 ml acid sulfuric concentrat și câteva cristale de morfină, codeină sau alți alcaloizi. Apare o colorație roșie, violetă sau albastru-violetă (reacția Marquis).

**Reacția cu codeină în acid sulfuric concentrat:** în capsula de porțelan se introduce 1 ml de soluție de analizat și 5 ml de acid sulfuric concentrat. După răcirea soluției, se adaugă câteva cristale de codeină. Apare o colorație violet-roșie până la violet-albastră.

**Reacția de reducere a ionilor de argint:** la 0,5 ml soluție de 1% de nitrate de argint se adaugă soluție de 10% de amoniac. Apoi se adaugă 1 ml soluție de analizat și se încălzește. La temperatură înaltă nu se obține oglinda de argint ci se depune un precipitat de argint de culoare brună. Reacția nu este specifică.



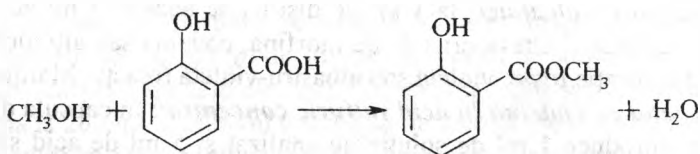
**Reacția cu fenilhidrazina:** la 1-2 ml distilat se adaugă 2 ml soluție proaspăt pregătită de fenilhidrazina 1%, 2 ml acid clorhidric concentrat și 1 ml hexacianoferrat (III) de potasiu 2,5%. În prezența formaldehidei apare colorație roșie. Reacția nu este specifică.

**Reacția cu reactivul Fehling:** la 1 ml de distilat se adaugă 1-2 picături de soluție de 10% de hidroxid de sodiu până la o reacție alcalină, apoi 2-3 picături de reactivul Fehling (reactivul Fehling №1 și reactivul Fehling №2). În prezența aldehidei formice apare un precipitat galben-roșu.

**Reacția cu nitroprusiatul de sodiu:** la tratarea 1 ml de distilat cu 1 ml soluție de nitroprusiat de sodiu 1% apare colorație albastră în prezența aldehidei formice și colorație roșie în prezența aldehidei acetice.

## ALCOOLUL METILIC

**Reacția de obținere a salicilatului de metil:** 1 ml de distilat se tratează cu 0,03–0,05 g acid Salicilic și 2 ml acid sulfuric concentrat și se încălzește. Prezența alcoolului metilic se denotă prin miros specific de ester metilic al acidului Salicilic. Sensibilitatea reacției este de 0,3 mg de metanol în probă.

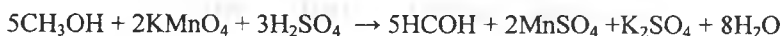


**Oxidarea alcoolului metilic:**

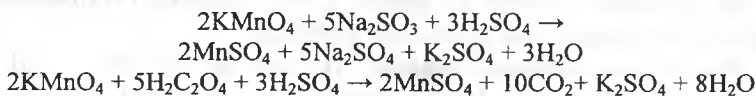
1) 2 ml distilat se tratează cu 1 ml soluție de 3 % de permanganat de potasiu și 15 ml soluție de 87% de acid fosforic.

Apoi se încălzește la 50°C. Timp de 10 min., se adaugă 1 ml soluție de 5% de acid oxalic în acid sulfuric (1:1).

După oxidarea alcoolului metilic se efectuează reacția pentru aldehida formică cu morfină, codeină, acid fuxinsulfuros, cu rezorcină, cu nitroprusiat de sodiu.



Excesul de permanganat de potasiu se descompune cu un reducător (sulfid de sodiu, hidrosulfid de sodiu, acid oxalic).



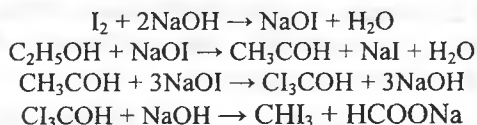
2) În microeprubetă se introduce o picătură de soluție de analizat, se adaugă o picătură de soluție de 5% de acid fosforic și o picătură de soluție de 5% de permanganat de potasiu. Lichidul se agită bine timp de un minut, apoi se adaugă câteva cristale de hidrosulfid de sodiu până la decolorarea picăturilor. Dacă se obține un precipitat brun, se mai adaugă o picătură de acid fosforic cu câteva cristale de hidrosulfid de sodiu.

Identificarea aldehidei formice, după oxidarea alcoolului metilic, se efectuează cu ajutorul reacțiilor: cu morfină sau codeină în acid sulfuric concentrat, acidul cromotrop, cu acidul fuxinosulfuros, cu rezorcină, cu nitroprusiat de sodiu (vezi aldehida formică). În urma acestei reacții, unele substanțe, ca alcoolul propilic, butilic, amilic, pot genera o colorație galbenă sau cafenie.

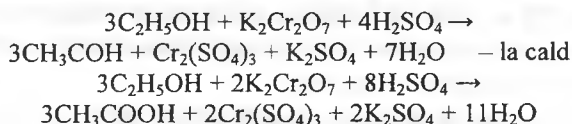
În cazul prezenței concomitente a aldehidei formice, 10 ml de soluție de analizat se tratează cu 5 ml AgNO<sub>3</sub> de 10% și 5 ml de NaOH de 30%. Se încălzește cu refrigerent ascendent timp de 10 minute și se distilează. Aldehida formică se oxidează în prezența acidului formic, care nu se distilează.

## ALCOOLUL ETILIC

**Reacția de obținere a iodoformului:** la 1 ml de distilat se tratează cu 2 ml sol. Hidroxid de sodiu de 5 % apoi se adaugă sol. de iod de 1 % în soluție de iodură de potasiu de 2 % și se încălzește la temperatură de 50 gr.c. Prezența alcoolului formează un miros de iodoform. În conc. mari se depune precipitat cu cristale caracteristice.



**Reacția de oxidare a alcoolului etilic:** 1 ml de distilat se tratează cu sol. acid sulfuric 10%, pînă la reacția acidă, apoi se adaugă cu picătura sol. de dicromat de potasiu de 10% pînă la o colorație roșie portocalie. După un repaus de cîteva minute se degajă aldehydă acetică cu miros caracteristic. Reacția nu este specifică.



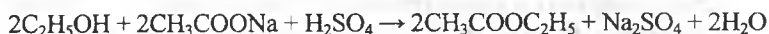
**Reacția de oxidare a alcoolului etilic și identificarea acestuia după aldehyda acetică:** 1 ml de soluție ce conține aldehydă acetică se tratează cu 1 pic. de amestec proaspăt preparat din volume egale de sol. apoasă de 20% de morfină și sol. apoasă de 5% de nitroprusiat de sodiu. Pentru aldehyda acetică apare o colorație albastră.

2-3 picături din soluția ce conține aldehydă acetică se introduc în capsula de porțelan sau se aplică pe o hârtie de filtru și se adaugă o picătură de amestec proaspăt preparat în volume egale de soluție apoasă de 20% de morfolină și soluție apoasă de 5% de nitroprusiat de sodiu. În prezența aldehydei acetice, apare o colorație albastră. Limita identificării este de 1 mcg în probă. Reacția este pozitivă pentru acroleină și pentru alte aldehyde.

Aldehyda propionică produce această reacție. în prezența unor concentrații mari, iar aldehyda formică nu o produce. Această reacție permite diferențierea alcoolului metilic de alcoolul etilic.

**Reacția de obținere a acetatului de etil:** 2 ml de distilat se tratează cu 0,5 ml acid sulfuric concentrat și 0,5 ml soluție saturată de acetate

de sodiu. Se încălzește la fierbere. În prezența alcoolului etilic se degajă miros caracteristic de acetat de etil.



**Reacția de obținere a benzoatului de etil:** la 1 ml de distilat se adaugă 1 ml clorură de benzoil. Soluția se agită, apoi picătură cu picătură se adugă soluția de hidroxid de sodiu de 10% până la dispariția mirosului neplăcut de clorură de benzoil. Mirosul de etilbenzoat indică prezența în probă a alcoolului etilic. Alcoolul metilic formează metal benzoate, care are un miros asemănător.



## ALCOOLUL IZOAMILIC

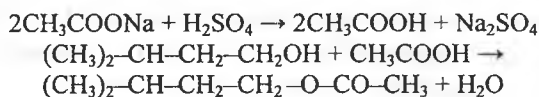
**Reacția cu aldehydă salicilică:** extrasul eteric se introduce în capsula de portelan. Eterul se evaporă, apoi se adaugă 1 ml de aldehydă salicilică de 1% și 3 ml acid sulfuric concentrate. După răcirea amestecului, se încălzește 3 minute la baie de apă. Prezența alcoolului izoamilic face să apară o colorație roz-roșie.

Reacția este pozitivă cu alcoolii care au mai mult de 3 atomi de carbon.

**Reacția cu p-dimetilaminobenzaldehydă:** extrasul eteric se introduce în capsula de portelan, eterul se evaporă apoi se adaugă 5-10 picături de soluție de p-dimetilaminobenzaldehydă în acid sulfuric concentrate.

Prezența alcoolului izoamilic face să apară o colorație roșie-închisă. La adăugarea apei apare o colorație violetă. Reacția da rezultate pozitive pentru alcoolii superiori.

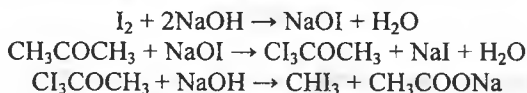
**Reacția de formare a acetatului de izoamil:** după evaporarea eterului rezidual se tratează cu 3-5 picături de soluție de permanganat de potasiu 10% și 0.03 g acetat de sodiu uscat. Se încălzește la baie de apă timp de 1-2 minute. Apare miros de acetat de amil.



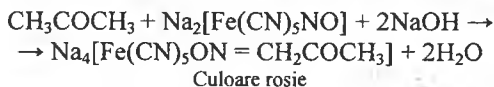
**Reacția de oxidare a alcoolului izoamilic:** reziduul după evaporarea eterului este tratat cu 3-5 picături soluție de permanganat de potasiu 10 % și 1-3 picături acid sulfuric concentrat. La încălzire apare miros de aldehida izovalerianică, apoi de acid izovalerianic.

## ACETONA

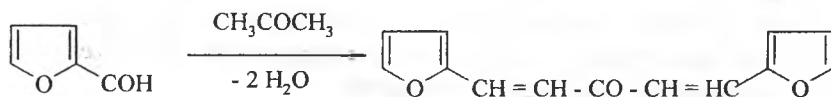
**Reacția de obținere a iodoformului:** la 2 ml de distilat se adaugă câteva picături de hidroxid de sodiu 10% și se încălzește până la 30°C, apoi se adaugă în picături soluție de iod-iodură, până când soluția rămâne de culoare galben-brună. În prezența acetonei la încălzire se formează iodoform cu miros caracteristic.



**Reacția cu nitroprusiatul de sodiu:** la 1 ml de distilat se adaugă 1 ml soluție de hidroxid de sodiu 10% și 5 picături soluție nitroprusiat de sodiu 1%. În prezența acetonei produsul se colorează în roșu-portocaliu.

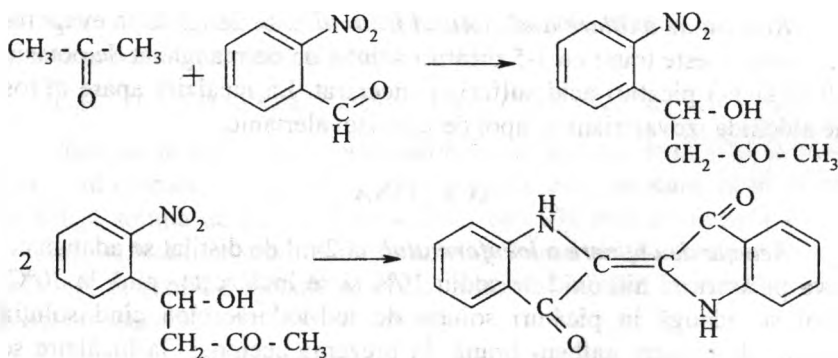


**Reacția cu furfurotul:** 1-2 ml de distilat se alcalinizează cu hidroxid de sodiu 10% și se adaugă câteva picături de furfurotul. În prezența acetonei se formează difurfuriliden acetona care cu acidul sulfuric dă o colorație violetă.



**Reacția cu o-nitrobenzaldehida:** 2 ml de distilat se tratează cu 2 ml soluție saturată de o-nitrobenzaldehidă și câteva picături de hidroxid de sodiu 30%. Apare o colorație galbenă, care trece în verde, iar după 10 minute în indigo.

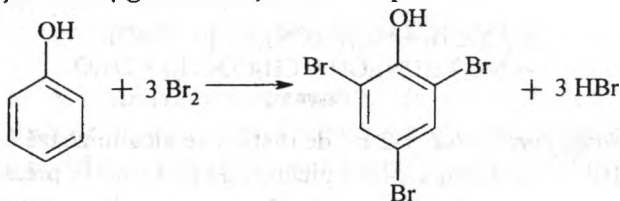




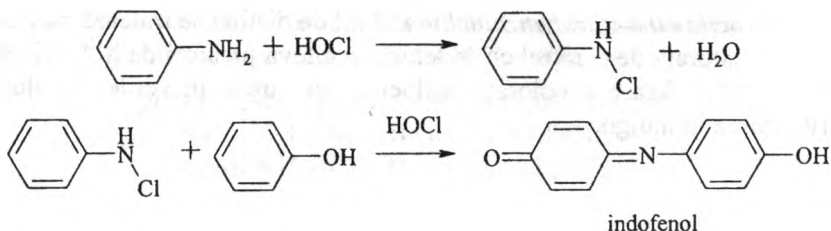
## FENOLUL

**Determinarea mirosului:** fenolul are un miros caracteristic și extrem de pătrunzător și se decelează în concentrație de 1/28.000.

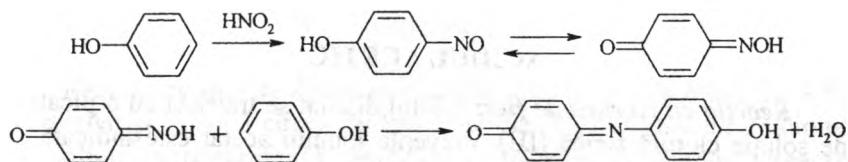
**Reacția cu apa de brom:** la 2 ml distilat se adaugă câteva picături apă de brom. Apare un precipitat alb-gălbui de tribromfenol. Sensibilitatea reacției de 10μg/ml. Reacția nu este specifică.



**Reacția de obținere a indofenolului:** la 2-3 ml distilat tratat cu anilină se adaugă 2-3 ml picături hipoclorură de sodiu 10%. Se obține o colorație albastră (indofenolul), care la adăugarea de acid vizează în roșu, iar prin alcalinizare redevine albastră.



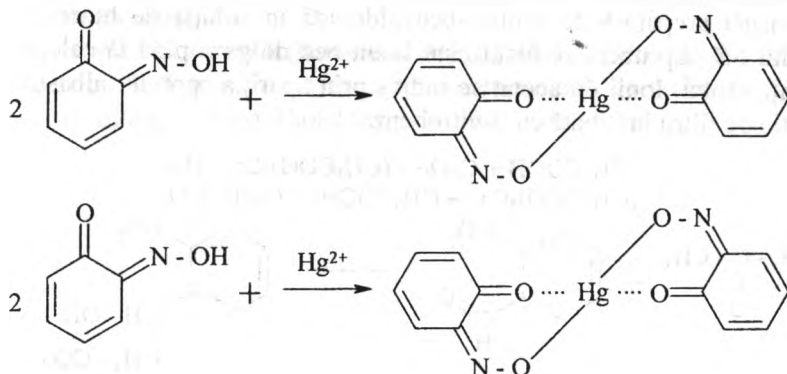
**Reacția Liberman:** la 1ml distilat se adaugă 0,5 ml reactiv Liberman (nitrit de sodiu în acid sulfuric concentrat), se lasă pe câteva minute. La răcire se adaugă cu picătura hidroxid de sodiu 4 mol/l pînă la reacția alcalină la turnesol. Apare colorația roșie-brună care trece în verde-albastru (indofenol).



**Reacția cu clorura de fier (III):** 1-2 ml de distilat se tratează cu câteva picături soluție clorură ferică 1%. Apare colorația violetă, care dispare la adăugarea de acizii minerali, alcool sau glicerină.

2-3 ml distilat se tratează cu 2 ml acid sulfuric concentrat (pe pereții eprubetei) și apoi cu 1-2 picături de benzaldehidă. Se încălzește pînă la fierbere. Apare colorație roșie.

**Reacția cu reactivul Milon:** la 1-2 ml de distilat se adaugă câteva picături reactiv Milon, apare o colorație roz-roșie după 10-15 minute. La încălzire pe baia de apă și adăugare de acid azotic culoarea apare imediat. Sensibilitatea reacției este de 10 μg/ml.



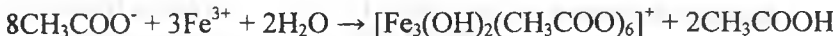
**Reacția cu benzaldehidă:** 0,1-0,5 ml de distilat, 2 ml de acid sulfuric concentrat și 1-2 picături de benzaldehidă se încălzește pînă la fierbere, apare o colorație roșie-închisă. După răcirea amestecului și adăugarea a 10 ml de apă și soluție de 10% de hidroxid de sodiu, pînă la reacția

alcalină la turnesol, colorația virează spre albastru-violet. Amestecat cu eter dietilic sau cloroform, stratul solventului organic se colorează în albastru-violet.

Această reacție este comună pentru fenol și o-crezoli. Ceilalți crezoli nu produc această reacție.

## ACIDUL ACETIC

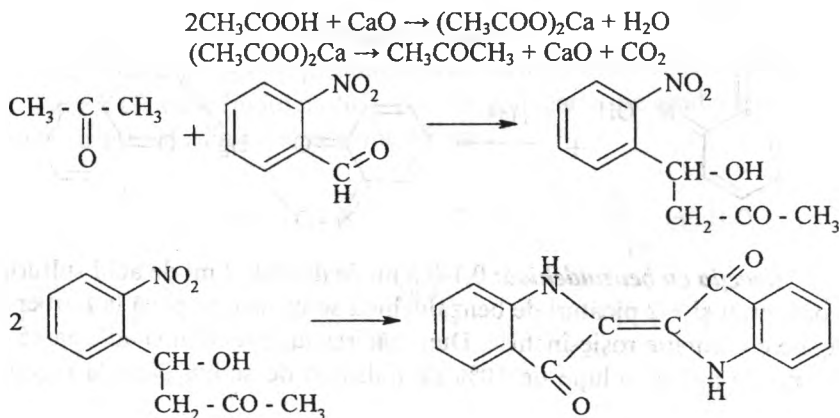
**Reacția cu clorură de fier:** 2-3 ml distilat se tratează cu o picătură de soluție clorură ferică (III). Prezența ionului acetat este indicată de apariția culorii roșii, iar la încălzire culoarea roșie trece în brun.



**Reacția cu nitrat de lantan:** 1 ml de distilat se tratează cu 0,5 ml soluție nitrat de lantan de 5%, 0,5 ml soluție alcoolică de iod de 0,25% și 5 picături de soluție 2,5% de amoniac. Apare colorație albastră-violetă.

Această reacție este împiedicată de sulfați, de fosfați și de cationii ce formează cu amoniacul precipitate.

**Reacția de obținere a indigoului:** la reziduu obținut în urma evaporării distilatului se adaugă amestec de oxid de calciu și carbonat de calciu ăă. Eprubeta se acoperă cu hîrtia de filtru ımbibată cu soluție proaspăt preparată de 0-nitro-benzaldehidă în soluția de hidroxid de sodiu 5%. Eprubeta se încălzește la un bec de gaz pînă la calcinarea conținutului. Ionii de acetat se indică prin apariția spotului albastru pe hîrtia de filtru ımbibată cu 0-nitrobenzaldehydă.

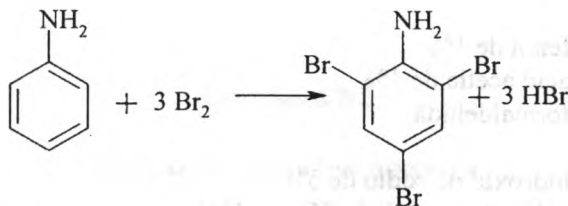


**Reacția de obținere a acetatului de etil:** 3-5 ml de distilat se evaporă la sec, care se tratează, cu 1 ml alcool etilic și 2 ml acid sulfuric concentrat. La încălzire se elimină miros specific de fructe.



### ANILINA

**Reacția cu apă de brom** se efectuează ca și cea cu fenol. La 2 ml de distilat se adaugă câteva picături apă de brom. Apare un precipitat alb-gălbui de tribromfenol. Sensibilitatea reacției de 10 $\mu$ g/ml. Reacția nu este specifică



**Reacția Hoffmann (reacția izonitrilului):** 1ml soluție de analizat se tratează cu 0,5ml soluție alcoolică de KOH de 10%, 2 picături de cloroform, amestecul se încălzește pînă la fierbere. Apare un miros neplăcut de izonitril.

**Reacția Jacquemin (formarea indofenolului):** 1ml de distilat se tratează cu 1ml fenol de 1% și 0,5 ml hipoclorit de sodiu de 10%. Apare o colorație albastră.

## Lucrarea N1

„Grupa compușilor toxici, care se izolează din materialul biologic prin antrenare cu vapori de apă”

### Preparate și reactive necesare

Model de acid cianhidric

Cloroform

Tetraclorură de carbon

Soluție de cloralhidrat de 1%

Alcool etilic

Alcool izoamilic

Acetonă

Soluție de fenol de 1%

Soluție de acid acetic de 1%

Soluție de formaldehidă

Anilină

Soluție de hidroxid de sodiu de 5%

Soluție de sulfat de fier (II)  $\text{FeSO}_4$  de 40%

Soluție de acid clorhidric de 10%

Soluție de clorură de fier (III)

Soluție alcoolică de hidroxid de sodiu de 10%

Soluție de acid azotic de 10%

Soluție de nitrat de argint de 10%

Soluție de acid sulfuric de 10%

Soluție de rezorcină de 1%

Soluție de hidroxid de sodiu de 10%

Reactiv Fehling I: soluție apoasă de sulfat de cupru de 7%

Reactiv Fehling II: soluție de tartrat de sodiu și potasiu de 35%

Reactiv Nessler

Soluție de acid fuxinsulfuros

Acid sulfuric concentrat

Soluție de violet de metil de 0,1%

Acid salicilic (cristalin)

Permanganat de potasiu (cristalin)

Soluție de acid oxalic de 5%

Soluție de iod de 1% în soluție de iodură de caliu de 2%

Acetat de sodiu (cristalin)

Soluție de bicromat de potasiu de 10%  
P-dimetilaminobenzaldehidă: 5% de soluție în acid sulfuric (concentrat)  
Soluție de nitroprusiat de sodiu de 1%  
Apă de brom  
Hipoclorură de sodiu  
Codeină

### **Aparate și veselă chimică**

Reșou electric  
Eprubete  
Eprubete gradate  
Pipete  
Pară de cauciuc

### **Lucrarea N2**

#### **Preparate și reactive necesare**

Soluție de hidroxid de sodiu de 5%  
Soluție de sulfat de fier (II)  $\text{FeSO}_4$  de 40%  
Soluție de acid clorhidric de 10%  
Soluție de clorură de fier (III)  
Soluție alcoolică de hidroxid de sodiu de 10%  
Soluție de acid azotic de 10%  
Soluție de nitrat de argint de 10%  
Soluție de acid sulfuric de 10%  
Soluție de rezorcină de 1%  
Soluție de hidroxid de sodiu de 10%  
Reactiv Fehling I: soluție apoasă de sulfat de cupru de 7%  
Reactiv Fehling II: soluție de tartrat de sodiu și potasiu de 35%  
Reactiv Nessler  
Soluție de acid fuxinsulfuros  
Acid sulfuric concentrat  
Soluție de violet de metil de 0,1%  
Acid salicilic (cristalin)  
Permanganat de potasiu (cristalin)  
Soluție  $\text{I}_2$  de 1% în soluție KI de 2%  
Acetat de sodiu (cristalin)

Soluție de bicromat de potasiu de 10%  
P-dimetilaaminobenzaldehidă de 5% în soluție de acid sulfuric (concentrat)  
Soluție de nitroprusiat de sodiu de 1%  
Apă de brom  
Hipoclorură de sodiu  
Codeină

#### **Aparate și veselă chimică**

Aparate pentru distilare și obținerea vaporilor de apă:  
Bain-marie  
Reșou electric  
Stativ pentru biurete  
Eprubete gradate  
Eprubete  
Flacoane de penicilină  
Baloane conice cu capacitatea de 100 ml  
Pipete chimice  
Pară de cauciuc.

## BIBLIOGRAFIE

1. Brodicico T., Valica V. *Curs de chimie toxicologică*. Chişinău, Centrul Editorial-Poligrafic *Medicina*, 2003.
2. Cotrău M., Popa L., Stan T., Preda N., Kineses-Ajtay M. *Toxicologie*. Bucureşti, Ed. Medicală, 1991.
3. Cotrău M., Proca M. *Toxicologie analitică*. Bucureşti, Ed. Medicală, 1988.
4. Guţu N. *Toxicologie*. Chişinău, Ştiinţa, 1995.
5. Voicu A. V. *Toxicologie clinică*. Bucureşti, Ed. Albatros, 1997.
6. Крамаренко В. Г. *Токсикологическая химия*. Киев, Высшая школа, 1989.
7. Белова А. В. *Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии*. Москва, Медицина, 1976.
8. Швайкова М. Д. *Токсикологическая химия*. Москва, Медицина, 1975.