

Фториды и кремнефториды

Фтор – элемент 7 группы периодической системы Д.И.Менделеева, в свободном виде в природе не встречается. Его основной минерал флюорит (плавиковый шпат) – CaF_2 встречается в виде месторождений на всех континентах.

Фтор в небольших количествах входит в состав организма человека. Он участвует в образовании эмали зубов, костной ткани, в обмене веществ, в активации некоторых ферментов.

Основные соединения фтора – это фтороводородная (плавиковая) кислота, фториды, гидрофториды металлов, фторбораты и фторсиликаты, а также фторволокна (фторкаучуки, фторопласты), фтороуглероды.

Медицинское значение имеют фторид натрия и фторотан. Натрия фторид находит применение в стоматологии в виде 2% раствора, а также для профилактики кариеса в таблетках по 0,0005 г. Фторотан – это средство для ингаляционного наркоза. Он быстро выводится из организма и почти не вызывает раздражения слизистых оболочек.

Фтор и его соединения сильнотоксичны. Контакт с фтором вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек носа и глаз, дерматиты, конъюнктивиты, отек легких. ПДК для фтора составляет 0,03 мг/м³, непереносимая концентрация – 77 мг/м³. Некоторые фторорганические соединения могут медленно выделять фтор или летучие соединения фтора и приводить к хроническим отравлениям. Из ЖКТ всасываются даже плохо растворимые соли. Кислая среда желудочного сока способствует их переходу в растворимое состояние. Выводятся соединения фтора почками.

Фторид натрия – это белый порошок, при действии сильных кислот разлагается с выделением фтороводородной кислоты – сильнейшего раздражающего средства, вызывающего раздражение слизистых оболочек и отек легких. Фторид натрия (технический) применяется в сельском хозяйстве в качестве инсектицида и зооцида.

При отравлении фторидом натрия наблюдаются слабость, головокружение, тошнота, боли под ложечкой, понос, слюнотечение, судороги.

При вскрытии обнаруживают венозное полнокровие внутренних органов, жидкую кровь в полостях сердца, почек, тяжелые дистрофические и некробиотические явления.

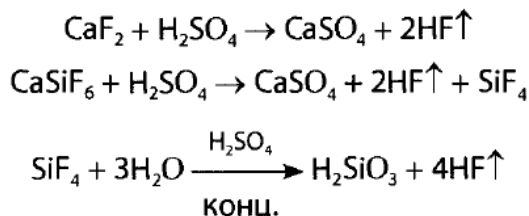
Кремнефторид натрия – это белый, иногда желтоватый или сероватый порошок без запаха, малорастворим в холодной воде. Технический кремнефторид применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями сахарной свеклы, хлопчатника, зерновых культур.

Кремнефторид обладает способностью всасываться через кожные покровы. При отравлении кремнефторидами наблюдается поражение нервной системы и нарушение обмена веществ. Явления отравления выражаются обильным слюнотечением, рвотой, болями в животе. Наблюдается сухость кожи, трещины, гнойная сыпь, учащенное дыхание, раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей. При вдыхании большого количества пыли кремнефторидов может наступить смерть. При хронических отравлениях отмечаются заболевания зубов и некоторых костей.

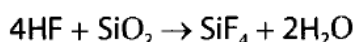
Изолирование фторидов и кремнефторидов из технических препаратов и биологического материала (органы трупов, рвотные массы, содержимое желудка) проводится в присутствии суспензии оксида кальция для исключения потери исследуемых веществ. В фарфоровый тигель вносят 25 г измельченного объекта, прибавляют 13–14 мл суспензии оксида кальция (5 г оксида кальция и 15 мл воды очищенной). Смесь хорошо перемешивают, смачивают раствором нитрата аммония, высушивают и сжигают. Зола промывают водой и высушивают. В золе должен содержаться малорастворимый фторид или кремнефторид кальция.

Обнаружение фторидов и кремнефторидов в полученной золе проводят с помощью химических реакций «травления» стекла, образования геля ортокремниевой кислоты и с ализаринциркониевым лаком.

Реакция «травления» стекла. Часть золы помещают в платиновый тигель, прибавляют небольшое количество концентрированной серной кислоты. Тигель накрывают часовым стеклом, нижнюю поверхность которого предварительно покрывают слоем воска или парафина и с помощью иглы делают надпись. Тигель оставляют на сутки при комнатной температуре. Затем часовое стекло снимают, освобождают от парафина (воска). Наличие на стекле нанесенной надписи свидетельствует о присутствии в исследуемом объекте фторидов или кремнефторидов.



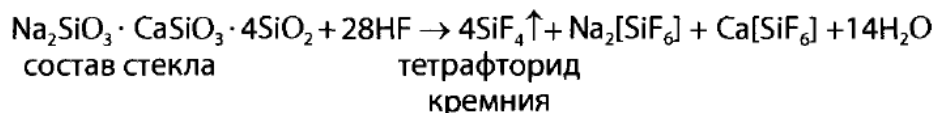
Выделяющийся фтористый водород взаимодействует с оксидом кремния, содержащимся в стекле. Происходит «разъедание» стекла.



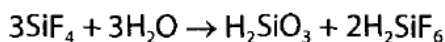
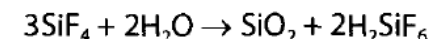
Данная реакция малочувствительна. Предел обнаружения фторидов и скорость проведения реакции можно повысить, если тигель с золой и серной кислотой подогреть. Но в этом случае на стекло наносят слой лака, высушивают и также делают соответствующую надпись.

Реакция образования геля ортокремниевой кислоты. В пробирку вносят часть полученной золы и несколько капель концентрированной серной кислоты. К отверстию пробирки подносят платиновую проволоку (или стеклянную палочку), на конце которой имеется капля воды. Помутнение капли воды указывает на наличие фторидов или кремнефторидов в исследуемой пробе.

Эта реакция основана на том, что при действии серной кислоты на золу выделяется фтористый водород. Он реагирует со стенками пробирки, образуя газообразный тетрафторид кремния.

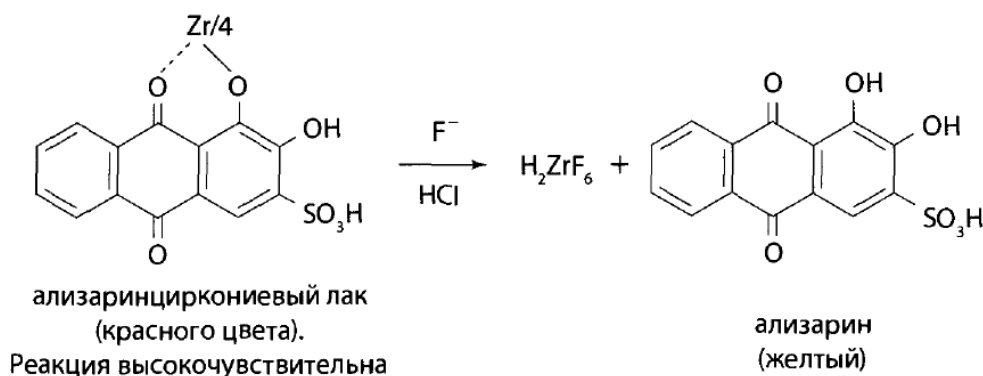


Тетрафторид кремния гидролизруется водой с образованием геля SiO_2 или H_2SiO_3 и кремнефтористоводородной кислоты.



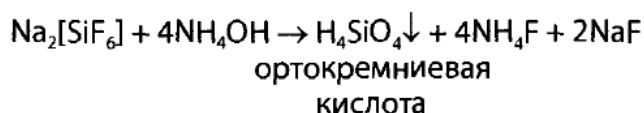
Наблюдается помутнение капли воды на стеклянной палочке или платиновой проволоке.

Реакция с ализаринциркониевым лаком. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю смеси, состоящей из равных объемов 0,25% раствора ализаринового красного и 0,25% раствора нитрата циркония. После подсушивания на полученное пятно красного цвета наносят каплю исследуемого раствора. При наличии фторидов или кремнефторидов наблюдают изменение окраски пятна на желтую.



Реакции отличия фторидов и кремнефторидов. Чтобы отличить препараты фторида от кремнефторидов, используют реакции с раствором аммиака, гидроксидом натрия, солями калия и реакцию образования геля ортокремниевой кислоты.

Реакция с раствором аммиака. К водному раствору исследуемого вещества прибавляют несколько капель 10% водного раствора аммиака. При подогревании в присутствии кремнефторидов выпадает студенистый осадок (нерастворимая ортокремниевая кислота).

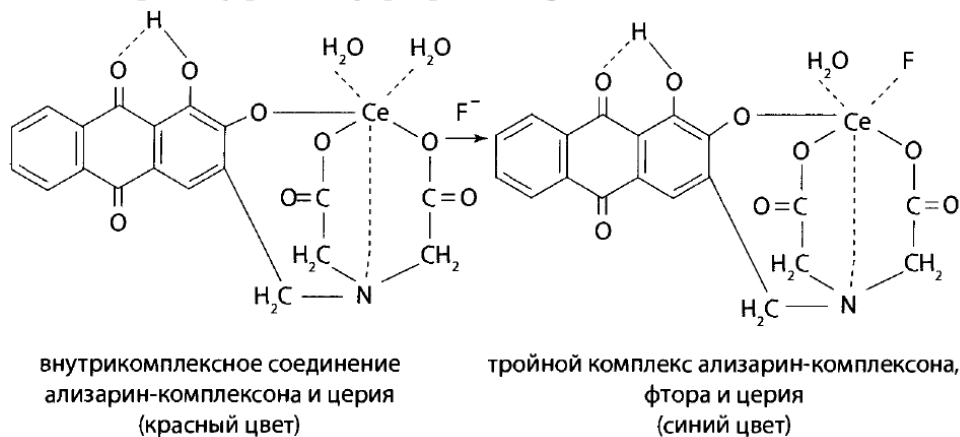


Реакция с раствором гидроксида натрия. К 5 мл водного раствора исследуемого вещества добавляют 3 мл 10% раствора гидроксида натрия. В присутствии кремнефторидов наблюдают образование белого студенистого осадка.

Реакция с солями калия. К 3 мл исследуемого раствора прибавляют 4 мл 5% раствора хлорида калия и 5 мл этилового спирта. В присутствии кремнефторидов выпадает белый осадок состава K_2SiF_6 . Этиловый спирт ускоряет выпадение осадка.

Образование геля ортокремниевой кислоты. В отличие от фторидов, реакция проводится обязательно в платиновом или железном тигле с использованием ранее описанной методики. В этих условиях фториды не дают реакции образования ортокремниевой кислоты.

Количественное определение фторидов. Для количественного определения используют спектрофотометрический метод, основанный на образовании тройного комплекса ализарин-комплексона, церия и фтора. В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят 1–10 мл исследуемого раствора, 10 мл 0,0005 М раствора ализарин-комплексона, 2 мл ацетатного буферного раствора (рН=5,0) и прибавляют 10 мл 0,0005 М водного раствора нитрата церия. Содержимое колбы доводят водой до метки и через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 610 нм. Содержание фторидов рассчитывают по стандартному раствору фторида натрия.



Метод позволяет определять содержание фторидов в объекте от 5 мг и более.