

ФБГОУ ВО
«Волгоградский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

МЕТОДЫ ФАРМАКОПЕЙНОГО АНАЛИЗА

СОЛОДУНОВА Г.Н.

ФАРМАКОПЕЙНЫЙ АНАЛИЗ
ПРЕПАРАТОВ VII ГРУППЫ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ
Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Занятие 2
V семестр

Волгоград, 2021

**ФАРМАКОПЕЙНЫЙ АНАЛИЗ
ПРЕПАРАТОВ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА – ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.**

ЗАНЯТИЕ № 2

V семестр

**ВОПРОСЫ К ЗАНЯТИЮ
ЧАСТЬ 1**

1. Галогениды щелочных металлов – хлориды кали, натрия.
2. Галогениды щелочных металлов – бромиды натрия, калия.
3. Галогениды щелочных металлов – йодиды калия, натрия.
4. Галогениды щелочных металлов – натрия фторид.

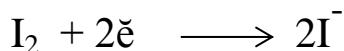
ЧАСТЬ 2

1. Кислота хлористоводородная.
2. Йод, спиртовые растворы йода.
3. Хлорная известь.

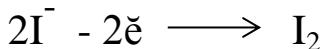
**ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА
ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Из галогенов в молекулярном состоянии в медицинской практике применяется только йод. Широкое применение находят соли галогеноводородных кислот (галиды): хлориды, бромиды, йодиды калия и натрия, в которых галоген находится в степени окисления -1. Из солей кислородсодержащих кислот применяются гипохлориты, в которых галоген находится в степени окисления + 1.

Галогены в молекулярном состоянии являются окислителями, например:

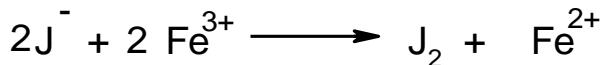


Окислительные свойства галогенов уменьшаются от фтора к йоду. Okислительные свойства йода используются в анализе его и его препаратов. Галиды (галогениды) являются восстановителями:

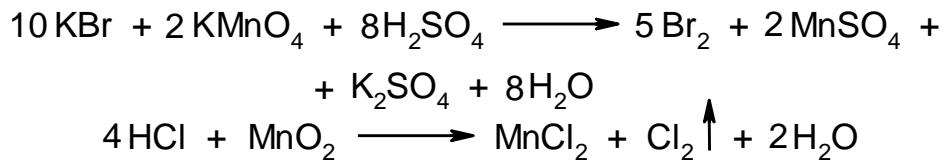


Легче всего отдает электрон йодид-ион, т.е. в сравнении с другими галидами (хлоридами, бромидами) - это более сильный восстановитель. Это его свойство используется при анализе хлоридов, бромидов и йодидов в смеси, а также в анализе чистоты, когда примесь одного галида приходится обнаруживать в присутствии другого, являющегося лекарственным средством. Так, примесь йодидов в калия бромиде можно определить по реакции с

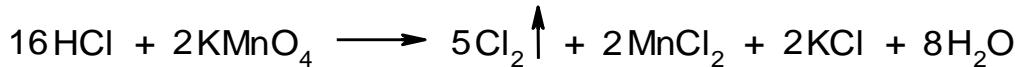
хлоридом железа (III), который, являясь слабым окислителем, на вступает в реакцию с калия бромидом, а реагирует с более сильным восстановителем - калия йодидом.



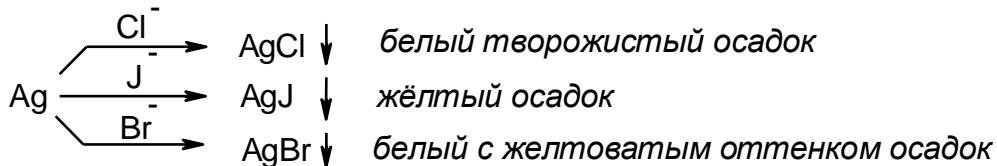
Молекулярные бром и хлор из соответствующих галидов вытесняются более сильными окислителями:



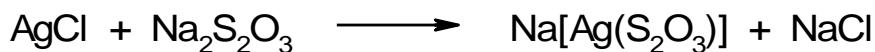
Хлор из хлоридов можно выделить перманганатом калия при $\text{pH} < 1,0$:



Общей реакцией на галиды является реакция образования нерастворимых в азотной кислоте осадков галидов серебра, которые можно различить по окраске и различной растворимости в растворе аммиака и карбоната аммония. Хлорид серебра растворим в растворе аммиака и карбоната аммония, бромид серебра - в растворе аммиака, йодид серебра нерастворим в растворах аммиака и карбоната аммония.



Все три галида серебра растворимы в растворе тиосульфата натрия с образованием комплекса $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$, например:



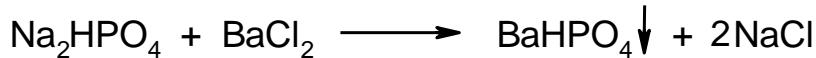
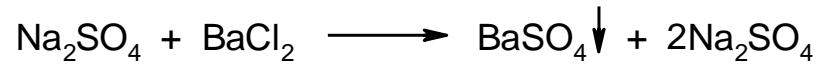
ХЛОРИДЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ **NaCl, KCl**

Хлориды натрия и калия являются ионными веществами, хорошо растворимыми в воде. При растворении они образуют катион металла и хлорид-ион. Водные растворы имеют нейтральную реакцию, как соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием. Химические свойства обусловлены наличием соответствующих катионов и анионов.

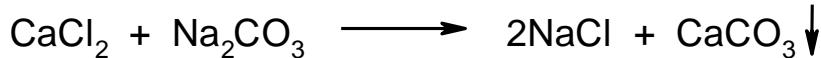
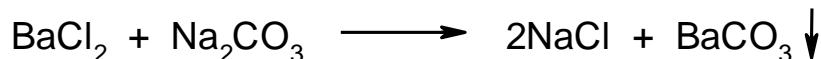
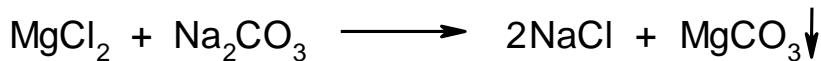
Получение

Натрия хлорид:

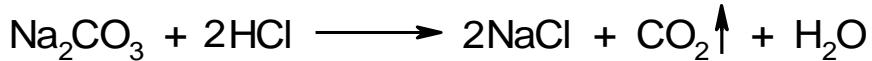
Натрия хлорид - единственный галогенид из этой группы препаратов, который широко распространен в природе в виде массивных отложений каменной соли. Она и является основным источником для получения препарата. Водно-солевые растворы сначала очищают от примесей. Очистку производят последовательно. Вначале очищают от сульфатов и фосфатов, обрабатывая хлоридом бария:



Раствор натрия хлорида отделяют от осадка декантацией нагревают и обрабатывают карбонатом натрия для осаждения солей кальция, магния и бария:



Раствор вновь декантируют и нейтрализуют соляной кислотой до удаления карбонатов:



Затем раствор упаривают до начала кристаллизации. Кристаллы отфильтровывают и высушивают при 200 °C.

Для получения более чистого натрия хлорида его перекристаллизовывают из соляной кислоты, в которой он плохо растворим, а примеси растворимы хорошо.

Калия хлорид:

Источники получения калия хлорида - минерал сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ или карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Из них выделяют калия хлорид методом флотации, а затем очищают аналогично натрия хлориду.

Подлинность

Реакции на ионы натрия:

1. *Окрашивание пламени:*

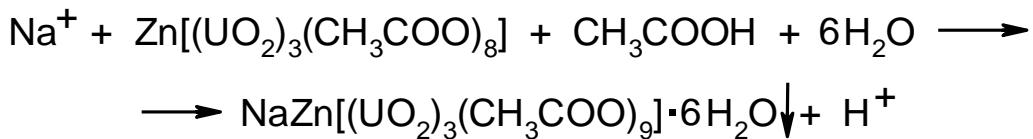
Соль натрия, внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в желтый цвет.

Методика:

Сделать петлю из тонкой медной проволоки и прокалить; обмакнуть петлю в раствор или кристаллы соли натрия и внести в бесцветное пламя. Пламя окрашивается в жёлтый цвет.

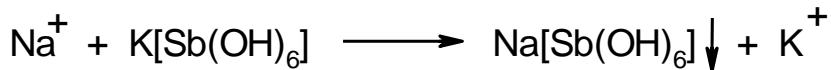
2. Реакция с цинкауранилакетатом :

Соли натрия образуют желтый кристаллический осадок с цинка уранил ацетатом в разбавленной уксусной кислоте, который не растворим в уксусной кислоте:

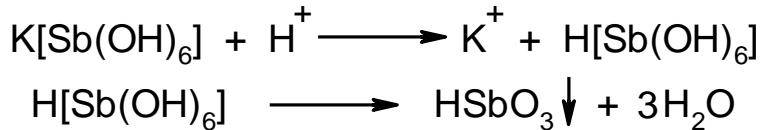


3. Реакция с антимонатом калия.

Гексагидроксостибат-ион в строго нейтральной среде образует с ионами натрия белый кристаллический осадок гексагидроксостибата натрия:



В щелочной среде осадок не образуется, в кислой - образуется осадок сурьмяной кислоты:



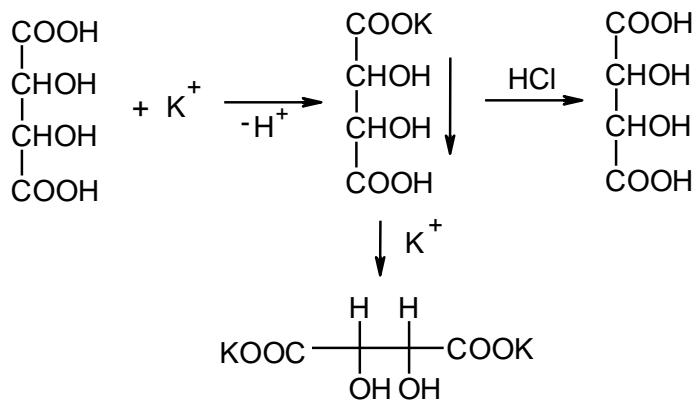
Реакции на ионы калия:

1. Окрашивание пламени:

Соль калия, внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в фиолетовый цвет, а если рассматривать его через фиолетовое стекло - в пурпурнокрасный.

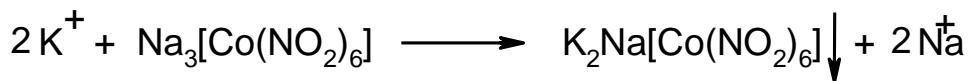
2. Реакция с винной кислотой:

Соли калия взаимодействуют с раствором винной кислоты образуя белый кристаллический осадок кислой соли - гидротартрата калия. Средняя соль легко растворима в воде, поэтому при добавлении к осадку кислой соли избытка ионов калия - осадок растворяется. Осадок растворим и в минеральных кислотах и в растворах едких щелочей. Однако в уксусной кислоте осадок кислой калиевой соли - нерастворим. Образованию осадка способствует охлаждение реакционной смеси, встряхивание и потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки:



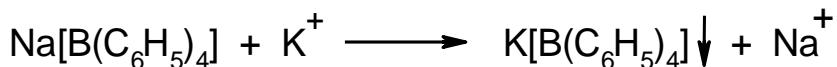
3. Реакция с кобальтонитритом натрия:

Ионы калия образуют нерастворимую двойную комплексную соль гексонитрокобальтата калия-натрия. Реакцию проводят в слабокислой среде. При потирании стеклянной палочкой о стенки сосуда выпадает желтый кристаллический осадок двойной соли гексанитрокобальтата калия-натрия. Определению мешают соли аммония, которые необходимо предварительно удалить:



3. Реакция с тетрафенилборатом натрия:

Соли калия реагируют с тетрафенилборатом натрия с образованием мелко-кристаллического объемного осадка, нерастворимого в минеральных кислотах. Эта реакция идет в присутствии многих других катионов и анионов:

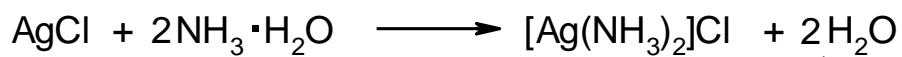
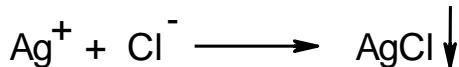


Поскольку ионы натрия и калия являются антагонистами по физиологическому действию, в натрия хлориде определяют примесь ионов калия с винной кислотой, а в калия хлориде - примесь ионов натрия по изменению окраски пламени.

Реакции на хлорид-ионы:

4. Образование хлорида серебра:

Хлориды с раствором нитрата серебра образуют белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в азотной кислоте но растворимый в растворе аммиака и карбоната аммония:



Для солей органических оснований испытание растворимости образовавшегося осадка хлорида серебра проводят после отделения осадка и промывания его водой.

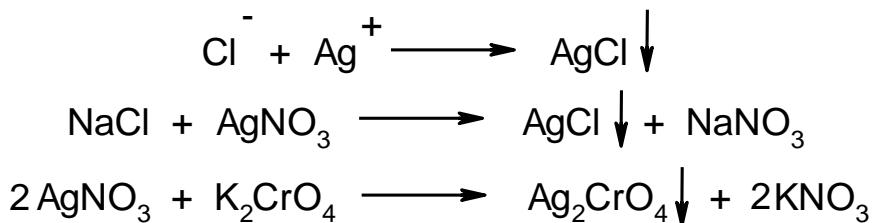
Количественное определение

Количественное определение хлоридов щелочных металлов определяют осадительным титрованием. Метод осадительного титрования основан на реакции образования осадка практически нерастворимого хлорида серебра. Этот осадок выпадает быстро, без образования насыщенных растворов. К методам осадительного титрования хлоридов относят аргентометрическое (прямое и обратное) и меркурометрическое титрование.

Аргентометрическое титрование.

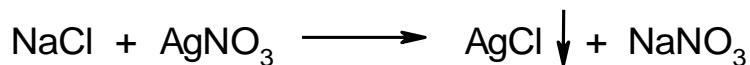
1. Метод Мора (прямое титрование):

Метод основан на реакции осаждения ионов хлора Cl^- катионами серебра. В качестве рабочего раствора применяют нитрат серебра. Индикатор метода Мора – хромат калия. Он образует с лишней каплей рабочего раствора нитрата серебра (когда все хлорид-ионы уже осаждены) оранжево-красный осадок хромата серебра. Растворимость хромата серебра значительно выше растворимости хлорида серебра, поэтому в первую очередь образуется осадок хлорида серебра и только после его полного осаждения образуется хромат серебра. Титрование ведётся в нейтральной или слабо-щелочной среде (в кислой среде чувствительность индикатора резко понижается, а в сильно щелочной среде нитрат серебра разлагается с образованием нерастворимого Ag_2O):



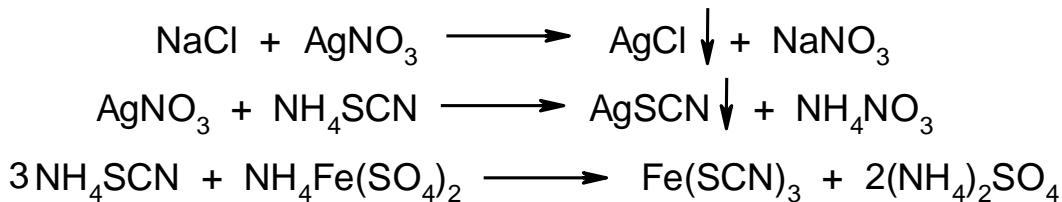
2. Метод Фольгарда (тиоцианатометрическое титрование) (способ обратного титрования):

Суть метода заключается в том, что к исследуемому раствору хлорида щелочного металла приливают избыток титрованного раствора нитрата серебра.



Избыточное количество рабочего раствора нитрата серебра оттитровывается вторым рабочим раствором тиоцианатом аммония. Индикатор метода Фольгарда – насыщенный раствор железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В

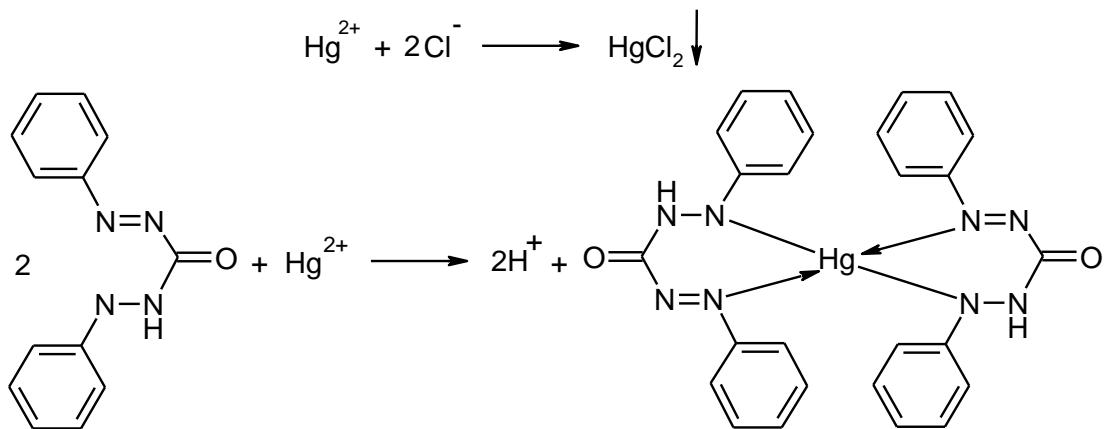
точке эквивалентности малейший избыток тиоцианата аммония вызывает образование кроваво-красного тиоцианата железа:



Количество нитрата серебра, пошедшего на титрование хлорида щелочного металла вычисляют по разнице.

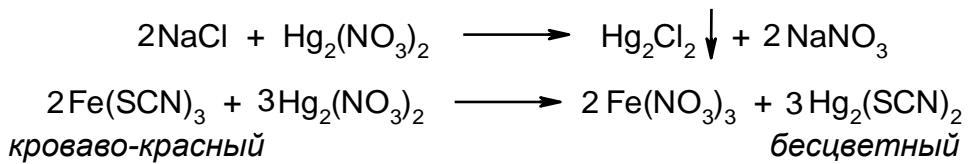
Меркуриметрическое титрование

Метод основан на образовании малодиссоциирующих соединений ртути (II). Рабочий раствор – нитрат ртути $Hg(NO_3)_2$ осаждает хлорид-ионы. В точке эквивалентности лишняя капля рабочего раствора взаимодействует с индикатором дифенилкарбазидом с образованием комплекса сиреневого цвета:



Меркурометрическое титрование

Данный метод отличается от меркурииметрии рабочим раствором; метод основан на образовании малодиссоциирующих соединений ртути (I). Рабочий раствор – нитрат ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ осаждает хлорид-ионы. В точке эквивалентности лишняя капля рабочего раствора взаимодействует с индикатором тиоцианатом железа, имеющего кроваво-красную окраску, с образованием тиоцианата ртути (I), не имеющего окраски:



Хранение

Натрия и калия хлориды хранят в сухом месте в плотно-укупоренных склянках.

Применение

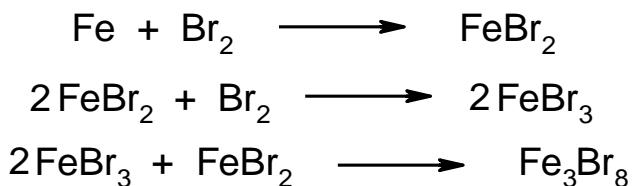
Натрия хлорид содержится в крови и тканевых жидкостях организма. Концентрация в крови его составляет 0,5 %. Основная роль натрия хлорида - обеспечить постоянство осмотического давления. Натрий является внеклеточным ионом, а калий – внутриклеточным ионом. Калия хлорид применяется при нарушении сердечного ритма, особенно при интоксикации сердечными гликозидами, что связано с обеднением клеток миокарда ионами калия. Кроме того калия хлорид применяется при гипокалиемии, которая возникает при длительном приеме диуретиков.

БРОМИДЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ NaBr, KBr

Получение

I способ:

Железные стружки обрабатывают водой и добавляют бром, к образовавшемуся бромиду железа (II) добавляют еще брома до образования смешанной соли:



Бромид железа (II) и (III) имеет состав $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3$. Далее бромида закисно-окисного железа упаривают и добавляют раствор карбоната натрия:



Гидроксиды железа (II) и (III) отфильтровывают, фильтрат подкисляют бромоводородной кислотой и упаривают до начала кристаллизации. Натрия бромид кристаллизуется в виде дигидрата $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который сушится при 110 - 130 °C до образования безводной соли.

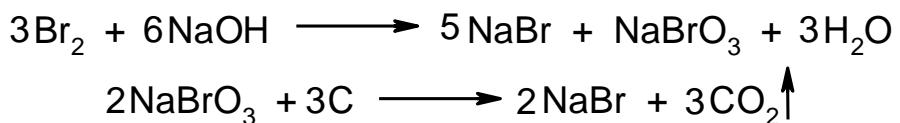
II способ:

Широко применяется метод получения бромидов, основанный на взаимодействии брома с гидроксидом или карбонатом натрия в присутствии восстановителей (формиата натрия):



III способ:

Бромиды можно получить также путем пропускания брома в горячий раствор едкого натра. После выпаривания раствора осадок, представляющий собой смесь бромида и бромата натрия или калия, нагревают с древесным углем:



Бромиды натрия и калия белые кристаллические порошки, хорошо растворимые в воде. Натрия бромид гигроскопичен. Степень увлажнения его регламентируется путем определения потери в массе при высушивании (не более 4 %). Реакция среды водных растворов нейтральна. Для идентификации применяются реакции на катионы и анионы.

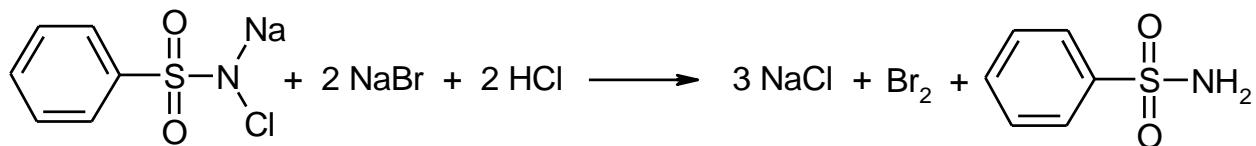
Реакции на ионы калия:

(Смотри выше).

Реакции на бромид-ионы:

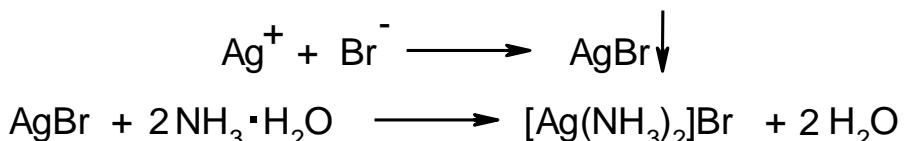
1. *Окисление до свободного брома.*

Бромиды идентифицируют по реакции выделения брома окислительно-восстановительной реакции между бромидом и хлорамином в кислой среде. Выделяющийся в результате реакции бром, извлекают хлороформом, в котором он растворим лучше, чем в воде, окрашивая его в желто-бурый цвет:



2. Образование бромидов серебра.

Растворы бромидов с раствором нитрата серебра образуют бело-желтый творожистый осадок бромида серебра, нерастворимый в азотной кислоте и трудно растворимый в растворе аммиака:



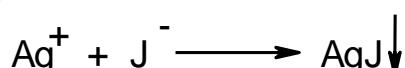
Определение примесей

Примесь йодидов в натрия и калия бромиде:

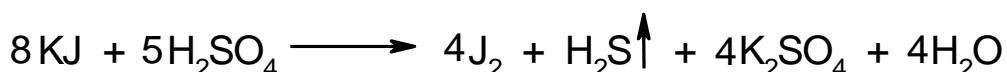
- ✓ Примесь йодидов в натрия и калия бромиде открывается с раствором хлорида железа (III): йодиды являются восстановителями. Слабые окислители выделяют из йодидов йод, обнаруживаемый по характерному цвету и по посинению раствора крахмала.



- ✓ Растворы иодидов с раствором нитрата серебра образуют желтый творожистый осадок иодида серебра, нерастворимый в азотной кислоте и нерастворимый в растворе аммиака:



- ✓ Концентрированная серная кислота разлагает йодиды даже на холоду. Йодид легко окисляется до свободного йода:



При нагревании 0.1 г препарата с 1 мл концентрированной серной кислоты выделяются фиолетовые пары йода.

Количественное определение

Количественное определение бромидов щелочных металлов определяют осадительным титрованием аналогично хлоридам.

Хранение

Натрия и калия бромиды хранят в сухом месте в плотно-укупоренных склянках.

Применение

Успокаивающее действие препаратов брома основано на их способности усиливать процессы торможения в коре головного мозга. Бромиды могут восстанавливать равновесие между процессами возбуждения и торможения, особенно при повышенной возбудимости центральной нервной системы. Поэтому бромиды находят применение при неврастении, повышенной раздражительности.

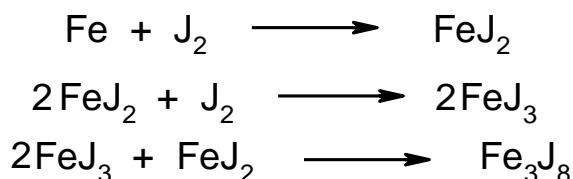
ЙОДИДЫ КАЛИЯ И НАТРИЯ

NaJ, KJ

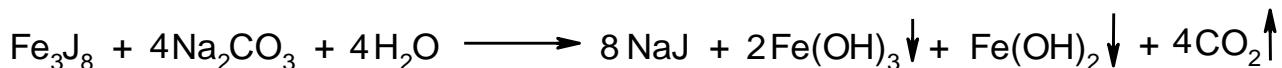
Получение

Йодиды получают также как и бромиды.

Железные стружки обрабатывают водой и добавляют йод, к образовавшемуся йодиду железа (II) добавляют еще йода до образования смешанной соли:



Йодид железа (II) и (III) имеет состав FeJ_2 2FeJ_3 . Далее йодида закисно-окисного железа упаривают и добавляют раствор карбоната натрия:



Гидроксиды железа (II) и (III) отфильтровывают, фильтрат подкисляют йоводородной кислотой и упаривают до начала кристаллизации.

Широко применяется метод получения йодидов, основанный на взаимодействии йода с гидроксидом или карбонатом натрия в присутствии восстановителей (формиата натрия) (реакцию см. выше)

Йодиды можно получить реакцией диспропорционирования йода в щелочной среде: путем пропускания йода в горячий раствор едкого натра. После выпаривания раствора осадок, представляющий собой смесь йодида и йодата натрия или калия, нагревают с древесным углем (реакцию см. выше):

Калия и натрия йодиды - бесцветные или белые кристаллические порошки. Гигроскопичны, отсыревают во влажном воздухе. Являясь восстановителями, вступают в реакцию с кислородом воздуха, выделяя при этом йод, вследствие чего при неправильном хранении буреют. Катализатором реакции является свет, поэтому хранить эти препараты необходимо в склянках из оранжевого стекла в защищенном от света месте. Водные растворы имеют

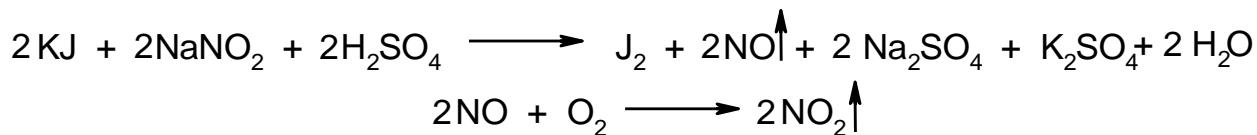
нейтральную реакцию среды. Идентификацию проводят по катионам и аниону.

Реакции на ионы калия и натрия:
(Смотри выше).

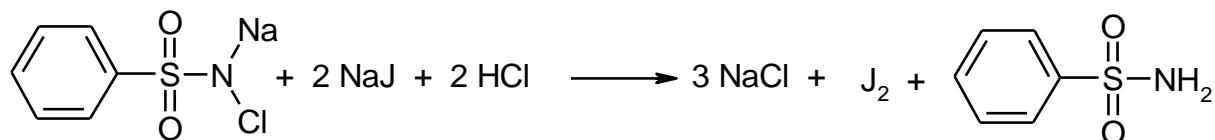
Реакции на йодид-ионы:

1. Окисление до молекулярного иода.

- ✓ Йодиды являются восстановителями. Слабые окислители выделяют из йодидов йод, обнаруживаемый по характерному цвету и по посинению раствора крахмала. Сильные окислители могут окислить выделяющийся йод до бесцветных йодатов, поэтому большое значение имеет выбор окислителя и его концентрация. ГФ рекомендует использовать раствор хлорида железа (III) или нитрита натрия. Йод извлекается в несмешивающийся с водой хлороформ, в котором он имеет фиолетовую окраску. Реакцию с раствором нитрита натрия следует проводить под тягой (выделение оксидов азота).

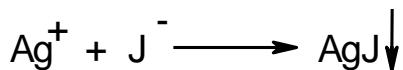


- ✓ Йодиды идентифицируют по реакции выделения йода окислительно-восстановительной реакции между йодидом и хлорамином в кислой среде. Выделяющийся в результате реакции йод, извлекают хлороформом, в котором он растворим лучше, чем в воде, окрашивая его в розово-сиреневый цвет:



2. Образование йодида серебра.

Растворы йодидов с раствором нитрата серебра дают желтый творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте и растворе аммиака, но легко растворимый в растворе тиосульфата натрия:

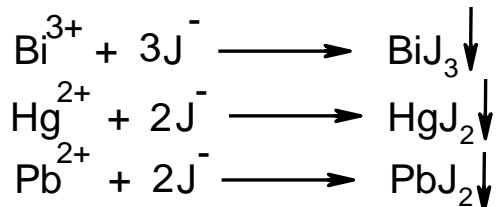


3. Окисление серной кислотой.

При нагревании 0,1 г препарата с 1 мл концентрированной серной кислоты выделяются фиолетовые пары йода (реакцию см. выше).

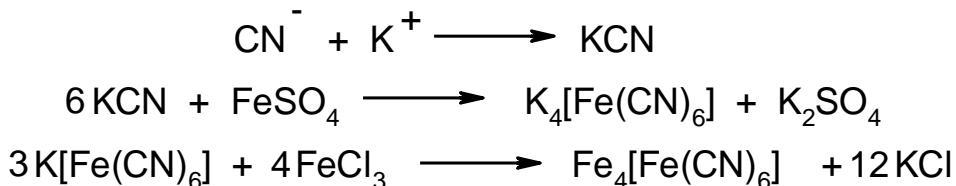
4. Образование йодидов висмута, ртути и свинца.

Йодид-ион осаждается ионами металлов: висмута, свинца и ртути (II). Иодиды висмута и ртути - осадки белого цвета. С ионом свинца йодид-ион образует желтый осадок. Если осадок йодида свинца растворить при нагревании, а затем охладить, то он снова выделяется в виде блестящих золотистых чешуек.

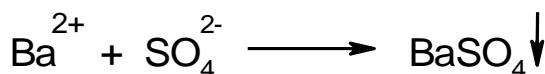


Доброкачественность

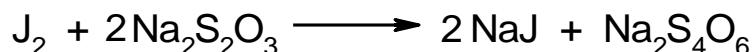
- ✓ Не допускается изменение йодидов при хранении под действием кислорода воздуха. В йодидах регламентируется ряд примесей, которые могут быть полупродуктами синтеза. Недопустимая примесь цианидов, которые устанавливаются по отрицательной реакции образования берлинской лазури:



- ✓ Примесь ионов бария устанавливается по отрицательной реакции образования сульфата бария:



- ✓ Отсутствие тиосульфата и сульфита определяется по синему окрашиванию от прибавления к раствору йодида крахмала и йода. Тиосульфат натрия образует с йодом бесцветное соединение:



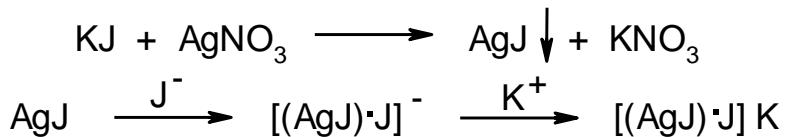
Количественное определение

Аргентометрическое титрование.

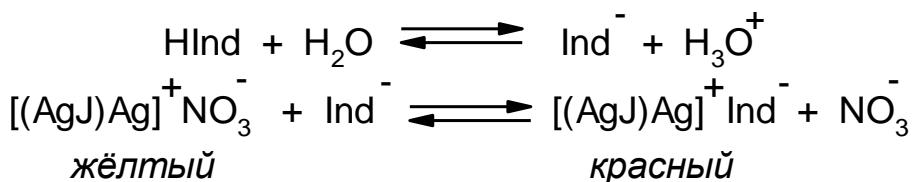
1. Метод Фаянса (прямое титрование):

Количественное определение йодидов щелочных металлов определяют осадительным титрованием, однако, йодиды нельзя титровать методом Мора, так, как их титрование сопровождается образованием коллоидных систем и адсорбцией, что затрудняет установление точки эквивалентности. В случае йодидов используется прямое титрование раствором AgNO_3 с применением

адсорбционных индикаторов. Суть метода заключается в том, что при титровании йодида (например калия йодида) рабочим раствором нитрата серебра образуется осадок йодида серебра, который адсорбирует на своей поверхности одноимённые с осадком ионы Γ^- , находящиеся в избытке в растворе, а затем противоионы K^+ с образование коллоидной частицы:

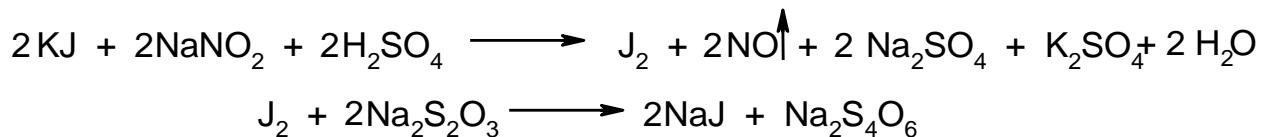


Лишняя капля рабочего раствора $AgNO_3$ приводит к образованию коллоидной частицы $[(AgJ)Ag]^+(NO_3)^-$, которая взаимодействует (рН 6,5-10,3) с анионами индикатора флюоресцеина, который является слабой кислотой; при этом меняется окраска раствора:



2. Йодометрическое титрование (после окисления):

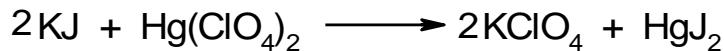
При окислении йодидов нитритом натрия выделяется молекулярный йод. Его можно оттитровать тиосульфатом натрия. Это количественное определение йодидов можно проводить в присутствии хлоридов, бромидов и различных восстановителях.



Индикатором служит крахмал; в точке эквивалентности синяя окраска раствора (комплекс йода с крахмалом) обесцвечивается.

Меркуриметрическое титрование

Существует прямое меркуриметрическое титрование йодидов. Рабочим раствором является 0,005 N раствор перхлората ртути (II). Раствор перхлората устойчив при хранении. Титрование ведут в водно-спиртовой среде (чтобы исключить выпадение осадка дийодида ртути HgJ_2).



В точке эквивалентности лишняя капля рабочего раствора взаимодействует с индикатором дифенилкарбазидом с образование комплекса сиреневого цвета (см. К.О. хлоридов).

Хранение

Натрия и калия йодиды хранят в сухом месте в плотно-укупоренных склянках. Йодиды легко окисляются, поэтому хранить их надо в склянках оранжевого стекла, предохраняя от действия света.

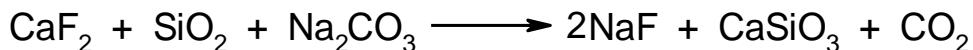
Применение

Применяются йодиды как носители йода при гипertiреозе, эндемическом зобе. Если пища и вода не содержат достаточного количества йода, как это бывает в некоторых горных местностях, у местного населения появляется заболевание - кретинизм или зоб.

НАТРИЯ ФТОРИД NaF

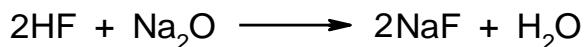
Получение

- ✓ В природе соединения фтора встречаются в виде минерала вилиомита, плавикового шпата (флюорита, криолита). Применяемый в медицине натрия фторид получают спеканием флюорита с песком и карбонатом натрия:



Полученный плав нагревают в воде (выщелачивают) при температуре 50-55 °C.

- ✓ Хорошим фторирующим агентом является плавиковая кислота – при взаимодействии её с гидроокисью натрия или сплавлением с оксидом натрия образуется фторид натрия:



Натрия фторид – белый кристаллический порошок без запаха, растворим в воде, практически нерастворим в этаноле.

Подлинность

Реакции на ионы натрия:
(Смотри выше).

Обнаружение фторид-ионов:

1. *Проба на травление стекла (образование плавиковой кислоты).*

Концентрированная серная кислота разлагает фториды металлов с образованием газообразного фтористого водорода. Плавиковая кислота HF взаимодействует с оксидом кремния, входящим в состав стекла и разрушает его:



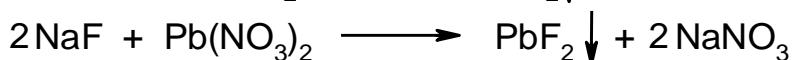
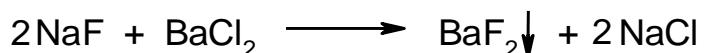
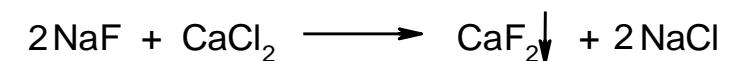
После этого поверхность стекла становится мутной (протравленной).

! Реакцию проводят под тягой.

! При попадании на кожу HF образуются труднозаживаемые ожоги.

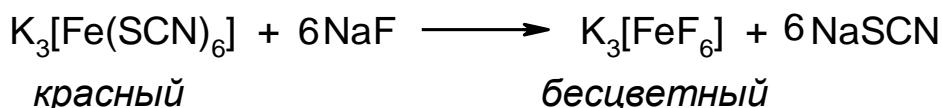
2. Образование осадков фторидов металлов.

Ионы кальция, бария и свинца образуют с фторидом натрия белые осадки:



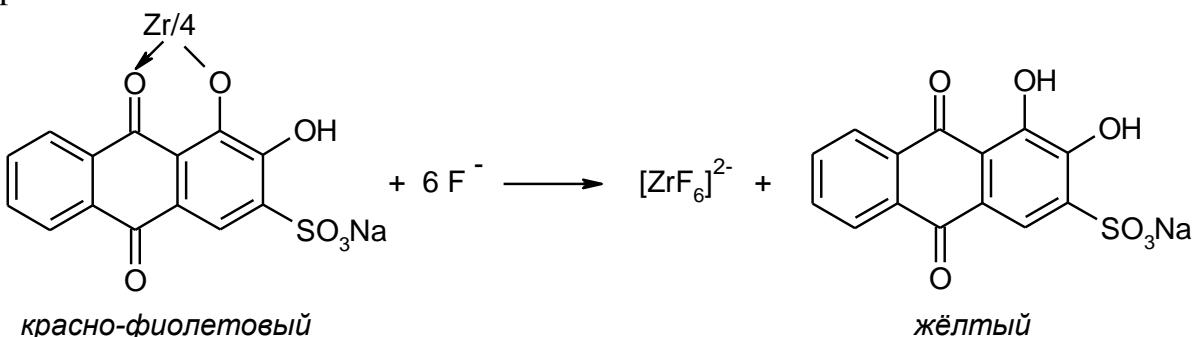
3. Взаимодействие с родановым комплексом железа.

Комплекс тиоцианата железа (III) имеет ярко-красное окрашивание. В присутствии избытка фторида натрия окраска исчезает вследствие образования более устойчивого бесцветного соединения фторида железа. Определение проводят в среде хлористоводородной кислоты:



4. Взаимодействие с ализаринатом циркония (циркониевым лаком).

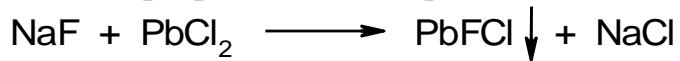
При взаимодействии соли циркония с ализаринсульфокислым натрием образуется красно-фиолетовое соединение (лак), который от прибавления фторид-ионов разрушается вследствие связывания ионов Zr^{4+} в бесцветный комплексный ион и выделяется свободный ализарин, имеющий жёлтое окрашивание:



Количественное определение

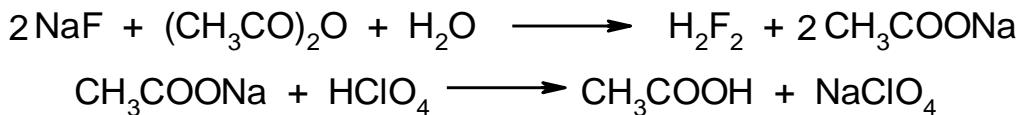
Гравиметрическое определение:

Количественно натрия фторид можно определить гравиметрическим методом после осаждения фторид-ионов хлоридом свинца (II):



Неводное титрование

Соль NaF подвергается гидролизу. Гидролиз усиливается в присутствии уксусного ангидрида с образованием малодиссоциирующего кислого комплекса $\text{H}[\text{HF}_2]$. На этом основан метод неводного титрования. Рабочим раствором является хлорная кислота. Титрование ведётся в среде уксусного ангидрида. Индикатор – кристаллический фиолетовый:



Потенциометрическое определение

В таблетках натрия фторид определяют потенциометрическим методом с использованием фторидного и хлорсеребряного электродов. Содержание NaF рассчитывают по колибровочному графику.

Хранение

Натрия фторид хранят в сухом, защищённом от света месте в плотно-купоренных склянках.

Применение

Фториды восполняют дефицит фтора в организме. Ионы фтора накапливаются в организме, преимущественно в тканях зуба и костных тканях. Фториды способствуют созреванию и отвердеванию зубной эмали, а также способствует созреванию костной ткани и оказывают бактерицидное действие. Применяются натрия фторид в стоматологии для профилактики зубного кариеса и в качестве средства лечения и профилактики остеопороза различного происхождения.

КИСЛОТА ХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ

HCl

Государственная фармакопея приводит два препарата соляной кислоты: *кислота хлористоводородная* и *кислота хлористоводородная разведенная*. Обе кислоты имеют одинаковые свойства и различаются лишь содержанием HCl.

Свойства препаратов кислоты хлористоводородной

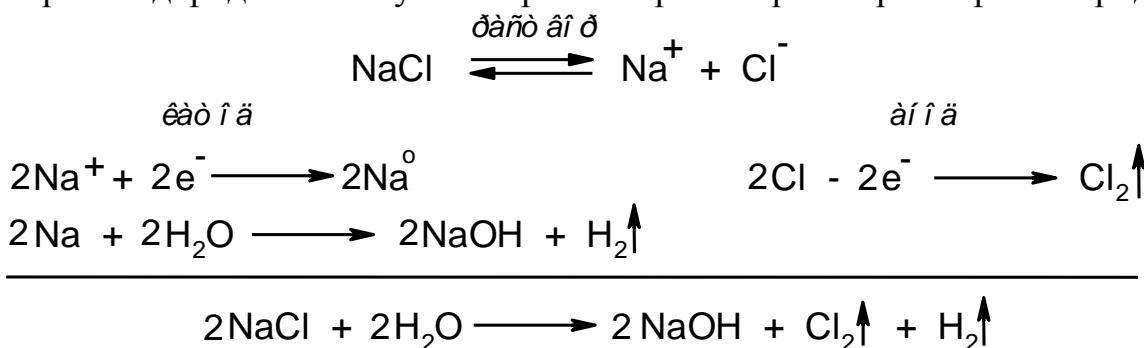
Табл № 1

	препарат	описание	плотность г / мл	объемная доля %
1	Кислота хлористоводородная (соляная)	бесцветная прозрачная летучая жидкость с резким запахом	1,122-1,124	24,8 -25,2
2	Кислота хлористоводородная разведенная (соляная разведенная)	бесцветная прозрачная летучая жидкость	1,038-1,039	8,2-8,4

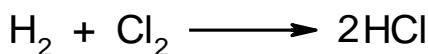
Кислота хлористоводородная (соляная) - продукт производства основной химической промышленности. Её получают путем растворения в воде хлороводорода.

Получение

Основной промышленный способ получения хлороводорода – прямой синтез из хлора и водорода. Их получают при электролизе раствора натрия хлорида:



Полученные хлор и водород пропускают через контактную печь при высокой температуре:



Образующийся HCl пропускают через поглотительные башни с водой, где и образуется соляная кислота. Этот промышленный способ позволяет получать кислоту, содержащую 35-36 % хлороводорода.

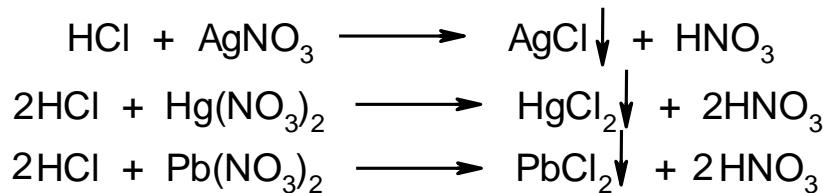
Препараты кислоты хлористоводородной (кислота соляная) - бесцветные прозрачные жидкости, иногда с желтоватым оттенком вследствие примеси FeCl_3 . Соляная кислота смешивается с водой и спиртом в любых соотношениях, имеет кислую реакцию.

Подлинность

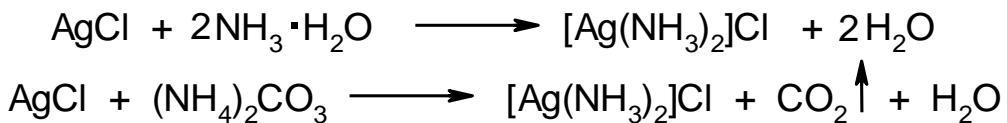
Обнаружение хлорид-ионов:

1. Образование нерастворимых солей.

Соляная кислота образует нерастворимые в воде соли тяжёлых металлов, по которым она и может быть идентифицирована:



Осадок хлорида серебра нерастворим в азотной кислоте, но растворим в избытке раствора аммиака и карбоната аммония:

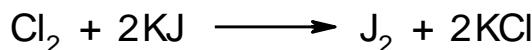


2. Окисление хлорида двуокисью марганца.

При действии кристаллического оксида марганца (IV) на соляную кислоту при нагревании происходит окисление хлорид-ионов до свободного хлора:

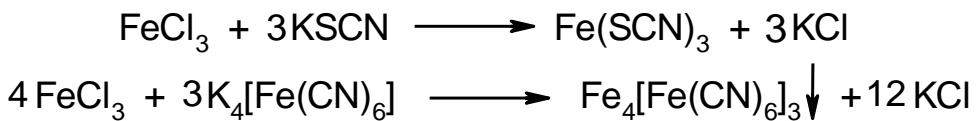


Для обнаружения выделившегося хлора используется реакция с иодидом калия:



Доброкачественность

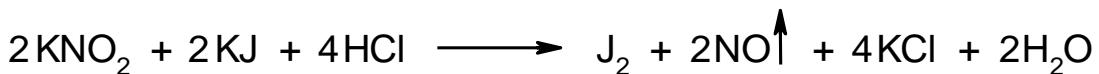
- ✓ Обнаружение примеси солей трехвалентного железа (эта примесь может попасть из материала аппарата, в котором получают кислоту) осуществляют действием тиоцианата калия с образованием кроваво-красного тиоцианата железа или получением берлинской лазури – осадка сине-зелёного цвета:



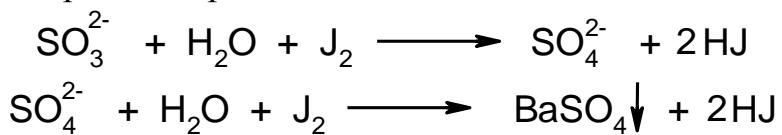
- ✓ Обнаружение примеси свободного хлора (хлороформный слой после реакции окрашивается в фиолетовый цвет):



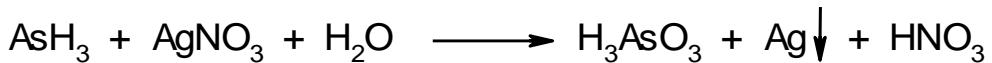
- ✓ Обнаружение примеси – азотной и азотистой кислот (хлороформный слой после реакции окрашивается в фиолетовый цвет):



- ✓ Обнаружение примеси сульфит-ионов. Сульфит-ион окисляется до сульфат-иона молекулярным йодом и затем, полученный сульфат осаждается хлоридом бария:



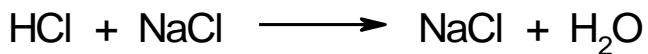
- ✓ Обнаружение примеси мышьяка (если при получении кислоты использовалась серная кислота). Мышьяк из своих соединений восстанавливается цинком в соляной кислоте и затем восстанавливает нитрат серебра до свободного серебра:



Количественное определение

1. Метод нейтрализации

Титрование соляной кислоты проводят 0,1Н раствора щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого (фармакопейный метод):



2. Определение плотности.

Зная плотность кислоты, легко определить её концентрацию по таблице.
1,190 г/см³ - 36,5 %HCl 1,125 г/см³ - 25,0 %HCl.

Применение

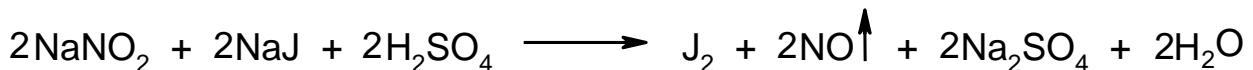
Разведенная хлористоводородная кислота применяется внутрь в каплях или в виде микстуры (чаще вместе с пепсином) при недостаточной кислотности желудочного сока. Нередко её назначают вместе с препаратами железа, так как она способствует улучшению его всасывания.

ЙОД. СПИРТОВЫЕ РАСТВОРЫ ЙОДА **J₂**

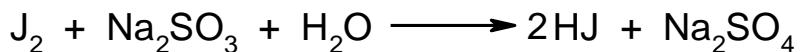
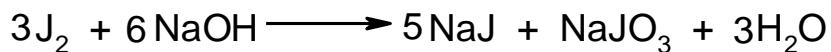
Получение

Источниками получения йода служат буровые воды и морские водоросли (в золе последних до 0,5% йода). До 0,3% иода содержится в виде примеси йодатов в чилийской селитре. В Чили в 1914-1918 годах было сосредоточено до 74% мировой добычи йода.

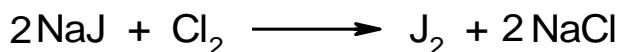
В 1924-1926 гг.) Магидсон О.Ю. совместно с сотрудниками разработал оригинальную технологию получения йода из буровых вод, содержащих 0,001 -0,01 % йода в виде йодидов. Процесс состоял из ряда последовательных стадий: очистки буровых вод от примеси нефти и нафтеновых кислот, отстаивания от механических примесей, окисления йодид-ионов до свободного йода нитритом натрия в присутствии серной кислоты:



Выделившийся йод адсорбируют активированным углем. Это наиболее важный этап производства, так как происходит концентрирование (в 200-300 раз) малых количеств йода. Затем йод подвергают десорбции с помощью раствора гидроксида натрия или сульфита натрия:



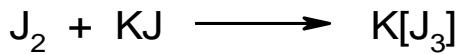
Следующий этап — окисление йодидов до свободного йода с помощью различных окислителей. Наиболее часто используют хлор:



Процесс окисления может быть осуществлен электролизом. Заключительный этап — процесс очистки йода от примесей. Для этого йод-сырец подвергают сублимации в стальных, чугунных или керамических ретортах.

Кристаллический йод это серовато-черные с металлическим блеском пластинки с характерным запахом. Спиртовой раствор йода - прозрачная жидкость красно-бурого цвета с характерным запахом.

Йод имеет характерные свойства, отличающие его от других лекарственных веществ. Он летуч при обычной температуре, при нагревании возгоняется, образуя фиолетовые пары. Т. пл. 113-114°C. Йод очень мало растворим в воде, растворим в органических растворителях (эфире, хлороформе). В водных растворах йодидов йод растворяется с образованием комплексной соли (полийодида):



Подлинность

1. Окраска растворителей.

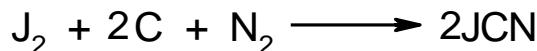
Идентифицировать йод можно по окраске его растворов в различных растворителях. Растворы в кислородсодержащих растворителях (вода, эфир) имеют темно-бурую окраску, а в бескислородных (хлороформ) — фиолетовую

2. Окраска крахмального клейстера.

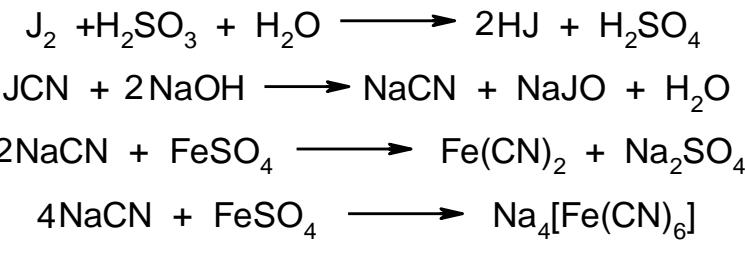
Подлинность йода и его лекарственных форм устанавливают с помощью специфической реакции. Она основана на образовании продукта синего цвета при взаимодействии йода и крахмального клейстера. При кипячении окраска исчезает и появляется вновь при охлаждении. С помощью рентгеноструктурного анализа и других физико-химических методов установлено, что синий йодид крахмала представляет собой соединения включения (клатраты). Молекула β -амилозы в этих крататах образует вокруг молекулы йода спираль, каждый виток которой содержит 6 остатков глюкозы.

Доброкачественность

- ✓ При получении йода из озелененных морских водорослей или буровых вод может образоваться очень токсичная примесь цианида йода:

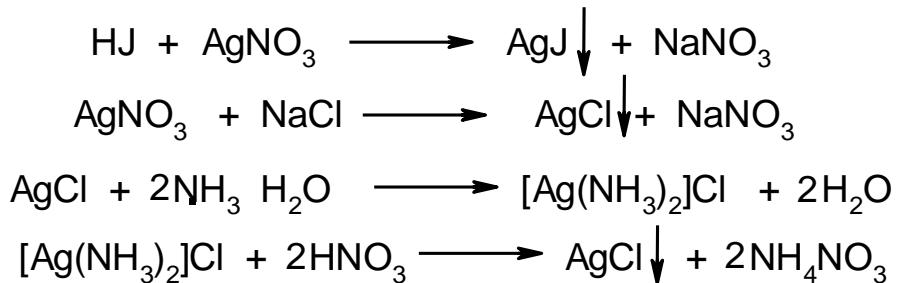


Для установления образовавшихся цианидов йод обесцвечивают, восстанавливая раствором сернистой кислоты, и обнаруживают цианид-ион по образованию берлинской лазури - гексацианоферрат (II) железа (III), имеющей синюю окраску:



- ✓ Примесь хлоридов также устанавливают после обесцвечивания раствора йода сернистой кислотой. Для этого раствором нитрата серебра в присутствии аммиака осаждают йодид- и хлорид-ионы. Хлорид серебра растворим в растворе аммиака, а йодид-ион не растворим. и отфильтровывают образовавшимся йодид серебра (не растворимый в аммиаке). Хлорид серебра растворяют в избытке аммиака с образованием

аммиаката серебра. Раствор фильтруют; на фильтре остаётся иодид серебра, а фильтрат подкисляют азотной кислотой и определяют содержание примеси хлоридов по образованию хлорида серебра (в виде опалесценции):



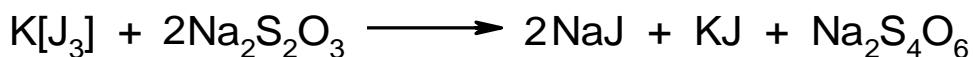
Количественное определение

1. Йодометрическое титрование

Количественно йод определяют титрованием 0,1 М раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — раствора **крахмала**. Навеску йода предварительно растворяют **в** водном растворе йодида калия. Реакцию окисления тиосульфата натрия йодом широко применяют **в** фармацевтическом анализе:



Поскольку процесс протекает в присутствии йодида калия, йод образует вначале комплексное соединение, которое затем взаимодействует с тиосульфатом натрия:



В 5%-ном спиртовом растворе йода (4,9-5,2%) определение ведут аналогичным образом. Сначала определяют количество йода, но без индикатора. Затем устанавливают содержание калия йодида (1,9-2,1%) и этианола (не менее 46%).

Хранение

Кристаллический йод и его 5%-ный раствор хранят с предосторожностью (список Б) **в** стеклянных банках с притертymi пробками в сухом, прохладном, защищенном от света месте.

Применение

Йод **в** медицинской практике применяют **в** качестве антисептического средства. Спиртовой 5%-ный раствор йода используют для обработки ран, подготовки операционного поля. Готовят 5%-ный раствор путем растворения

йода и йодида калия в смеси равных объемов воды и 95%-ного этилового спирта.

Йод ядовит, его пары раздражают слизистые оболочки. При частом воздействии йода на кожу возможны дерматиты. Удаляют йод с кожных покровов действием раствора тиосульфата или карбоната натрия.

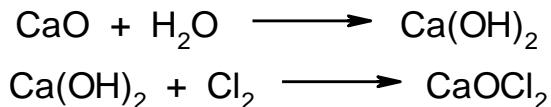
ХЛОРНАЯ ИЗВЕСТЬ

$\text{CaOCl}_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Хлорная или белильная известь название своё получила от присущего ей свойства отбеливать ткани. Хлорная известь является смешанной солью хлористоводородной (соляной) и хлорноватистой кислот и содержит всегда некоторое количество гидроокиси кальция.

Получение

Исходным для синтеза хлорной извести является твёрдый оксид кальция, который гасят водой с образованием гидроокиси кальция (гашёная известь). Затем через полученное «известковое молоко» барбатируют хлор; при этом получается хлорная известь:



Реакцию проводят при перемешивании, пропуская противотоком через «пушонку – Ca(OH)_2 » разбавленный воздухом газообразный хлор. Насыщение ведут до получения извести с содержанием активного хлора не менее 32%. Затем её сушат при температуре 120 – 150 °С при атмосферном давлении или при 70 °С под вакуумом.

Подлинность

1. Реакция среды.

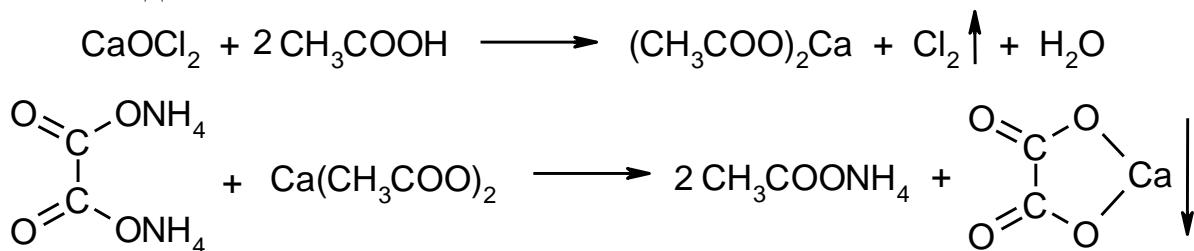
Присутствие гидроокиси кальция в хлорной извести обуславливает её плохую растворимость и изменение цвета индикатора:

- ✓ мокрая красная лакмусовая бумага – синеет;
- ✓ фенолфталеин окрашивает бесцветный раствор в малиновый цвет;
- ✓ метиловый-оранжевый окрашивает бесцветный раствор в жёлтый цвет.

2. Обнаружение ионов кальция.

- ✓ Растворы солей кальция с оксалат-ионом образуют белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, растворимый в разведенных минеральных кислотах. Для всех ионов кальция в раствор хлорокись

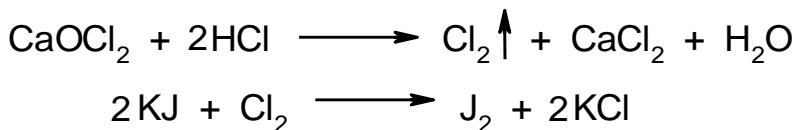
кальция кипятят в растворе уксусной кислоты до полного удаления хлора, изatem добавляют оксалат аммония:



- ✓ Сухая соль, внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в кирпично-красный цвет.

3. Распад хлорной (белильной) извести.

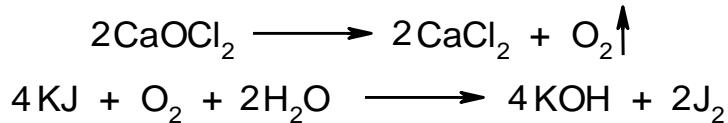
- ✓ *Хлорный распад*: хлорная известь при действии кислот легко разлагается до свободного «активного» хлора; в присутствии насыщенного раствора калия йодида выделяется йод, который окрашивает раствор в жёлтый цвет. Если реакционную смесь взболтать с хлороформом, то органический слой окрасится в сиреневый цвет:



- ✓ *Хлоратный распад*: все гипохлориты склонны к реакциям диспропорционирования с образованием хлоратов и хлоридов кальция, образовавшийся хлорид можно обнаружить нитратом серебра:



- ✓ *Кислородный распад*: в присутствии катализаторов хлорная известь легко разлагается до молекулярного кислорода; в присутствии насыщенного раствора калия йодида выделяется йод, который окрашивает раствор в жёлтый цвет. Если реакционную смесь взболтать с хлороформом, то органический слой окрасится в сиреневый цвет:

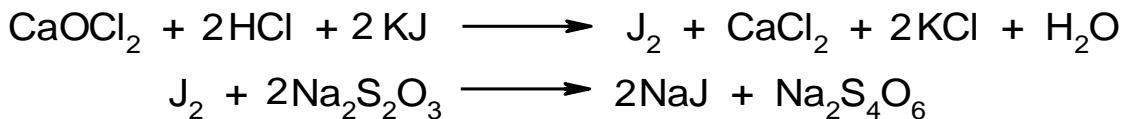


Количественное определение

1. Йодометрическое титрование

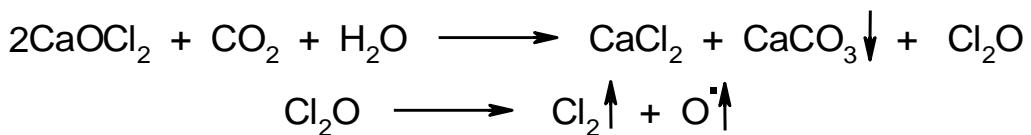
Количественное содержание хлорной извести определяют йодометрически. Содержание хлора должно быть не менее 32%. При определении окислителей (гипохлорид-иона) в раствор хлорной извести вводят избыток йодида калия. В результате окисления йодид-ионов

выделяется эквивалентное количество йода. Количественно йод определяют титрованием 0,1 М раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора - раствора крахмала (крахмал следует добавлять после частичного оттитровывания йода – раствор чуть жёлтый):



Хранение

Под влиянием углекислоты воздуха хлорная известь разлагается:



Разложившаяся хлорная известь теряет свои качества как препарат активного хлора, поэтому хранят хлорную известь в сухом, тёплом, прохладном и вентилируемом помещении в деревянных ящиках или плотно укупоренных бочках.

Применение

Применение хлорной извести основано на её способности под влиянием углекислоты воздуха выделять хлор, оказывающий антисептическое и дезодорирующее действие. Хлорная известь широко применяется для дезинфекции помещений, выгребных ям, мусорных ящиков и баков.