

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

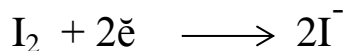
#### ЧАСТЬ 2

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

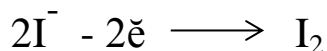
## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

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:

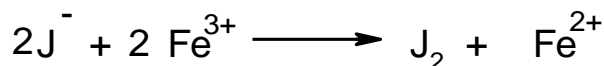


Окислительные свойства галогенов уменьшаются от фтора к йоду. Окислительные свойства йода используются в анализе его и его препаратов. Галиды (галогениды) являются восстановителями:

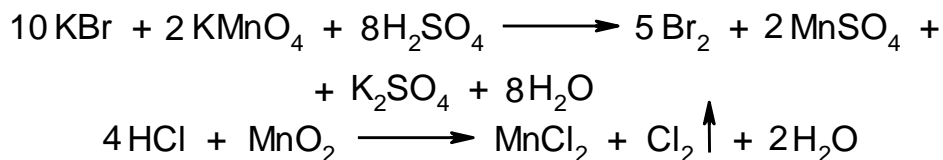


Легче всего отдает электрон йодид-ион, т.е. в сравнении с другими галидами (хлоридами, бромидами) - это более сильный восстановитель. Это его свойство используется при анализе хлоридов, бромидов и йодидов в смеси, а также в анализе чистоты, когда примесь одного галида приходится обнаруживать в присутствии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

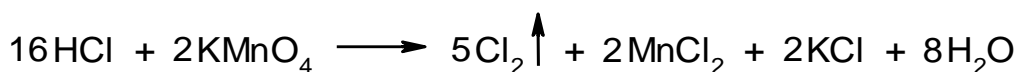
хлоридом железа (III), который, являясь слабым окислителем, не вступает в реакцию с калия бромидом, а реагирует с более сильным восстановителем - калия йодидом.



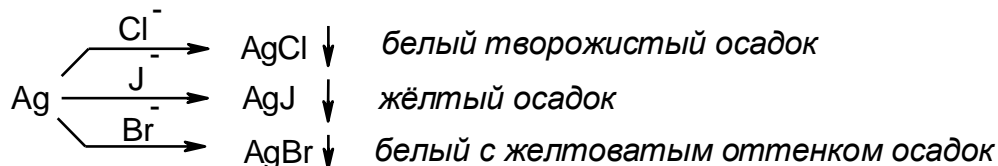
Молекулярные бром и хлор из соответствующих галидов вытесняются более сильными окислителями:



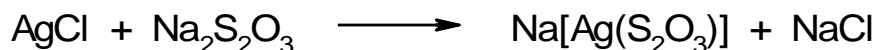
Хлор из хлоридов можно выделить перманганатом калия при  $\text{pH} < 1,0$ :



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

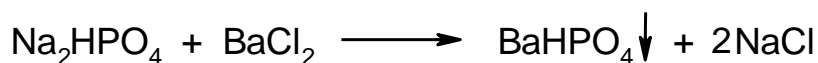
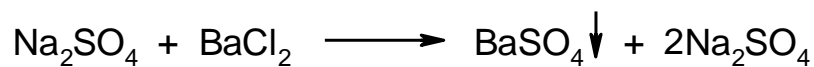
### **NaCl, KCl**

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.

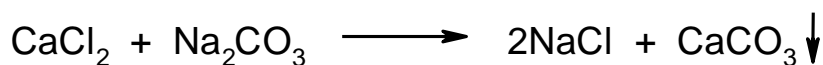
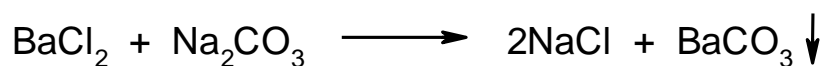
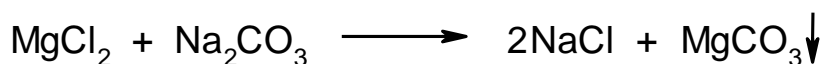
## Получение

Натрия хлорид:

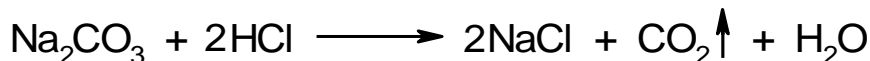
Натрия хлорид - единственный галогенид из этой группы препаратов, который широко распространен в природе в виде массивных отложений каменной соли. Она и является основным источником для получения препарата. Водно-солевые растворы сначала очищают от примесей. Очистку производят последовательно. Вначале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

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:*

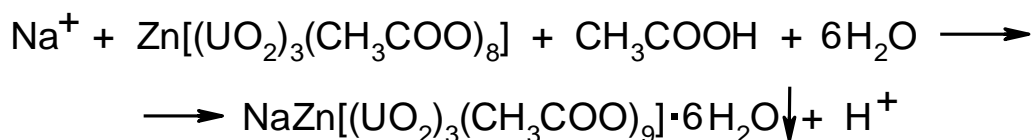
Соль натрия, внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в желтый цвет.

#### 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.

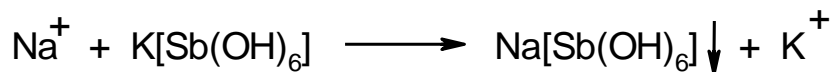
## 2. Реакция с цинкауранилацетатом :

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

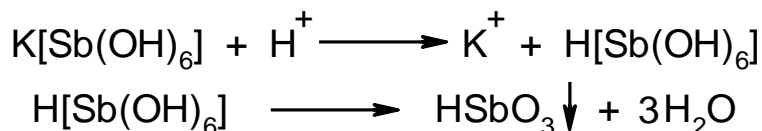


## 3. Реакция с антимонатом калия.

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:



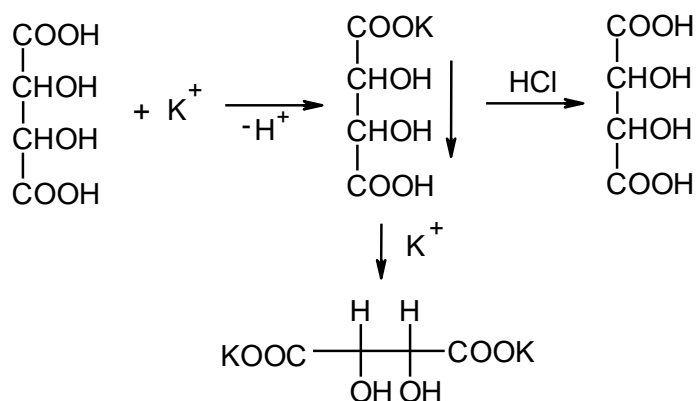
Реакции на ионы калия:

### 1. Окрашивание пламени:

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

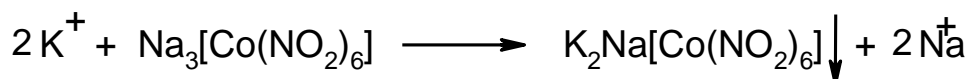
### 2. Реакция с винной кислотой:

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:



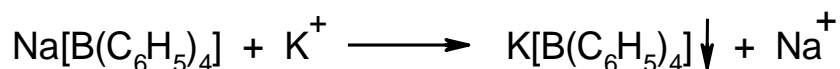
### 3. Реакция с кобальтонитритом натрия:

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:

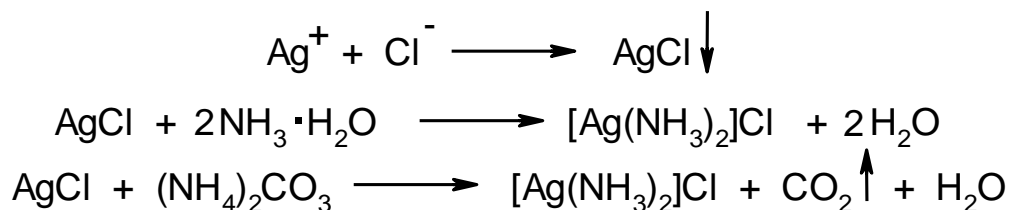


*Поскольку ионы натрия и калия являются антагонистами по физиологическому действию, в натрия хлориде определяют примесь ионов калия с винной кислотой, а в калия хлориде - примесь ионов натрия по изменению окраски пламени.*

## 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.

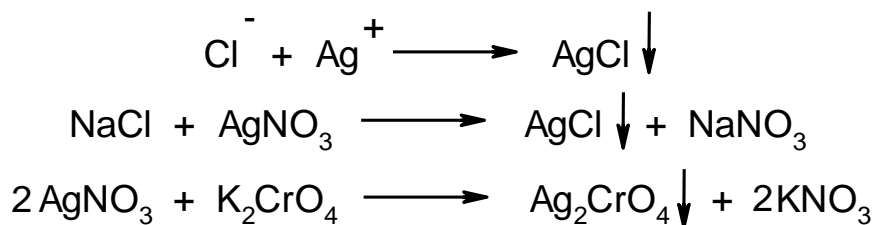
## Количественное определение

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.

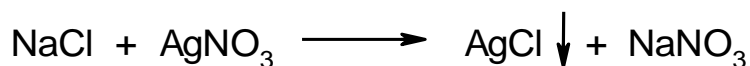
### *1. Метод Мора (прямое титрование):*

Метод основан на реакции осаждения ионов хлора  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$ ):



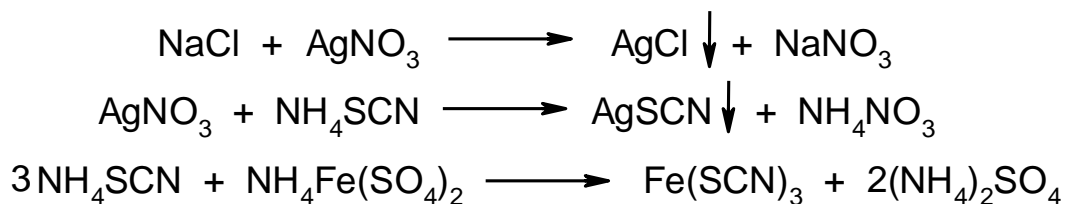
### *2. Метод Фольгарда (тиоцианатометрическое титрование) (способ обратного титрования):*

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 железоммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . В

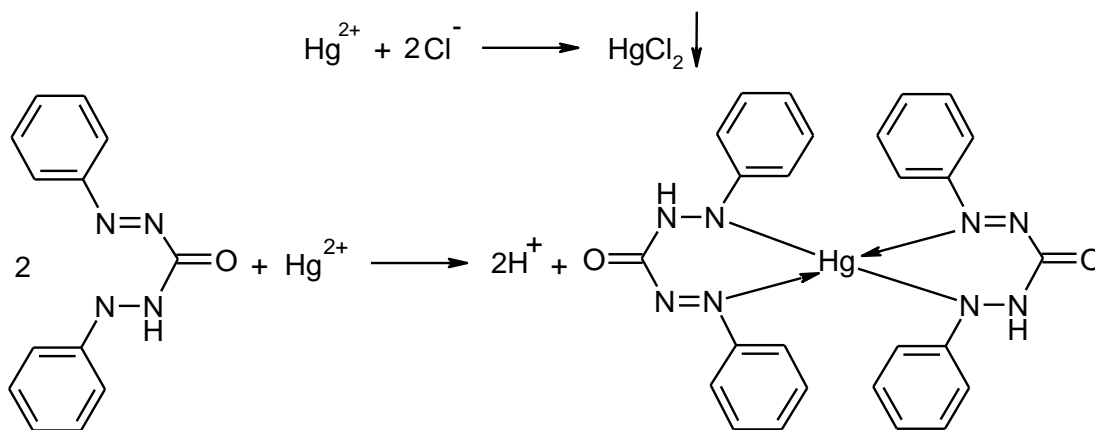
точке эквивалентности малейший избыток тиоцианата аммония вызывает образование кроваво-красного тиоцианата железа:



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

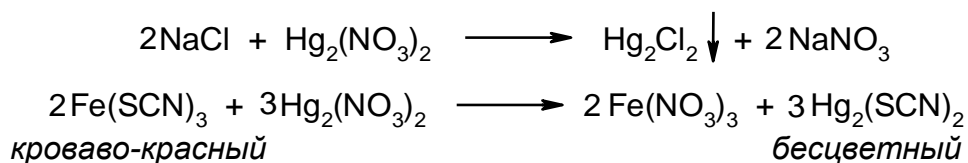
## Меркуриметрическое титрование

Метод основан на образовании малодиссоциирующих соединений ртути (II). Рабочий раствор – нитрат ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  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 меркуриметрии рабочим раствором; метод основан на образовании малодиссоциирующих соединений ртути (I). Рабочий раствор – нитрат ртути (I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  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

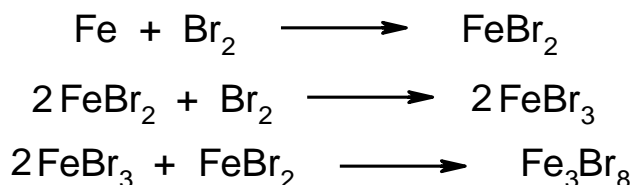
Натрия хлорид содержится в крови и тканевых жидкостях организма. Концентрация в крови его составляет 0,5 %. Основная роль натрия хлорида - обеспечить постоянство осмотического давления. Натрий является внеклеточным ионом, а калий – внутриклеточным ионом. Калия хлорид применяется при нарушении сердечного 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**

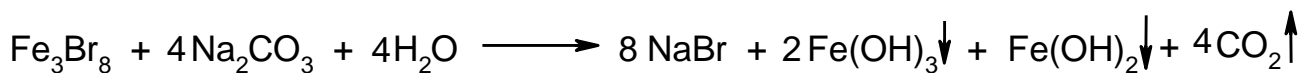
### Получение

#### **I способ:**

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



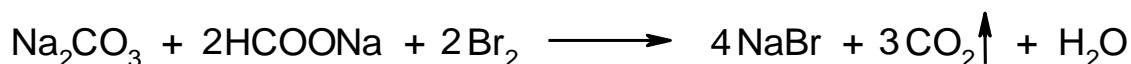
Бромид железа (II) и (III) имеет состав  $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3$ . Далее бромида закисно-окисного железа упаривают и добавляют раствор карбоната натрия:



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 °С до образования безводной соли.

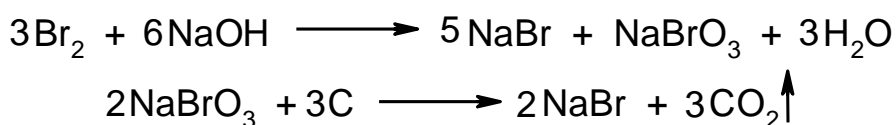
#### **II способ:**

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.

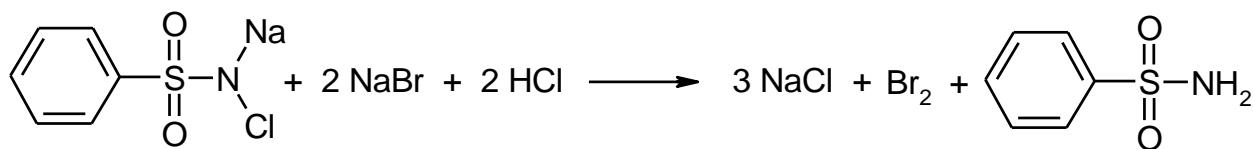
## Реакции на ионы калия:

(Смотри выше).

## Реакции на бромид-ионы:

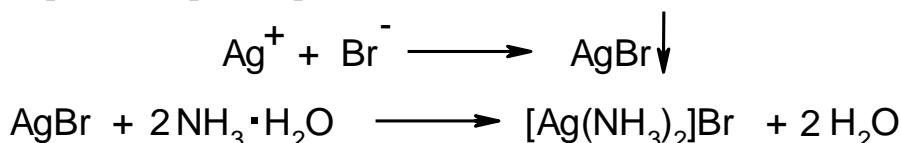
### *1. Окисление до свободного брома.*

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.

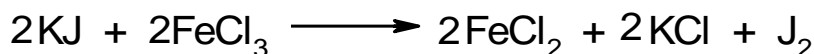
Растворы бромидов с раствором нитрата серебра образуют бело-желтый творожистый осадок бромида серебра, нерастворимый в азотной кислоте и трудно растворимый в растворе аммиака:



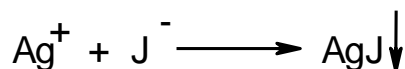
## Определение примесей

*Примесь йодидов в натрия и калия бромиде:*

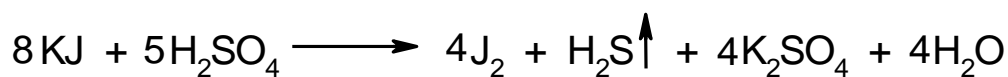
- ✓ Примесь йодидов в натрия и калия бромиде открывается с раствором хлорида железа (III): йодиды являются восстановителями. Слабые окислители выделяют из йодидов йод, обнаруживаемый по характерному цвету и по посинению раствора крахмала.



- ✓ Растворы йодидов с раствором нитрата серебра образуют желтый творожистый осадок йодида 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.

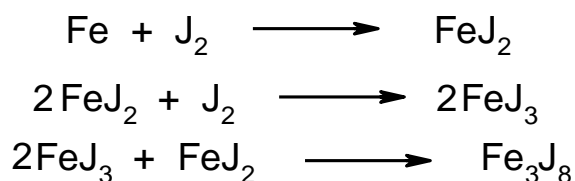
## ЙОДИДЫ КАЛИЯ И НАТРИЯ

**NaJ, KJ**

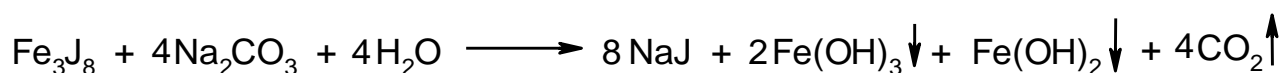
## Получение

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  $\text{FeJ}_2 \cdot 2\text{FeJ}_3$ . 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.

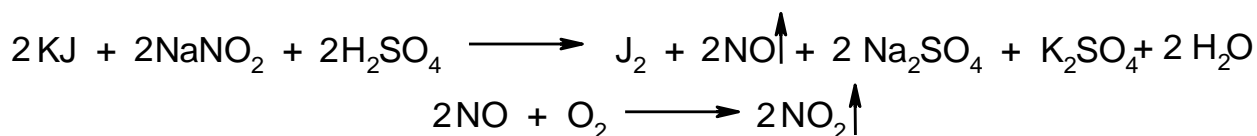
## Реакции на ионы калия и натрия:

(Смотри выше).

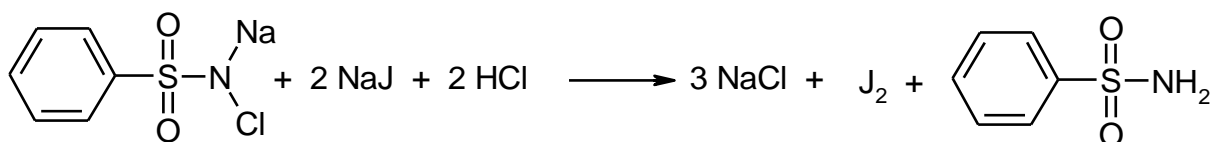
## Реакции на йодид-ионы:

### 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).

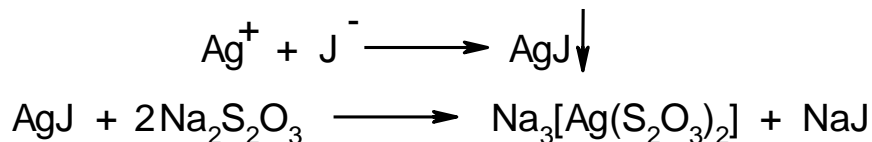


- ✓ Йодиды идентифицируют по реакции выделения йода окислительно-восстановительной реакции между йодидом и хлорамином в кислой среде. Выделяющийся в результате реакции йод, извлекают хлороформом, в котором он растворим лучше, чем в воде, окрашивая его в розово-сиреневый цвет цвет:



### 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:

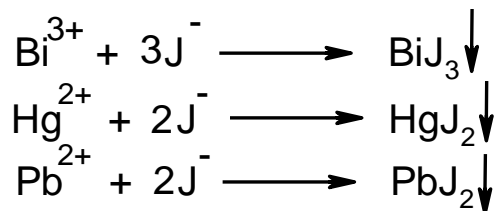


### 3. Окисление серной кислотой.

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

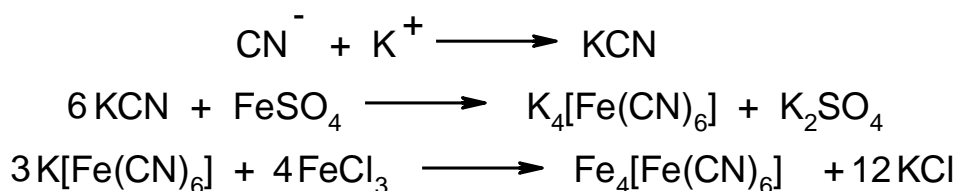
### 4. Образование йодидов висмута, ртути и свинца.

Йодид-ион осаждается ионами металлов: висмута, свинца и ртути (II). Йодиды 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.

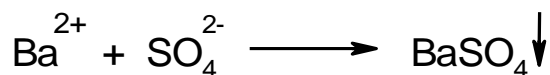


## Доброкачествонность

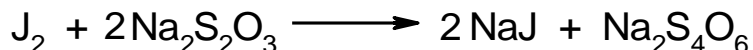
- ✓ Не допускается изменение йодидов при хранении под действием кислорода воздуха. В йодидах регламентируется ряд примесей, которые могут быть полупродуктами синтеза. Недопустимая примесь цианидов, которые устанавливаются по отрицательной реакции образования берлинской лазури:



- ✓ 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:



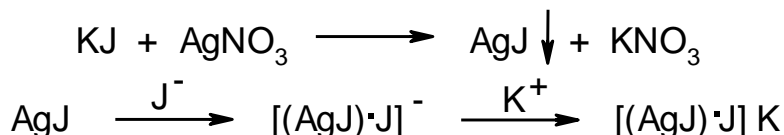
## Количественное определение

### Аргентометрическое титрование.

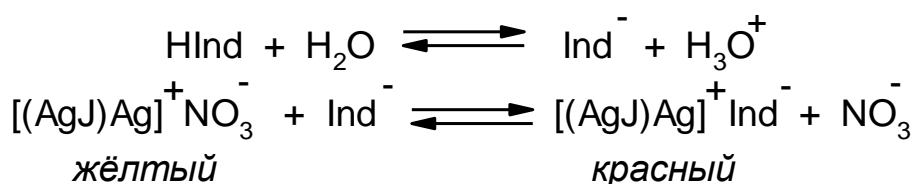
#### *1. Метод Фаянса (прямое титрование):*

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  $\text{AgNO}_3$  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  $I^-$ , находящиеся в избытке в растворе, а затем противоионы  $K^+$  с образованием коллоидной частицы:

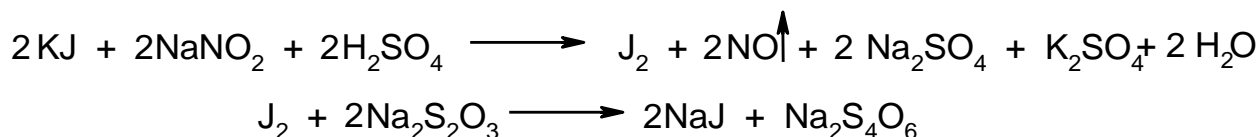


Лишняя капля рабочего раствора  $AgNO_3$  приводит к образованию коллоидной частицы  $[(AgJ)Ag]^+(NO_3)^-$ , которая взаимодействует (pH 6,5-10,3) с анионами индикатора флюоресцеина, который является слабой кислотой; при этом меняется окраска раствора:



## 2. Йодометрическое титрование (после окисления):

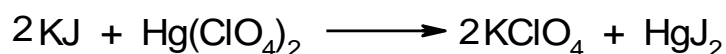
При окислении йодидов нитритом натрия выделяется молекулярный йод. Его можно оттитровать тиосульфатом натрия. Это количественное определение йодидов можно проводить в присутствии хлоридов, бромидов и различных восстановителей.



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 образованием 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.

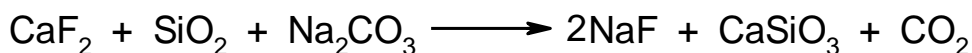
## Применение

Применяются йодиды как носители йода при гипертиреозе, 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**

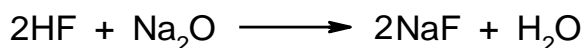
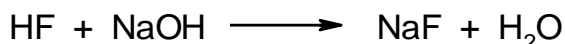
## Получение

- ✓ 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 °С.

- ✓ 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

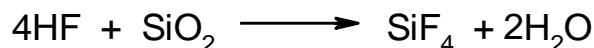
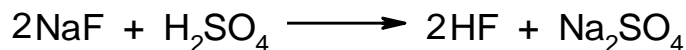
**Реакции на ионы натрия:**  
(Смотри выше).

**Обнаружение фторид-ионов:**

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



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



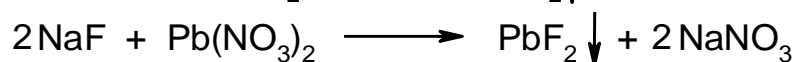
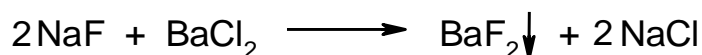
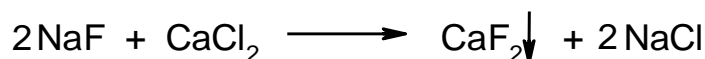
*После этого поверхность стекла становится мутной (протравленной).*

**! Реакцию проводят под тягой.**

**! При попадании на кожу HF образуются труднозаживаемые ожоги.**

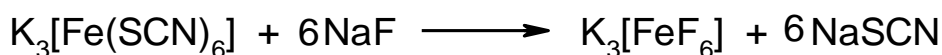
## 2. Образование осадков фторидов металлов.

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:

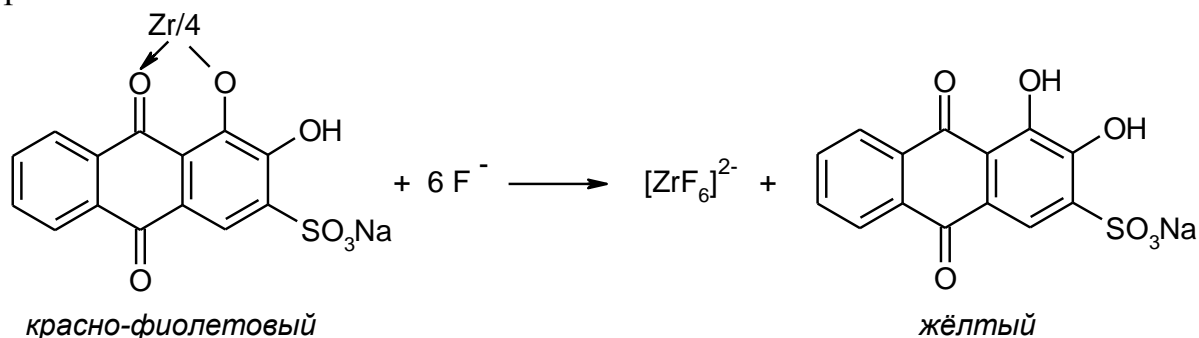


*красный*

**бесцветный**

#### 4. Взаимодействие с ализарином циркония (циркониевым лаком).

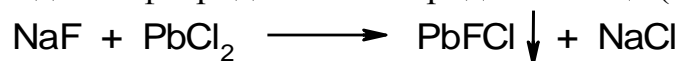
При взаимодействии соли циркония с ализаринсульфонокислым натрием образуется красно-фиолетовое соединение (лак), который от прибавления фторид-ионов разрушается вследствие связывания ионов  $Zr^{4+}$  в бесцветный комплексный ион и выделяется свободный ализарин, имеющий жёлтое окрашивание:



## Количественное определение

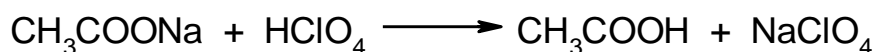
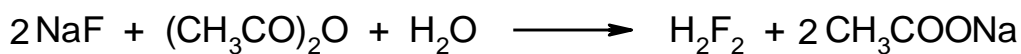
### Гравиметрическое определение:

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 калибровочному графику.

## Хранение

Натрия фторид хранят в сухом, защищённом от света месте в плотно-укупоренных 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

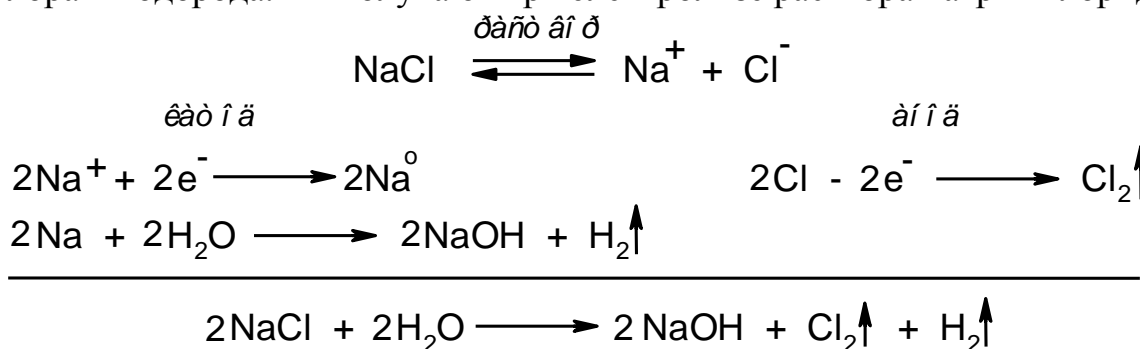
Табл № 1

	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

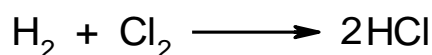
Кислота хлористоводородная (соляная) - продукт производства основной химической промышленности. Её получают путем растворения в воде хлороводорода.

### 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.

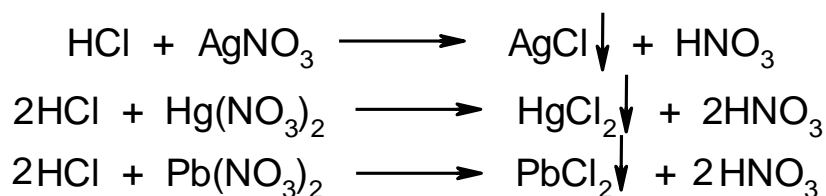
Препараты кислоты хлористоводородной (кислота соляная) - бесцветные прозрачные жидкости, иногда с желтоватым оттенком вследствие примеси FeCl<sub>3</sub>. Соляная кислота смешивается с водой и спиртом в любых соотношениях, имеет кислую реакцию.

## Подлинность

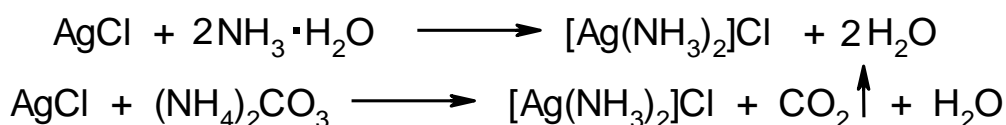
### Обнаружение хлорид-ионов:

#### *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:

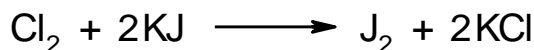


#### *2. Окисление хлорида двуокисью марганца.*

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

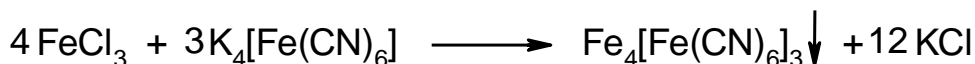
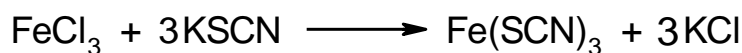


Для обнаружения выделившегося хлора используется реакция с иодидом калия:

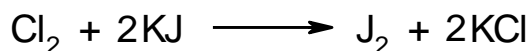


## Доброкачественность

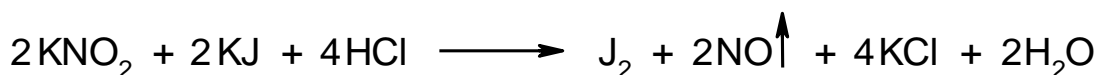
- ✓ Обнаружение примеси солей трехвалентного железа (эта примесь может попасть из материала аппарата, в котором получают кислоту) осуществляют действием тиоцианата калия с образованием кроваво-красного тиоцианата железа или получением берлинской лазури – осадка сине-зелёного цвета:



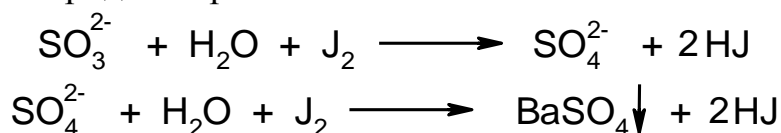
- ✓ Обнаружение примеси свободного хлора (хлороформный слой после реакции окрашивается в фиолетовый цвет):



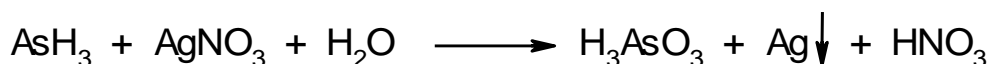
- ✓ Обнаружение примеси – азотной и азотистой кислот (хлороформный слой после реакции окрашивается в фиолетовый цвет):



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



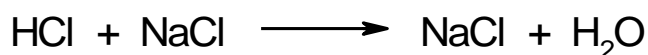
- ✓ Обнаружение примеси мышьяка (если при получении кислоты использовалась серная кислота). Мышьяк из своих соединений восстанавливается цинком в соляной кислоте и затем восстанавливает нитрат серебра до свободного серебра:



## Количественное определение

### *1. Метод нейтрализации*

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



### *2. Определение плотности.*

Зная плотность кислоты, легко определить её концентрацию по таблице.  
1,190 г/см<sup>3</sup> - 36,5 %HCl 1,125 г/см<sup>3</sup> - 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.

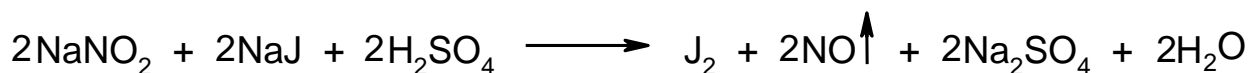
## ЙОД. СПИРТОВЫЕ РАСТВОРЫ ЙОДА

**J<sub>2</sub>**

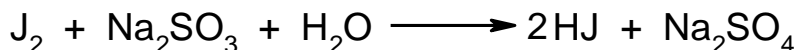
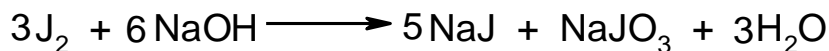
### Получение

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

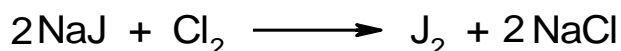
В 1924-1926 гг.) Магидсон О.Ю. совместно с сотрудниками разработал оригинальную технологию получения йода из буровых вод, содержащих 0,001-0,01 % йода в виде йодидов. Процесс состоял из ряда последовательных стадий: очистки буровых вод от примеси нефти и нафтеновых кислот, отстаивания от механических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



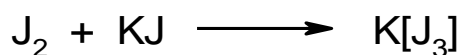
Следующий этап — окисление йодидов до свободного йода с помощью различных окислителей. Наиболее часто используют хлор:



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.*

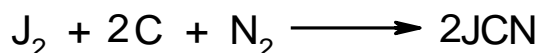
Идентифицировать йод можно по окраске его растворов в различных растворителях. Растворы в кислородсодержащих растворителях (вода, эфир) имеют темно-бурую окраску, а в бескислородных (хлороформ) — фиолетовую

### *2. Окраска крахмального клейстера.*

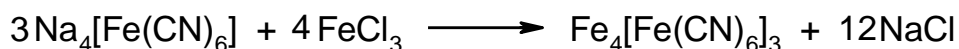
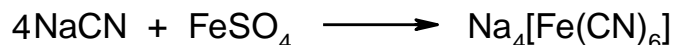
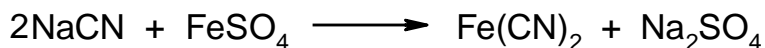
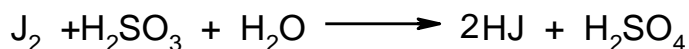
Подлинность йода и его лекарственных форм устанавливают с помощью специфической реакции. Она основана на образовании продукта синего цвета при взаимодействии йода и крахмального клейстера. При кипячении окраска исчезает и появляется вновь при охлаждении. С помощью рентгеноструктурного анализа и других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

## Доброкачественность

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

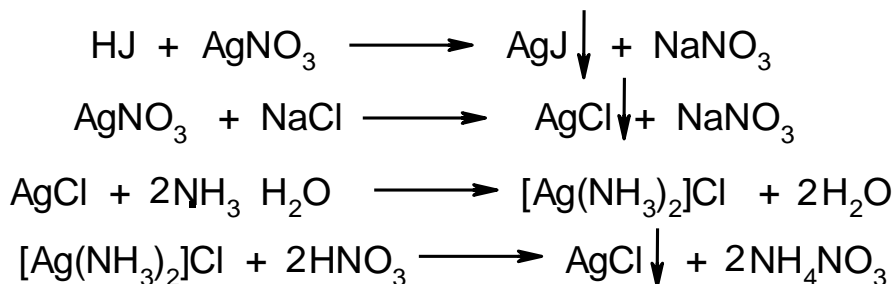


Для установления образовавшихся цианидов йод обесцвечивают, восстанавливая раствором сернистой кислоты, и обнаруживают цианид-ион по образованию берлинской лазури - гексацианоферрат (II) железа (III), имеющей синюю окраску:



- ✓ 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

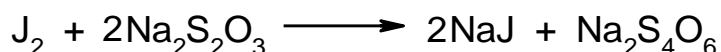
аммиаката серебра. Раствор фильтруют; на фильтре остаётся иодид серебра, а фильтрат подкисляют азотной кислотой и определяют содержание примеси хлоридов по образованию хлорида серебра (в виде опалесценции):



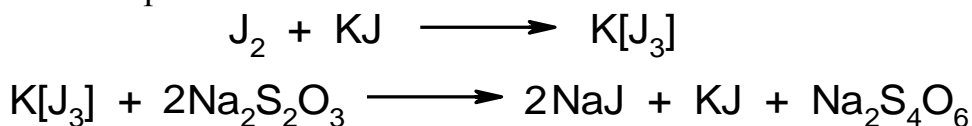
## Количественное определение

### *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 этанола (не менее 46%).

## Хранение

Кристаллический йод и его 5%-ный раствор хранят с предосторожностью (список Б) в стеклянных банках с притертыми 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.

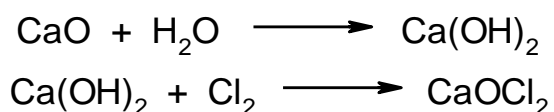
## **ХЛОРНАЯ ИЗВЕСТЬ**



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 –  $\text{Ca(OH)}_2$ » 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.***

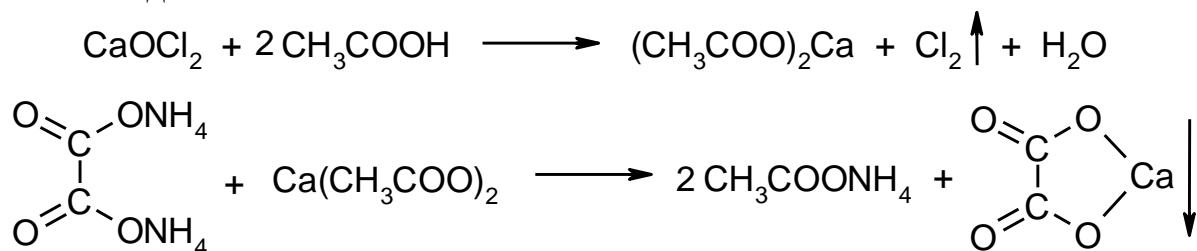
Присутствие гидроокиси кальция в хлорной извести обуславливает её плохую растворимость и изменение цвета индикатора:

- ✓ мокрая красная лакмусовая бумага – синее;
- ✓ 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

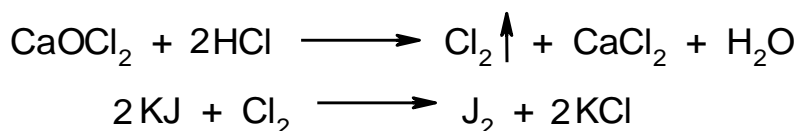
кальция кипятят в растворе уксусной кислоты до полного удаления хлора, изатем добавляют оксалат аммония:



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

### 3. Распад хлорной (белильной) извести.

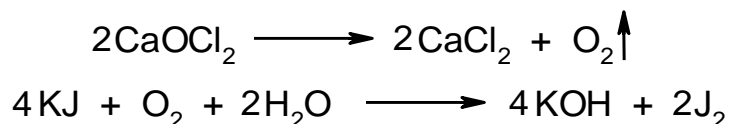
- ✓ *Хлорный распад*: хлорная известь при действии кислот легко разлагается до свободного «активного» хлора; в присутствии насыщенного раствора калия йодида выделяется йод, который окрашивает раствор в жёлтый цвет. Если реакционную смесь взболтать с хлороформом, то органический слой окрасится в сиреневый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

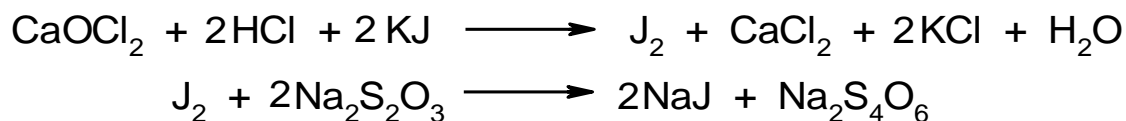


## Количественное определение

### 1. Йодометрическое титрование

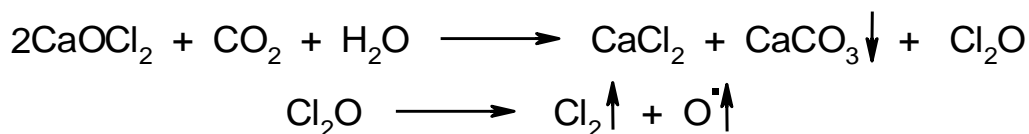
Количественное содержание хлорной извести определяют йодометрически. Содержание хлора должно быть не менее 32%. При определении окислителей (гипохлорид-иона) в раствор хлорной извести вводят избыток йодида калия. В результате окисления йодид-ионов

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, тёмном, прохладном и вентилируемом помещении в деревянных ящиках или плотно закупоренных 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.