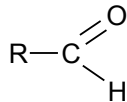


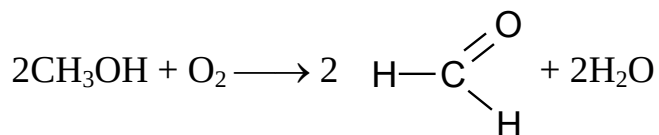
ФОРМАЛЬДЕГИД ХЛОРАЛЬГИДРАТ

Альдегиды представляют собой производные углеводородов с общей формулой



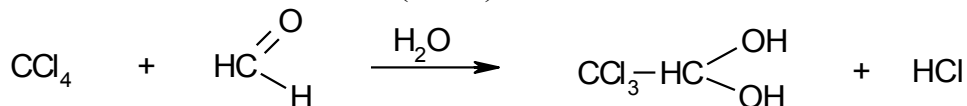
В медицинской практике применяют раствор формальдегида (формалин) и хлоралгидрат. Синтезируют альдегиды окислением первичных спиртов.

Формальдегид получают окислением метилового спирта кислородом воздуха. Смесь паров метилового спирта и воздуха пропускают через нагретые до 500–600°C трубки, наполненные катализатором (медь, серебро, кокс):

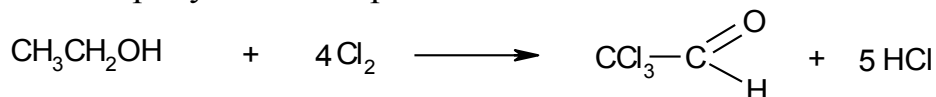


После охлаждения формальдегид (бесцветный газ с острым запахом) растворяют в воде до получения 36,5–37,5%-ного водного раствора, который называют *формалином*.

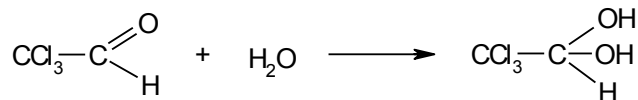
Один из способов получения хлоралгидрата основан на взаимодействии тетрахлорметана с формальдегидом при пропускании их паров над тонкоизмельчёнными металлами (медь):



Хлоралгидрат может быть получен электрохимическим окислением этилового спирта в присутствии хлоридов натрия и калия. Электролиз приводит к образованию хлора (анод) и водорода (катод). Хлор, взаимодействуя с этанолом в щелочной среде, превращает его через ряд промежуточных продуктов в хлораль:



Полученный хлораль — жидкость (т. кип. 97,7 °C), активно взаимодействует с водой, образуя кристаллическое вещество — хлоралгидрат. Для получения лекарственного вещества гидратацию осуществляют при взаимодействии 100 ч. хлорала с 12,2 ч. воды:



Один из применяемых в медицине альдегидов представляет собой водный раствор формальдегида, а другой — кристаллическое лекарственное вещество — хлоралгидрат (табл. 22.1). Оба имеют своеобразный острый запах. Хлоралгидрат образует с рядом веществ эвтектические смеси.

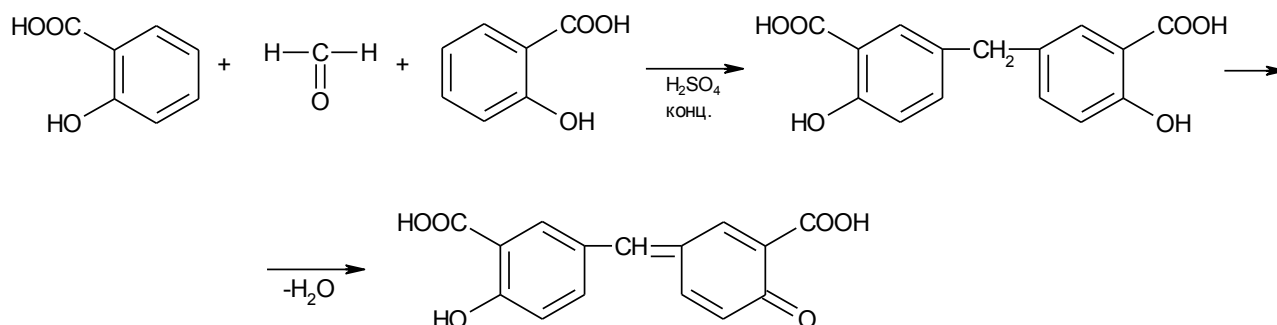
22.1. Свойства альдегидов

Лекарственное вещество	Химическая структура	Описание
Solutio Formaldehydi — раствор формальдегида Formalinum — формалин Chloral hydrate — хлоралгидрат	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ $\text{CCl}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ 2,2,2- трихлорэтан диол-1,1	Прозрачная бесцветная жидкость со своеобразным острым запахом, Пл. 1,078–1,093 г/см ³ Бесцветные прозрачные кристаллы или белый мелкокристаллический порошок с характерным острым запахом. Т. пл. 49–55°C. Гигроскопичен. Медленно улетучивается на воздухе

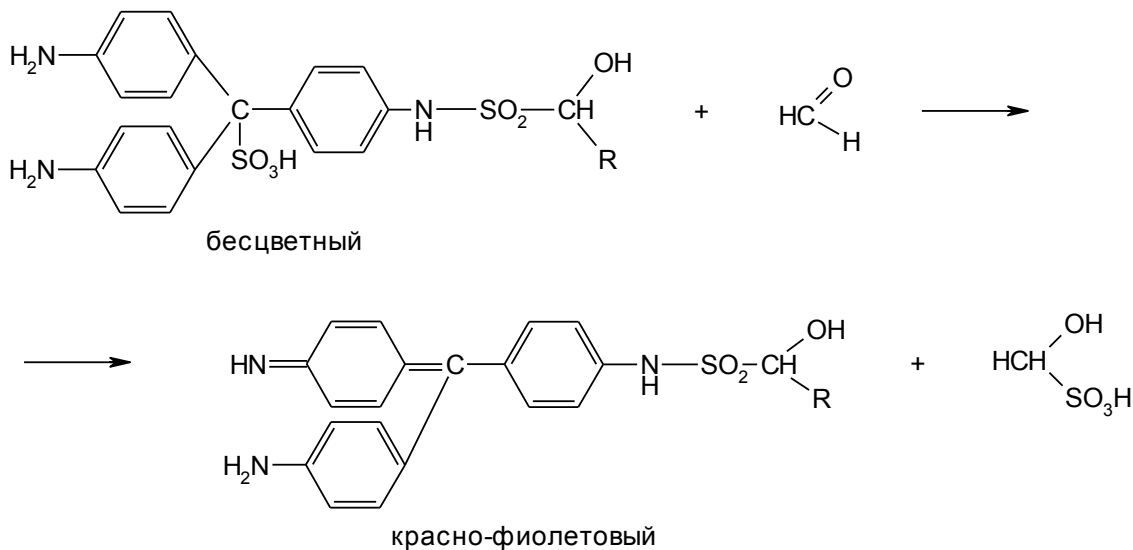
Хлоралгидрат очень легко растворим в воде, этаноле и эфире, легко растворим в хлороформе. Раствор формальдегида смешивается с водой и этанолом.

Для идентификации альдегидов широко используются цветные реакции с аминами и фенолами. Образующиеся продукты конденсации, имеют различную окраску, зависящую от структуры как альдегида, так и реагента. Поэтому альдегиды широко используют в качестве реактивов на производные фенолов и аминов.

Идентифицировать формальдегид можно с помощью реакций образования окрашенных продуктов взаимодействия с хромотроповой или салициловой кислотами в присутствии концентрированной серной кислоты. ФС рекомендует для этого использовать салициловую кислоту (появляется красное окрашивание). Образующееся окрашенное соединение называется *ауриновым (арилметановым) красителем*. Оно имеет *пара*-хиноидную структуру:



Формальдегид дает положительную реакцию с фуксинсернистой кислотой. Появляется красно-фиолетовое окрашивание, так как формальдегид связывает сернистую кислоту и переводит краситель в хиноидную структуру:



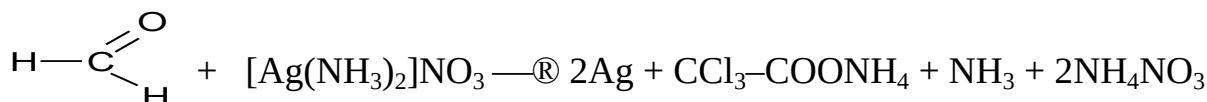
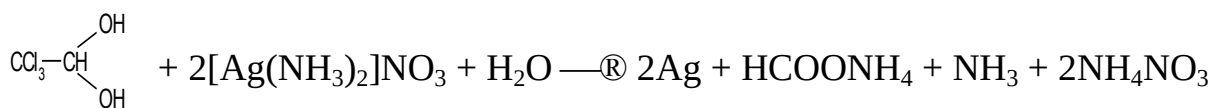
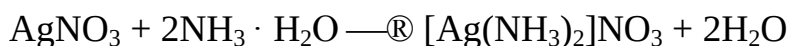
Подлинность хлоралгидрата можно установить по образованию хлороформа под действием гидроксида натрия (при комнатной температуре):



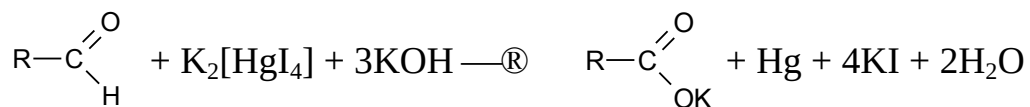
Выделившийся хлороформ обнаруживают по запаху, по помутнению жидкости или с помощью цветных реакций.

Эту же реакцию ФС рекомендует для количественного определения хлоралгидрата. Навеску растворяют в избытке 0,1 М раствора гидроксида натрия, перемешивают и через 2 мин оттитровывают 0,1 М раствором хлороводородной кислоты (индикатор фенолфталеин).

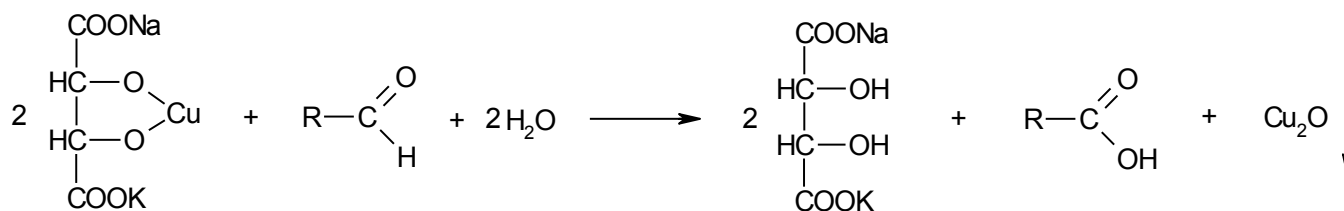
Для установления подлинности раствора формальдегида и хлоралгидрата ФС рекомендуют использовать общую на альдегиды реакцию восстановления серебра («реакцию серебряного зеркала»):



Общими для альдегидов являются и другие реакции окисления. Они дают положительную реакцию с реактивом Несслера, при нагревании происходит образование бурого осадка металлической ртути:



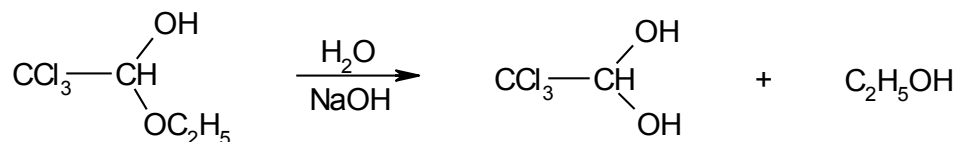
При взаимодействии с реактивом Фелинга (смесь водного раствора сульфата меди и щелочного раствора натрия-калия тартрата) после нагревания до кипения выпадает кирпично-красный осадок оксида меди (I):



Альдегиды можно также идентифицировать по образованию окрашенных в желтый цвет шиффовых оснований при взаимодействии с первичными ароматическими аминами. Раствор хлоралгидрата при добавлении раствора сульфида натрия приобретает желтую окраску, переходящую при нагревании в красную с образованием желтого осадка. Формальдегид с фенилгидразином и гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде даёт цветную реакцию (красное окрашивание).

При определении степени чистоты раствора формальдегида устанавливают предельное содержание в нем примеси муравьиной кислоты (методом нейтрализации). Муравьиная кислота образуется в процессе синтеза формальдегида в результате его окисления. ФС допускает содержание примеси муравьиной кислоты не более 0,2%.

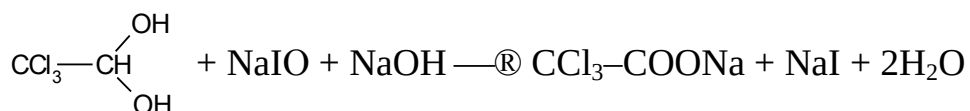
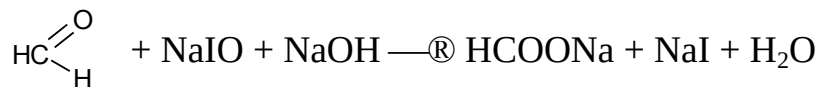
Примесь в хлоралгидрате может быть промежуточный продукт синтеза — трихлорполуацеталь (хлоралалкоголят), который обнаруживают по образованию иодоформа в щелочной среде при действии иодом:



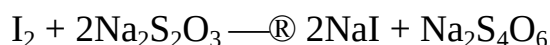
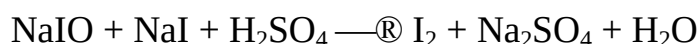
Количественное определение формальдегида в растворе и хлоралгидрата можно провести, используя реакцию окисления альдегидов иодом в щелочной среде. Иод при этом образует гипоиодит (сильный окислитель):



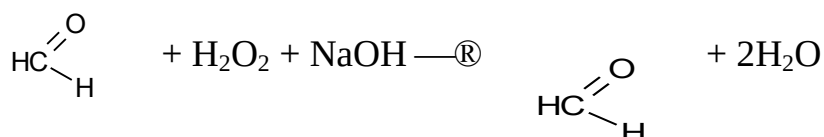
Гипоиодит окисляет альдегиды до кислот:



Затем добавляют избыток серной кислоты, непрореагировавший гипоиодит превращается в иод, который оттитровывают тиосульфатом натрия:

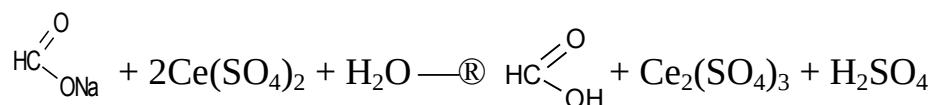


Аналогичный химический процесс происходит при окислении формальдегида пероксидом водорода в щелочной среде:



Эту реакцию используют для определения формальдегида. Окисление должно проводиться в присутствии точно отмеренного количества 1,0 М раствора гидроксида натрия. Эквивалентное его количество расходуется на нейтрализацию образующейся муравьиной кислоты, а избыток оттитровывают 1,0 М раствором хлороводородной кислоты.

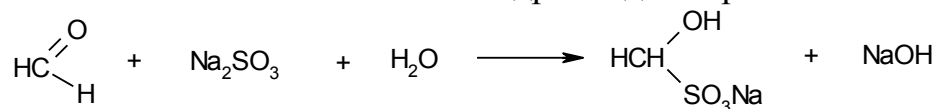
Окисление происходит и при цериметрическом определении формальдегида. Действуют избытком титрованного раствора сульфата церия (IV):



Избыток его оттитровывают раствором соли Мора:



Известен также сульфитный метод определения формальдегида, основанный на его взаимодействии с раствором сульфита натрия. Выделяется эквивалентное количество гидроксида натрия:



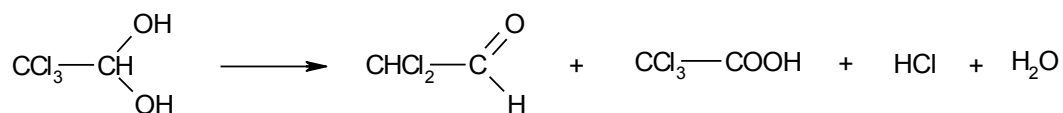
Его оттитровывают 1,0 М раствором хлороводородной кислоты. В условиях аптеки формальдегид в растворах определяют также

рефрактометрическим методом, а в лабораторных условиях — методом ВЭЖХ.

Раствор формальдегида следует хранить в хорошо закрытых склянках при температуре не ниже +9°C. При более низкой температуре происходит полимеризация с образованием параформа (параформальдегида) $[\text{CH}_2\text{O}]_n$ — твердого белого вещества. Для предохранения от полимеризации к раствору добавляют до 1% метилового спирта.

Подобно формальдегиду хлораль постепенно полимеризуется в белую аморфную массу (парахлораль), нерастворимую в воде, разбавленных кислотах, органических растворителях.

Хлоралгидрат хранят по списку Б в сухом прохладном месте, в хорошо укупоренной таре, предохраняя от действия света, так как он гигроскопичен (особенно при повышенной влажности) и медленно улетучивается на воздухе. В водных растворах и на свету хлоралгидрат разлагается с образованием дихлоруксусного альдегида и трихлоруксусной кислоты:



Раствор формальдегида применяют наружно как антисептическое средство в виде 0,5–1%-ных растворов для дезинфекции рук, кожи, инструментов. Хлоралгидрат в дозах 0,2–0,5 г на прием оказывает успокаивающее, а в дозах 0,5–1,0 г снотворное и противосудорожное действие.