

Farmakopöapreparaatide valmistamisel ja teimimisel toimuvaid keemilisi reaktsioonivõrrandeid

Enn Lõhmus

Äratrükk „Eesti Rohuteadlasest“ nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 — 1938.

Tartu, 1940



9541

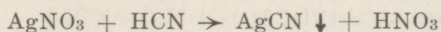
Farmakopöäpreparaatide valmistamisel ja teimimisel toimuvaid keemilisi reaktsioonvõrrandeid.

Cand. Enn Lõhmus.

Uus farmakopöa annab uusi töömeetodeid ajakohaste preparaatide valmistamiseks ja nende väärtuse määramiseks. Kuid ainult siis osatakse hinnata nende meetodite mõtet ja väärtust, kui töötaja suudab enesele selgeks teha, milleks me midagi lisame ja kuidas lisatavad ained suunavad reaktsiooni käiku. Püüame alljärgnevas selgitada neist mõningaid huvitavamaid ja komplitseeritumaid.

I. Aqua Amygdalae amarae.

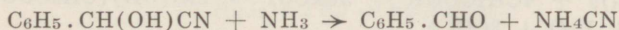
1) Eelkatsel lubamata hulga tsüaanvesinikule lisame mõrumandli-veele hõbenitraadilahust, mis reageerib lahuses esineva tsüaanvesinikuga, andes valge raskestilahustuva hõbetsüaniidi, mille filtrime



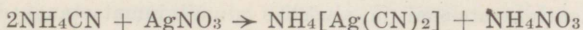
Filtraat ei anna uue AgNO_3 hulga lisamisel enam sadet, sest kogu vaba HCN sadestus hõbetsüaniidina; kuid vedelik omab siiski mõrumandli lõhna lahusesse jäänud mõrumandli lõhnaga ühendi bensaldehüüdi sisaldavuse tõttu, mis tekkis bensaldehüüdtsüaanhüdrini lagunemisel vees.

2) HCN kvantitatiivsel määramisel lahjendame mõrumandlivett, lisame KJ , NH_4OH ja tiitrimise AgNO_3 lahusega kollaka värvuseni.

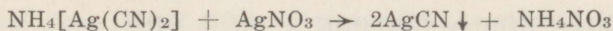
Ammoniaaki lisame selleks, et ühendist bensaldehüüdtsüaanhüdrin vabastada HCN ja teda üle viia ammooniumtsüaniidiks (vees lahustuv).



Viimane annab tiitrimisel lisatava hõbenitraadiga vees lahustuva komplekssoola ammooniumhõbetsüaniidi:



See kompleks tekib, kuni lahuses leiduv kogu HCN ja NH_4CN on seotud. Esimene liigne AgNO_3 aga lagundab kompleksi ja sadeneb vees raskestilahustuv valge hõbetsüaniid:

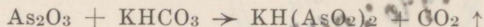


Kaaliumjodiidi lisame indikaatorina selleks, et AgCN sadestumise lõppu selgemini kindlaks määrata, sest see annab esimese liigse AgNO_3 toimel vees raskestilahustuva helekollase sademe hõbejodiidi, mille ilmumine määrabki tiitrimise lõpu:

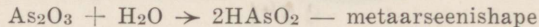


II. Solutio arsenicalis Fowleri.

1) Arseenishappe, kaaliumkarbonaadi ja vee soojendamisel tekib hapukaaliummetaarseniit:



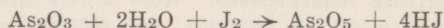
mis on HAsO_2 — metaarseenishappe sool. H_3AsO_3 vabal kujul tundub ei ole, küll aga oma anhüdriidina As_2O_3 , mis vees vähe lahustub:



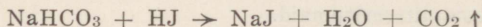
või $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3$ — ortoarseenishape, mis annab soojendamisel metahappe: $\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Ühendis As_2O_3 ja kõigis temast tuletatud happes esineb arseen kolmeväärisesena.

2) Kvantitatiivne As_2O_3 määrang Fowleri lahuses põhjeneb kolmeväärise arseeni hapendamisel joodi toimel viievääriseks:

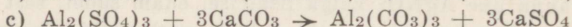
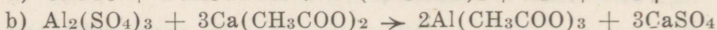
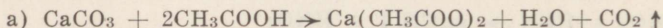


Et vältida reaktsiooni pöörduvust, lisame naatriumbikarbonaadi lahust, mis seob vabanenud joodvesinikhappe:

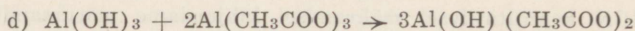


III. Aluminium aceticum solutum.

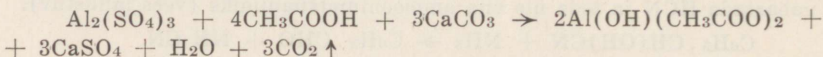
1) Alumiiniumatsetaadilahuse valmistamiseks lahustame $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vees, lisame CH_3COOH ja CaCO_3 ning saadud segu jätame seisma; toimuvad keemilised protsessid:



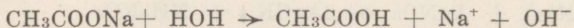
tekkiv alumiiniumkarbonaat hüdroolüüsib kohe:



Saadud ühealuselise alumiiniumatsetaadi tekkimist võime väljendada ühe reaktsioonvõrrandi kaudu:



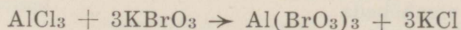
2) Kvantitatiivsel $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ määramisel lahjendame vedelikku, lisame naatriumatsetaadi lahust CH_3COONa , et saada kindlat vesinikioonide kontsentratsiooni ja aluselise alumiiniumatsetaadi dissotsiatsiooni tagasi tõrjuda. Naatriumatsetaat on nõrga happe (CH_3COOH) ja tugeva aluse (NaOH) sool, seepärast hüdroolüüsib ta vee toimel, kusjuures tekib vähedissotsieerunud äädikahape ja vabanevad hüdroksüüljoonid:



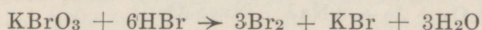
Soola hüdroolüüsil leeliseks muutunud lahus soodustab raskestilahustuva alumiiniumhüdroksüüdi tekkimist. Alumiiniumoksiinoliinatsetaadi toimel saadud sademe lahustamisel soolhappes tekib alumiiniumkloriid AlCl_3 . Lisades KBr , vabaneb HCl toimel broomvesinikhape:



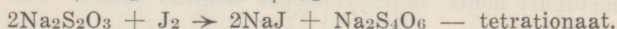
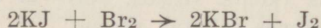
Tiitrimisel kaaliumbromaatlahusega tekib alumiiniumbromaat:



Esimese liigse KBrO_3 lisamisel vabaneb broomvesinikhape toimel vaba broom, mis värvib lahuse:

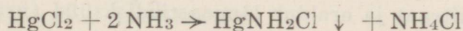


Tiitrimise lõpu selgemaks määramiseks lisame veel teatud kindel hulk kaaliumbromaadilahust ja kaaliumjodiidi. See liigne KBrO_3 annab HBr toimel uuesti vaba broomi (võrrand eelpool), mis KJ -st vaba jodiidi välja tõrjub, mida siis naatriumtiosulfaadiga tiitrimise:



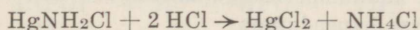
IV. Unguentum Hydrargyri album.

1) Sublimaadilahuse valamisel ammoniaagilahusesse sadeneb valge elavhõbepretsipitaat

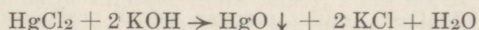


Kogutud sade segada tsetüülsalviga ja searasvaga.

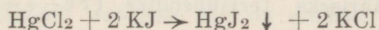
2) Kvantitatiivsel HgNH_2Cl määrangul soojendades valget elavhõbesalvi pikemat aega soolhappega, tekib sublimaati



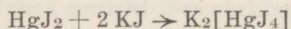
Lisada vett ja filtraadile lisada kaaliumjodiidi ja kaaliumhüdrosüüdi leelise reaktsioonini. KJ väldib KOH ja sublimaadi vahelise reaktsiooni



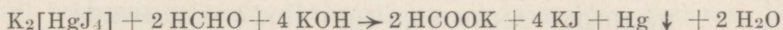
sest reageerib ise sublimaadiga andes raskesti lahustuva punase merkuurijodiidi



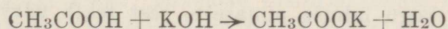
see reageerib KJ -ga edasi andes vees kergestilahustuva komplekssoola (Nesslereri reaktiiv)



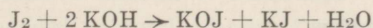
Lisades nüüd formaldehüüdi, HCHO taandab leelises keskkonnas elavhõbeda-komplekssoola metalliliseks elavhõbedaks



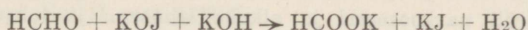
Siis lisada äädikhapet, et neutraliseerida liigset leelist, tekib neutraalsool, kaaliumatsetaat



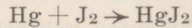
sest kui oleks jäänud KOH ülihulgas, oleks ta sidunud hiljem juurde-lisatava jodiidi



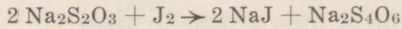
Tekkiv kaaliumhüpojodiid leelises keskkonnas oksüdeeriks formaldehüüdi kaaliumformiadiks



Pärast liigse KOH neutraliseerimist äädikhappega, lisasime teatud hulga 0,1 n joodilahust, mis seob elavhõbeda

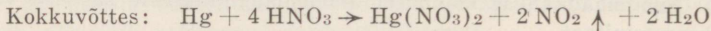
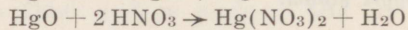
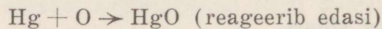
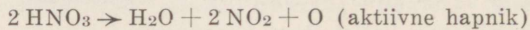


Joodi ülihulga tiitrime tagasi 0,1 n naatriumtiosulfaadiga, ind. tärkliis

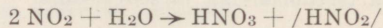


V. Unguentum Hydrargyri cinereum.

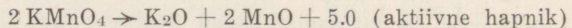
Kvantitatiivsel elavhõbeda määramisel hallis elavhõbesalvis, soojendamise salvi konts. salpeeterhappega, sest metalliline elavhõbe lahustub ainult hapendavalt toimivais keskkonnis (konts. H_2SO_4 , lahj- ja konts. HNO_3). Lahustumist konts. salpeeterhappes selgitab skeem:



Tekib merkuurinitraat ja eraldub lämmastikdioksüüd (pruun gaas). Viimane reageerib veega, andes salpeeterhappe ja ebapüsiva salpeetriseppe



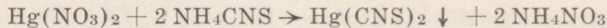
Et reaktsioonil tekkivat merkuuronitraati HgNO_3 ja ebapüsivat HNO_2 hapendada, lisame kaaliumpermanganaadilahust, mis happelises keskkonnas toimib energilise hapendajana



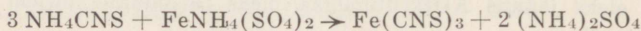
Liigset KMnO_4 valastame FeSO_4 lisamisega, kusjuures värvuselt lilla permanganaatioon (MnO_4^-), milles mangan esineb positiivselt seitsmeväärisesena, taandub värvusetuks manganooühendiks (Mn^{++}), milles mangan kaheväärisine; ferrosulfaat aga, milles raud kaheväärisel ioonina (Fe^{++}) hapendub kolmevääriseks ferriühendiks ($\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}$), seega toimub reaktsioon



Filtraadis esineva merkuurinitraadi tiitrime kvantitatiivselt 0,1 n ammoniumrodaniidlahusega kuni puna-kollase värvuseni, indikaatoriks ferriammooniumsulfaat ehk ammonium-raudmaarjas: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Tiitrimisel toimub reaktsioon



Sadestub raskestilahustuv valge merkuurirodaniid, kuna kogu lahuses leiduv merkuurinitrat on seotud. Esimene liigne ammoniumrodaniidi ülihulk aga värvib kogu lahuse punaseks, sest tekib värvuselt veripunane ferrirodaniid, mille ilmumine määrabki tiitrimise lõpu:

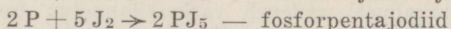
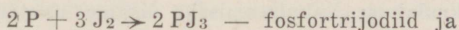


VI. Oleum phosphoratum.

Kvantitatiivsel fosfori määramisel fosforölis, määrata alul

a) fosfori hulk preparaadis koos õililahuse happelisusega. Selleks segame fosforöli narkooseetri ja alkoholilahusega ja loksutame teatud

hulga joodilahusega. Vaba fosfor ühtub halogeeniga kergesti, andes fosforjodiide

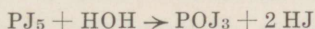


Sidumata joodi tiitrimise tagasi naatriumtiosulfaadiga kuni lahuse valastumiseni $2Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow 2NaJ + Na_2S_4O_6$

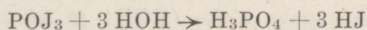
Samal ajal hüdrolüüsib tiitrimisel tarvitatav $Na_2S_2O_3$ -i vesilahus eelpool tekkinud fosforjodiidid. Fosfortrijodiid annab hüdrolüüsil fosforihappe



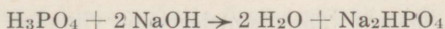
Fosforpentajodiidi hüdrolüüsil tekib aga vaheproduktina fosforoksüjodiid



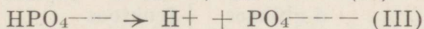
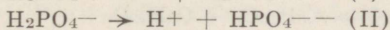
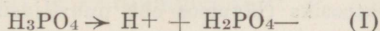
mis edasi hüdrolüüsub fosforhappeks



Nüüd lisame lahusele naatriumkloriidi, et hapete tiitrimiseks saada kindlat vesinikioonikontsentratsiooni ja tiitrimise 0,1 n naatriumleelisega punase värvuseni, indikaatoriks fenoolftaleiin



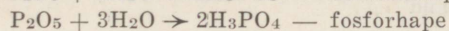
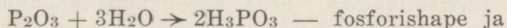
Fosforhappe on vesilahuses ioonideks dissotsieerunud astmeliselt:



Dissotsiatsiooniate on I puhul kõige suurem (keskmiselt tugev hape); II diss. aste on palju väiksem (nõrk hape), kuna HPO_4^{2-} on äärmiselt vähe ioonideks lagunud. Seepärast saame fosforhapet neutraliseerida tiitrimisel NaOH-ga ainult kuni sekundaarse naatriumfosfaadi Na_2HPO_4 tekkimiseni. Selle soola vesilahus on juba peagu neutraalne, olgugi, et HPO_4^{2-} dissotsiatsioonil vabanev H^+ on olemas, kuid selline dissotsiatsioon on äärmiselt väike.

b) eeter-alkoholse fosforõlilahuse happekraadi määramiseks lisame nagu eelmiselgi määramisel, narkooseetri + alkoholi segule fosforõli, siis vett ja naatriumkloriidi, ning tiitrimise 0,1 n NaOH-ga indikaatoriks fenoolftaleiin.

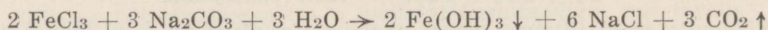
Lahuse happelisuse põhjustas see, et fosforõli valmistamisel oli fosforil kokkupuutevõimalus õhkhapnikuga, mis võimaldas vaatamata kõigile fosfortrioksüüdiks P_2O_3 . See, olles kaunis ebapüsiv, hapendub fosfori kvantitatiivsel määramisel õhkhapniku juuresolul osalt püsivamaks fosforpentaoksüüdiks P_2O_5 . Mõlemad fosforioksüüdid aga annavad vesilahuses kohe happeid (elementaarne fosfor veega ei reageeri!):



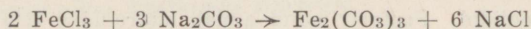
Kuna need happed esimesel tiitrimisel sidusid osa leelisest, seepärast tuleb fosforõlis esineva elementaarse fosfori % leidmiseks happekraadi määramisel kulunud NaOH ccm arv maha arvata eelmisel tiitrimisel kulunud NaOH ccm arvust.

VII. *Ferrum oxydatum saccharatum solutum.*

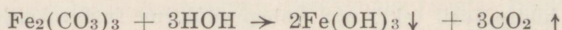
1) Rauasuhkrulahuse valmistamiseks lisame naatriumkarbonaadi lahusele ferrikloriidilahust; sadeneb raskestilahustuv ferrihüdrosüüd:



Reaktsioon toimub õieti kahes järgus, sest alul tekib vaheproduktina ebapüsiv ferrikarbonaat

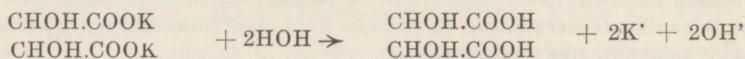


see aga hüdrolüüsib vee toimel otsekohe ja sadeneb värvuselt pruun ferrihüdrosüüd

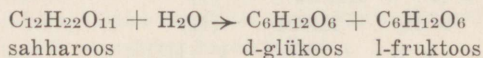


Saadud sademe peseme veega dekanteerimisel, lisame suhkrut ja kaaliumtartraati ning soojendame selge lahuse tekkimiseni.

Kaaliumtartraat, olles tugeva a. use (KOH) ja nõrga happe (viinhape) sool, hüdrolüüsib järgmiselt:

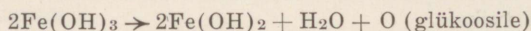


Hüdrolüüsil vabanenud vähe dissotsieerunud viinhape aga invertteerib osa lisatavast roosuhkrust (sahharoos) glükoosiks (dekstroos ehk viinamarjasuhkur) ja fruktoosiks (lävuloos ehk puuviljasuhkur) järgmiselt:



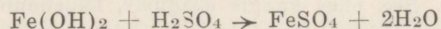
Glükoos CHO.(CHOH)₄.CH₂OH aga võtab juurde hapnikuaatomi, hapendudes osalt glükuroonhappeks ehk aldehüüdhappeks CHO.(CHOH)₄.COOH, seetõttu toimib glükoos taandajana.

Soojendades dekanteerimisel pestud pruuni ferrihüdrosüüdi sadet, taandub see, suhkru ja kaaliumtartraadi juuresolul, andes ära hapnikuaatomi (glükoosile), kergeminilahustuvaks ferrosoolaks

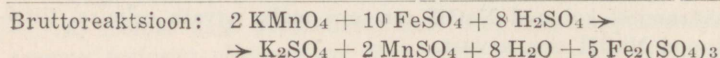
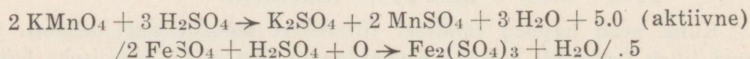


Saadud selgele lahusele lisame vett ja peale jahtumist alkoholi, mis siin esineb nii konservvahendina kui ka taandajana, vältides raskestilahustuva ferrisoola tekkimist.

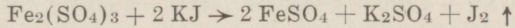
2) Kvantitatiivsel raua määramisel lisame rauasuhkrulahusele lahj. väävelhapet ja soojendame pruuni värvuse kadumiseni; reaktsioonproduktina tekib ferrosulfaat



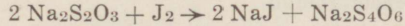
Peale jahtumist lisame kaaliumpermanganaadilahust, mis olles happelises (H₂SO₄) keskkonnas väga tugevalt oksüdeeriva toimega, hapendab ferrosulfaadi ferrisulfaadiks. Seda hapendumis-taandumisprotsessi selgitab reaktsioonvõrrand



Pärast lahuse valastumist lisame kaaliumjodiidi, millest oksüdatsioonil tekkinud ferrisulfaat vaba joodi välja tõrjub:



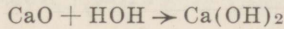
Eraldunud joodi tiitrimine naatriumtiosulfaadiga kuni valastumiseni



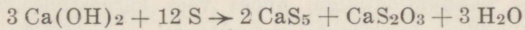
NB! Samad reaktsioonvõrrandid toimuvad raua kvantitatiivsel määramisel farmakopöapreparaatides: Ferrum albuminatum solutum, Ferrum carbonicum saccharatum, Ferrum oxydatum saccharatum.

VIII. Calcium sulfuratum solutum.

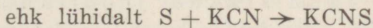
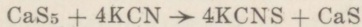
1) Kaltsiumpolüsulfidilahuse valmistamiseks kustutame põletatud lubja veega



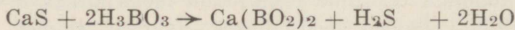
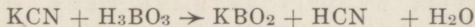
saadud kustutatud lubja pudrule lisame väävlit, vett ja keedame tagasi-voolujahutiga pikemat aega; saame lahuse, mis sisaldab kaltsiumpenta-sulfiidi (polüsulfiid) ja kaltsiumtiosulfaati



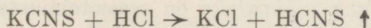
2) Kvantitatiivsel polüsulfidväävlit määramisel keedame boorhappe ja vee segu; lisame tahket kaaliumtsüaniidi ja nõuetav hulk uuritavat kaltsiumpolisulfiidilahust. Polüsulfiidi ja kaaliumtsüaniidi vahel toimub reaktsioon



seega polüsulfiidist tekkis sulfiid ja rodaniid. Sulfiidi ja kaaliumtsüaniidi ülihulk aga lagub boorhappe ülihulgas, andes H_2S ja HCN (tõmbekapp! sinihape!), millised keetmisel eemaldatakse, sest



nad takistaksid määramist. Keetmisel saadud selge lahuse hapustame kongs. soolhappega; viimane, kui tugev mineraalhappe, tõrjub lahuses olevast kaaliumrodaniidist (rk. eelpool) kergesti lenduva rodnaanvesiniku (suletud kolvis):

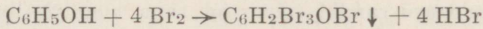
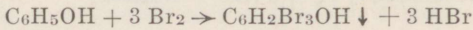


Lisame nüüd broomvett kollase värvuseni. Broomvesi on väga tugev hapendaja, milline omadus põhjendab elementaarse broomi elektrokeemilisel afiinsusel üle minna ioonilisesse seisundisse. Tugeva oksüdeerija toimel rodnaanvesinikhappe laguneb, kusjuures väävel hapendub väävelhappeks; elementaarne broom ise aga samal ajal taandub broomvesinikhap-

peks (broom esineb siin ioonina); reaktsioonproduktina tekib veel tsüaanbromiid. Seega toimub hapendumis-taandumisreaktsioon

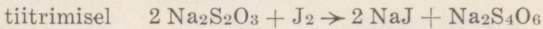
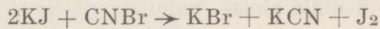


Liigse broomi sidumiseks lisame fenoolilahust valastumiseni; sade-nevad värvuselt kollakasvalged raskestilahustuvad ühendid — tribroomfenool ja tribroomfenoolbromiid



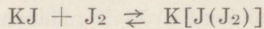
Fenoolilahuse ülemäär ei sega edaspidist reaktsioonikäiku, sest fenool ei reageeri halogeenvesinikhapetega (HBr) ega nende sooladega (KJ).

Reaktsioonproduktina tekkinud tsüaanbromiid (reaktsioonvõrrand eelpool) happelises keskkonnas (HBr, H_2SO_4) tõrjub lisatavast kaaliumjodiidist vaba joodi, mille kvantitatiivselt tiitrimise naatriumtiosulfaadiga.



IX. Solutio Jodi spirituosa.

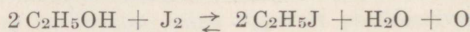
1) Alkohorse joodilahuse valmistamiseks lahustame alul joodi koos kaaliumjodiidiga väheses veehulgas ja lisame siis alkoholi. Jood reageerib vesilahuses kaaliumjodiidiga, andes vees kergestilahustuva elementaarkompleksi, milles koordinatsioonsentrumi moodustab joodimolekul



Seetõttu KJ suurendab elementaarse joodi lahustuvust vees. Kompleksi moodustamise soodustamiseks tuleb jood + kaaliumjodiid alati lahustada alul väheses veehulgas (!), siis lisada ülejäänud veehulk või antud juhul ettekirjutatud alkoholihulk.

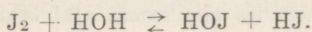
Kaaliumjodiidiga valmistatud joodilahus tuleb hoida pruunis pudelis, sest juuresolev KJ, andes joodiga elementaarkompleksi (eespool), hoiab joodi sellisena lahuses, vältides seega toimet alkoholile (ei teki etüüljodiidi $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$).

Ilma kaaliumjodiidita joodilahus tuleb hoida värvuseta klaasist pudelis valguse käes, et joodi reageerimisel etüülalkoholiga tekkinud etüüljodiid laoks kiirgava energia ja hapniku toimel, mis vabaneb joodilahuses valguse toimel toimuvate reaktsioonide saadusena, uuesti vabaks joodiks ja sellisena lahusesse läheks. Joodi ja etüülalkoholi reageerimisel tekivad reaktsioonproduktidena etüüljodiid, vesi ja hapnik

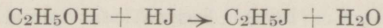


Selle tasakaalvõrrandi suuna määrajaks on massitoimeseadus. Kui seda tasakaalvõrrandit mõjustada mõne reaktsioonist osavõtva komponendiga (hapnikuga) väljastpoolt reaktsiooni, siis nihkub tasakaal vastassuunaliselt (joodi ja alkoholi tekkimise suunas).

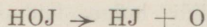
Jood reageerib veega, andes ebapüsiva alajoodishappe ja joodvesinik-
happe



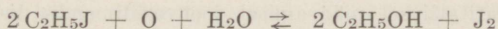
Tekkinud halogeenvesinikhape reageerib alkoholiga, andes alküüljodiidi ja vee



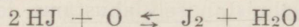
Alajoodishape HOJ on püsiv ainult jääkülmas vesilahuses; kiirgava energia (soojus, valgus) toimel laob kergesti, vabastades aktiivhapniku, olles seepärast tugevamaid hapendajaid.



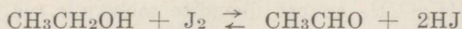
Vabanenud aktiivhapnik aga lagundab etüülalkoholi ja joodi reageerimisel (võrrand eelpool) tekkinud etüüljodiidi, põhjustades tasakaalreaktsiooni nihkumist vaba joodi tekkimise suunas



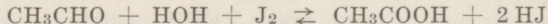
mis põhjustabki ilma kaaliumjodiidita valmistatud joodilahuse säilitamist valguse käes. Aktiivhapniku toimel ka osa joodvesinikhapest hapendub tagasi joodiks



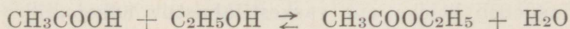
Joodilahuses võivad toimuda peale eelpoolsete veel rida reaktsioone. Joodilahus on tugev hapendaja, mis põhjeneb elementaarse joodi omadusel üle minna ioonilisesse olekusse. Seetõttu etüülalkohol osalt hapendub atsetaldehüüdiks ja tekib joodvesinikhape, milles jood esineb ioonina



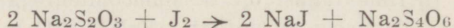
Atsetaldehüüd omakorda võib vee ja joodi juuresolul osalt hapenduda äädikhappeks



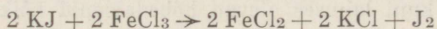
Oksüdatsioonil tekkinud äädikhape aga reageerib alkoholiga, andes äädikhappeetülestri ehk etüülatsetaadi



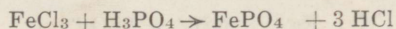
2) Kvantitatiivsel joodi määramisel alkoholes joodilahuses lisame kaaliumjodiidi, et kergestilenduvat vaba joodi vee lisamisel elementaar-kompleksina $\text{K}[\text{J}(\text{J}_2)]$ lahuses hoida ja tiitrimise naatriumtiosulfaadiga valastumiseni



Kvantitatiivsel kaaliumjodiidi määramisel lisame alkoholisele joodilahu- sele vett ja ferrikloriidi; viimane, olles keemiliselt omadusilt hapendaja, tõrjub kaaliumjodiidist, milles jood esineb ioonina, vaba joodi



Peale reaktsiooni lõppu lisame fosforhapet, mille ülesandeks on siduda liigne ferrijodiid; sadestades ferri-iooni raskestilahustuva kollakasvalge ferrifosfaadina



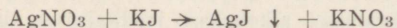
Raskmetallide kolmeväärised ioonid, nagu $\text{Fe}\dots$, $\text{Al}\dots$, $\text{Bi}\dots$, $\text{Co}\dots$, $\text{Ni}\dots$ jt. reageerimisel H_3PO_4 -ga asendavad fosforhappes alati kõik kolm vesinikiooni, sadestudes raskestilahustuvate tertsiaarsete fosfaatidena FePO_4 , AlPO_4 jne., vastandina leelis- ja leelismuldmetallidele, mis vastavalt leelishulgale võivad fosforhappes asendada üks, kaks või

kolm vesinikiooni, moodustades vastavalt kas primaarseid, sekundaarseid või tertsiaarseid fosfaate, näiteks NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , samuti $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Fosfaatiooni toimel sadestunud FePO_4 (reaktsioonvõrrand eelpool) lisatavast kaaliumjodiidist enam joodi välja ei tõrju. Ferrikloriidi toimel vabanenud joodi, mille lahuses hoidmiseks lisasime kaaliumjodiidi, tiitrimise naatriumtiosulfaadiga (reaktsioonvõrrand eelpool). Kaaliumjodiidi hulga leidmiseks tuleb äratarvitatud 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm arvust maha arvata vaba joodi tiitrimisel kulu- nud 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm arv.

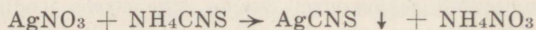
X. Vasolimentum jodatum.

Joodi kvantitatiivsel määramisel joodvasolimendis lisame kaalium- hüdrosüüdi ja soojendame vesivannil. Vasoliment sisaldab õlihapet $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, mille struktuur $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, seega keemiliselt loomult küllastamata kahekordse sidemega kõrgem rasv- hape. Joodvasolimendi valmistamisel lahustame joodi hõõrumisel vasoli- mendiga, seejuures jood liitub õlihappe küllastamatute sidemete juures -CHJ-CHJ- andes dijoodõlihappe.

Joodi liitumine näitab ühendite küllastamatut iseloomu (kahekord- sete sidemete olemasolu); küllastamatuse suurust, mis oleneb kahekord- sete sidemete -CH = CH- arvust ühendite molekulis, väljendatakse jood- arvuga (joodi liitumise protsent). Soojendamisel alkoholses lahuses kül- laldase hulga kaaliumhüdrosüüdiga (vasoliment sisaldab alkoholi), vaba- neb õlihappega keemiliselt seotud jood, sest KOH alkoholne lahus viib ühendesse küllastamata keskuse tagasi (KOH vesilahus viiks ühendisse hüdrosüülrühma, toimides temaga halogeenühendesse); reaktsioonisa- adusena esineb nüüd lahuses kaaliumjodiid. Lisame teatud hulga 0,1 n hõbenitraati, sadeneb helekollane raskestilahustuv hõbejodiid

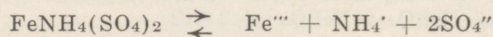


Sademe, mis on lahustumata salpeeterhappes, soolhappes ja isegi kuning- vees, kõrvaldame filtrimisega. Filtraadis oleva sidumata jäänud hõbe- nitraadi ülihulga tiitrimise tagasi 0,1 n ammooniumrodaniidiga, indikaa- toriks tarvitades ferriammooniumsulfaati: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Sadenenud hõberodaniid on samuti kui AgJ happeis täiesti lahustumatu. Sadet tekib seni, kuni lahuses olevad hõbedaioonid kõik hõberodaniidina on sadenenud.

Ferriammooniumsulfaat (raudmaarjas) kaksiksoolana on vesilahu- ses dissotsieerunud lihtsateks ioonideks



Tiitrimisel esimene ammooniumrodaniidi ülihulk värvib ferri-ioone (pärit raudmaarjasest) sisaldava lahuse veripunaseks, tekib ferrirodaniid

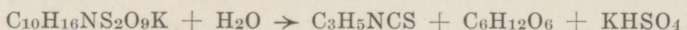


Punase värvuse ilmumine tähistabki tiitrimise lõppu.

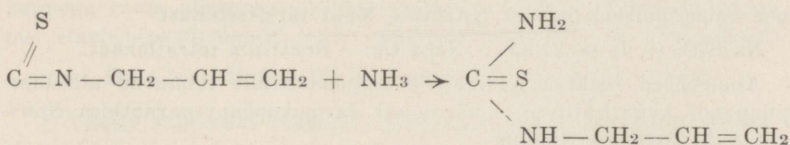
XI. *Charta sinapisata.*

Kvantitatiivsel allüülsotiotsüanaadi C_3H_5NCS määramisel sinepipaberis, eraldame paberilt kvantitatiivselt sinepipulbri kolvi, lisame vett ja laseme suletult soojas seista.

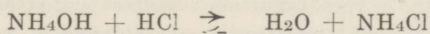
Mustasinepiseemne idulehtede õliplasma esineb glükosiid sinigriin ehk müronhapukaalium $C_{10}H_{16}NS_2O_9K$, mis seemneis leiduva ferment mürosiini toimel fermentatiivsel hüdrolüüsil vesilahuses laguneb, andes allüülsinapõli $C_3H_5N=C=S$, glükoosi (viinamarjasuhkur) ja kaaliumsulfaadi



Päale fermentatiivset lagumist lisame alkoholi ja destillime teatud hulga vedelikust kolvi, milles ammoniaagi ja vee segu. Destillaadi kuumutamisel vesivannil sinapõli allüülsotiotsüanaat ühineb ammoniaagiga, andes allüülitiokarbamiidi

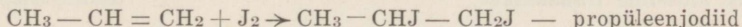
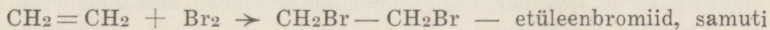


Täidame kolvi veega märgini ja teatud hulga sellise alglahusega (tarbelahus) leiame tiitrimisel soolhappega, vabaks jäänud ammoniaagi neutraliseerimiseks vajaliku happehulga, tarvitades indikaatoriks metüülpunast



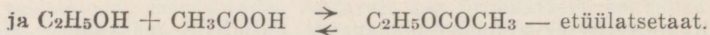
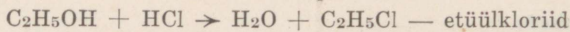
Vabaks jäänud ammoniaak tuleb neutraliseerida seepärast, et võimaldada hiljem lisatava halogeeni (joodi) liitumist allüülitiokarbamiidi küllastamatute sidemete juures.

Etüleenrea olefinid (ühe kahekordse sidemega küllastamatud ühendid), nagu etüleen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, etüületüleen (n-butüleen) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, samuti propüleen $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ja viimase hapendumisel tekkiiv allüülalkohol $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$, mille derivaatide hulka ka allüülitiokarbamiidi tuleb lugeda (valem eelpool), liidavad oma küllastamatute sidemete juures halogeene ainult happelises keskkonnas, näiteks



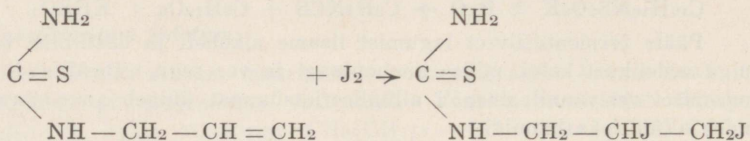
Leelises keskkonnas eralduksid neist ühendeist halogeeniid uuesti, kusjuures viimaseid asendaksid ühendis hüdrosüülrühmad (toimides leeliseiga vesilahuses) või küllastamata keskus (alkoholses lahuses).

Neutraliseeritud alglahusele lisame veel teatud hulga soolhapet ja jää-äädikat, et saada teatud vesinikioonide kontsentratsiooniga (pH-ga) keskkonda. Ühtlasi on lisatavate hapete ülesandeks siduda lahuses olevat alkoholi, vältides sellega alkoholi ja hiljem lisatava halogeeni (joodi) vahelist reaktsiooni

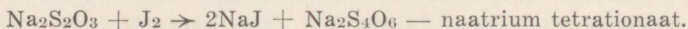


Tekkinud estrid on püsivad ainult happelises keskkonnas, leelises aga seebistuvad osaineiks. Soolhape ei toimi äädikhappesse (küll aga PCl_3 , POCl_3).

Saadud happelisele segule lisame teatud hulga 0,1 n joodi ja laseme seista suletud anumal pimedas kohas. Jood liitub allüülsotiotsüanaadist NH_3 toimel tekkinud allüülitiokarbamiidi küllastamata sideme juures, andes tiokarbamiidpropüleenjodiidi



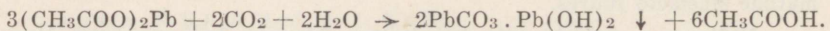
lahuse valastumiseni, lisades tiitrimise lõpul tärgliselahust



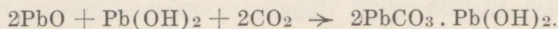
Analoogsed reaktsioonvõrrandid eelpooltooduile toimuvad allüülsotiotsüanaadi kvantitatiivsel määramisel farmakopöapreparaatides *Spiritus Sinapis* ja *Oleum Sinapis*.

XII. *Plumbum subaceticum solutum.*

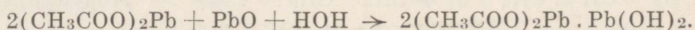
1) Tinasubatsetaadilahuse valmistamiseks segame tinaatsetaadi $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ tinaoksuüdiga PbO ja soojendame veega valge segu saamiseni. Müügilolevat tinaatsetaati vees lahustades saame opalistseeruva vedeliku, sest tahke tinaatsetaat, vaatamata ettevaatusabinõudele, absorbib õhust süsihapat, muutudes seetõttu vees raskestilahustuvaks tinasubkarbonaadiks (tinavalge).



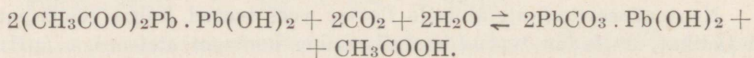
Samuti on tinaoksuüd osalt reageerinud õhuniiskusega, andes raskestilahustuva $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ja absorbinud õhust süsihappugaasi, mille tõttu on muutunud osaliselt samuti kui eelminegi tinasubkarbonaadiks.



Preparaadi valmistamisel eralduv valge sade koostubki peamiselt tinavalgest. Lähteainete segu soojendamisel läheb lahusesse vees lahustuv aluseline tinaäädikas,

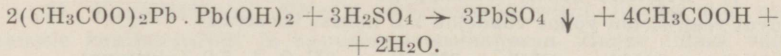


mille filtrime, kattes lehrtrit klaasplaadiga, et vältida preparaadi osalist sadestumist aluselise karbonaadina õhu süsihappugaasi toimel.



2) Kvantitatiivsel aluselise tinaäädika väärtuse määrangul lahjendame preparaadi värskest keedetud veega (CO_2 vaba) ja lisame lahj.

väavelhapet. Tinasubatsetaat sadestub lahusest raskestilahustuva tinasulfaadina (lahustuvus ainult $1,0 \cdot 10^{-4}$ mooli/liitris).

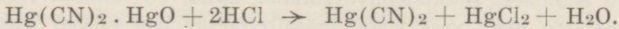


Saadud sademe peseme alkoholiga, kuivatame ja kaalume.

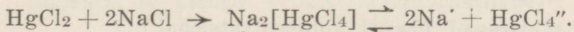
XIII. *Hydrargyrum oxycyanatum.*

Kvantitatiivne elavhõbeeksütsüaniidi määramine toimub kahes jär- gus: alul määratakse tiitrimisel soolhappega merkuuriokssüüdi, HgO hulk, siis edasitiitrimisel samast lahusest ka merkuuritsüaniidi, Hg(CN)₂ hulk preparaadis.

1) Merkuuriokssüüdi % määramiseks lahustame võetud ainehulga ja lisame küllastatud naatriumkloriidilahust. Jahtunult tiitrimise 0,1 n sool- happega roosa värvuseni indikaatoriks metüüloranž. Lisatava happe toi- mel elavhõbeeksütsüaniid lagub merkuuritsüaniidiks ja sublimaadiks.

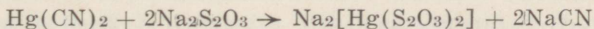


Tekkiv sublumaat reageerib otsekohe naatriumkloriidiga, andes vees kergestilahustuva kompleksi naatriummerkuurikloriidi, mis dissotsieeru- nud ioonideks.

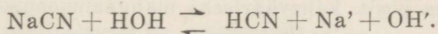


Kompleksi, mis omab vesilahuses neutraalse reaktsiooni, tekib kuni kogu antud elavhõbeeksütsüaniidis leiduv HgO on selliselt kvantitatiivselt seotud. Esimese liigse happehulga toimel värvub lahus roosaks, mis mää- rabki tiitrimise lõpu.

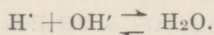
2) Merkuuritsüaniidi kvantitatiivseks määramiseks, mis eelmisel tiitrimisel sellisena lahusesse jäi, lisame samale lahusele naatriumtio- sulfaati.



Tekkis naatrium-merkuuritisulfaat ja naatriumtsüaniid. Viimane aga, olles tugeva aluse (NaOH) ja nõrga happe (HCN) sool, hüdrolüü- sub kohe vesilahuses, andes vähedissotsieerunud tsüaanvesinikhappe ja naatriumhüdrosüüdi, mis tugeva alusena vesilahuses täiesti ioonideks dissotsieerunud.

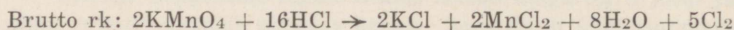
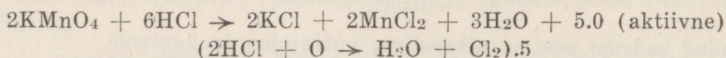


Vabanenud hüdrosüüliooni tõttu lahus omab leelise reaktsiooni ja on värvunud uuesti kollaseks (indikaator metüüloranž on leelises kesk- konnas kollane, happelises punane). Soolhappega edasitiitrimisel neutra- liseerime naatriumtsüaniidi hüdrolüüsil vabanenud hüdrosüüliooni; toi- mub tavaline kesendusreaktsioon põhivõrrandi järgi.



XIV. Kalium permanganicum.

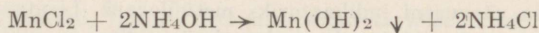
1) Kristalle konts. soolhappega üle valades, eraldub kloor. Toimuvat reaktsiooni võime vaadelda kui kahest koostuvat



Järgneval soolhappe lisamisel ja küllastamisel ammoniaagiga saame tasakaalvõrrandi, sest tekivad ammooniumkloriid kui nõrgast alusest (NH_4OH) ja tugevast happest koosnev sool, hüdrolüüsib uuesti lähteaineteks



Ammoniaagiga küllastumisel peaks mangaanokloriid hüdroksüüliidide toimel sadestuma valge, raskestilahustuva mangaanohüdroksüüdina

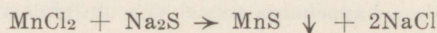


Kuid nagu eelmisest reaktsioonvõrrandist näha, on lahuses NH_4Cl suur ülihulk, seetõttu peab reaktsioon massitoimeseaduse põhjal tagasi pöörduma, sest suhe

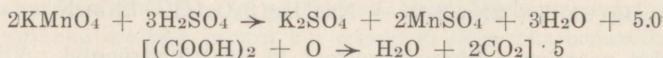
$$\frac{[\text{MnCl}_2] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]^2}{[\text{Mn}(\text{OH})_2] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^2} = \text{konstantne suurus.}$$

(Nurksulud tähistavad ühendi kontsentratsiooni.)

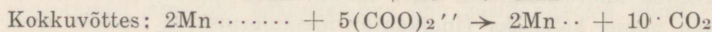
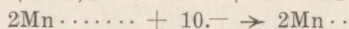
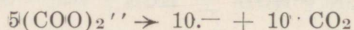
Lisades lahusele, mis sisaldab mangaanokloriidi, naatriumsulfiidi, sadestub värvuselt roosa mangaanosulfiid



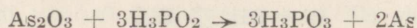
2) Arseeni tõestamist, aine puhtusemäärangul, takistab permanganaatioonile (MnO_4') iseloomulik lilla värvus, seepärast tuleb KMnO_4 lagundada väävelhappelises keskkonnas oblikahappe toimel värvusetuks mangaanoiooniks (Mn'')



Seega: $2\text{KMnO}_4 + 5(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$ toimunud reaktsiooni ligemalt vaadeldes: oksalaatioon oksüdeerudes süsihappugaasiks vabastab elektroone, milliseid permanganaatioon (milles element mangaan posit. seitsmeväärine) üles võtab, redutseerudes seejuures posit. kahevääriseks mangaanoiooniks

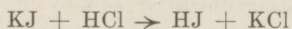


Kui lahusest enam gaasi ei eraldu, lisame arseeni tõestamiseks naatriumhüfoposfiiti (NaH_2PO_2), milline reaktiiv happelises keskkonnas vaba alafosforishappe (H_3PO_2) annab, mis taandab arseenühendi

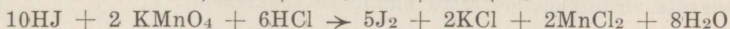
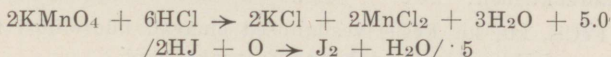


Arseeni juuresolul värvuks lahus pruuniks või tekkiks tume sade (vaba arseen).

3) Kvantitatiivsel KMnO_4 väärtusemäärangul lisame aine vesilahusele kaaliumjodiidi ja hapustame soolhappega. Happe toimel vabaneb joodvesinikhape



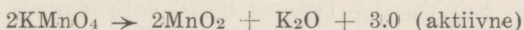
mis kaaliumpermanganaadist happe juuresolul vabaneva aktiivhapniku toimel oksüdeerub vabaks joodiks



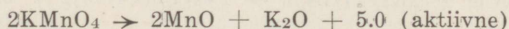
vabanenud joodi tiitrimise otsekohe 0,1 n naatriumtiosulfaadiga, indikaatoriks tärgliselalhus



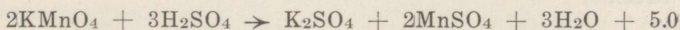
4) Ebasobiv on KMnO_4 segada oblikhappega (lagureaktsioon eel-pool), ferrosooladega, nitriitidega, vesinikülihappendiga (üldse peroksüüdidega), alkoholiga j. t. orgaaniliste ainetega, sest KMnO_4 , vabastades aktiivhapniku on oksüdeeriva toimega nii neutraalses, kui leelises keskkonnas võrrandi järgi



Eriti tugev on aga KMnO_4 oksüdeeriv toime happelises (H_2SO_4) keskkonnas, mida kasutatakse permanganomeetrias

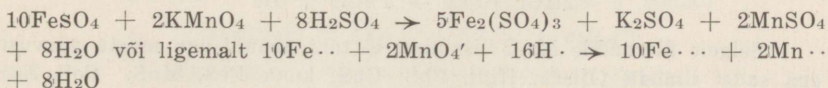


Seega põhivõrrandiks väävelhappelises keskkonnas kõigil juhtudel on:

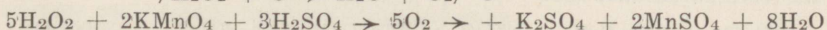
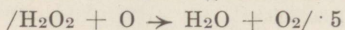
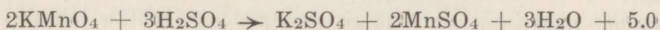


Selle meetodiga saame määrata aineid, mis oksüdeerudes aktiivhapniku toimel, valastavad K-permanganaadilahuse: oksalaate $(\text{COO})_2''$, sulfite SO_3'' , tiosulfaate $\text{S}_2\text{O}_3''$, nitriite NO_2' , arseniite AsO_3''' , tartraate $(\text{CHOHCOO})_2''$, ferroühendeid $\text{Fe}\cdot\cdot$, peroksüüde (H_2O_2) jne.

Nii oksüdeerub ferrosulfaat ferrisulfaadiks



Vesinikülihappendi lagumise selgituseks

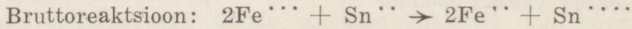


XV. Ferrum sesquichloratum.

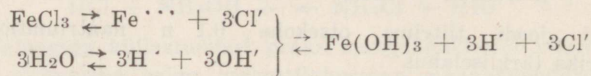
1) Teimal arseenile lahustame ferrikloriidi vees ja taandame stannokloriidiga ferrokloriidiks, vältides sellega oksüdeerivalt toimiva ferrikloriidi toimet hiljem lisatavale naatriumhüpfosfiidile



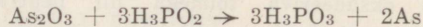
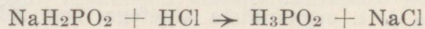
Tüüpiline hapendumis-taandumisreaktsioon, väljendatult ionreaktsioonina,



Nii FeCl_3 , kui ka FeCl_2 vesilahused omavad hüdroliüsi tagajärjel vabanevate vesinikioonide tõttu happelise reaktsiooni



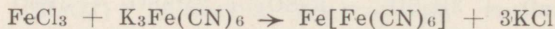
Arseeni juuresolu tõestamiseks lisatav naatriumhüpfosfiit ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$) aga vabastab happelises keskkonnas alafosforishappe (H_3PO_2), mis taandabki arseenühendi vabaks arseeniks



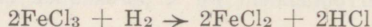
2) Teimal ferroühendeile (Fe^{++}) lisame tarbelahusele kaaliumferriitsüaniidi (punast veresoola); ferroühendite juuresolul tekiks sinine värvus (Turnbulli sinine)



Ferriühenditega (FeCl_3) annab kaaliumferriitsüaniid pruuni värvuse (mitte sademe)

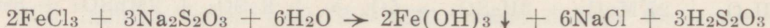


3) Teimal teistele raskmetallidele taandame ferrikloriidi soolhapest rauapulbri toimel eralduva vesinikuga, vältides sellega ferri-iooni oksüdeerivat toimet võimalikele raskmetallidele

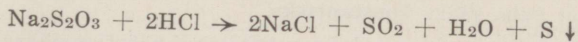
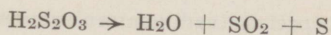


Selgele filtraadile Na_2S lisamisel ei tohi pruuni ega musta värvust ega sadet ilmuda (Bi_2S_3 , HgS , PbS , CuS , kuna FeS , MnS , CoS , ZnS lahustuvad juuresoleva happe toimel, nad sadenevad neutraalses või leelises keskkonnas).

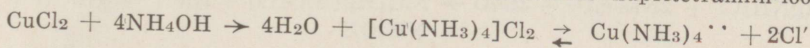
4) Tarbelahust naatriumtiosulfaadiga soojendades eraldub jahtumisel ferrihüdroksüüdi sade



Vaba happe ühikulga juuresolekul eralduks väävi sade, sest nii tiiovävelhape (püsiv ainult vesilahuses, lahuse aurustamisel laguneb), kui ka naatriumtiosulfaat laguneb happe toimel, eraldades vaba väävlit



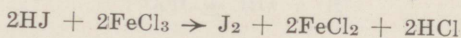
5) Teimal vasele lisame tarbelahusele ammooniumhüdrosüüdilahust; kupri-iooni juuresolekul tekiks värvuselt tumesinine kupritetramiin-ioon



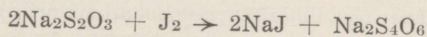
6) Kvantitatiivsel ferrikloriidi väärtusmäärangul lisatav soolhape tõrjub kaaliumjodiidist joodvesinikhappe



millest ferrikloriid omakorda vaba joodi välja tõrjub

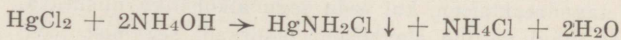


Eraldunud joodi tiitrime naatriumtiosulfaadiga lahuse valastumiseni

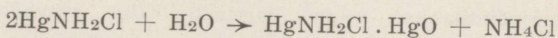


XVI. Hydrargyrum praecipitatum album.

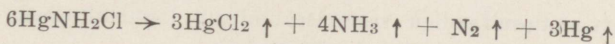
Valge elavhõbepretsipitaadi valmistamiseks valame sublimaadilahuse ammooniumhüdrosüüdilahusesse



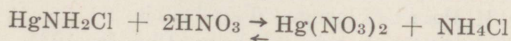
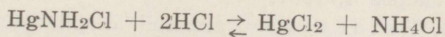
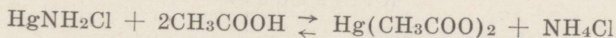
sadet tuleb vähese veega (18 osa) kiiresti pesta, muidu tekib aluseline Milloni sool, mis kuumutamisel ei lendu, nagu HgNH_2Cl , vaid sulab



Samuti tuleb kuivatada madalal temperatuuril, et vältida valge elavhõbepretsipitaadi lagunemist ja lendumist ühenditena: sublumaat, elavhõbe, ammoniaak ja lämmastik



Elavhõbepretsipitaat on vees ja alkoholis rasketilahustuv; lahustub soojendamisel hapetes



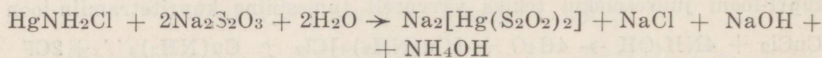
Kergesti lahustub ka ammooniumsoolalahuste (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) ülihulgas, sest massitoimeseaduse põhjal NH_4Cl suur ülihulk sunnib reaktsiooni pöörduma sublumaadi ja ammoniaagi taastekkimise suunas (vt. esimene reaktsioonvõrrand artiklis), sest suhe

$$\frac{[\text{HgCl}_2] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{HgNH}_2\text{Cl}] \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]} = \text{konstantne suurus}$$

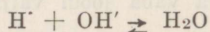
s. o. niipea kui suurendame ammooniumkloriidi kontsentratsiooni lahuses,

peab vähenema elavhõbepretsipitaadi kontsentratsioon (osa sademest lahustub üles), et suhe jääks konstantseks.

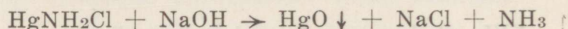
Kvantitatiivsel valge elavhõbepretsipitaadi väärtusemäärangul lisame vett, naatriumtiosulfaati ja loksutame lahustumiseni



Reaktsioonisaadustena tekkinud naatriumhüdrosüüdi ja ammoniumhüdrosüüdi toimel omab lahus leelise reaktsiooni. Lisame indikaatoriks metüüloranži ja tiitrimise 0,1 n soolhappega kollakasroosa värvuseni; toimub tavaline happe- ja alusevaheline kesendusreaktsioon võrrandi järgi

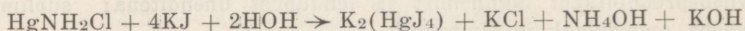


Ebasobiv on elavhõbepretsipitaati segada naatrium- või kaaliumhüdrosüüdiga, sest soo'endamisel (külmalt tekib lagunemisel ammoniaak ja värvuselt kollane oksidimerkuuriammooniumkloriid) sadeneb leeliste toimel kollane raskestilahustuv merkuurioksüüd ja eraldub ammoniaak



Elavhõbepretsipitaadi segamisel joodiga võib järgneda plahvatus isesüttiva joodlammastiku (NJ_3) tekkimise tagajärjel. Eriti kiiresti toimub see taandreaktsioon, kui seda segu alkoholiga niisutada. Seepärast tuleb igal juhul vältida elavhõbepretsipitaadi segamist joodi ja alkoholiga või alkoholise joodilahusega (joodtinktuur). Kloori ja broomi toime on samane.

Kaaliumjodiidilahuse toimel laguneb valge elavhõbepretsipitaat kaalium-merkuurijodiidiks, kaaliumkloriidiks, ammoniaagiks ja kaaliumhüdrosüüdiks



Naatriumtiosulfaadiga segamisel toimuv lagureaktsioon on antud eelpool HgNH_2Cl kvantitatiivsel määramisel.

Kirjandus:

- Eesti farmakopöa I, 1937.
 Prof. dr. N. Veiderpassi loengud üliõpilastele.
 Prof. dr. H. Partsi loengud üliõpilastele.
 E. Riesenfeld, Lehrb. d. anorg. Chemie, 1934.
 F. P. Treadwell, K. Lehrb. d. analyt. Chemie, 1930.
 A. Paris, Keemilise analüüsi praktikum, 1934.
 Hagers, Handbuch d. pharmazeutischen Praxis, 1925.
 Smith-D'Ans, Anorganische Chemie, 1931.
 A. Laur, Tabelid keemikuile ja rohuteadl., 1934.