

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный медицинский университет»

**ОБЩИЕ РЕАКЦИИ
НА ПОДЛИННОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
ПО КАТИОНАМ И АНИОНАМ**

Учебное пособие по фармацевтической химии

Екатеринбург
Издательство УГМУ
2018

УДК 615.3:546(075.8)
ББК 52.8
О-288

*Печатается по решению Ученого совета фармацевтического факультета
ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России
(протокол № 10 от 26 мая 2017 г.)*

*Ответственный редактор
д-р фармацевт. наук, проф. А.Ю. Петров*

*Рецензенты:
д-р хим. наук, проф. В.Д. Тхай
д-р фармацевт. наук, проф. В.А. Компанцев*

О-288 Общие реакции на подлинность неорганических лекарственных препаратов по катионам и анионам [Текст] :
*уч. пособие по фармацевтической химии / под ред. А. Ю. Петрова;
ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России. — Екатеринбург : Изд-во УГМУ,
2018. — 56 с.*

ISBN 978-5-89895-861-9

Учебно-методическое пособие предназначено для подготовки к практическим занятиям по фармацевтической химии студентов, осваивающих образовательную программу высшего образования специальности «Фармация».

Содержит справочные материалы, методические рекомендации, которые помогут при выполнении лабораторных работ и подготовке к ним в ходе самостоятельной работы.

УДК 615.3:546(075.8)
ББК 52.8

ISBN 978-5-89895-861-9

©ФГБОУ ВО УГМУ Минздрава России, 2018

Содержание

Введение	4
Общая характеристика	5
Общие реакции на подлинность катионов	5
Общие реакции на подлинность анионов	11
Общие реакции на подлинность функциональной группы	22
Приложения	25
Список использованной литературы	55

Введение

Под подлинностью вещества понимают соответствие анализируемого образца наименованию, под которым он поступил на анализ. Для анализа используют *общие реакции на подлинность*. Это химический метод выявления функциональных групп, анионов или катионов, идущий с одинаковым аналитическим эффектом вне зависимости от остальной части молекулы вещества. Общими они являются потому, что многие лекарственные субстанции и готовые лекарственные формы содержат одни и те же катионы и анионы, или функциональные группы в составе органических соединений.

Результаты испытания устанавливают по характерным признакам:

- появлению осадка;
- окрашиванию;
- запаху;
- выделению газа;
- по исчезновению какого-либо характерного признака исходных

продуктов.

Наибольшая часть реакций направлена на выявление катионов и анионов, а наименьшая часть — на функциональные группы. Это может быть обусловлено тем, что для функциональных групп сложнее подобрать специфическую реакцию, так как в молекулах органических соединений эти группы существенно влияют друг на друга и могут изменять аналитический эффект реакций. Для выявления катионов и анионов достаточно обеспечить диссоциацию молекулы (просто растворить в воде, подвергнуть предварительной минерализации или применить другие способы). Таким образом, все реакции на подлинность можно разделить на 3 группы: реакции на катионы, на анионы и на функциональные группы. В работе рассмотрена динамика развития отечественной Государственной фармакопеи с X издания по XIII (таблица 1).

Любая методика имеет свои ограничения, пределы обнаружения и условия проведения. В связи с этим студенты должны знать не только методику обнаружения, но и сущность метода, и область ее применения.

Использование химических реакций для определения подлинности удобно тем, что этот метод не требует применения эталонов и дорогостоящего оборудования.

Общая характеристика

Для достоверного проведения испытания в методике должно быть указано следующее:

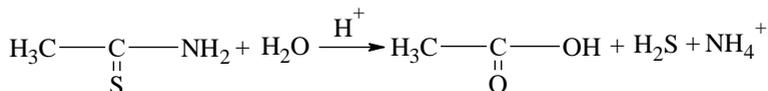
1. Навеска анализируемого вещества (навеска приведена с учетом предела обнаружения), взвешивают с точностью до сотых долей грамма.
2. Количество реактивов (приготовление реактивов указано в ОФС «Реактивы»).
3. Порядок проведения испытания.
4. Обнаруживаемый аналитический эффект.

Если для анализируемого вещества существует специфическая реакция, то ее методика будет указана в частной ФС. Также не стоит забывать о том, что для обнаружения катионов и анионов необходимо перевести вещество в ионное состояние путем растворения в воде или с использованием предварительной обработки. Например, оксид цинка в воде не диссоциирует, поэтому его предварительно растворяют в соляной кислоте для получения хлорида цинка, который легко диссоциирует в воде.

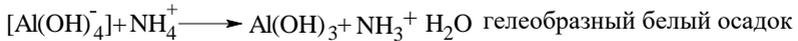
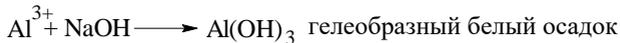
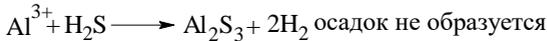
Общие реакции на подлинность катионов

1. Алюминий

Методика. Около 15 мг лекарственного средства растворяют в 2 мл воды. К полученному раствору или к 2 мл раствора, приготовленного, как указано в фармакопейной статье, прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и 0,5 мл реактива тиацетамида; осадок не образуется. Затем по каплям прибавляют натрия гидроксида раствор 8,5%; образуется гелеобразный белый осадок, растворимый при последующем прибавлении натрия гидроксида раствора 8,5%. Постепенно прибавляют аммония хлорида раствор 10%; снова образуется гелеобразный белый осадок [5]:



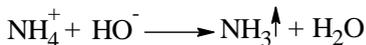
Тиацетамид в кислой среде гидролизуеться с образованием газообразного сероводорода.



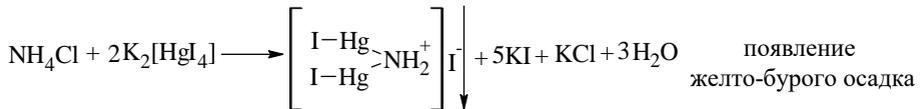
Примечание. Методика впервые введена в ГФ XII [4].

2. Аммоний

Методика. 1мл раствора соли аммония (2–6 мг аммоний-иона) нагревают с 0,5 мл натрия гидроксида раствора 10%; выделяется аммиак, обнаруживаемый *по запаху* и *по посинению влажной красной лакмусовой бумаги* [5]:



Примечание. Растворы солей аммония в зависимости от их концентрации образуют с реактивом Несслера желто-бурый осадок или желтое окрашивание:

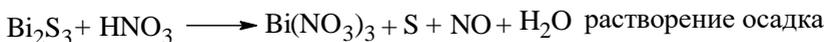
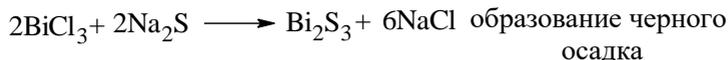
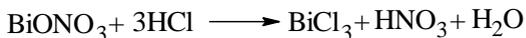


Методика: ОФС.1.2.2.2.0002.15 [5].

3. Висмут

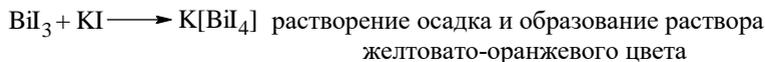
А. Методика. Указанное в фармакопейной статье количество лекарственного средства (около 50 мг висмут-иона) взбалтывают с 3 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и фильтруют. К фильтрату прибавляют 1 мл натрия сульфида раствора 2%; образуется коричневаточерный осадок, растворимый при прибавлении равного объема азотной кислоты концентрированной [5].

Примечание. Висмута нитрата основного раствор (ОФС.1.3.0001.15) [5].



Б. Методика. Указанное в фармакопейной статье количество лекарственного средства (около 50 мг висмут-иона) взбалтывают с 5 мл серной кислоты разведенной 16% и фильтруют. К фильтрату прибавляют две капли

калия йодида раствора 10%; образуется черный осадок, растворимый в избытке реактива с образованием раствора желтовато-оранжевого цвета [5].



4. Железо закисное (II)

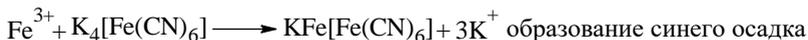
Методика. К 2 мл раствора соли железа (II) (около 20 мг иона железа (II)) прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и 1 мл калия феррицианида раствора 5%; образуется синий осадок [5].



Примечание. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – красная кровяная соль. Получившийся синий осадок имеет название «Турнбулева синь».

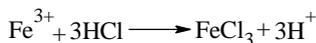
5. Железо окисное (III)

А. Методика. К 2 мл раствора соли железа (III) (около 1 мг железо(III)-иона) прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и 1–2 капли калия ферроцианида раствора 5%; образуется синий осадок [5].



Примечание. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – желтая кровяная соль. Получившийся синий осадок имеет название «Берлинская лазурь».

Б. К 2 мл раствора соли железа (III) (около 1 мг железо(III)-иона) прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и 1–2 капли аммония тиоцианата раствора 5%; появляется красное окрашивание [5]:

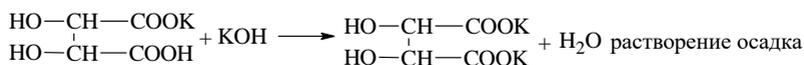
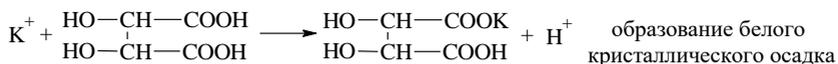


Примечание. Методика впервые введена в ГФ XI [3].

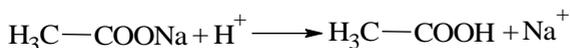
6. Калий

А. Методика. К 2 мл раствора соли калия (10–20 мг калий-иона) прибавляют 1 мл винной кислоты раствора 20%, 1 мл натрия ацетата раствора 10%, 0,5 мл спирта 96% и встряхивают; постепенно образуется белый

кристаллический осадок, растворимый в разведенных минеральных кислотах и растворах гидроксидов щелочных металлов [5]:

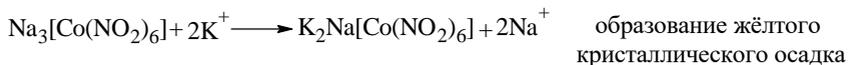


Примечание. Осадок растворим в минеральных кислотах и растворах едких щелочей, нерастворим в уксусной кислоте. Добавляют натрия ацетат, чтобы связывать протоны водорода:



Спирт способствует образованию осадка, так как в спирте растворимость образующегося осадка меньше, следовательно, осадок выпадает быстрее.

Б. Методика: к 2 мл раствора соли калия (5–10 мг калий-иона), предварительно прокаленной для удаления солей аммония, прибавляют 0,5 мл уксусной кислоты разведенной 30% и 0,5 мл 10% раствора натрия кобальтинитрита; образуется желтый кристаллический осадок [5]:



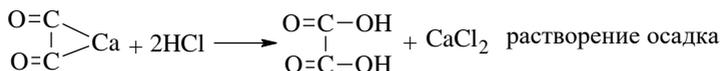
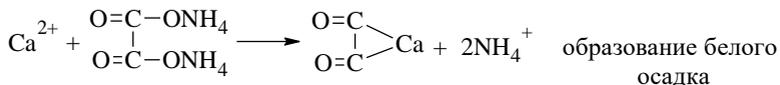
Примечание. Поскольку с данным реактивом образуют осадок и ионы аммония, соль калия предварительно перед проведением реакции прокаливают для удаления солей аммония.

В сильноокислой среде образуется нестойкая кислота гексанитрокобальтовая $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, разлагающаяся в момент выделения. В щелочной среде образуется бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$.

В. Методика: соль калия, внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в фиолетовый цвет или при рассматривании через синее стекло — в пурпурно-красный [5].

7. Кальций

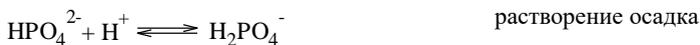
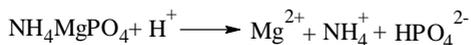
А. Методика. К 1 мл раствора соли кальция (2–20 мг кальций-иона) прибавляют 1 мл аммония оксалата раствора 4%; образуется белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте разведенной 30% и аммиака растворе 10%, растворимый в разведенных минеральных кислотах [5]:



Б. Методика. Соль кальция, смоченная хлористоводородной кислотой 25% и внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в кирпично-красный цвет [5].

8. Магний

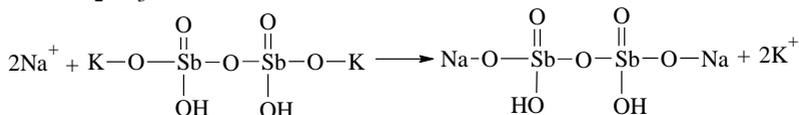
Методика. К 1 мл раствора соли магния (2–5 мг магний-иона) прибавляют 1 мл аммония хлорида раствора 10%, 1 мл аммиака раствора 10% и 0,5 мл натрия фосфата раствора 5%; образуется белый кристаллический осадок, растворимый в разведенных минеральных кислотах и уксусной кислоте [5]:



Примечание. Для предупреждения образования осадка магния гидроксида к реакционной смеси добавляют аммония хлорид, избытка которого, однако, следует избегать вследствие образования растворимых комплексных ионов.

9. Натрий

А. Методика. К 2 мл раствора натриевой соли (7–10 мг натрий-иона) прибавляют 2 мл калия карбоната раствора 15% и нагревают до кипения; осадок не образуется. К раствору прибавляют 4 мл раствора калия пироантимоната и нагревают до кипения. Охлаждают в ледяной воде и при необходимости протирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой; образуется плотный осадок белого цвета [5]:



образование плотного белого осадка

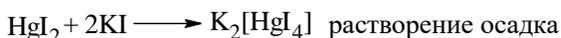
Б. Методика. Соль натрия, смоченная хлористоводородной кислотой 25% и внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в желтый цвет [5].

10. Ртуть (II)

А. Методика. К 2 мл раствора соли ртути (II) (около 50 мг ртути(II)-иона) прибавляют 0,5 мл натрия гидроксида раствора 10%; образуется желтый осадок [5]:

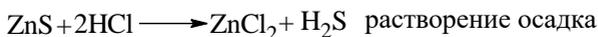
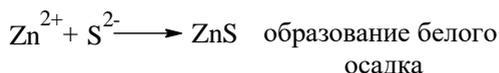


Б. Методика. К 1 мл раствора соли ртути (II) (10–30 мг ртути (II)-иона) прибавляют осторожно по каплям калия йодида раствор 10%; образуется красный осадок, растворимый в избытке реактива [5]:

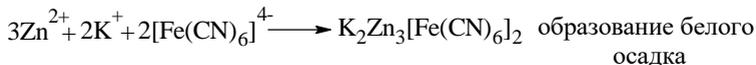


11. Цинк

А. Методика. К 2 мл нейтрального раствора соли цинка (5–20 мг цинк-иона) прибавляют 0,5 мл натрия сульфида раствора 2%; образуется белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте разведенной 30%, и легко растворимый в хлористоводородной кислоте разведенной 8,3% [5]:

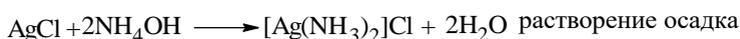


Б. Методика. К 2 мл раствора соли цинка (5–20 мг цинк-иона) прибавляют 0,5 мл калия ферроцианида раствора 5%; образуется белый осадок, нерастворимый в хлористоводородной кислоте разведенной 8,3% [5]:

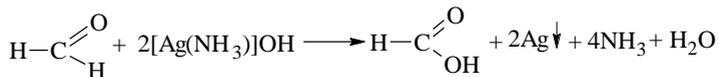


12. Серебро

А. Методика. К 1 мл раствора соли серебра (около 0,005 г иона серебра) прибавляют 2–3 капли разведенной соляной кислоты или раствора хлорида натрия; образуется белый творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте, растворимый в растворе аммиака [2]:



Б. Методика. К 1 мл раствора соли серебра (около 0,005 г иона серебра) прибавляют раствор аммиака до растворения образующегося вначале осадка, затем прибавляют 2–3 капли раствора формальдегида и нагревают; на стенках пробирки образуется блестящий налет металлического серебра [2]:



Примечание. Реакции на подлинность иона серебра включены в ГФХ и не включены в последующих изданиях.

Общие реакции на подлинность анионов

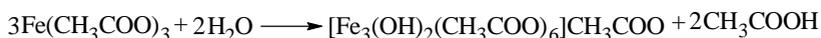
1. Ацетаты

А. Методика: 2 мл раствора ацетата (20–60 мг ацетат-иона) нагревают с равным количеством серной кислоты концентрированной и 0,5 мл спирта 96%; появляется характерный запах этилацетата [5]:

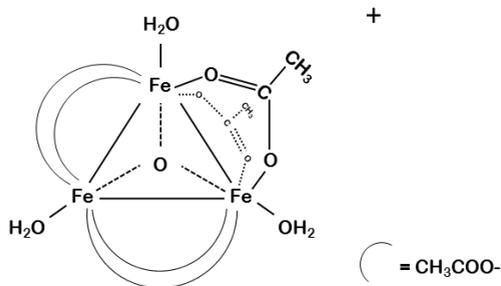


Примечание. Запах этилацетата фруктовый, приятный в невысоких концентрациях.

Б. Методика. К 2 мл нейтрального раствора ацетата (20–60 мг ацетат-иона) прибавляют 0,2 мл железа(III) хлорида раствора 3%; появляется красно-бурое окрашивание, исчезающее при прибавлении разведенных минеральных кислот [5]:



Примечание. Модель молекулярной структуры катиона основного ацетата железа (III):

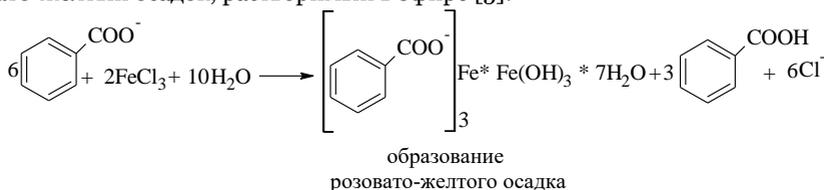


Исчезновение красно-бурого окрашивания при прибавлении разведенных минеральных кислот:



2. Бензоаты

Методика. К 2 мл нейтрального раствора бензоата (10–20 мг бензоат-иона) прибавляют 0,2 мл железа (III) хлорида раствора 3%; образуется розовато-желтый осадок, растворимый в эфире [5]:

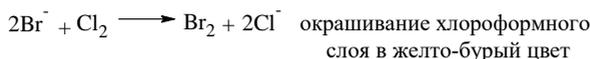
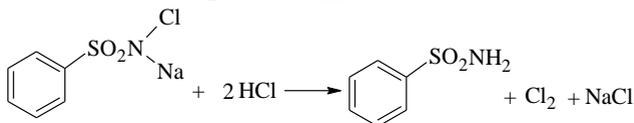


или



3. Бромиды

А. Методика. К 1 мл раствора бромида (2–30 мг бромид-иона) прибавляют 1 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3%, 0,5 мл хлорамина раствора 5%, 1 мл хлороформа и взбалтывают; хлороформный слой окрашивается в желто-бурый цвет [5]:

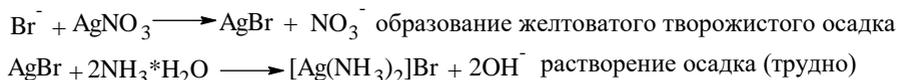


Примечание. К хлораминам относят органические соединения, имеющие общую химическую формулу RSO_2NH_2 , в которых один или оба атома водорода, находящиеся при азоте, замещены хлором. Различают хлорамин Б, если исходным продуктом является бензол, и хлорамин Т, если используют для этого толуол.

Выделяющийся в результате реакции бром экстрагируется хлороформом, в котором он растворяется лучше, чем в воде, окрашивая его в желто-бурый цвет.

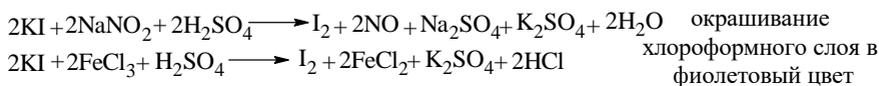
Б. Методика. К 2 мл раствора бромида (2–10 мг бромид-иона) прибавляют 0,5 мл азотной кислоты разведенной 16% и 0,5 мл серебра нитрата раствора 2%; образуется желтоватый творожистый осадок, нерастворимый в

азотной кислоте разведенной 16% и трудно растворимый в аммиака растворе 10% [5]:



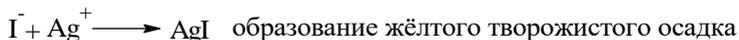
4. Йодиды

А. Методика. К 2 мл раствора йодида (3–20 мг йодид-иона) прибавляют 0,2 мл серной кислоты разведенной 16%, 0,2 мл натрия нитрита раствора 10% или железа(III) хлорида раствора 3% и 2 мл хлороформа; при взбалтывании хлороформный слой окрашивается в фиолетовый цвет [5]:

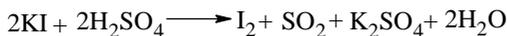


Примечание. Йодиды являются выраженными восстановителями. Поэтому слабые окислители выделяют молекулярный йод из йодидов. Йод (в комплексе с йодидом) окрашивает крахмал в синий цвет; раствор йода в хлороформе окрашен в фиолетовый цвет.

Б. Методика. К 2 мл раствора йодида (2 - 10 мг йодид-иона) прибавляют 0,5 мл азотной кислоты разведенной 16% и 0,5 мл серебра нитрата раствора 2%; образуется желтый творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте разведенной 16% и аммиака растворе 10% [5].



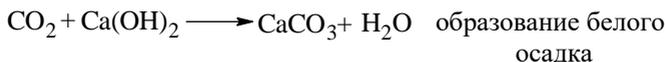
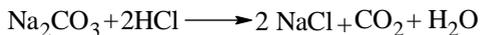
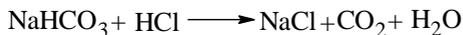
В. Методика: при нагревании 0,1 г лекарственного средства с 1 мл серной кислоты концентрированной выделяются пары фиолетового цвета [5]:



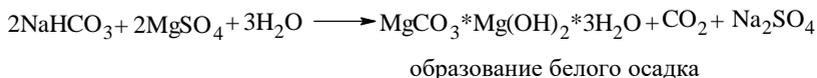
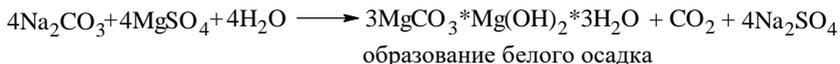
Примечание. Реакцию проводят под тягой.

5. Карбонаты (гидрокарбонаты)

А. Методика. К 0,2 г карбоната (гидрокарбоната) или к 2 мл раствора карбоната (гидрокарбоната) (1:10) прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3%; выделяется газ, при пропускании которого через раствор кальция гидроксида образуется белый осадок [5]:

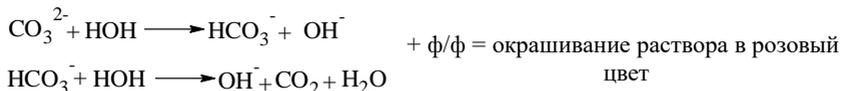


Б. Методика. К 2 мл раствора карбоната (1:10) прибавляют 5 капель насыщенного раствора магния сульфата; образуется белый осадок (гидрокарбонат образует осадок только при кипячении смеси) [5]:



В. Методика. Раствор карбоната (1:10) при прибавлении одной капли фенолфталеина раствора 1% окрашивается в красный цвет (отличие от гидрокарбоната) [5].

Примечание. Карбонаты и гидрокарбонаты в растворе подвергаются гидролизу:



Карбонаты имеют сильно щелочную реакцию среды в отличие от гидрокарбонатов, в которых происходит, помимо гидролиза, и диссоциация HCO_3^- иона:



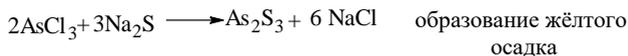
В связи с этим реакция среды растворов гидрокарбонатов становится слабощелочной.

6. Мышьяк

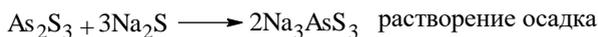
Мышьяк в лекарственных средствах присутствует в виде соединений, в которых степень окисления равна +3 и +5, поэтому в ГФ приводятся реакции на арсениты (AsO_3^{3-}) и арсенаты (AsO_4^{3-}).

I. Арсениты

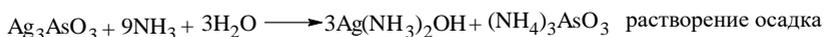
A. Методика. К 0,3 мл раствора соли мышьяка (III) (около 30 мг арсенит-иона) прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и две капли натрия сульфида раствора 2%; образуется желтый осадок, нерастворимый в хлористоводородной кислоте концентрированной, растворимый в аммиака растворе 10% [5]:



Примечание. Следует отметить, что As_2S_3 растворяется также и в избытке реактива:

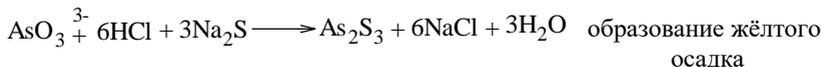
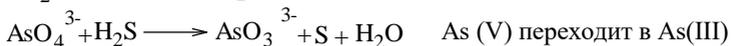


B. Методика. К 0,3 мл раствора соли мышьяка (III) (около 3 мг арсенит-иона) прибавляют 1–2 капли серебра нитрата раствора 2%; образуется желтый осадок, растворимый в азотной кислоте разведенной 16% и аммиака растворе 10% [5]:



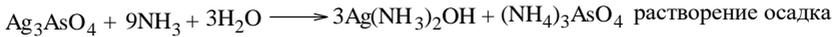
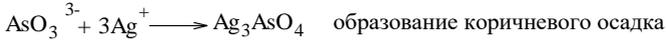
II. Арсенаты

A. Методика. К 0,3 мл раствора соли мышьяка (V) (около 30 мг арсенат-иона) прибавляют 0,5 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3%, две капли натрия сульфида раствора 2% и нагревают; образуется желтый осадок, нерастворимый в хлористоводородной кислоте концентрированной, растворимый в аммиака растворе 10% [5]:



B. Методика. К 0,3 мл раствора соли мышьяка (V) (около 1 мг арсенат-иона) прибавляют 1–2 капли серебра нитрата раствора 2%; образуется

коричневый осадок, растворимый в азотной кислоте разведенной 16% и аммиака растворе 10% [5]:

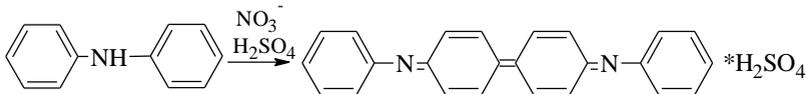


В. Методика. К 0,3 мл раствора соли мышьяка (V) (около 1 мг арсенат-иона) прибавляют 1 мл аммония хлорида раствора 10%, 1 мл аммиака раствора 10% и 1 мл магния сульфата раствора 10%; образуется белый кристаллический осадок, растворимый в хлористоводородной кислоте разведенной 8,3% (отличие от арсенитов) [5]:



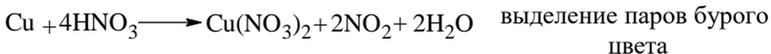
7. Нитраты

А. Методика. К лекарственному средству (около 1 мг нитрат-иона) прибавляют две капли раствора дифениламина; появляется синее окрашивание [5]:

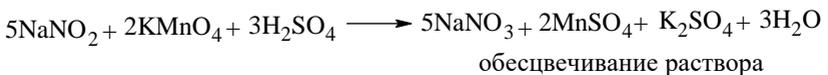


Примечание: дифениламин в сернокислой среде.

Б. Методика. К лекарственному средству (2—5 мг нитрат-иона) прибавляют по 2—3 капли воды и серной кислоты концентрированной, 0,05—0,10 г металлической меди и нагревают; выделяются пары бурого цвета [5]:

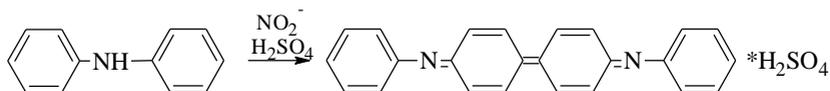


В. Методика. Нитраты (около 2 мг нитрат-иона) не обесцвечивают раствор калия перманганата 0,1%, подкисленный серной кислотой разведенной 16% (отличие от нитритов) [5]:



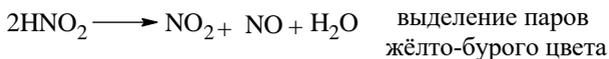
8. Нитриты

А. Методика. К лекарственному средству (около 1 мг нитрит-иона) прибавляют две капли раствора дифениламина; появляется синее окрашивание [5]:

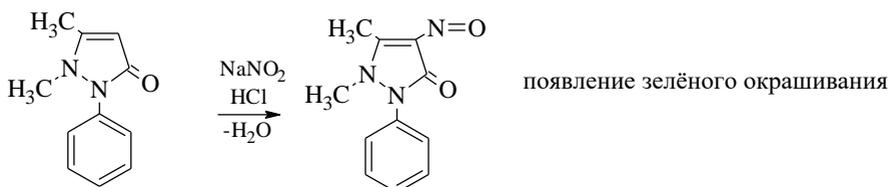


Примечание. Дифениламин в сернокислрой среде.

Б. Методика. К лекарственному средству (около 30 мг нитрит-иона) прибавляют 1 мл серной кислоты разведенной 16%; выделяются желто-бурые пары (отличие от нитратов) [5]:

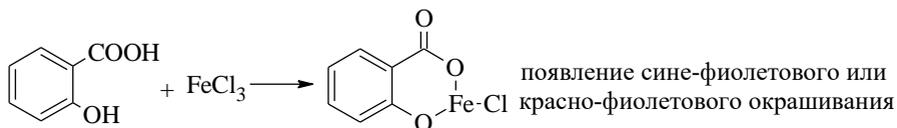


В. Методика. Несколько кристаллов феназона растворяют в фарфоровой чашке в двух каплях хлористоводородной кислоты разведенной 8,3%, прибавляют две капли раствора нитрита (около 1 мг нитрит-иона); появляется зеленое окрашивание (отличие от нитратов) [5]:

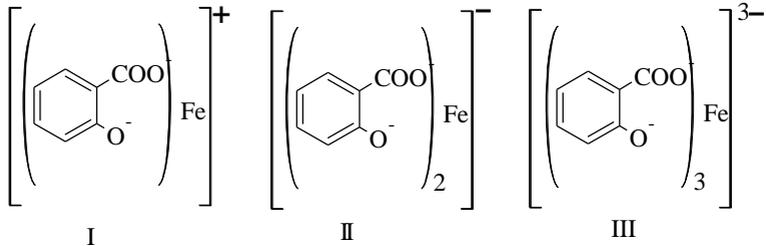


9. Салицилаты

Методика. К 2 мл нейтрального раствора салицилата (2–10 мг салицилат-иона) прибавляют 2 капли железа (III) хлорида раствора 3%; появляется сине-фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание, которое сохраняется при прибавлении небольшого количества уксусной кислоты разведенной 30%, но исчезает при прибавлении хлористоводородной кислоты разведенной 8,3%. При этом образуется белый кристаллический осадок [5]:



Примечание. Состав и окраска комплексов, образующихся при взаимодействии салициловой кислоты с ионами железа, зависят от pH среды. При pH = 1,8–2,5 образуется моносалицилатный комплекс (I), имеющий сине-фиолетовую окраску. При pH = 4–8 образуется дисалицилатный комплекс (II), имеющий красно-бурую окраску. Трисалицилатный комплекс железа (III), имеющий желтую окраску, образуется при pH = 8–11:



При закислении среды салициловая кислота выпадает в осадок.

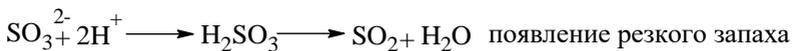
10. Сульфаты

Методика. К 2 мл раствора сульфата (5–50 мг сульфат-иона) прибавляют 0,5 мл бария хлорида раствора 5%; образуется белый осадок, нерастворимый в разведенных минеральных кислотах [5]:

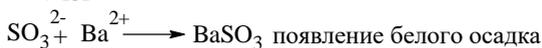


11. Сульфиты

А. **Методика.** 2 мл раствора сульфита (10–30 мг сульфит-иона) прибавляют 2 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3% и встряхивают; постепенно выделяется сернистый газ, обнаруживаемый по характерному резкому запаху [5]:



Б. **Методика.** К 2 мл раствора сульфита (2–20 мг сульфит-иона) прибавляют 0,5 мл бария хлорида раствора 5%; образуется белый осадок, растворимый в хлористоводородной кислоте разведенной 8,3% (отличие от сульфатов) [5]:

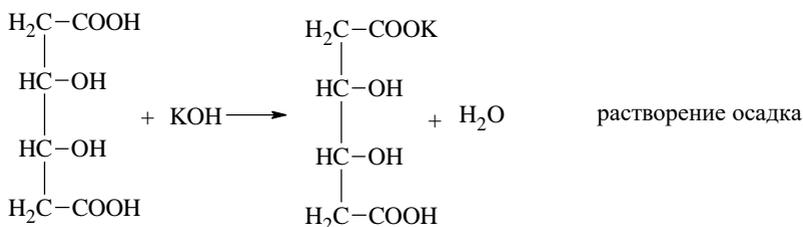
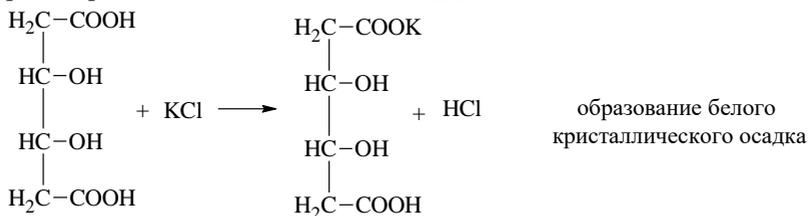


Примечание. Осадок сульфат бария не растворяется в хлористоводородной кислоте.

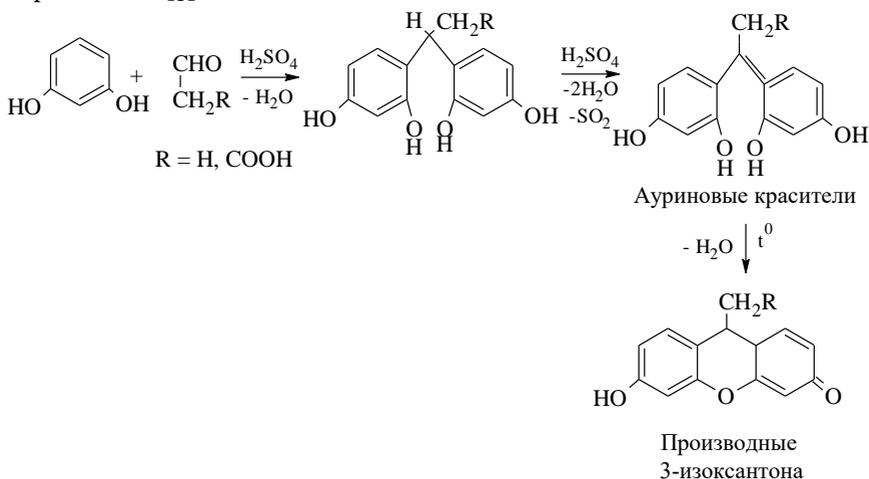
Методики впервые введены в ГФ XI [3].

12. Тартраты

А. Методика. КК 1 мл раствора тартрата (около 20 мг тартрат-иона) прибавляют кристаллик калия хлорида, 0,5 мл спирта 96%; образуется белый кристаллический осадок, растворимый в разведенных минеральных кислотах и растворах гидроксидов щелочных металлов [5]:

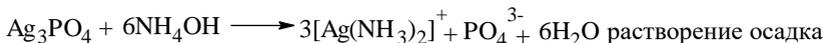
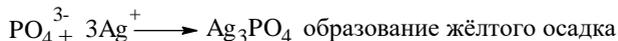


Б. Методика. 0,25 мл раствора тартрата (около 5 мг тартрат-иона) нагревают с 1 мл серной кислоты концентрированной и несколькими кристаллами резорцина; через 15–30 с. появляется вишнево-красное окрашивание [5]:

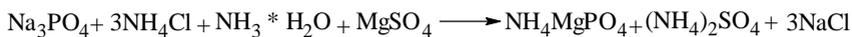


13. Фосфаты

А. Методика. К 1 мл раствора фосфата (10–30 мг фосфат-иона), нейтрализованного до pH около 7,0, прибавляют несколько капель серебра нитрата раствора 2%; образуется желтый осадок, растворимый в азотной кислоте разведенной 16% и аммиака растворе 10% [5]:



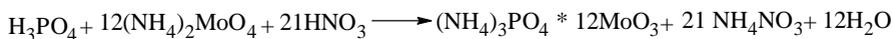
Б. Методика. К 1 мл раствора фосфата (10–30 мг фосфат-иона) прибавляют 1 мл аммония хлорида раствора 10%, 1 мл аммиака раствора 10% и 0,5 мл магния сульфата раствора 10%; образуется белый кристаллический осадок, растворимый в разведенных минеральных кислотах [5]:



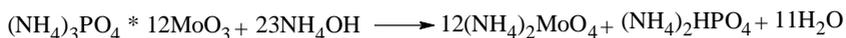
образование белого кристаллического осадка



В. Методика. К 1 мл раствора фосфата (10–30 мг фосфат-иона) в азотной кислоте разведенной 16% прибавляют 2 мл аммония молибдата раствора 10% и нагревают; образуется желтый кристаллический осадок, растворимый в аммиака растворе 10% [5]:



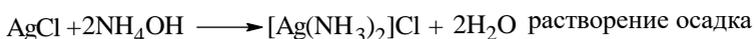
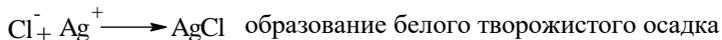
образование жёлтого кристаллического осадка



растворение осадка

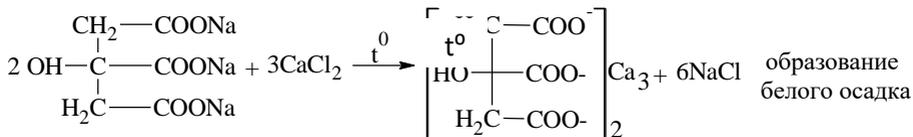
14. Хлориды

Методика. К 2 мл раствора хлорида (2–10 мг хлорид-иона) прибавляют 0,5 мл азотной кислоты разведенной 16% и 0,5 мл серебра нитрата раствора 2%; образуется белый творожистый осадок, нерастворимый в азотной кислоте разведенной 16% и растворимый в аммиака растворе 10%. Для солей органических оснований испытание растворимости образовавшегося осадка проводят после отфильтровывания и промывания осадка водой [5]:

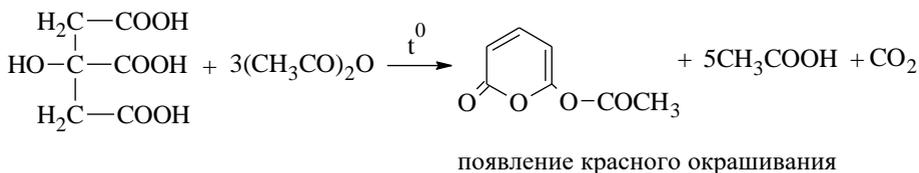


15. Цитраты

А. Методика. К 1 мл нейтрального раствора цитрата (2–10 мг цитрат-иона) прибавляют 1 мл кальция хлорида раствора 20%; раствор остается прозрачным; при кипячении образуется белый осадок, растворимый в хлористоводородной кислоте разведенной 8,3% [5]:



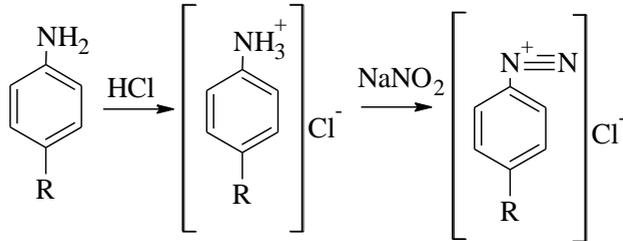
Б. Методика. К лекарственному средству (1–2 мг цитрат-иона) прибавляют 0,5 мл уксусного ангидрида и нагревают; через 20–40 с. появляется красное окрашивание [5]:



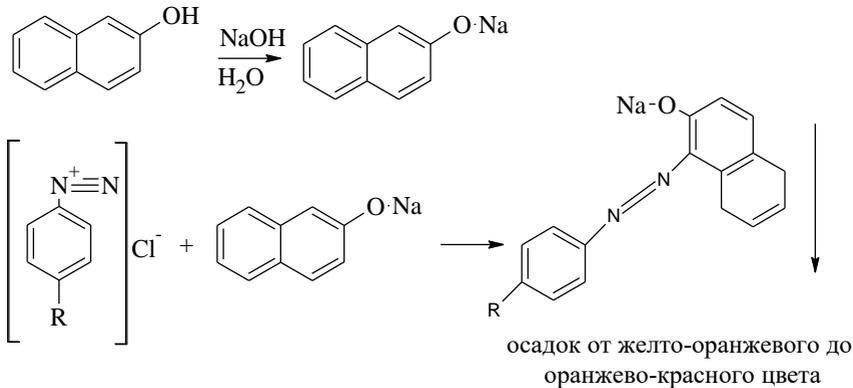
Общие реакции на подлинность функциональной группы

1. Амины ароматические первичные

Методика. Около 50 мг лекарственного средства растворяют в 1 мл хлористоводородной кислоты разведенной 8,3%, нагревают при необходимости, охлаждают во льду, прибавляют 2 мл натрия нитрита раствора 1%; полученный раствор прибавляют к 1 мл щелочного раствора β-нафтола, содержащего 0,5 г натрия ацетата; образуется осадок от желто-оранжевого до оранжево-красного цвета [5]:



Примечание. Приготовление щелочного раствора β-нафтола, содержащего 0,5 г натрия ацетата. 2 г β-нафтола растворяют в 40 мл натрия гидроксида раствора 10% и прибавляют 0,5 г натрия ацетата. После растворения доводят объем раствора водой до 100 мл и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным:



В таблице 1 и Приложении 1 в обобщенном виде представлены катионы и анионы представленных выше методик определения подлинности. Здесь же можно увидеть используемые реактивы и аналитические эффекты реакций.

Перечень реакций подлинности катионов и анионов в ГФ X – ГФ XI

Таблица 1

Катионы	ГФ X	ГФ XI	ГФ XII	ГФ XIII	Анионы	ГФ X	ГФ XI	ГФ XII	ГФ XIII
Алюминий			+	+	Ацетаты	+	+	+	+
Аммоний	+	+	+	+	Бензоаты	+	+	+	+
Висмут (III)	+	+	+	+	Бромиды	+	+	+	+
Железо закисное			+		Йодиды	+	+	+	+
Железо окисное	+	+	+	+	Карбонаты (гидрокарбонаты)	+	+	+	+
Калий	+	+	+	+	Арсениты	+	+	+	+
Кальций	+	+	+	+	Арсенаты	+	+	+	+
Магний	+	+	+	+	Нитраты	+	+	+	+

Натрий	+	+	+	+		Нитриты	+	+	+	+
Ртуть окисная	+	+	+	+		Салицилаты	+	+	+	+
Серебро	+					Сульфаты	+	+	+	+
Цинк	+	+	+	+		Сульфиты		+	+	+
						Тартраты	+	+	+	+
Функц. группы	ГФ X	ГФ XI	ГФ XII	ГФ XIII		Фосфаты	+	+	+	+
Амины, ароматические первичные	+	+	+	+		Хлориды	+	+	+	+
						Цитраты	+	+	+	+

Из приведенной таблицы видно, что перечень испытаний на ионы в Государственной фармакопее практически не меняется (в ГФ XII добавлен «алюминий» и после ГФ X было убрано испытание на «серебро»). Испытания ионов в зарубежных фармакопеях приведены в Приложениях № 2, № 3).

Приложения

Приложение 1

Таблица 2

Реактив	Ионы (определяемые)				
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺
Пламя	Пламя – желтое	Пламя – фиолетовое (через синее стекло – пурпурно-красное)			Пламя – кирпично-красное
Цинкуранил-ацетат $Zn[(UO_2)_3(CH_3COOH)_8]$	Подкисляют развед. $CH_3COOH \rightarrow$ желтый кристаллический осадок (или зеленовато-желтый) $Na[Zn(UO_2)_3(CH_3COOH)] \cdot 9H_2O$ Такой же результат на соли лития				
Калия пироантимонат $ \begin{array}{ccccccc} & O & & O & & & \\ & & & & & & \\ K-O & -Sb- & O- & Sb- & O- & K & \\ & & & & & & \\ & OH & & OH & & & \end{array} $	Нагревание с калия пироантимонатом до кипения, а затем охлаждают в ледяной воде \rightarrow плотный белый осадок				

<p>Винная кислота — C₄H₆O₆</p>		<p>В растворе CH₃COONa с этанолом → белый кристаллически й осадок, растворяется в развед. минеральных кислотах и растворах едких щелочей</p>			
<p>Кобальтинитрит натрия (гексанитрокобальт натрия) Na₃[Co(NO₂)₆]</p>		<p>Удаляют соли аммония прокаливанием. С уксусной кислотой → желтый кристаллически й осадок K₂Na[Co(NO₂)₆]</p>			
<p>Хлорид-ион Cl⁻</p>			<p>С 2% раствором AgNO₃ — белый творожисты й осадок AgCl, нерастворимый в HNO₃, растворим в р- ре аммиака — [Ag(NH₃)₂]Cl</p>		

Формальдегид HCHO			Растворяют осадок, образовавшийся от NH_4OH и AgNO_3 , избытком NH_4OH , добавляют формальдегид, нагревают — «серебряное зеркало» — $\text{Ag}\downarrow$		
Фосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$				$\text{Mg}^{2+} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \underline{\text{NH}_4\text{Cl}} \rightarrow$ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ — белый кристаллический осадок	
Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$					$\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ — белый осадок, н/р в разв. CH_3COOH , раств. в разб. мин. к-тах

КАТИОНЫ

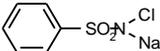
продолжение таблицы 2

Реактив	Ионы (определяемые)						
	Zn ²⁺	Hg ²⁺	NH ₄ ⁺	Bi ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
Сульфид натрия Na ₂ S	Zn ²⁺ + Na ₂ S → ZnS↓ + 2Na ⁺ — белый осадок, н/р в развед. CH ₃ COOH, л.р. в развед. HCl	Hg ²⁺ + Na ₂ S → HgS↓ + 2Na ⁺ — коричнево-черный осадок, н/р в развед. HNO₃		Растворяют в развед. HCl, к фильтрату доб. Na ₂ S — коричнево-черный осадок Bi ₂ S ₃ , растворим в равном объеме HNO ₃ конц.	Fe ²⁺ + S ²⁻ → FeS↓ — черный осадок , н/р в развед. мин. к-тах	2Fe ³⁺ + S ²⁻ → Fe ₂ S ₃ ↓ — черный осадок , раств. в развед. мин. к-тах	
Ферроцианид калия K ₄ [Fe(CN) ₆]	3Zn ²⁺ + 2K ⁺ + 2[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ → K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ — белый студенистый осадок , н/р в разб. HCl					Fe ³⁺ + K ₄ [Fe(CN) ₆] → KFe[Fe(CN) ₆]↓ + 3K ⁺ — синий осадок	
Феррицианид калия K ₃ [Fe(CN) ₆]					4Fe ²⁺ + 3K ₃ [Fe(CN) ₆] → Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ ↓ + 9K ⁺ — синий осадок		
Аммоний роданистый NH ₄ NCS						Fe ³⁺ + 3(NH ₄ NCS) → 3NH ₄ ⁺ + Fe(NCS) ₃ — красное окрашивание	

Калия иодид (по каплям) KI		$\text{Hg}^{2+} + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{K}^+$ — красный осадок (окрашивание) , далее: $\text{HgI}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4]$ — бесцветный		Переводят в сульфат, $\text{Bi}^{3+} + 3\text{KI} \rightarrow 3\text{K}^+ + \text{BiI}_3 \downarrow$ — черный осадок , с избытком KI осадок переходит в желто-оранжевый раствор : $\text{BiI}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{KBiI}_4$			
NaOH		$\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{HgO} \downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ — желтый осадок	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ — запах, посинение красной лакмусовой бумаги				Тиацетамид гидролизуется до H_2S : $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 + \text{H}^+$ — осадок не образуется , $\text{Al}^{3+} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ — белый гелеобразный осадок , раств. в изб. NaOH

АНИОНЫ

Продолжение таблицы 2

Реактив	Ионы (определяемые)				
	Арсенит-ион (As^{3+})	Арсенат-ион (As^{5+})	Бромид-ион (Br^-)	Иодид-ион (I^-)	Хлорид-ион (Cl^-)
Ион серебра $AgNO_3$	Желтый осадок (Ag_3AsO_3), растворим в развед. HNO_3 и растворе аммиака	Шоколадный осадок Ag_3AsO_4 , растворим в развед. HNO_3 и растворе аммиака	В растворе, подкисленном HNO_3 — желтоватый творожистый осадок , трудно растворим в растворе аммиака, нерастворим в р-ре HNO_3	В растворе HNO_3 — желтый творожистый осадок , нерастворим в растворе аммиака, HNO_3	С раствором $AgNO_3$ — белый творожистый осадок $AgCl$, н/р в HNO_3 , раств. в р-ре аммиака — $[Ag(NH_3)_2]Cl$ При испытании подлинности гидрохлоридов орг. оснований растворимость осадка устанавливают после отделения и промывания его водой
Хлорамин 			С р-ром HCl и ХЛФ хлороформный слой становится желто-бурым	С р-ром HCl и ХЛФ хлороформный слой становится фиолетовым	
Нитрит натрия $NaNO_2$ (или р-р $FeCl_3$)				С развед. H_2SO_4 и ХЛФ хлороформный слой становится фиолетовым	

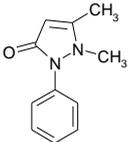
Серная кислота H_2SO_4				Нагревание с конц. H_2SO_4 — фиолетовые пары йода	
Сульфид-ион S^{2-}	В развед. HCl — желтый осадок As_2S_3 н/р в конц. HCl, раств. в р-ре аммиака и избытке реактива	В развед. HCl после нагрева — желтый осадок As_2S_3 (образующийся H_2S восстанавливает As^{5+} до As^{3+} , который и дает осадок), н/р в конц. HCl, раств. в р-ре аммиака			
Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_3$		Не фармакопейный: в кислой среде (HNO_3) с молибденовой жидкостью $(NH_4)_2MoO_4$ + NH_4NO_3 + HNO_3) — желтый осадок $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ As³⁺ не реагирует			
Сульфат магния $MgSO_4$		С магниезиальной смесью (NH_4Cl , NH_4OH , $MgSO_4$) — белый кристаллический осадок $MgNH_4AsO_4$, раств. в соляной к-те. С As³⁺осадка нет			

АНИОНЫ

Продолжение таблицы 2

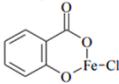
Реактив	Ионы (определяемые)						
	Фосфат-ион PO_4^{3-}	Сульфат-ион SO_4^{2-}	Сульфит-ион SO_3^{2-}	Нитрит-ион NO_2^-	Нитрат-ион NO_3^-	Карбонат-ион CO_3^{2-}	Гидрокарбонат-ион HCO_3^-
Хлорид бария BaCl_2		С развед. HCl — белый осадок, н/р в разведенных к-тах	С развед. HCl — белый осадок, раств. в разведенных к-тах				
Соляная кислота HCl			Выделение сернистого газа $\text{SO}_2 \uparrow$ — характерный запах				
Ион серебра AgNO_3	В нейтральной среде — желтый осадок (Ag_3PO_4), растворим в развед. HNO_3 и р-ре аммиака						

Сульфат магния $MgSO_4$	В буферном растворе (1 мл р-ра NH_4Cl и 1 мл р-ра NH_4OH) — белый кристаллический осадок $MgNH_4PO_4$, растворимый в уксусной к-те и разведенных минеральных кислотах					От прибавления 5 капель насыщенного раствора $MgSO_4$ при комн.Т образуется белый осадок $3MgCO_3$ • $Mg(OH)_2$ • $3H_2O\downarrow$	От прибавления 5 капель насыщенного раствора $MgSO_4$ при кипячении смеси образуется белый осадок $3MgCO_3$ • $Mg(OH)_2$ • $3H_2O\downarrow$
Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_3$	В кислой среде (развед. HNO_3) — желтый кристаллический осадок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, растворим в р-ре аммиака						
Серная кислота H_2SO_4				Желто-бурые пары $NO\uparrow$ и $NO_2\uparrow$		С р-ром H_2SO_4 выделяется CO_2 , с известковой водой CO_2 дает белый осадок $CaCO_3$	
Фенол-фталейн						Красное окрашивание (сильно щелочная реакция среды в результате гидролиза)	Окрашивание не изменяется (слабощелочная реакция в результате гидролиза и диссоциации HCO_3^- иона)

Дифени- ламин				Синее окрашивание			
KMnO ₄				Обесцвечи- вание p- раKMnO ₄ , подкисленн ого H ₂ SO ₄			
Cu с конц. H ₂ SO ₄				Бурые пары NO ₂ ↑			
 Антипирин в развед. HCl				Зеленое окрашива ние (отличие от NO ₃ ⁻)			

АНИОНЫ

Продолжение таблицы 2

Реактив	Ионы (определяемые)					
	Амин-ион $\text{NH}_3^+\text{-R}$	Ацетат-ион CH_3COO^-	Бензоат-ион $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	Салицилат-ион $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO}^-$	Тартрат-ион $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	Цитрат-ион $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$
<p>β-нафтол</p> 	<p>Переводят в соль диазония. С щелочным раствором β-нафтола — осадок от желто-оранжевого до оранжево-красного цвета</p>					
<p>Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$</p>		<p>В среде H_2SO_4 — появление характерного запаха этилацетата — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$</p>				
<p>Хлорид железа FeCl_3</p>		<p>Появление красно-бурого окрашивания $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{CH}_3\text{COO}$ O, исчезающего при прибавлении минер. кислот</p>	<p>Появление розовато-желтого осадка, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$ *$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, растворимого в эфире</p>	<p>Появление синеволетового или краснофиолетового окрашивания,</p>  <p>исчезающего при прибавлении HCl</p>		

Хлорид калия KCl					Образуется белый кристаллический осадок , растворимый в разведенных минеральных кислотах и щелочах	
Резорцин 					Появление вишнево-красного окрашивания	
Кальция хлорид CaCl ₂						При кипячении и образуется белый осадок , растворимый в HCl
Уксусный ангидрид (CH ₃ CO) ₂ O						Появление красного окрашивания

Представляет интерес рассмотреть методы определения подлинности в фармакопеях других стран. Учитывая тенденцию совершенствования и унификации фармакопей разных государств, можно ожидать, что наиболее целесообразные методики в дальнейшем будут постепенно интегрированы в другие фармакопеи, в том числе и фармакопею России.

Приложение 2

Методики испытаний на подлинность ионов и функциональных групп по Государственной фармакопее Республики Беларусь 1-го издания, том 1, 2006

Государственная фармакопея Республики Беларусь предоставляет значительное количество методик определения подлинности анализируемых образцов, несколько большее, чем в Государственной фармакопее РФ, а также больше вариантов реакций на каждый ион или функциональную группу. Фармакопея Республики Беларусь представляет испытания как на ионы, так и на функциональные группы органических соединений.

Реакции подлинности (идентификации) на ионы, функциональные группы

АЛКАЛОИДЫ

Несколько миллиграммов или указанное в частной статье количество испытуемого образца растворяют в 5 мл воды, прибавляют кислоту хлористоводородную разведенную до кислой реакции раствора (2.2.4), затем 1 мл раствора калия йодвисмутата — тотчас образуется оранжевый или оранжево-красный осадок.

АЛЮМИНИЙ

Около 15 мг испытуемого образца растворяют в 2 мл воды К полученному раствору или к 2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл кислоты хлористоводородной разведенной и около 0,5 мл реактива тиоацетамида — осадок не образуется. Затем прибавляют по каплям раствор натрия гидроксида разведенный — образуется гелеобразный белый осадок, растворяющийся при последующем прибавлении раствора натрия гидроксида разведенного. К полученному раствору постепенно прибавляют раствор аммония хлорида — вновь образуется гелеобразный белый осадок.

АМИНЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПЕРВИЧНЫЕ

Испытуемый раствор, указанный в частной статье, подкисляют кислотой хлористоводородной разведенной или 0,05 г испытуемого образца растворяют в кислоте хлористоводородной разведенной, прибавляют 0,2 мл раствора натрия нитрита и через 1—2 мин. прибавляют полученный раствор к 1 мл раствора β-нафтола — появляется интенсивно оранжевое или красное окрашивание и, как правило, образуется осадок такого же цвета.

АММОНИЯ СОЛИ

К испытуемому раствору, указанному в частной статье, прибавляют 0,2 г магния оксида. Через жидкость пропускают воздух и выходящий воздух направляют в смесь 1 мл 0,1 М раствора кислоты хлористоводородной и 0,05 мл раствора метилового красного — окраска индикатора переходит в желтую. Затем прибавляют 1 мл свежеприготовленного раствора 100 г/л натрия кобальтинитрита — образуется желтый осадок.

АММОНИЯ СОЛИ И СОЛИ ЛЕТУЧИХ ОСНОВАНИЙ

Около 20 мг испытуемого образца растворяют в 2 мл воды К полученному раствору или к 2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 2 мл раствора натрия гидроксида разведенного. При нагревании раствора выделяются пары аммиака, которые обнаруживаются по запаху и щелочной реакции.

АЦЕТАТЫ

А. Испытуемый образец нагревают с равным количеством кислоты щавелевой — выделяется кислота уксусная, обнаруживаемая по запаху и кислой реакции.

В. Около 30 мг испытуемого образца растворяют в 3 мл воды К полученному раствору или к 3 мл раствора, указанного в частной статье, последовательно прибавляют 0,25 мл раствора лантана нитрата, 0,1 мл 0,05 М раствора йода и 0,05 мл раствора аммиака разведенного. Смесь осторожно нагревают до кипения; в течение нескольких минут образуется синий осадок или появляется синее окрашивание.

С. К 2 мл нейтрального раствора, содержащего испытуемый образец в количестве, эквивалентном около 20–60 мг ацетат-иона ($\text{СН}_3\text{СОО}^-$), прибавляют 0,2 мл раствора 30 г/л железа (III) хлорида; появляется красное-бурое окрашивание, исчезающее при прибавлении кислот минеральных разведенных.

Д. 2 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве, эквивалентном около 20–60 ацетат-иона ($\text{СН}_3\text{СОО}^-$), нагревают с равным количеством кислоты серной концентрированной и 0,5 мл спирта; образуется этилацетат, обнаруживаемый по запаху.

АЦЕТИЛ

Около 15 мг или указанное в частной статье количество испытуемого образца помещают в пробирку длиной около 180 мм и наружным диаметром 18 мм и прибавляют 0,15 мл кислоты фосфорной. Пробирку закрывают пробкой, через которую пропущена небольшая пробирка длиной около 100 мм и наружным диаметром 10 мм, содержащая воду и выполняющая роль холодильника. На внешнюю поверхность меньшей пробирки помещают 1 каплю раствора лантана нитрата. Если субстанция относительно легко гидролизуеться, устройство помещают на 5 мин. в водяную баню, затем вынимают меньшую пробирку. Для трудно гидролизующихся субстанций смесь медленно нагревают на открытом пламени до кипения. Каплю снимают, смешивают на фарфоровой пластинке с 0,05 мл 0,01 М раствора йода. На край капли наносят 0,05 мл раствора аммиака разведенного; через 1–2 мин. в месте соединения двух капель появляется синее окрашивание, которое усиливается и сохраняется в течение короткого промежутка времени.

БАРБИТУРАТЫ (ЗА ИСКЛЮЧЕНИЕМ N-ЗАМЕЩЕННЫХ)

Около 5 мг испытуемого образца растворяют в 3 мл метанола, прибавляют 0,1 мл раствора, содержащего 100 г/л кобальта нитрата и 100 г/л кальция хлорида, перемешивают и прибавляют при встряхивании 0,1 мл раствора натрия гидроксида разведенного; появляется фиолетово-синее окрашивание и образуется осадок.

БЕНЗОАТЫ

А. К 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл раствора железа (III) хлорида; образуется розовато-желтый осадок, растворимый в эфире

В. 0,2 г испытуемого образца, при необходимости измельченного, помещают в пробирку, смачивают 0,2 мл или 0,3 мл кислоты серной, осторожно нагревают дно пробирки; на внутренних стенках пробирки появляется белый налет.

С. 0,5 г испытуемого образца растворяют в 10 мл воды К полученному раствору или к 10 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл кислоты хлористоводородной; образуется осадок, который после перекристаллизации из теплой воды и высушивания под вакуумом имеет температуру плавления от 120°C до 124°C.

БРОМИДЫ

А. Навеску испытуемого образца, содержащую около 3 мг бромид-иона (Br^-), растворяют в 2 мл воды. Полученный раствор или 2 мл раствора, указанного в частной статье, подкисляют кислотой азотной разведенной, прибавляют 0,4 мл раствора серебра нитрата, перемешивают и отстаивают; образуется светло-желтый творожистый осадок. Осадок отделяют центрифугированием и промывают тремя порциями воды по 1 мл каждая. Эти операции проводят быстро, в защищенном от яркого света месте, при этом допускается, чтобы жидкость над осадком не была полностью прозрачной. Полученный осадок суспендируют в 2 мл воды и прибавляют 1,5 мл раствора аммиака; осадок медленно растворяется.

В. Навеску испытуемого образца, эквивалентную около 5 мг бромид-иона (Br^-), или количество образца, указанное в частной статье, помещают в небольшую пробирку, прибавляют 0,25 мл воды, около 75 мг свинца (IV) оксида, 0,25 мл кислоты уксусной и осторожно встряхивают. Верхнюю внутреннюю часть пробирки высушивают с помощью фильтровальной бумаги и оставляют на 5 мин. Полоску фильтровальной бумаги необходимого размера пропитывают, помещая ее край в каплю раствора фуксина обесцвеченного, и тотчас помещают пропитанную часть в пробирку. В течение 10 с. у нижнего края фильтровальной бумаги появляется фиолетовое окрашивание, которое четко отличается от красной окраски фуксина, наблюдаемой в верхней пропитанной части полоски бумаги.

С. К 1 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве, эквивалентном около 2—30 мг бромид-иона (Br^-), прибавляют 1 мл кислоты хлористоводородной разведенной, 0,5 мл свежеприготовленного раствора 50 г/л хлорамина, 1 мл хлороформа и взбалтывают; хлороформный слой приобретает желто-бурю окраску.

ВИСМУТ

А. 0,5 г испытуемого образца растворяют в 10 мл кислоты хлористоводородной разведенной. Полученный раствор или 10 мл раствора, указанного в частной статье, кипятят в течение 1 мин., охлаждают и при необходимости фильтруют. К 1 мл полученного раствора прибавляют 20 мл воды; образуется белый или светло-желтый осадок, цвет которого после прибавления от 0,05 мл до 0,1 мл раствора натрия сульфида изменяется на коричневый.

В. Около 45 мг испытуемого образца растворяют в 10 мл кислоты азотной разведенной. Полученный раствор или 10 мл раствора, указанного в частной статье, кипятят в течение 1 мин., охлаждают и при необходимости фильтруют. К 5 мл полученного раствора прибавляют 2 мл раствора 100 г/л тиомочевины; появляется желтовато-оранжевое окрашивание или образуется оранжевый осадок. Затем прибавляют 4 мл раствора 25 г/л натрия фторида; раствор не обесцвечивается в течение 30 мин.

С. Навеску испытуемого образца, содержащую около 50 мг иона висмута, взбалтывают с 5 мл кислоты серной разведенной и фильтруют. К фильтрату прибавляют 2 капли раствора калия йодида; образуется черный осадок, растворимый в избытке реактива с образованием раствора желтовато-оранжевого цвета.

ЖЕЛЕЗО

А. Навеску испытуемого образца, содержащую около 10 мг железа-иона (Fe^{2+}), растворяют в 1 мл воды. К полученному раствору или к 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл раствора калия феррицианида; образуется синий осадок, не растворяющийся при прибавлении кислоты хлористоводородной разведенной.

В. Навеску испытуемого образца, содержащую около 1 мг железа-иона (Fe^{3+}), растворяют в 30 мл воды. К полученному раствору или к 3 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл кислоты хлористоводородной разведенной и 1 мл раствора калия тиоционата; появляется красное окрашивание. Отбирают две порции полученного раствора по 1 мл каждая. К одной порции прибавляют 5 мл спирта изоамилового или 5 мл эфира, встряхивают и оставляют до расслоения; органический слой окрашивается в розовый цвет. К другой порции прибавляют 2 мл раствора ртути (II) хлорида; красное окрашивание раствора исчезает.

С. Навеску испытуемого образца, содержащую не менее 1 мг железа-иона (Fe^{3+}), растворяют в 1 мл воды. К полученному раствору или к 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл раствора калия ферроцианида; образуется синий осадок, не растворяющийся при прибавлении 5 мл кислоты хлористоводородной разведенной.

ЙОДИДЫ

А. Навеску испытуемого образца, содержащую около 4 мг йодид-иона (I), растворяют в 2 мл воды. Полученный раствор или 2 мл раствора, указанного в частной статье, подкисляют кислотой азотной разведенной, прибавляют 0,4 мл раствора серебра нитрата, перемешивают и отстаивают до образования светло-желтого творожистого осадка. Осадок отделяют центрифугированием и промывают 3 порциями воды по 1 мл каждая. Эту

операцию проводят быстро в защищенном от яркого света месте, при этом допускается, чтобы жидкость над осадком не была полностью прозрачной. Осадок суспендируют в 2 мл воды и прибавляют 1,5 мл раствора аммиака; осадок не растворяется.

В. К 0,2 мл раствора испытуемого образца, содержащего около 5 мг йодид-иона (I^-) в 1 мл, или к 0,2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл кислоты серной разведенной, 0,1 мл раствора калия дихромата, 2 мл воды, 2 мл хлороформа, встряхивают в течение нескольких секунд и оставляют до расслоения; хлороформный слой приобретает фиолетовую или фиолетово-красную окраску.

С. При нагревании 0,1 г испытуемого образца с 1 мл кислоты серной выделяются фиолетовые пары йода.

КАЛИЙ

А. 0,1 г испытуемого образца растворяют в 2 мл воды. К полученному раствору или к 2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл раствора натрия карбоната и нагревают; осадок не образуется. К горячему раствору прибавляют 0,05 мл раствора натрия сульфида; осадок не образуется. Раствор охлаждают в ледяной воде, прибавляют 2 мл раствора 150 г/л кислоты винной и отстаивают; образуется белый кристаллический осадок.

В. Около 40 мг испытуемого образца растворяют в 1 мл воды К полученному раствору или к 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл кислоты уксусной разведенной и 1 мл свежеприготовленного раствора 100 г/л натрия кобальтинитрита; тотчас образуется желтый или оранжево-желтый осадок.

С. Соль калия, внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в фиолетовый цвет или при рассматривании через синее стекло — в пурпурно-красный.

КАЛЬЦИЙ

А. К 0,2 мл нейтрального раствора, содержащего испытуемый образец в количестве около 0,2 мг кальций-иона (Ca^{2+}) в 1 мл, или к 0,2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл раствора 2 г/л глиоксальгидроксианила в спирте, 0,2 мл раствора натрия гидроксид разведенного и 0,2 мл раствора натрия карбоната. Смесь встряхивают с 1 мл или 2 мл хлороформа и прибавляют от 1 мл до 2 мл воды; хлороформный слой приобретает красную окраску.

В. Около 20 мг или указанное в частной статье количество испытуемого образца растворяют в 5 мл кислоты уксусной. К полученному раствору прибавляют 0,5 мл раствора калия ферроцианида; раствор остается прозрачным. К раствору прибавляют около 50 мг аммония хлорида; образуется белый кристаллический осадок.

С. К 1 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве 2—20 мг кальций-иона (Ca^{2+}), прибавляют 1 мл раствора 40 г/л аммония оксалата; образуется белый осадок, нерастворимый в кислоте уксусной разведенной и растворе аммиака, растворимый в разведенных минеральных кислотах.

Д. Соль кальция, смоченная кислотой хлористоводородной и внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в оранжево-красный цвет.

КАРБОНАТЫ И ГИДРОКАРБОНАТЫ

А. 0,1 г испытуемого образца помещают в пробирку и суспендируют в 2 мл воды. К полученной суспензии или к 2 мл суспензии, указанной в частной статье, прибавляют 3 мл кислоты уксусной разведенной. Пробирку тотчас закрывают притертой пробкой со стеклянной трубкой, дважды изогнутой под прямым углом; наблюдается бурное выделение пузырьков газа без цвета и запаха. Пробирку осторожно нагревают и пропускают выделяющийся газ через 5 мл раствора бария гидроксида; образуется белый осадок, растворяющийся при прибавлении избытка кислоты хлористоводородной Р1.

В. 0,2 г испытуемого образца растворяют в 2 мл воды. К полученному раствору прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора магния сульфата; образуется белый осадок (отличие от гидрокарбонатов, растворы которых образуют осадок только при кипячении смеси).

Примечание. Для получения насыщенного раствора магния сульфата к 100 г магния сульфата прибавляют 100 мл воды и оставляют на 24 ч. при частом взбалтывании. Раствор фильтруют.

С. 0,2 г испытуемого образца растворяют в 2 мл воды. К полученному раствору прибавляют 0,05 мл раствора фенолфталеина; появляется красное окрашивание (отличие от гидрокарбонатов, растворы которых остаются бесцветными).

КСАНТИНЫ

К нескольким миллиграммам или к указанному в частной статье количеству испытуемого образца прибавляют 0,1 мл раствора пероксид водорода концентрированного, 0,3 мл кислоты хлористоводородной разведенной и упаривают на водяной бане до получения сухого желтовато-красного остатка. К остатку прибавляют 0,1 мл аммиака разведенного; цвет остатка изменяется на фиолетово-красный.

ЛАКТАТЫ

Навеску испытуемого образца, эквивалентную около 5 мг кислоты молочной, растворяют в 5 мл воды. К полученному раствору или к 5 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл бромной воды, 0,5 мл кислоты серной разведенной и нагревают на водяной бане, периодически перемешивая стеклянной палочкой, до обесцвечивания раствора. К раствору прибавляют 4 г аммония сульфата и перемешивают, прибавляют по каплям, не перемешивая, 0,2 мл раствора 100 г/л натрия нитропруссид в кислоте серной разведенной, осторожно прибавляют, также не перемешивая, 1 мл раствора аммиака концентрированного и отстаивают в течение 30 мин.; на границе двух жидкостей образуется темно-зеленое кольцо.

МАГНИЙ

Около 15 мг испытуемого образца растворяют в 2 мл воды. К полученному раствору или к 2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл раствора аммиака разведенного; образуется белый осадок, растворяющийся при прибавлении 1 мл раствора аммония хлорида. К полученному раствору прибавляют 1 мл раствора динатрия гидрофосфата; образуется белый кристаллический осадок.

МЫШЬЯК

А. 5 мл испытуемого раствора нагревают на водяной бане с равным объемом реактива гипофосфита; образуется коричневый осадок.

В. Мышьяк (III) (арсениды). К 0,3 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве около 30 мг арсенит-иона (AsO_3^{3-}), прибавляют 0,5 мл кислоты хлористоводородной разведенной и 0,1 мл раствора натрия сульфида; образуется желтый осадок, нерастворимый в кислоте хлористоводородной растворимый, в растворе аммиака.

С. Мышьяк (V) (арсенаты). К 0,3 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве около 1 мг арсенат-иона (AsO_4^{3-}), прибавляют по 1 мл раствора 100 г/л аммония хлорида раствора аммиака и раствора 100 г/л магния сульфата; образуется белый кристаллический осадок, растворимый в кислоте хлористоводородной разведенной (отличие от арсенидов).

НАТРИЙ

А. 0,1 г испытуемого образца растворяют в 2 мл воды К полученному раствору или к 2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 2 мл раствора 150 г/л калия карбоната и нагревают до кипения; осадок не образуется. К раствору прибавляют 4 мл раствора калия пирометантата и нагревают до кипения, затем охлаждают в ледяной воде и при необходимости протирают внутренние стенки пробирки стеклянной палочкой; образуется плотный осадок белого цвета.

В. Навеску испытуемого образца, эквивалентную около 2 мг натрий-иона (Na^+), растворяют в 0,5 мл воды. К полученному раствору или к 0,5 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1,5 мл метоксибензилуксусной кислоты реактива, охлаждают в ледяной воде в течение 30 мин.; образуется объемный белый кристаллический осадок. Смесь помещают в воду при температуре 20°C и перемешивают в течение 5 мин.; осадок не исчезает. К смеси прибавляют 1 мл раствора аммиака разведенного; осадок полностью растворяется. К полученному раствору прибавляют 1 мл раствора аммония карбоната; осадок не образуется.

С. Соль натрия, смоченная кислотой хлористоводородной и внесенная в бесцветное пламя, окрашивает его в желтый цвет.

НИТРАТЫ

А. Навеску испытуемого образца, содержащую около 1 мг нитрат-иона (NO_3^-), или количество, указанное в частной статье, прибавляют к смеси 0,1 мл нитробензола и 0,2 мл кислоты серной и через 5 мин. охлаждают в ледяной воде. Продолжая охлаждение, медленно при перемешивании прибавляют 5 мл воды, 5 мл раствора натрия гидроксида концентрированного, 5 мл ацетона, взбалтывают и отстаивают; верхний слой приобретает темно-фиолетовую окраску.

В. Раствор, содержащий испытуемый образец в количестве, около 2 мг нитрат-иона (NO_3^-), не обесцвечивает раствор 1 г/л калия перманганата, подкисленный кислотой серной разведенной (отличие от нитритов).

НИТРИТЫ

А. Несколько кристаллов антипирина растворяют в фарфоровой чашке в 0,1 мл кислоты хлористоводородной разведенной, прибавляют 0,1 мл раствора, содержащего около 1 мг нитрит-иона (NO_2^-); появляется зеленое окрашивание (отличие от нитратов).

В. К навеске испытуемого образца, эквивалентной 30 мг нитрит-иона, прибавляют 1 мл кислоты серной разведенной; выделяются желто-бурые пары (отличие от нитратов).

РТУТЬ

А. Около 0,1 мл раствора испытуемого образца помещают на тщательно очищенную поверхность медной фольги; появляется темно-серое пятно, которое при натирании становится блестящим. Фольгу высушивают и нагревают в пробирке; пятно исчезает.

В. К раствору, указанному в частной статье, прибавляют раствор натрия гидроксида, разведенный до сильнощелочной среды (2.2.4); образуется плотный осадок желтого цвета (ртути II соединений).

С. К 1 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве, эквивалентном 10—30 мг ртути-иона (Hg^{2+}), прибавляют осторожно по каплям раствор калия йодида Р; образуется красный осадок, растворимый в избытке этого реактива.

САЛИЦИЛАТЫ

А. К 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл раствора железа (III) хлорида; появляется фиолетовое окрашивание, которое не исчезает после прибавления 0,1 мл кислоты уксусной, но исчезает при прибавлении кислоты хлористоводородной разведенной; при этом образуется белый кристаллический осадок салициловой кислоты.

В. 0,5 г испытуемого образца растворяют в 10 мл воды К полученному раствору или к 10 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл кислоты хлористоводородной. Полученный осадок после перекристаллизации из горячей воды и высушивания под вакуумом имеет температуру плавления от 156°C до 161°C .

СВИНЕЦ

А. 0,1 г испытуемого образца растворяют в 1 мл кислоты уксусной. К полученному раствору или к 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 2 мл раствора калия хромата; образуется желтый осадок, растворяющийся при прибавлении 2 мл раствора натрия гидроксида концентрированного.

В. 50 мг испытуемого образца растворяют в 1 мл кислоты уксусной. К полученному раствору или к 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 10 мл воды и 0,2 мл раствора калия йодида; образуется желтый осадок. Смесь кипятят в течение 1—2 мин.; осадок растворяется. Раствору дают остыть; вновь образуется осадок в виде блестящих желтых пластинок.

СЕРЕБРО

А. Около 10 мг испытуемого образца растворяют в 10 мл воды К полученному раствору или к 10 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,3 мл кислоты хлористоводородной; образуется белый творожистый осадок, растворяющийся при прибавлении 3 мл раствора аммиака разведенного.

В. К 1 мл раствора испытуемого образца, эквивалентного 5 мг иона серебра, прибавляют раствор аммиака разведенного до растворения образующегося вначале осадка, затем прибавляют 2–3 капли раствора формальдегида и нагревают; на стенках пробирки образуется блестящий налет металлического серебра.

СИЛИКАТЫ

Количество испытуемого образца, указанное в частной статье, смешивают в свинцовом или платиновом тигле с помощью медной проволоки с около 10 мг натрия фторида и несколькими каплями кислоты серной до образования суспензии. Тигель накрывают тонкой прозрачной пластиковой пластинкой с висящей каплей воды и осторожно нагревают; через короткий промежуток времени вокруг капли воды появляется белое кольцо.

СУЛЬФАТЫ

А. Около 45 мг испытуемого образца растворяют в 5 мл воды К полученному раствору или к 5 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 1 мл кислоты хлористоводородной разведенной и 1 мл раствора бария хлорида; образуется белый осадок.

В. К суспензии, полученной в результате реакции (а), прибавляют 0,1 мл 0,05 М раствора йода; желтая окраска йода не исчезает (отличие от сульфитов и дитионитов), но обесцвечивается при прибавлении по каплям раствора олова хлорида (отличие от йодатов). Смесь кипятят; осадок не окрашивается (отличие от селенатов и вольфраматов).

СУЛЬФИТЫ

А. К 2 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве 10–30 мг сульфит-иона (SO_3^{2-}), прибавляют 2 мл кислоты хлористоводородной разведенной и встряхивают; постепенно выделяется сернистый газ, обнаруживаемый по характерному резкому запаху.

В. К указанному в частной статье раствору, содержащему сульфит-ион (SO_3^{2-}), прибавляют 0,1 мл 0,5 М раствора йода; реактив обесцвечивается.

СУРЬМА

Около 10 мг испытуемого образца растворяют при нагревании в растворе 0,5 г калия-натрия тартрата в 10 мл воды и охлаждают. К 2 мл полученного раствора или к 2 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют по каплям раствор натрия сульфида; образуется оранжево-красный осадок, растворяющийся при прибавлении раствора натрия гидроксидов разведенного.

ТАРТРАТЫ

А. Около 15 мг испытуемого образца растворяют в 5 мл воды К полученному раствору или к 5 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,05 мл раствора 10 г/л железа (II) сульфата и 0,05 мл раствора пероксида водорода разведенного; появляется неустойчивое желтое окрашивание. После обесцвечивания раствора к нему прибавляют по каплям раствор натрия гидроксидов разведенный; появляется интенсивное синее окрашивание.

В. К 0,1 мл раствора испытуемого образца прибавляют около 15 мг/мл кислоты винной, или к 0,1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,1 мл раствора 100 г/л калия бромидов, 0,1 мл раствора 20 г/л

резорцина, 3 мл кислоты серной и нагревают на водяной бане от 5 до 10 мин.; появляется темно-синее окрашивание. Раствор охлаждают и вливают в воду; окраска раствора изменяется на красную.

ФОСФАТЫ (ОРТОФОСФАТЫ)

А. К 5 мл раствора, указанного в частной статье, при необходимости нейтрализованного, прибавляют 5 мл раствора серебра нитрата; образуется желтый осадок, цвет которого не изменяется при кипячении и который растворяется при прибавлении раствора аммиака.

В. К 1 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 2 мл молибдено-ванадиевого реактива и перемешивают; появляется желтое окрашивание.

С. К 1 мл раствора испытуемого образца, содержащего 10—30 мг иона фосфата, в кислоте азотной разведенной прибавляют 2 мл раствора аммония молибдата и нагревают; образуется желтый кристаллический осадок, растворимый в растворе аммиака разведенного.

Д. К 1 мл раствора испытуемого образца, содержащего 10—30 мг иона фосфата, прибавляют 1 мл раствора аммония хлорида, 1 мл раствора аммиака разведенного и 0,5 мл раствора 100 г/л магния сульфата; образуется белый кристаллический осадок, растворимый в разведенных минеральных кислотах.

ХЛОРИДЫ

А. Навеску испытуемого образца, содержащую около 2 мг хлорид-иона (Cl^-), растворяют в 2 мл воды. Полученный раствор или 2 мл раствора, указанного в частной статье, подкисляют кислотой азотной разведенной, прибавляют 0,4 мл раствора серебра нитрата, перемешивают и отстаивают; образуется белый творожистый осадок, который центрифугируют и промывают тремя порциями воды по 1 мл каждая. Эту операцию проводят быстро в защищенном от яркого света месте, при этом допускается, чтобы жидкость над осадком не была полностью прозрачной. Осадок суспендируют в 2 мл воды и прибавляют 1,5 мл раствора аммиака; осадок быстро растворяется (допускается наличие нескольких крупных частиц, растворяющихся медленно).

В. Навеску испытуемого образца, содержащую около 15 мг хлорида (Cl^-), или количество, указанное в частной статье, помещают в пробирку, прибавляют 0,2 г калия дихромата и 1 мл кислоты серной. У входного отверстия пробирки помещают фильтровальную бумагу, пропитанную 0,1 мл раствора дифенилкарбазида (при этом пропитанная бумага не должна соприкасаться с калия дихроматом); бумага окрашивается в фиолетово-красный цвет.

ЦИНК

А. 0,1 г испытуемого образца растворяют в 5 мл воды. К полученному раствору или к 5 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,2 мл раствора натрия гидроксида концентрированного; образуется белый осадок. Затем прибавляют еще 2 мл раствора натрия гидроксида концентрированного; осадок растворяется. К полученному раствору прибавляют 10 мл раствора аммония хлорида; раствор остается прозрачным. К раствору прибавляют 0,1 мл раствора натрия сульфида; образуется белый хлопьевидный осадок.

В. К 2 мл раствора, содержащего испытуемый образец в количестве 5—20 мг цинк-иона (Zn^{2+}), прибавляют 0,5 мл раствора калия ферроцианида; образуется белый осадок, нерастворимый в кислоте хлористоводородной разведенной.

ЦИТРАТЫ

А. Навеску испытуемого образца, содержащую около 50 мг кислоты лимонной, растворяют в 5 мл воды К полученному раствору или к 5 мл раствора, указанного в частной статье, прибавляют 0,5 мл кислоты серной и 1 мл раствора калия перманганата. Раствор нагревают до обесцвечивания, прибавляют 0,5 мл раствора 100 г/л натрия нитропруссиды в кислоте серной разведенной, 4 г кислоты сульфаминовой. К смеси прибавляют раствор аммиака, концентрированный до щелочной реакции среды, прибавляя его по каплям до полного растворения кислоты сульфаминовой. Прибавление избытка раствора аммиака концентрированного приводит к появлению фиолетового окрашивания, переходящего в фиолетово-синее.

В. К 1 мл нейтрального раствора, содержащего испытуемый образец в количестве 2—10 мг цитрат-иона, прибавляют 1 мл раствора 200 г/л кальция хлорида; раствор остается прозрачным; при кипячении раствора образуется белый осадок, растворимый в кислоте хлористоводородной разведенной.

С. К количеству образца, эквивалентному 1—2 мг цитрат-иона, прибавляют 0,5 мл ангидрида уксусного и нагревают; через 20—40 с. появляется красное окрашивание.

ЭФИРЫ СЛОЖНЫЕ

К 30 мг или к указанному в частной статье количеству испытуемого образца прибавляют 0,5 мл раствора 70 г/л гидроксиламина гидрохлорида в метаноле 0,5 мл раствора 100 г/л калия гидроксида в спирте, нагревают при взбалтывании и охлаждают. Полученный раствор подкисляют кислотой хлористоводородной разведенной, прибавляют 0,2 мл раствора железа (III) хлорида, разбавленного в 10 раз; появляется синевато-красное или красное окрашивание [6].

Приложение 3

**Российское издание
«Фармакопея США 29 — Национальный формуляр 24»**

Фармакопея США — Национальный формуляр выпускается единственной в мире негосударственной фармакопейной организацией — Фармакопейной конвенцией США (USP). Однако требования этого стандарта признаются на государственном уровне и определяют минимальный уровень качества, обязательный для организаций, производящих или поставляющих ЛС в США. Фармакопейная конвенция США является одной из самых влиятельных фармакопейных организаций в мире. Ее стандарты качества действуют не только в США и Канаде, но и принимаются на вооружение в ряде других стран, активно производящих ЛС (Индия, Китай). Это издание не имеет законодательного значения в Российской Федерации, однако значительное число воспроизведенных ЛП анализируется по методикам, аналогичным описанным в USP.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ — ОБЩИЕ РЕАКЦИИ

В данном разделе представлены испытания, которые приводятся в разделе «Идентификация» монографий Фармакопеи. Следует иметь в виду, что испытания не предназначены для смесей веществ, если на это нет специальных указаний.

Алюминий

С 6 н. раствором гидроксида аммония растворы солей алюминия образуют студенистый белый осадок, который нерастворим в избытке реактива. С 1 н. натрия гидроксидом или раствором сульфида натрия образуется такой же осадок, который растворяется в избытке любого из этих реактивов.

Ацетат

При нагревании уксусной кислоты или ацетата с серной кислотой и спиртом выделяется этилацетат с характерным запахом. С нейтральными растворами ацетатов раствор железа хлорид образует интенсивное красное окрашивание, которое исчезает при добавлении минеральных кислот.

Соли аммония

Соли аммония разлагаются при добавлении избытка 1 н. натрия гидроксида с выделением аммиака, определяемого по запаху или по его щелочной реакции с помощью влажной красной лакмусовой бумаги. Нагревание растворов ускоряет разложение.

Барий

Растворы солей бария образуют белый осадок с 2 н. серной кислотой, нерастворимый в хлористоводородной и азотной кислотах. Соли бария окрашивают бесцветное пламя в желтовато-зеленый цвет, который изменяется на синий при рассматривании через зеленое стекло.

Бензоаты

В нейтральных растворах бензоаты образуют оранжево-розовый осадок с раствором хлорида железа. При подкислении 2 н. серной кислотой

из умеренно концентрированных растворов бензоатов выделяется осадок бензойной кислоты, легко растворимый в этиловом эфире.

Борат

К 1 мл раствора бората, подкисленного по лакмусу хлористоводородной кислотой, прибавляют 3–4 капли раствора йода и 3–4 капли раствора поливинилового спирта (1:50); появляется интенсивное синее окрашивание. Борат при добавлении серной кислоты и метанола образует смесь, которая при поджигании горит пламенем с зеленой каймой.

Бромид

Растворы бромидов после добавления по каплям хлорной воды выделяют бром, который растворяется при встряхивании в хлороформе, окрашивая его в красный или красновато-коричневый цвет. Раствор серебра нитрата образует с раствором бромидов желтовато-белый осадок, который нерастворим в азотной кислоте и малорастворим в 6 н. растворе гидроксида аммония.

Висмут

При растворении солей висмута в небольшом избытке азотной или хлористоводородной кислот и последующем разбавлении водой выделяется белый осадок, который под действием сероводорода окрашивается в коричневый цвет и растворяется в смеси равных частей азотной кислоты и воды.

Гидрокарбонаты

Карбонаты и гидрокарбонаты при взаимодействии с кислотами выделяют бесцветный газ, который при пропускании через раствор гидроксида кальция сразу же образует белый осадок. Раствор карбоната (1:20) окрашивает в красный цвет раствор фенолфталеина, в то время как аналогичный раствор гидрокарбоната остается бесцветным или окрашивается очень слабо.

Гидросульфит

При смешивании с 3 н. хлористоводородной кислотой сульфиты и гидросульфиты образуют диоксид серы, который вызывает почернение фильтровальной бумаги, смоченной раствором ртути нитрата.

Гипофосфит

При сильном нагревании гипофосфит превращается в огнеопасный фосфин. Гипофосфит в растворах дает белый осадок с раствором дихлорида ртути. Этот осадок становится серым в присутствии избытка гипофосфита. Растворы гипофосфита, подкисленные серной кислотой и нагретые с раствором меди сульфата, образуют красный осадок.

Железо

Растворы, содержащие Fe (II) и Fe (III), образуют темно-синий осадок с раствором сульфида аммония. Этот осадок растворяется на холоде в 3 н. хлористоводородной кислоте с выделением сероводорода.

Соли окисного железа

Подкисленные растворы солей Fe (III) дают темно-синий осадок с раствором ферроцианида калия. С избытком 1 н. гидроксида натрия образуется красновато-коричневый осадок. С раствором аммония тиоцианата растворы солей окисного железа образуют интенсивное красное окрашивание, которое не разрушается от прибавления минеральных кислот.

Соли закисного железа

Растворы солей закисного железа дают темно-синий осадок с раствором калия феррицианида. Этот осадок нерастворим в 3 н. хлористоводородной кислоте, но растворим в 1 н. гидроксиде натрия. С 1 н. гидроксидом натрия растворы солей закисного железа образуют бледно-зеленый осадок, цвет которого быстро изменяется на зеленый и затем, при встряхивании, — на коричневый.

Йодиды

Растворы йодидов после прибавления по каплям хлорной воды выделяют йод, который окрашивает раствор в красно-желтый цвет. При встряхивании с хлороформом последний окрашивается в фиолетовый цвет. Йод дает синее окрашивание с раствором крахмала. Раствор серебра нитрата образует с растворами йодидов творожистый осадок желтого цвета, который нерастворим в азотной кислоте и в 6 н. растворе гидроксида аммония.

Калий

Соли калия окрашивают бесцветное пламя в фиолетовый цвет, однако присутствие небольших количеств натрия маскирует окраску. Влияние натрия устраняется путем просматривания пламени через синий светофильтр, который блокирует эмиссию при 589 нм (натрий), но пропускает эмиссию при 404 нм (калий). Традиционно используется кобальтовое стекло, могут быть использованы и другие подходящие фильтры. В нейтральном концентрированном или умеренно концентрированном растворе солей калия (в зависимости от растворимости и содержания калия) раствор гидротартрата натрия выделяет белый кристаллический осадок, который растворим в 6 н. растворе гидроксида аммония, в растворах щелочей и карбонатов. Формирование осадка, протекающее во времени, ускоряется при перемешивании и потирании внутренней поверхности пробирки стеклянной палочкой. Добавление небольшого количества ледяной уксусной кислоты или спирта также ускоряет образование осадка.

Кальций

Растворы солей кальция образуют нерастворимые оксалаты в следующей реакции: к раствору соли кальция (1:20) прибавляют 2 капли раствора метилового красного и нейтрализуют 6 н. раствором гидроксида аммония. Добавляют по каплям 3 н. хлористоводородную кислоту до кислой реакции среды по индикатору. После добавления раствора оксалата аммония выделяется белый осадок. Этот осадок нерастворим в 6 н. уксусной кислоте, но растворяется в хлористоводородной кислоте.

Соли кальция после смачивания хлористоводородной кислотой окрашивают бесцветное пламя в желтовато-красный цвет.

Карбонаты

Карбонаты и гидрокарбонаты при взаимодействии с кислотами выделяют бесцветный газ, который при пропускании через раствор гидроксида кальция сразу же образует белый осадок. Раствор карбоната (1:20) окрашивает в красный цвет раствор фенолфталеина, в то время как аналогичный раствор гидрокарбоната остается бесцветным или окрашивается очень слабо.

Кобальт

Растворы солей кобальта (1:20) в 3 н. хлористоводородной кислоте образуют красный осадок при нагревании на паровой бане с равным объемом свежеприготовленного раствора 1-нитрозо-2-нафтола (1:10) в 9 н. уксусной кислоте. Растворы солей кобальта при смешивании с калия хлоридом, калия нитритом и уксусной кислотой образуют желтый осадок.

Лактат

При нагревании растворов лактатов, подкисленных серной кислотой, с раствором перманганата калия выделяется ацетальдегид, который может быть обнаружен по появлению синего окрашивания на фильтровальной бумаге, смоченной свежеприготовленной смесью равных объемов 20% водного морфолина и раствора натрия нитроферрицианида.

Литий

При кипячении с раствором карбоната натрия умеренно концентрированных растворов солей лития, подщелоченных гидроксидом натрия, образуется белый осадок, растворимый в растворе хлорида аммония. Соли лития, смоченные хлористоводородной кислотой, окрашивают бесцветное пламя в интенсивный темно-красный цвет.

Растворы солей лития не образуют осадка при добавлении 2 н. серной кислоты или растворимых сульфатов (*отличие от стронция*).

Магний

Растворы солей магния в присутствии хлорида аммония образуют слегка опалесцирующий осадок при действии раствора карбоната аммония. При последующем добавлении раствора двузамещенного фосфата натрия выпадает белый кристаллический осадок, который нерастворим в 6 н. растворе гидроксида аммония.

Марганец

С раствором сульфида аммония растворы солей марганца образуют оранжево-розовый осадок, который растворяется в уксусной кислоте.

Медь

Растворы, содержащие медь, подкисленные хлористоводородной кислотой, образуют налет металлической меди красного цвета на поверхности металлического железа. При добавлении к раствору соли меди избытка 6 н. раствора гидроксида аммония образуется сначала синеватый, затем темно-синий осадок.

С раствором ферроцианида калия растворы солей меди выделяют красновато-коричневый осадок, нерастворимый в разбавленных растворах.

Натрий

Если нет других указаний в частной монографии, приготовьте раствор с содержанием 0,1 г натрия в 2 мл воды. Добавьте 2 мл 15% раствора карбоната калия и нагрейте до кипения. Осадка не будет. Добавьте 4 мл раствора калия пироантимоната и нагрейте до кипения. Охладите в воде со льдом и в случае необходимости потирайте внутреннюю поверхность пробирки стеклянной палочкой. Образуется плотный осадок. Соли, содержащие натрий, окрашивают бесцветное пламя в интенсивный желтый цвет.

Нитрат

При смешивании нитрата с равным объемом серной кислоты и после охлаждения с раствором железа сульфата появляется коричневое окрашивание. Нагревание нитрата с серной кислотой и металлической медью приводит к образованию коричнево-красных паров. Нитраты не обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия (отличие от нитритов).

Нитрит

При взаимодействии с разбавленными минеральными кислотами или с 6 н. уксусной кислотой нитриты выделяют коричневато-красные пары. Раствор нитрита вызывает посинение йодкрахмальной бумаги.

Оксалат

Нейтральные и щелочные растворы оксалатов образуют с раствором кальция хлорида белый осадок, нерастворимый в 6 н. уксусной кислоте, но растворимый в хлористоводородной кислоте. Подкисленные растворы оксалатов при нагревании обесцвечивают раствор перманганата калия.

Перманганат

Растворы перманганата, подкисленные серной кислотой, обесцвечиваются на холоде раствором пероксида водорода и раствором натрия гидросульфита, а раствором щавелевой кислоты – при нагревании.

Пероксид

Растворы пероксида, подкисленные серной кислотой, образуют темно-синее окрашивание после добавления раствора дихромата калия. При встряхивании смеси с равным объемом этилового эфира и разделения жидкостей эфирный слой окрашивается в синий цвет.

Салицилаты

Раствор железа хлорида с умеренно разбавленными растворами салицилатов образует фиолетовое окрашивание. При добавлении кислот к умеренно концентрированным растворам салицилатов выпадает белый кристаллический осадок салициловой кислоты, которая плавится при температуре 158–161°C.

Свинец

С 2 н. серной кислотой растворы солей свинца образуют белый осадок, который нерастворим в 3 н. хлористоводородной или 2 н. азотной кислотах, но растворим в 1 н. гидроксиде натрия и в растворе ацетата аммония. С раствором хромата калия растворы солей свинца, свободные или почти свободные от минеральных кислот, образуют желтый осадок, который нерастворим в 6 н. уксусной кислоте, но растворим в 1 н. гидроксиде натрия.

Серебро

С хлористоводородной кислотой растворы солей серебра образуют белый творожистый осадок, который нерастворим в азотной кислоте, но легко растворим в 6 н. растворе гидроксида аммония. Растворы солей серебра, к которым добавлены 6 н. раствор гидроксида аммония и небольшое количество раствора формальдегида, после нагревания образуют на стенках пробирки серебряное «зеркало».

Сульфат

С раствором хлорида бария растворы сульфатов образуют белый осадок, который нерастворим в хлористоводородной и азотной кислотах. С

раствором ацетата свинца нейтральные растворы сульфатов образуют белый осадок, который растворим в растворе ацетата аммония. При добавлении к растворам сульфатов хлористоводородной кислоты осадок не образуется (отличие от тиосульфатов).

Сульфит

При смешивании с 3 н. хлористоводородной кислотой сульфиты и гидросульфиты образуют диоксид серы, который вызывает почернение фильтровальной бумаги, смоченной раствором ртути нитрата.

Сурьма

Растворы, содержащие сурьму (III), подкисленные хлористоводородной кислотой, с сероводородом образуют оранжевый осадок сульфида сурьмы, нерастворимый в 6 н. растворе гидроксида аммония, но растворимый в растворе сульфида аммония.

Тартрат

Растворите несколько мг соли тартрата в 2-х каплях раствора натрия метапериодата (1:20). Добавьте каплю 1 н. серной кислоты, через 5 минут — несколько капель сернистой кислоты и раствора фуксинсернистой кислоты: в течение 15 мин. появляется красновато-розовое окрашивание.

Тиосульфат

С хлористоводородной кислотой растворы тиосульфата образуют белый осадок, который постепенно становится желтым, и диоксид серы, который вызывает почернение фильтровальной бумаги, смоченной раствором ртути нитрата. Добавление раствора железа хлорида к раствору тиосульфата дает темно-фиолетовое окрашивание, которое быстро исчезает.

Тиоцианат

С раствором железа хлорида растворы тиоцианата образуют красное окрашивание, которое не исчезает при действии умеренно концентрированных минеральных кислот.

Фосфат

[Внимание! Если монографией для идентификации предусмотрено испытание на *фосфаты* или отсутствуют указания на проведение тестов на пиррофосфаты, а также на необходимость предварительного прокаливании пробы, следует проводить испытание на ортофосфаты.] С раствором серебра нитрата нейтральные растворы ортофосфатов дают желтый осадок, который растворим в 2 н. азотной кислоте и в 6 н. растворе гидроксида аммония. Растворы солей ртути (II), подкисленные растворами ортофосфатов, дают желтый осадок, который растворяется в 6 н. растворе гидроксида аммония. Этот осадок может формироваться во времени. С раствором серебра нитрата пиррофосфаты, полученные при прокаливании, образуют белый осадок, который растворим в 2 н. азотной кислоте и в 6 н. растворе гидроксида аммония. С раствором аммония молибдата образуется желтый осадок, который растворим в 6 н. растворе гидроксида аммония.

Хлораты

Растворы хлоратов не образуют осадка с раствором серебра нитрата. От прибавления к этой смеси сернистой кислоты выделяется белый осадок, который нерастворим в азотной кислоте, но растворим в 6 н. растворе гидроксида аммония. При нагревании хлораты превращаются в хлориды, подтверждаемые соответствующими реакциями.

При добавлении к порошку хлората серной кислоты выделяется зеленовато-желтый газ.

Предостережение. Используйте для этого теста только небольшое количество хлората и будьте чрезвычайно осторожны, выполняя его.

Хлорид

С раствором серебра нитрата растворы хлоридов образуют белый творожистый осадок, который нерастворим в азотной кислоте, но растворим в небольшом избытке 6 н. раствора гидроксида аммония. В случае гидрохлоридов органических оснований, включая алкалоиды, если нет других указаний в монографии, к испытываемому раствору, содержащему около 2 мг хлорид-ион в 2 мл, прибавляют одну каплю разведенной азотной кислоты и 0,5 мл раствора серебра нитрата. Образуется белый творожистый осадок. Смесь тотчас же центрифугируют и отфильтровывают надосадочную жидкость. Осадок промывают тремя порциями по 1 мл раствора азотной кислоты (1:100), отбрасывая промывные воды. Прибавляют к осадку по каплям раствор аммиака. Он быстро растворяется. Если монографией предусмотрено испытание на порошкообразные хлориды, вещество смешивают с равным по весу количеством диоксида марганца, смачивают серной кислотой и осторожно нагревают. Выделяется хлор, который образует пятно синего цвета на увлажненной йодкрахмальной бумаге.

Цинк

Растворы солей цинка в присутствии ацетата натрия образуют с сероводородом белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте, но растворимый в 3 н. хлористоводородной кислоте. Подобный осадок в нейтральных и в щелочных растворах образуется от добавления раствора сульфида аммония. С раствором ферроцианида калия растворы солей цинка образуют белый осадок, который нерастворим в 3 н. хлористоводородной кислоте.

Цитрат

К 15 мл пиридина добавляют несколько мг цитрата, растворенного или взвешенного в 1 мл воды, и взбалтывают. К смеси прибавляют 5 мл уксусного ангидрида и встряхивают. Появляется светло-красное окрашивание [7].

Список использованной литературы

1. Беликов, В. Г. Фармацевтическая химия. В 2 ч.: Ч. 1. Общая фармацевтическая химия; Ч. 2. Специальная фармацевтическая химия: Учеб. для вузов / В. Г. Беликов. — Пятигорск, 2003. — 720 с.
2. Государственная Фармакопея СССР. — 10-е изд. — М.: Медицина, 1968.
3. Государственная Фармакопея СССР. — 11-е изд., выпуск 1. — М.: Медицина, 1998.
4. Государственная Фармакопея РФ. — 12-е изд., Ч. 2. — М.: Медицина, 2010.
5. Государственная Фармакопея РФ. — 13-е изд., Ч. 1. — М.: Медицина, 2015.
6. Государственная Фармакопея Республики Беларусь. — Т. 1. — Минск, 2006.
7. Фармакопея США: USP 29. Национальный формуляр: NF 24. В 2 т. / пер. с англ. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. — Т. 1. — 1720 с.

Учебное издание

Составители:

Александр Юрьевич Петров
Владимир Алексеевич Зырянов
Михаил Юрьевич Кинев
Елизавета Валерьевна Гуцева

ОБЩИЕ РЕАКЦИИ НА ПОДЛИННОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ПО КАТИОНАМ И АНИОНАМ

*Учебно-методическое пособие
по фармацевтической химии*

ISBN 978-5-89895-861-9

*Редактор Е. Бортникова
Корректор Л. Моисеева
Дизайн, верстка И. Дзигунова*

Оригинал-макет подготовлен:
Издательство УГМУ
г. Екатеринбург, ул. Репина, 3, каб. 310
Тел.: (343) 214-85-65
E-mail: pressa@usma.ru