

الكيمياء الصيدلانية 1

المحاضرة الثانية

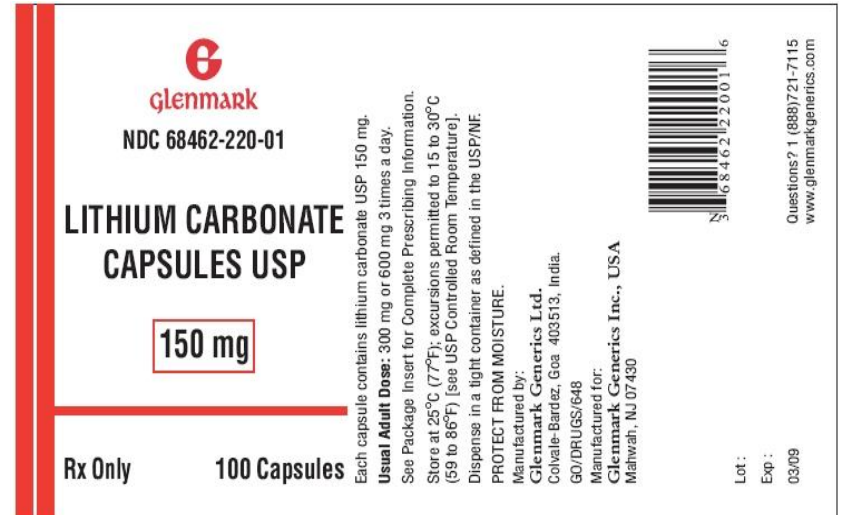
القسم اللاعضوي

د. يوسف الأحمد

المجموعة الاولى

• الليثيوم: Lithium Li 7

- هيدريد الليثيوم LiH يستخدم لتحضير هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$ والذي يستعمل مرجعاً في التفاعلات العضوية.
- استعملت أملاح الليثيوم لعلاج النقرس: أورات الليثيوم أسهل انحلالاً من أورات الصوديوم
- خلات الليثيوم وسيترات الليثيوم: معالجة بعض حالات الاكتئاب
- Lithium's mechanism of antimanic effect is unknown; it alters the actions of several second-messenger systems (eg, adenylate cyclase and phosphoinositol
- فوسفات الليثيوم: صعبة الانحلال في الماء (مقايضة كمية بالترسيب).



المجموعة الاولى

• الصوديوم: Na 23 Sodium

• كلوريد الصوديوم: محافظة على الضغط الحولي في العضوية.

• المصل الفيزيولوجي معادل للتوتر معوضاً للبلازما (حالات إسعافية) 0.9%.

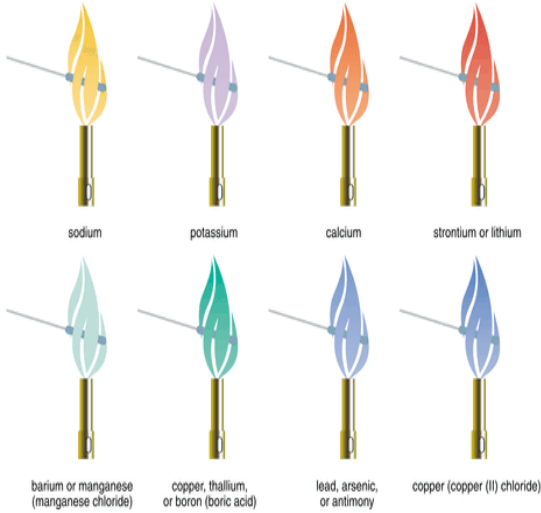
• محلول رنجر: كلوريد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم و بيكربونات الصوديوم.

• محلول تيروود: رنجر + كلوريد المغنزيوم وفوسفات الصوديوم الحامضية Na_2HPO_4

• حالات تصلب الاوردة phlebosclerosis حيث يعتبر محلوله عالي التركيز 25% كعامل مصلب sclerosant agent ويعطى بالمشاركة مع مخدر موضعي مثل بروكائين لتخفيف الألم الناجم عن الحقن.



المجموعة الاولى



• الصوديوم: Na 23 Sodium

• كلوريد الصوديوم:

• الاستعراف identification:

• اللهب: لون أصفر (صوديوم)

• كاشف سترانغ: كاشف وصفي خلات الاورانيل والمغنزيوم في وسط من حمض الخل يعطي

راسباً بلورياً من أورانيل خلات الصوديوم المانيزية $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

• يعطي مع محلول هيكزا هيدروكسو أنتموانات البوتاسيوم راسب ضعيف الانحلال من هيكزا

هيدروكسو أنتموانات الصوديوم $\text{Na}(\text{Sb}(\text{OH})_6)$

• شاردة الكلور تعطي راسب وصفي مع شوارد الفضة والذي يذوب في الأمونياك معطياً معقداً

من ثنائي أمين الفضة $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)\text{Cl}$

المجموعة الاولى

• الصوديوم: Na 23 Sodium

• كلوريد الصوديوم:

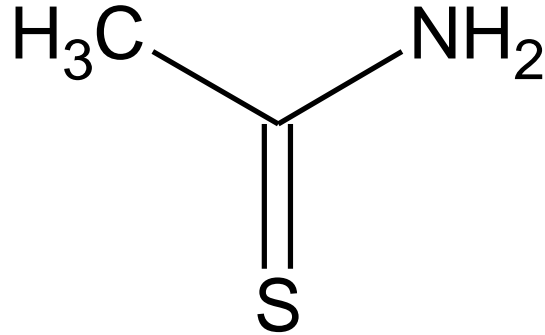
• فحص النقاوة purity test: نأخذ 10 غ من المادة وتمدد حتى 100 مل بالماء ثم نجري مايلي

• كشف تفاعل الشوائب: يضاف مشعر أزرق التيمول (مجال تغير اللون بين 6.7 و 7.6 pH)

ونحسب القلوية أو الحموضة باستعمال محلول من NaOH 0.01 N أو HCL 0.01N.

• المعادن الثقيلة: كاشف ثيو أسيتاميد $\text{CH}_3\text{CS-NH}_2$ مع محلول الغليسرين والصود ونقارن

اللون مع شاهد من الرصاص.



• الزرنيخ: كاشف بوغو: تحت فوسفيت الصوديوم NaH_2PO_2 ضمن حمض كلور الماء بوجود

قليل من KI. حيث يتحرر الزرنيخ بالتسخين ويترسب في الانبوب.

المجموعة الاولى

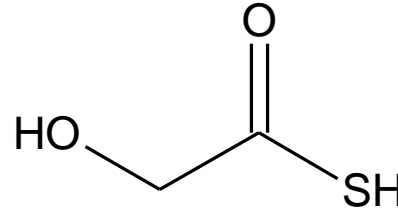
• الصوديوم: 23 Sodium Na

• كلوريد الصوديوم:

• فحص النقاوة purity test: نأخذ 10 غ من المادة وتمدد حتى 100 مل بالماء ثم نجري مايلي

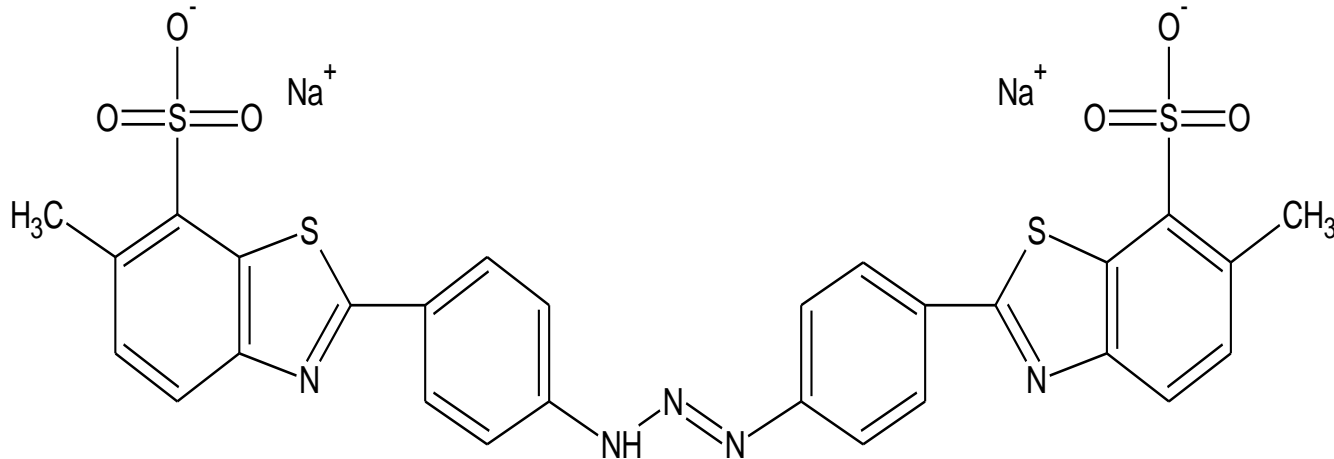
• الحديد III: يتحول لثنائي بتأثير حمض ثيوغليكول بوجود سيترات وأيونات الامونيوم معطية

معقداً أحمر بنفسجي.



• الكالسيوم: حماضات الأمونيوم ضمن حمض الخل والايثانول معطية راسباً وصفيماً.

• المغنزيوم كاشف أصفر التيتان و هو مركب دي أزو حيث يعطي لوناً أو راسباً أحمر.



المجموعة الاولى

• الصوديوم: 23 Sodium Na

• كلوريد الصوديوم:

• فحص النقاوة purity test: نأخذ 10 غ من المادة وتمدد حتى 100 مل بالماء ثم نجري مايلي

• الباريوم: تعطي مع الكبريتات راسب أبيض وصفي عديم الذوبان $BaSO_4$.

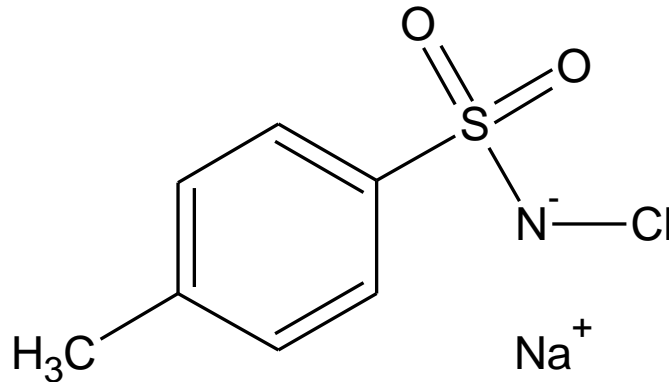
• البوتاسيوم: كاشف هكزا نترو كوبالتات الصوديوم ضمن الايتانول معطياً راسب من ملح

ثنائي أو ثلاثي البوتاسيوم $K_2Na(Co(NO_2)_6)$ أو $K_3(Co(NO_2)_6)$

• الأمونيوم: كاشف نسلر K_2HgI_4 ضمن هيدروكسيد البوتاسيوم معطياً راسباً أسمرأ.

• اليوديد والبروميدي: يحرر الكلورامين T اليود أو البروم وبإضافة الكلوروفورم تتلون الطبقة

العضوية بالبنفسجي أو البني.

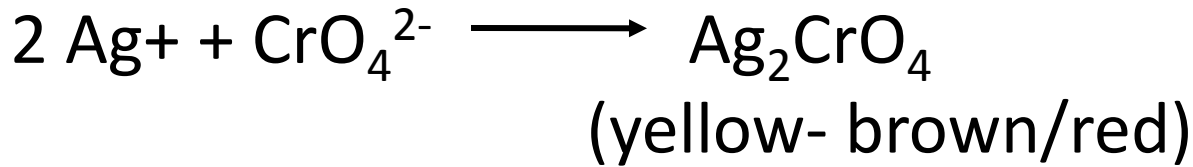
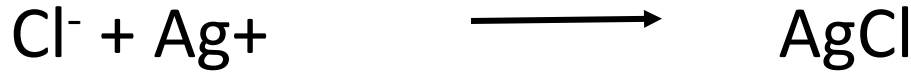


المجموعة الاولى

- الصوديوم: 23 Sodium Na
- كلوريد الصوديوم:

المقايضة Assay:

طريقة مور.



- تتم المعايرة في وسط معتدل لكي لا يتحول الكرومات إلى ثاني الكرومات المنحل.
- انحلالية كرومات الفضة أقل من انحلالية كلوريد الفضة ولذلك يصلح كمشعر.

المجموعة الاولى

• الصوديوم: Na 23 Sodium

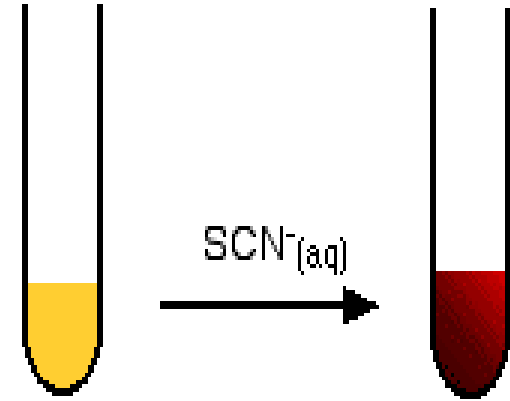
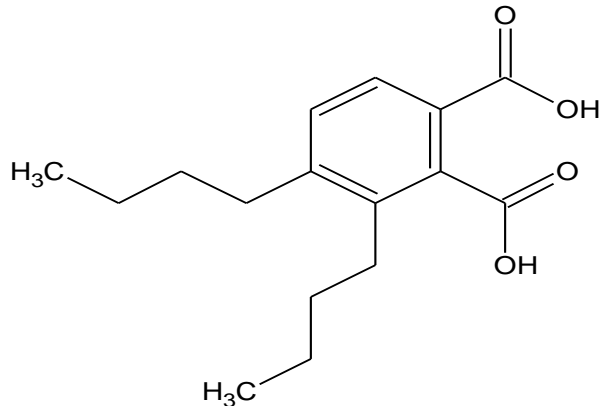
الطريقة الأكثر شيوعاً هي المعايرة بالرجوع back titration حيث تضاف زيادة من نترات الفضة $AgNO_3$ إلى العينة ثم تعاير زيادة نترات الفضة بثيوسيانات الأمونيوم Ammonium Thiocyanate ويستخدم مؤشر سلفات النشادر الحديدية (شب الحديد النشادري) لكشف زيادة SCN^- حيث يعطي لوناً احمر

• كلوريد الصوديوم:

• المقايسة Assay:

• طريقة فولهارد.

قبل إجراء المعايرة بالرجوع يجب ترشيح راسب $AgCl$ أو تلبيسه Coating بواسطة مركب ثنائي ايتيل فتالات و ذلك لإبعاد أيونات ثيوسيانات التي تشرد dissociation كلوريد الفضة.



solution containing
 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

$[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$

المجموعة الاولى

• **الصوديوم: 23 Sodium Na**

• كربونات الصوديوم Na_2CO_3 : مادة مخبرية أولية

• كربونات الصوديوم الحامضية او بيكربونات الصوديوم او ثاني كربونات الصوديوم NaHCO_3 : مضاد حموضة antacid ومعوض شوارد (رنغر وتيرود). يفيد ضعف القلوية أيضاً في معالجة الحروق الناجمة عن الحموض.

• كبريتات الصوديوم: تجفيف السوائل العضوية وملين (الكبريتات) والسبب يعود لضعف الامتصاص واحتباس الماء مما يحرض حركة الأمعاء.

• **البوتاسيوم: 39 Potassium K**

• تلون اللهب بالنفسي

• كاشف هكزا نيترو كوبالتات الصوديوم: راسب من ملح ثنائي أو ثلاثي البوتاسيوم



• حمض الطرطير: راسب ضعيف الانحلال.

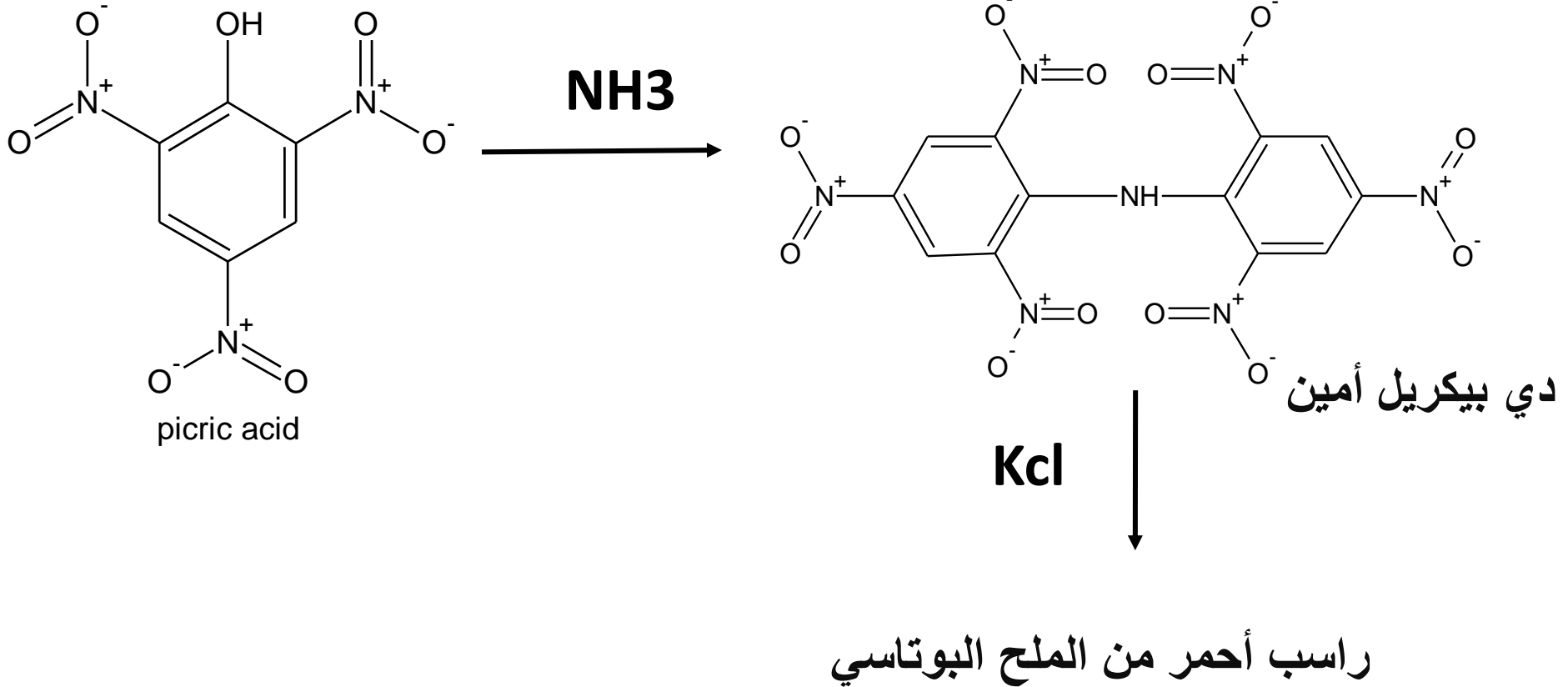
• حمض فوق الكلور HClO_4 : راسب من فوق كلورات البوتاسيوم KClO_4

• حمض هكزا كلور البلاتين $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$: راسب عديم الذوبان $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$

المجموعة الاولى

البوتاسيوم: Potassium K 39

• دي بيكريل أمين مع مقدار زهيد من K^+ (1 ملغ) : راسب أحمر من الملح البوتاسي.



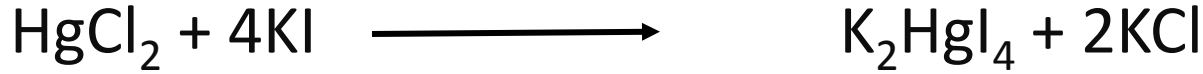
المجموعة الاولى

البوتاسيوم: Potassium K 39

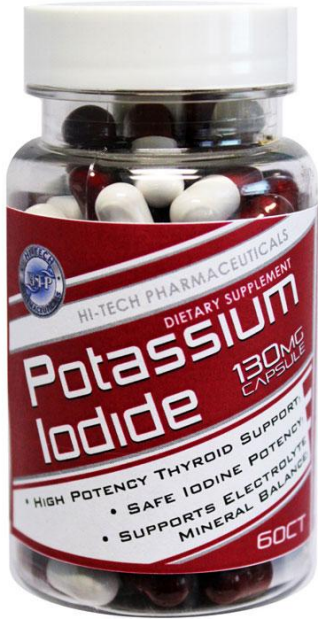
- نترات البوتاسيوم $\text{Na}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$ مع مقدار زهيد من K^+ (1 مكغ) :
راسب عديم الذوبان $\text{K}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$.
- يفيد التفاعل السابق في المقايسة كمايلي:

■ يضاف زيادة من كلوريد الزئبق HgCl_2 مما ينتج عنه حمض كلور الماء وحمض البور.

■ تخريب الزيادة من كلوريد الزئبق بواسطة KI .



- ينتج حمض كلور الماء الذي يعاير بواسطة KOH .
- ينتج حمض البور (الضعيف) والذي لا يعيق المعا



- بروميد البوتاسيوم KBr : مهدئ ومضاد للصرع.
- يود البوتاسيوم: يستخدم لتحضير محاليل اليود $\text{KI} \cdot \text{I}_2$.
- ويستخدم لتحضير كاشف نسلر K_2HgI_4 ضمن البوتاس.
- كما واستعمل يوديد البوتاسيوم لعلاج السفلس .

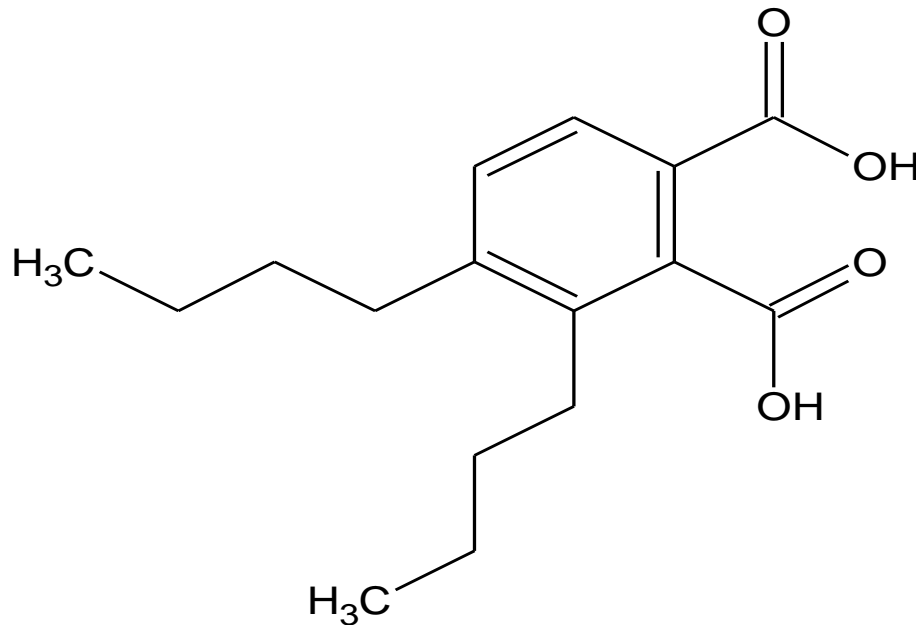
KCl

محاليل التوازن الشاردي (رينغر و تيرود مثلاً)

KCl:

Dissolve 1.300 g in water R and dilute to 100.0 ml with the same solvent. To 10.0 ml of the solution add 50 ml of water R, 5 ml of dilute nitric acid R, 25.0 ml of 0.1 M silver nitrate and 2 ml of **dibutyl phthalate** R. Shake. Titrate with 0.1 M ammonium thiocyanate, using 2 ml of ferric ammonium sulphate solution R2 as indicator and shaking vigorously towards the end-point.

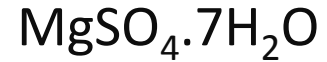
1 ml of 0.1 M silver nitrate is equivalent to 7.46 mg of **KCl**.



المجموعة الثانية

• المغنزيوم: Mg 24 Magnesium

- تستعمل محاليله حقناً عضلياً مضادة للتشنج ومساعدة في أعمال التخدير.
- تستعمل عبر الفم كمسهلات ملحية ومعدلة لفرط الحموضة.
- كبريتات المغنزيوم : الملح الانكليزي أو الملح المر



مسهل في حالات الامساك.

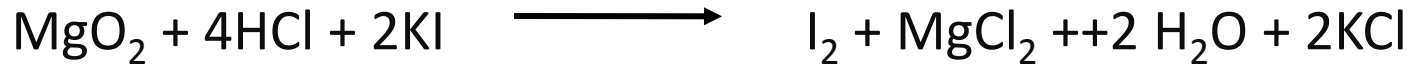
- أوكسيد المغنزيوم MgO : مضاد حموضة يقايس بزيادة من حمض كلور الماء المعياري ثم تعاير الزيادة بمحلول



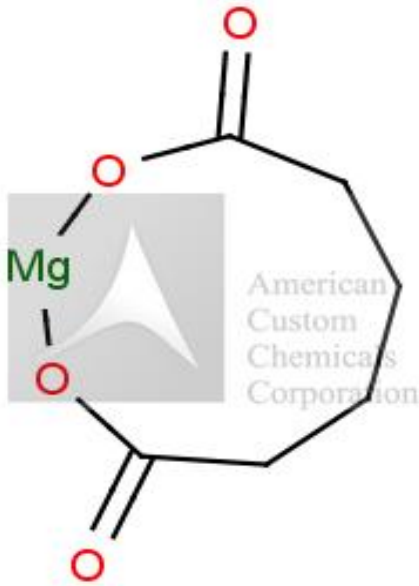
المجموعة الثانية

• المغنزيوم: Mg 24 Magnesium

• ثاني أكسيد المغنزيوم MgO_2 : يقاس بمقياس اليود حيث يعالج بمحلول KI بوسط حمضي حيث يتحرر اليود والذي يعاير بمحلول تحت كبريتيت الصوديوم المعياري:



• ثيوسلفات المغنزيوم: MgS_2O_3 يعطى حقناً (أكثر احتمالاً من السلفات)
• أدبيات المغنزيوم يعطى حقناً أكثر ثباتاً من الثيوسلفات



• الكشف والمقايضة: كاشف فوسفات الصوديوم وحيدة الهيدروجين Na_2HPO_4 بوسط نشادري وبوجود كلوريد الأمونيوم حيث يبدو راسب أبيض $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ويفيد وزن الراسب في المقايضة أيضاً.

المجموعة الثانية

الكالسيوم: Ca 40

• أهمية فيزيولوجية (خفض نفوذية الأغشية الخلوية ودور في عملية تخثر الدم).

• أهمية علاجية : نوعان من المعالجة, معالجة تهدف لتعديل التوازن الشاردي لصالح الكالسيوم ومعالجة تعويضية كما في حال الكساح وترقق العظام.

• تعطى بالطريق الهضمي إلا في حالات اضطراب الامتصاص فتعطى حقناً (ثيوسلفات أو غلوكونات) • كلوريد الكالسيوم: مجفف للسوائل العضوية.

• فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$: لا يحقق النسبة المثالية المطلوبة

بين Ca و P من أجل بناء العظام 1.9 إلى 1 كما أنه صعب الانحلال.

• كربونات الكالسيوم $CaCO_3$: يستعمل كمضاد حموضة.

• ثيوسلفات الكالسيوم ولاكتات الكالسيوم: يعطى حقناً وهو (أكثر احتمالاً من السلفات)

• غلوكونات الكالسيوم: يعطى حقناً وهو جيد الاحتمال

• ملح ثنائي الكالسيوم مع EDTA على شكل معقد

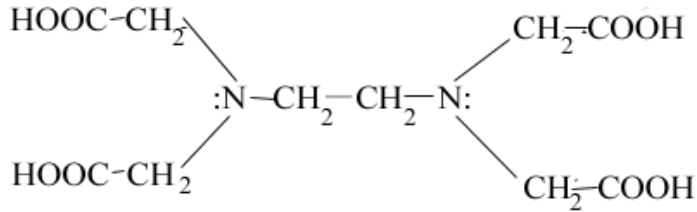
• يفيد في التسممات بالمعادن الثقيلة.

• الكشف : كاشف حماضات الأمونيوم $(NH_4)_2(COO)_2$

يعطي راسب وصفي من حماضات الكالسيوم.



المجموعة الثانية

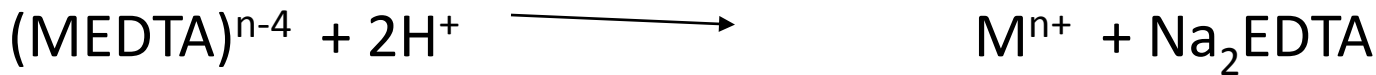


• الكالسيوم: Ca 40

• المقايضة: مقياس المعقدات complexometer:

تستخدم هذه المعايير لتقدير أملاح المعادن بمحلول معاير من مركب EDTA أو ملحه الصودي Edtate disodium :

- EDTA + Me^(2+,3+,4+) 1/1, stable complex
- Ca, Mg , instable complex at low pH
- General equation for titrations:



يتم كشف نهاية المعايرة باستخدام مؤشر قادر على تشكيل معقد ملون مع كمية قليلة من المعدن و تسبب القطرة الأولى من زيادة الـ EDTA انشطار المعقد ما يؤدي إلى تغير اللون.

Ca gluconate

ASSAY

Dissolve 0.8000 g in 20 ml of hot *water R*, allow to cool and dilute to 300 ml with *water R*. Carry out the **complexometric titration of calcium**.

1 ml of 0.1 M **sodium edetate** is equivalent to 44.84 mg of $C_{12}H_{22}CaO_{14},H_2O$.

Calcium

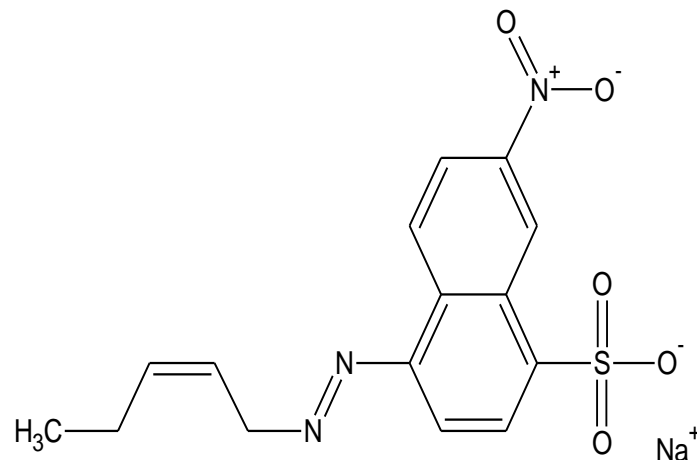
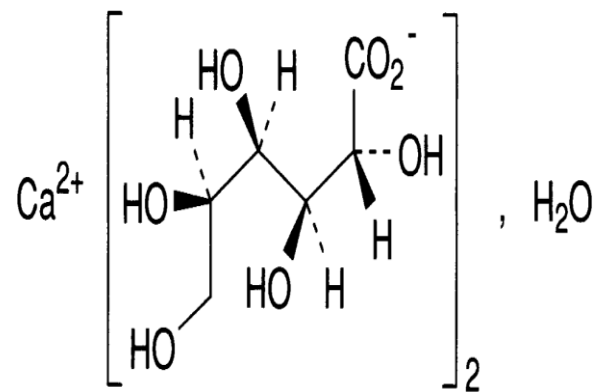
Introduce the prescribed solution into a 500 ml conical flask, and dilute to 300 ml with *water R*. Add 6.0 ml of strong sodium hydroxide solution R and about 15 mg of calconecarboxylic acid triturate R. Titrate with 0.1 M sodium edetate until the colour changes from violet to full blue.

1 ml of 0.1 M sodium edetate is equivalent to 4.008 mg of Ca.

Magnesium:

Introduce the prescribed solution into a 500 ml conical flask and dilute to 300 ml with *water R*. Add 10 ml of **ammonium chloride buffer solution pH 10.0 R** and about 50 mg of **mordant black 11 triturate R**. Heat to about 40 °C then titrate at this temperature with 0.1 M sodium edetate until the colour changes from violet to full blue.

1 ml of 0.1 M sodium edetate is equivalent to 2.431 mg of Mg.



المجموعة الثانية

• الباريوم: barium Ba 132

- أملاحه سامة وتعالج التسممات بمحاليل كبريتات الصوديوم مع مضادات التشنج مثل البابافيرين.
- كبريتات الباريوم $BaSO_4$: هامة في الطب الشعاعي كمادة ظليلة (رحضة كبريتات الباريوم أو الرحضة الباريئية Barium enema)
- يجب خلوها الكامل من أملاح الباريوم المنحلة.

• الراديوم: Radium Ra 226 ليس له أهمية في المداواة

- محلل الذهب الغروي ^{198}Au : حقناً في معالجة الأورام.
- محلل معقم من كرومات الصوديوم ^{51}Cr أغراض التشخيص المخبري.
- يوديد الصوديوم ^{125}I : تشخيص اضطرابات الغدة الدرقية.
- فوسفات الصوديوم ^{32}P : معالجة احمرار الدم.
- الكربون المشع ^{14}C : هام في بحوث الكيمياء الحيوية.



المجموعة الثالثة

• الألمنيوم: Al 27 Aluminium

- كبريتات الألمونيوم $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: يعطي بتفاعله مع البوتاس KOH مركب الشب (كبريتات الألمونيوم والبوتاسيوم) $KAl(SO_4)_2$ و الذي يتمتع بتأثير مقبض ومطهر موضعي ويستعمل كغرغرة كما ويستعمل الشكل الصلب كقاطع نرف للأوعية الشعرية.
- هيدروكسيد الألمونيوم $Al(OH)_3$: مضاد حموضة.
- حالة خلات الألمونيوم: $AlOH(CH_3COO)_2$ ويضاف لها حمض الطرطير كمادة حافظة وتستخدم كغرغرة مقبضة ومضادة التهابات.



المجموعة الرابعة

• السيليسيوم: Si 28 Silicon

• أوكسيد السيليسيوم SiO_2 : ينقسم لجزيئات نانومترية ويدعى aerosol ويستعمل كأساس مرهمي ومادة مساعدة في صناعة المعلقات والمضغوطات.

• الكاولان $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: يتمتع بقدرة على امتصاص الماء .

• التالك $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: يستخدم في قفازات الجراحين ولوقاية الأنسجة.



المجموعة الرئيسية السادسة

الكبريت: 32 sulphur S

الكبريت الطبي: حال للتقرنات الجلدية وقاتل للجراثيم والطفيليات ويستعمل ضمن المراهم والمستحلبات والصوابين في الامراض الجلدية.

A yellow powder, practically insoluble in water, soluble in carbon disulphide, slightly soluble in vegetable oils. The size of most of the particles is not greater than 20 μm and that of almost all the particles is not greater than 40 μm . It melts at about 120 °C



المقايسة 1: يعالج بكبريتيت الصوديوم Na_2SO_3 فيتحول إلى $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ثيوسلفات) الذي يقايس بمقاييس 2.

المقايسة 2: وفق BP 2007:

Carry out the oxygen-flask method , using 60.0 mg of the substance to be examined in a 1000 ml combustion flask. Absorb the combustion products in a mixture of 5 ml of **dilute hydrogen peroxide solution R** and **10 ml of water R**. Heat to boiling, boil gently for 2 min and cool. Using 0.2 ml of *phenolphthalein solution R* as indicator, titrate with **0.1 M sodium hydroxide** until the color changes from colorless to red. Carry out a blank titration under the same conditions.

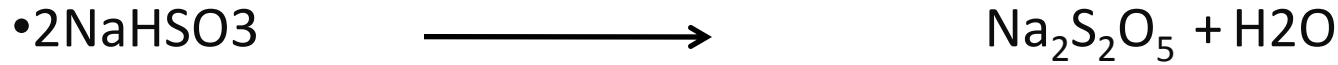
1 ml of **0.1 M sodium hydroxide** is equivalent to 1.603 mg of S.



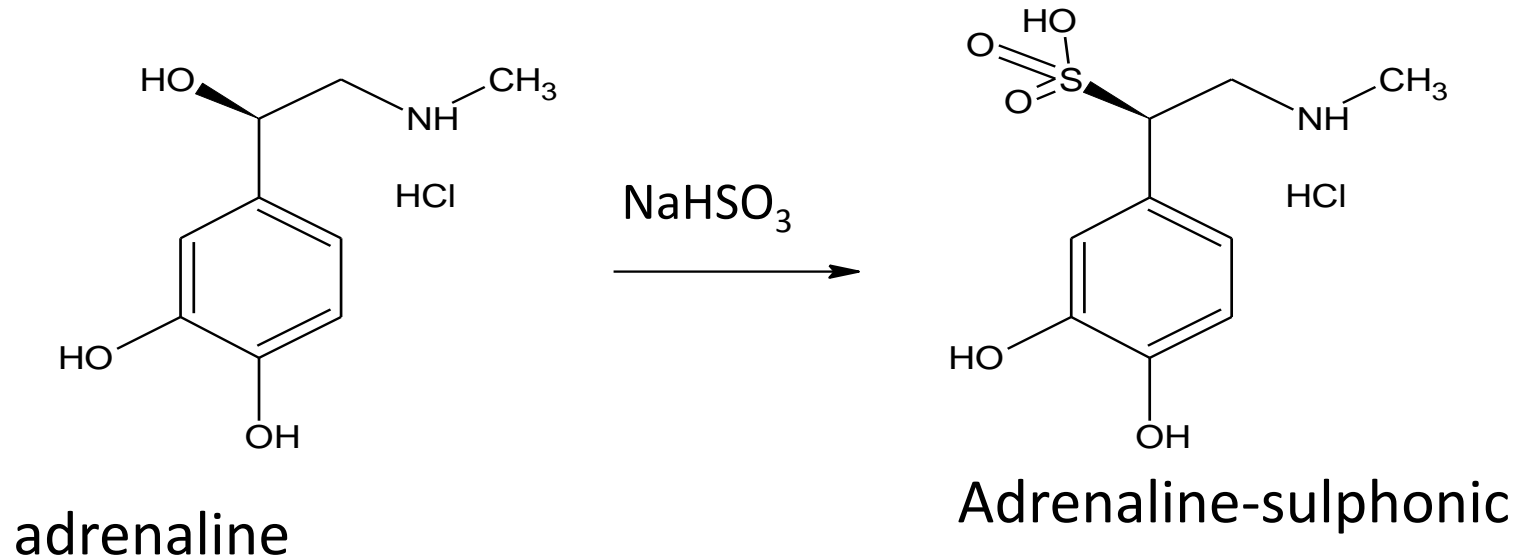
المجموعة الرئيسية السادسة

الكبريت: 32 sulphur

- حمض الكبريتي وأملاحه: H_2SO_3 أو سلفيت أو كبريتيت و الذي يعطي نوعين من الأملاح:
- Na_2SO_3 (الكبريتيت)
- $NaHSO_3$ الكبريتيت الحامضة أو bisulfite والذي يعطي بالتسخين pyrosulfite أو ميتا بييسلفيت $Na_2S_2O_5$



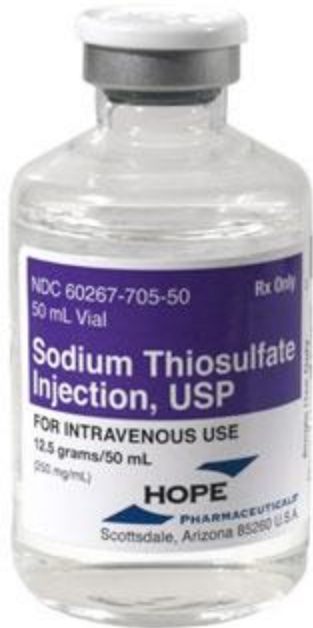
تستعمل املاح الكبريتيت كمواد مانعة للأكسدة ضمن محاليل الحقن شرط ألا يتم التعقيم بالتسخين لمنع حدوث تغيرات في بنية المركب الدوائي كما في الأدرينالين.



المجموعة الرئيسية السادسة

• الكبريت: sulphur S 32

- الكبريتات : تتمتع بتأثير ملين وتكشف بالباريوم كما رأينا.
- هيبو سلفيت أو تحت الكبريتيت او الثيوسلفات $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: تستعمل كملح صودي في حالات التسمم بالسيانيد.

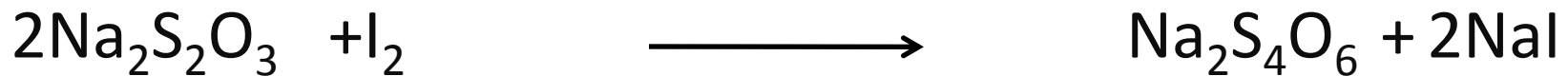


✓ تستعمل تحت الكبريتيت (الثيوسلفات) على شكل ثيوسلفات المغنزيوم او الكالسيوم وتعطى حقناً كما رأينا سابقاً.
✓ تمتلك الثيوسلفات أهمية كبيرة في المعايير اليودية.

• يتم التمييز بين الكبريتيت وتحت الكبريتيت بتفاعلها مع اليود:

✓ الكبريتيت يتأكسد إلى كبريتات الذي يترسب بالباريوم

✓ الثيوسلفات يتأكسد إلى تتراتيونات والذي لا يترسب بالباريوم



المجموعة الثانوية الثامنة

• الحديد: 56 Iron Fe

• كبريتات الحديدي و غلوكونات الحديدي وفومارات الحديدي: حديد ثنائي.
• الاستعراف:

✓ الحديد الثلاثي مع ثيوسيانات (معقد أحمر مصفر وأحمر دموي)

✓ الحديد الثلاثي مع مركب فروسيانور البوتاسيوم $K_4(Fe(CN)_6)$ يعطي راسب غامق يسمى أزرق بروسيا $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$.

✓ الحديد الثنائي مع حمض ثيوغليكول بوجود السيترات (معقد أحمر بني)

• المقايسة:

• مقياس اليود: يؤكسد Fe III اليوديد إلى يود (ثم نعايره بالثيوسلفات)

أكسدة Fe II بالبرمنغنات إلى Fe III ثم تخريب الفائض منها بحمض الطرطير

• مقياس البرمنغنات (الحرباء)

• مقياس السيريوم (مقايسة الحديد الثنائي)

• مقياس المعقدات.

• طرق لونية

