

DOBIVANJE KALIJUMNOG JODIDA*

V. N. Njegovan

Kalijumni jodid može se dobiti na više načina.

1. Dodavanjem joda elementarnom železu nastaje Fe_3I_8 , produkt, koji je smesa od dva molekula FeI_3 i jednog molekula FeI_2 . Tako dobivena tečnost razlaže se kalijumnim karbonatom po jednačini:

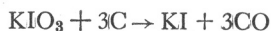


i filtruje. Kalijumni jodid izluči se isparavanjem i kristalizacijom. Metoda ima taj nedostatak da se nastali voluminozni talog železnog hidroksida teško ispiri od adsorbovanog skupocenog jodida. (S c h w y t z e r).

2. Dodavanjem joda u rastvor kalijumnog hidroksida nastaje reakcija



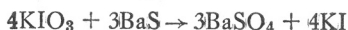
Isparavanjem rastvora, sušenjem i kalcinovanjem (topljenjem) na povišenoj temperaturi, kalijumni jodat prelazi u jodid. Proces se može pospešiti da se pre isparavanja doda skroba odnosno drvnog ugljena koji će reagovati po jednačini:



Ta metoda ima taj nedostatak da se žarenjem pri povišenoj temperaturi kalijumni jodid relativno lako volatilizuje i time nastaju znatni gubici. (S c h w y t z e r).

3. Pokušali smo redukciju kalijumnog jodata izvršiti kuhanjem s elementarnim železom. Reakcija je donekle uspevala ali vrlo teško i vrlo sporo. Osim toga se i tu izlučuje mnogo voluminoznog taloga kojega je teško izapirati. U literaturi nisam mogao naći takav postupak opisan. On se samo spominje kao način za uklanjanje tragova jodata u preparatima dobivenima na koji od opisanih načina.

4. Metoda po kojoj se kalijumni jodat redukuje barijumnim sulfidom po jednačini:



a koju S c h w y t z e r, kao jedinu dobru, naširoko opisuje, vrlo je komplikovana, pa je ovde iznosimo samo u izvodu. U rastvor dobiven dodavanjem joda u kalijumni hidroksid dodaje se tehnički barijumni sulfid. Rastvor se posle toga filtruje i kristalizuje se. Kristali se kalciniraju na povišenoj temperaturi i kalcinat se ponovno rastvori u vodi te čisti od karbonata i sulfata dodavanjem železnog jodida i barijumnog jodida. Posle se rastvor ponovno filtruje i ponovno kristalizuje. Dobiveni se kristali čiste (»dekuju«) ispiranjem zasićenim rastvorom čistog kalijumnog jodida i suše pri $80^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$. Sad se kristali prskaju na centrifugi vrlo razlaženim rastvorom natrijumnog tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) i suše ponovno pri 130°C .

5. R e m i n g t o n spominje u jednom svom ranijem izdanju iz 1936 godine jednačinu:



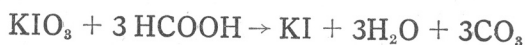
* Na izričitu želju autorovu ostala je njegova terminologija nepromijenjena.

Redakcija

a bez ikakvog daljnjeg tehnološkog komentara. U najnovijem izdanju iz 1948 godine nema o tome više govora.

U nastojanju da racionaliziramo i ubrzamo postupak potražili smo drugo reduktivno sredstvo. Našlo se je da se za to mogu upotrebiti mravinja kiselina ili formaldehid.

a) **Dobivanje uz pomoć mravinje kiseline.** Dobivanje kalijumnog jodida uz pomoć mravinje kiseline vrši se tako da se u vodeni rastvor kalijumnog hidroksida (oko 20%) dodaje jod. Da je dodano dovoljno joda pozna se po tome što rastvor postaje svetlo smeđ. Na dnu rastvora nalaze se znatne količine taloga kalijumnog jodata. U tako pripremljen rastvor dodaje se uz slabo zagrevanje (70°C) i uz stalno mešanje malo po malo koncentrovane (80%) mravinje kiseline. Tu se vrši reakcija po sumarnoj jednačini:



Reakcija se mora vršiti oprezno; naglim dodavanjem bila bi ona odviše burna i razvijale bi se pare joda, što bi značilo gubitak skupocene sirovine. Tu se stvarno vrši kao neka »titracija«; a da je proces gotov pozna se po tome što uzorak rastvora, koji je slabo alkalizovan kalijumnim hidroksidom, sa skrobom i sumpornom kiselinom ne poplavi odmah. Sad se rastvor dodavanjem kalijumnog hidroksida udesi na pH=9, filtruje kroz ugalj, ispari i kristalizuje. Isparavanje se ponavlja sve dotle dok se dobije ispravan produkt. Zaostala ocedina se ubaci u novu šaržu gde se iskoriste eventualni zaostali tragovi formijata. Sama redukcija jedne ovakove šarže traje 8 do 12 sati. Kako tehnička mravinja kiselina sadrži uvek ponešto sumporne kiseline biće i produkt reakcije onečišćen sulfatom koji međutim najvećim delom prelazi u ocedinu, a kristali su čisti. Kad se sulfati nagomilaju u ocedinama mogu se oni ukloniti barijumnim jodidom. Veća je nezgoda što tehnički kalijumni hidroksid sadrži hlorida koji se nalagomilava u ocedinama i praktički se ne da odvojiti od jodida. Takav nečisti kalijumni jodid može se upotrebiti kao sirovina za druge jodne preparate a mogao bi se upotrebiti za »jodiranje« kuhinjske soli.

Dobiveni se kristali suše na vazduhu pri običnoj temperaturi. Na taj način se dakle već prvom kristalizacijom dobiva produkt koji sa skrobom i sumpornom kiselinom ne poplavi odmah, kako to zahtevaju mnoge farmakopeje¹⁾. To znači po E. B i l t z u da preparat sadrži manje od 0,002% jodata. Preparat, zakiseljen octenom kiselinom uz dodatak skroba ne poplavi ni posle nekoliko minuta kako to zahteva naša farmakopeja.

1) Prisustvo malih količina jona Cu^{2+} i Fe^{3+} , iz kotla za destilaciju vode, može navodno da izazove plavu boju i bez prisustva jodata.

Reakcija na jodat, nitrat, tiosulfat i barijum po USP. XIII je negativna tj. 0,5 g KI rastvoreno u 10 ml iskuhane i opet ohlađene vode sa razblaženom sumpornom kiselinom (37 ml konc. kiseline razblaženo na 1000 ml rastvora) ne daje posle 30 sekundi izrazito žutu boju a niti se posle 1 minuta zamuti.

Preparat odgovara i zahtevu francuskog Codexa tj. deset mililitara rastvora (1/10) zakiseljeno sa nekoliko kapi razblažene octene kiseline (1/10) i mućkano sa 3 ml hloroforma ne daje ljubičastu boju; znak da jodata ima manje od 0,008^o/_o.

Preparat odgovara i zahtevima naše formakopeje.

Ipak smo pokušali da odredimo ne sadrže li tako dobiveni preparati u sebi formijata. Pola grama jodida rastvori se u 5 ml vode i doda u suvišku 10^o/_o-nog rastvora srebrnog nitrata. Jakim mućkanjem talog se slegne a rastvor dekantuje ili filtruje. Zagrevanjem takovog rastvora on će u prisustvu formijata potamniti. Reakcija se sastoji u tome što se formijat taloži srebrom, ali nastali talog je dosta rastvorljiv, tako da će u prisustvu malih količina formijata, koji ovde dolaze u obzir, oni biti uglavnom rastvoreni, gde se zagrevanjem redukuju u elementarno srebro.²⁾ Osetljivost ove reakcije je 1 : 100.000, pa se na taj način može aproksimativno proceniti da preparati dobiveni na gore opisan način sadrže oko 0,01^o/_o (t. j. 1 : 10.000) formijata.

I ove se male količine formijata mogu lako ukloniti tako da se doda malo elementarnog joda do neutralne ili slabe kisele reakcije i kuha dok ne nestane reakcija na formijat. (Za ispitivanje lakmusom treba rastvor razblažiti vodom). Tako dobiven neutralan ili slabo kiseo rastvor kuha se sa komadom železnog lima do nestanka reakcije na jodate. Ovo kuhanje sa železom može da traje nekoliko sati pri čemu treba isparenu vodu nadoknaditi novom.

Iako se je gore opisan postupak pokazao dosta praktičan, ipak on još uvek relativno suviše dugo traje, pa se je nastojalo da se postupak što više skрати i tako još više racionalizuje.

Postupak je promenjen utoliko što se odmerena količina joda u nekoliko porcija sipa u rastvor koji sadržava ekvivalentne količine kalijumnog hidroksida i mravinje kiseline. Reakcija teče po sumarnoj jednačini:



U tom slučaju rastvor ispočetka gubi odmah boju a tek kasnije potamni, pri čemu se pomalo zagreva i javlja razvijanje gasova

²⁾ Namesto srebrnog nitrata može se uzeti zasićeni rastvor živinog hlorida. U tom slučaju zagrevanjem se dobiva beo talog.

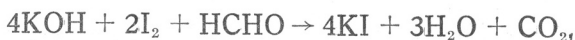
(CO₂). Dok je rastvor još bezbojan opaža se katkada nastajanje belog taloga kalijumnog jodata. Važno je da se ne stavi odmah sav jod da reakcija ne bi bila suviše burna, što bi značilo gubitak joda. Kad je muziranje prestalo, zagreje se do potpunog prestanka muziranja. Čitav taj proces traje sat, dva. Kad je reakcija prestala treba pogledati da li je sva mravinja kiselina potrošena. Reakcija se vrši sa 15—20 kapi rastvora koji je razblažen sa 5 ml vode. U slučaju da je bilo još formijata, doda se nešto joda do neutralne ili slabo kisele reakcije i kuha s elementarnim železom kao gore.

Joda treba dodavati i u slučaju da je rastvor posle reakcije izgubio posve svoju boju, u kom slučaju je to znak da je kalijumni hidroksid bio u suvišku. Jod se dodaje uz zagrevanje do trajno smeđe boje i neutralne ili slabo kisele reakcije.

Kako je teško tačno odmeriti pojedine sirovine (jod, kalijumni hidroksid, mravinju kiselinu) da bi se reakcija odmah izvršila kvantitativno, mi prema gornjemu ipak možemo naknadno tačno da regulišemo količine svake ove komponente. Kako ovo međusobno regulisanje troši izvesno vreme trebalo bi za raspoložive sirovine u malom empiriski što tačnije odrediti potrebne proporcije i tek tako dobivene podatke primeniti industrijski. Naročito je važno da slobodnog joda ne bude u velikom suvišku, jer se onda mnogo vremena troši za redukciju železom a i voluminoznog taloga je onda više.

Ipak se čini da je modificirani postupak jednostavniji i brži od prvo opisanoga o čemu može definitivni sud da kaže samo iskustvo.

b) Dobivanje uz pomoć formaldehida. Namesto mravinje kiseline može se upotrebiti formalin. Reakcija teče po sumarnoj jednačini:



a vrši se tako da se u ekvivalentni rastvor kalijumnog hidroksida i formalina stavlja u nekoliko porcija ekvivalentna količina joda. I ovde se rastvor pomalo zagreva, ispočetka gubi boju i tek kasnije potamni. Katkada se i ovde izlučuje talog kalijumnog jodata. Reakcija teče lagano uz slabo muziranje a kad je muziranje prestalo rastvor se slabo zagreva a kasnije jače dok se reakcija ne smiri. Sad se ispita na formaldehid. Uzme se 10—20 kapi, razblaži sa 5 ml vode i doda Neslerovog reagensa. U prisustvu formaldehida nastaje siv talog. Reakcija je vrlo osetljiva; u proporciji 1 : 500.000 reakcija je još pozitivna. Ako nije bilo suviše formaldehida ova reakcija može da bude negativna još pre nego

je utrošen sav jod. U slučaju da imade još formaldehida on bi pri daljnjem postupku delovao štetno ne samo time što bi se preparat onečistio formaldehidom, već bi rastvor pri isparavanju požuteo, po svoj prilici od karamelnih produkata koji nastaju u alkalnom rastvoru iz formoze a koja je nastala iz formaldehida. Suvihan formaldehid može se ukloniti daljnjim dodavanjem elementarnog joda do nestanka reakcije.

Iako je reakcija na formaldehid bila negativna, rastvor može još uvek da sadrži formijata koji je nastao oksidacijom formaldehida. Rastvor se kuha dalje, eventualno uz dodatak joda, do nestanka formijata.

Formalin bi imao prednost u tome što se proizvodi u zemlji, nešto je jeftiniji i ne sadrži sumporne kiseline.

Na kraju želim i ovom prilikom da se zahvalim drugu J. I g n j a t o v i ć u za njegovu trajnu saradnju i pomoć.

LITERATURA

Hager's Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2 Bde, Berlin 1938.

J. Schwy t z e r, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin 1931.

L. V a n i n o, Handbuch der präparativen Chemie, 2 Bde, Stuttgart 1925.

P. L e b e a u et G. C o u r t o i s, Traité de Pharmacie Chimique, Paris 1929.

E. S c h m i d's, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, 7. Aufl. Braunschweig 1933.

Remington's Practice of Pharmacy, 8th ed., Philadelphia and London 1936. — 10th ed, 1948.

Ю. В. К а р я к и н, Чистые химические реактивы, 2 изд. Москва-Ленинград 1947.

DRŽAVNA TVORNICA LIJEKOVA

PLIVA
ZAGREB

Primljeno 7. veljače 1949.

ABSTRACT

The Preparation of Potassium Iodide

by

V. N. Njegovan

A method for the commercial preparation of potassium iodide is described. To an equivalent amount of potassium hydroxide and formic acid an equivalent amount of iodine is added. When the evolution of gases has subsided, the mixture is heated to 70° until the reaction is com-

pleted. If the solution still contains some formiate, more iodine is added. The dark brown solution is boiled with metallic iron until the reaction on iodates becomes negative. The solution is made slightly alkaline (pH = 9), filtered over charcoal, evaporated and crystallized. The preparation might still contain some potassium formiate, which can be detected with a solution of silver nitrate even at concentrations of 1:100.000. These traces can be removed if some elementary iodine is added until the solution is slightly acid. Iodine in excess will be eliminated with iron.

Instead of formic acid an equivalent amount of formaline can be taken. Remaining traces of formaline can be detected with Nessler's reagent even at concentrations of 1:500.000 and removed with elementary iodine as above.

STATE MANUFACTURE OF MEDICINALS

»PLIVA«

ZAGREB, CROATIA

[Received, February 7, 1949]