

Studie über die qualitative Reinheitsprüfung anorganischer Arzneistoffe

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Traugott Niederer, dipl. Apotheker
von Lutzenberg (Appenzell A.-Rh.)

Nr. 448

Referent: Herr Prof. Dr. Eder
Korreferent: Herr Prof. Dr. Treadwell



Basel 1926
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Eder ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. Eder

für das stete Interesse und die freundliche Unterstützung, die er mir in so hohem Masse bei der Ausführung dieser Arbeit zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner möchte ich auch

Herrn Prof. Dr. Treadwell

für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, herzlich danken.

MEINER LIEBEN SCHWESTER
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Inhaltsübersicht.

Einleitung und Leitende Gesichtspunkte	9
Allgemeiner Teil.	
Übersicht über die zum Nachweis der wichtigsten Verunreinigungen benützten qualitativen Prüfungsmethoden und deren Empfindlichkeiten	13
I. Sinnenprüfung	13
II. Physikalische Prüfungen	15
III. Chemische Prüfungen	16
1. Zusammensetzung und Konzentration der wichtigsten in Betracht kommenden Reagentien	16
2. Zweckmäßige Ausführungsformen häufig wiederkehrender Reinheitsprüfungen und ermittelte Empfindlichkeiten	22
Prüfung auf Abwesenheit von Schwermetallen	24
„ Quecksilber	31
„ Blei	31
„ Kupfer	36
„ Arsen	36
„ Eisen	42
„ Zink	43
„ Aluminium	43
„ Calcium	43
„ Barium	43
„ Erdalkalien	44
„ Magnesium	44
„ Kalium	44
„ Natrium	45
„ Ammonium	45
„ Chloriden	46
„ Bromiden	46
„ Jodiden	46
„ Nitraten	47
„ Nitriten	47
„ Sulfaten	47
„ Phosphaten	47
„ Rhodaniden	48
„ Carbonaten	48
Prüfung auf die Reaktion von Flüssigkeiten	48
Empfindlichkeitstabelle der allgemeinen Reaktionen zur Reinheitsprüfung	49
Spezieller Teil.	
I. <i>Offizinelle anorganische Säuren</i>	50
Acidum arsenicosum	50
„ boricum	51
„ chromicum	53

Acidum hydrobromicum dilutum	55
„ hydrochloricum	56
„ hydrochloricum dilutum	59
„ nitricum concentratum	59
„ phosphoricum dilutum	62
„ sulfuricum concentratum	63
„ sulfuricum dilutum	65
II. <i>Offizinelle Alkalihydroxyde</i>	66
Kalium hydricum	66
Natrium hydricum	68
Ammonium hydricum solutum	70
III. <i>Offizinelle anorganische Ammoniumsälze</i>	72
Ammonium bromatum	72
„ carbonicum	74
„ chloratum	76
„ jodatum	78
IV. <i>Offizinelle anorganische Kaliumsälze</i>	81
Kalium arsenicosum solutum	81
„ bicarbonicum	82
„ bichromicum	84
„ bromatum	85
„ carbonicum purum	88
„ carbonicum depuratum	91
„ chloricum	92
„ hypermanganicum	94
„ jodatum	96
„ nitricum	99
„ silicicum solutum	101
„ sulfuricum	102
V. <i>Offizinelle anorganische Natriumsälze</i>	104
Natrium arsenicum	104
„ arsenicum solutum	106
„ biboricum	106
„ bicarbonicum	108
„ bromatum	110
„ carbonicum	112
„ carbonicum siccum	115
„ chloratum	115
„ hypochlorosum solutum	119
„ hyposulfurosum	120
„ jodatum	123
„ nitricum	125
„ nitrosum	127
„ phosphoricum	129
„ phosphoricum siccum	131
„ pyrophosphoricum	132
„ sulfuricum	133
„ sulfuricum pro usu veterinario	136
„ sulfuricum siccum	137
VI. <i>Offizinelle anorganische Lithiumsälze</i>	137
Lithium carbonicum	137
VII. <i>Offizinelle anorganische Calciumverbindungen</i>	139
Calcaria chlorata	139
„ usta	140

Calcium bromatum	141
„ carbonicum praecipitatum	143
„ chloratum crystallisatum	145
„ hypophosphorosum	147
„ phosphoricum monobasicum	148
„ phosphoricum bibasicum	149
„ phosphoricum tribasicum	151
„ sulfuricum ustum	152
VIII. <i>Offizinelle anorganische Bariumsalze</i>	153
Barium sulfuricum pro Röntgen-Diagnostik	153

Abkürzungen.

- Ph. H. IV. = Pharmacopoea Helvetica ed. IV. 1907.
 Gall. = Pharmacopée française 1908.
 Gall. Suppl. = Supplément au Codex medicamentarius gallicus 1920. (Mutanda.)
 D. A. B. 5. = Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. 1910.
 Ergb. = Ergänzungsbuch zum D. A. B. 5. 1916.
 U. S. A. IX. = Pharmacopoeia of the United States IX. 1916.
 Nat. Form. = The National Formulary. Fourth Edition 1916.
 Brit. = The British Pharmacopoeia, 1914.
 Belg. = Pharmacopoea Belgica, Ed. III. 1906.
 Schw. Lbm. = Schweizerisches Lebensmittelbuch, 3. Aufl. 1917.
 Anh. Lbm. = Anhang zum Schw. Lbm. 1922.
 Beuttner = Kommentar zu Ph. H. IV. 1909.
 Anselmino = Anselmino und Gilg, Kommentar zum D. A. B. 5. 1911.
 U. S. A. = Neue Vorschläge der amerikanischen Pharmakopoeekommission, J. Am. Ph. Ass. XII 59, 1102 (1923), XIII, 360 (1924).
 Holl. = Neue Vorschläge der holländischen Pharmakopoeekommission, Pharm. Weekb. 1924 No. I und Pharmakopoe-Probedruck 1925.
 Dig. of Com. = Digest of Comments on the Pharmacopoeia of the United States of America and on the National Formulary. Washington, Government Printing Office. 1909—1923.
 Ev. An. Notes = Published by Evans Son Lescher & Webb Ltd., Liverpool.
 S. A. Z. = Schweiz. Apotheker-Zeitung.

In den Tabellen (Prüfung von Handelsmustern) bedeutet:

- = : entsprechend den Forderungen.
 - : negativer Ausfall der Reaktion.
 + : sehr schwach positiver Ausfall der Reaktion.
 ++ : schwach positiver Ausfall der Reaktion.
 +++ : stark positiver Ausfall der Reaktion.
 +- : vorübergehend positiver Ausfall der Reaktion.

Nummern der Handelsmuster: Bei den untersuchten Handelsmustern wird jeweils die Etiketten-Bezeichnung der Produkte, nicht aber die Lieferungs-firma angegeben.

Leer - Vide - Empty

Studie über die qualitative Reinheitsprüfung anorganischer Arzneistoffe.

EINLEITUNG.

Die Bearbeitung der Neuausgabe einer Pharmakopöe wirft stets eine Fülle neuer Probleme allgemeiner und spezieller Natur auf. Als die Eidg. Pharmakopöe-Kommission daran ging, eine Editio V der Pharmacopœa Helvetica zu bearbeiten, teilte mir Herr Prof. Eder mit, dass es eine lohnende und interessante Aufgabe wäre, eine kritische experimentelle Studie über die qualitative Prüfung chemischer Arzneistoffe auf Reinheit zu unternehmen, die als Basis für die Aufstellung der Pharmakopöe-Normen dienen könnte. Ich bin mit Freude an die Ausarbeitung eines Teiles dieses Themas gegangen, da es mir wertvoll genug erschien, einen kleinen Beitrag einer Vorarbeit für eine praktisch so wichtige Sache, wie es eine Pharmakopöe darstellt, zu liefern. Meine Arbeit erstreckte sich auf die offizinellen anorganischen Säuren, Alkalisalze und Erdalkalisalze.

Leitende Gesichtspunkte.

Das Ziel und die leitenden Gesichtspunkte meiner Studie hat mir Herr Prof. Eder ungefähr in folgender summarischer Übersicht entwickelt.

Ziel der Studie: Dieselbe soll eine kritische experimentelle Vorstudie sein für eine neue Pharmakopöe hinsichtlich folgender Fragen:

I. *Auf welche Fremdstoffe sind die Arzneistoffe zu prüfen?*

II. *In welcher Weise ist zu prüfen?*

1. Welche Methoden sind zu verwenden zum Nachweis der einzelnen Fremdstoffe?

2. Welche Reinheitsforderungen sind zu stellen, resp. wie weitgehende Abwesenheit der verschiedenen Fremdstoffe soll resp. kann bei den Arzneistoffen gefordert werden?

Ad I.

Bei der Feststellung, auf welche Fremdstoffe geprüft werden muss, ist folgendes zu beachten:

a) Vor allem sind solche *Verunreinigungen* zu berücksichtigen, deren Anwesenheit durch die Darstellungsmethoden bedingt sein kann (z. B. freie Salicylsäure in Acetylsalicylsäure).

b) Weiter ist zu beachten, dass durch *Verwechslung* oder *Verfälschung* auch Stoffe beigemischt sein können, die mit der zu prüfenden Substanz gar nichts zu tun haben und die entweder ganz andere Eigenschaften aufweisen (z. B. Beimengungen von Natrium carbonicum zu Kokain und andere plumpe Verfälschungen, wie sie seit der Kriegszeit so häufig sind) oder die in ihren Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen mit dem zu prüfenden Stoff (z. B. Beimischung von Monochloressigsäure zu Trichloressigsäure und andere raffiniertere Verfälschungen, Verwechslung von $ZnSO_4$ mit $MgSO_4$).

c) Ferner können in Betracht kommen: *Zusätze von Schönungsmitteln*, z. B. von Ultramarin, um einen Gelbstich zu verdecken (bei unreinem Zucker, Glycerin, Calciumcarbonat usw.).

d) Ferner ist Rücksicht zu nehmen auf ev. *Zersetzungsprodukte* oder *Umwandlungsprodukte* eines Stoffes (z. B. Äthylperoxyd im Äther, Carbonate in Alkalihydroxyden).

e) Endlich sind noch zu berücksichtigen unerlaubte *konservierende Zusätze* (z. B. Mineralsäure bei Wasserstoffsperoxyd).

Ad II, 1.

Bei der Beurteilung der Frage, welche Methoden zum Nachweis von Fremdstoffen die *geeignetsten* sind für die Zwecke der Pharmacopöe, müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

a) *Hinreichende Genauigkeit.*

Wenn durch eine grössere, mehr wissenschaftliche Genauigkeit die Untersuchung bedeutend umständlicher oder zeitraubender wird, ist das einfachere Verfahren mit praktisch genügender Genauigkeit zu wählen. Die Genauigkeitsgrenzen der ausgewählten Reinheitsprüfungen sind, wenn immer möglich, festzustellen.

b) *Zuverlässigkeit der Prüfung.*

Sie müssen in den Händen jedes Experimentators zuverlässige Resultate ergeben. Geruchsproben wären also z. B. möglichst zu vermeiden.

c) *Einfachheit der Prüfungsmethoden.*

Möglichst keine *difficilen Manipulationen*, wie sie etwa nur für einen geübten Mikrochemiker in Betracht kommen.

d) *Ökonomie* hinsichtlich Zeit, Material, Apparatur, Auswahl der Prüfungen und Anordnung derselben.

Ökonomie wird z. B. auch erzielt, wenn eine Prüfungsmethode in gleicher Ausführungsform bei möglichst vielen Körpern zur Anwendung kommt (z. B. Prüfung auf As, Pb usw.).

Da es ferner in der Pharmakopöe nicht darauf ankommt, die einzelnen Verunreinigungen zu identifizieren, sondern vielmehr darauf, den gewünschten Reinheitsgrad des Arzneistoffes in einfachster und raschester Weise festzustellen, so muss stets darnach getrachtet werden, durch *eine* Prüfung (*Gruppenreaktion*) möglichst viele Verunreinigungen auszuschliessen und dadurch viele Detailprüfungen auf einzelne Verunreinigungen zu ersparen.

Die Pharmakopöe soll sich weiter auf das Notwendige beschränken; es sollen *keine unnötigen Prüfungen* vorgeschrieben werden, z. B. mehrere Prüfungen auf dieselbe Verunreinigung, wo eine genügt.

Identitätsprüfungen, Reinheitsprüfungen und die Gehaltsbestimmung für einen Arzneistoff ergänzen sich in mannigfachster Weise. Sie überdecken sich auch oft zum Teil; z. B. werden durch die Forderung eines bestimmten Schmelzpunktes sicher schon viele Verunreinigungen ausgeschlossen; doch kann diese Prüfung für sich allein nach unseren heutigen Erfahrungen noch nicht als genügend zur Feststellung der gewünschten Reinheit angesehen werden, da nicht sicher bekannt ist, ob alle etwa in Betracht kommenden Verunreinigungen eine Schmelzpunktsdepression bewirken und weil die Grösse der letzteren je nach Art und Menge der Verunreinigungen sehr verschieden sein kann. So lange wir diese Verhältnisse noch nicht genau kennen, werden wir eben heute im Interesse der Sicherheit auf wichtige Fremdstoffe ausser der Schmelzpunktsbestimmung noch Spezialprüfungen ausführen.

Aufmerksamkeit zu schenken im Interesse ökonomischer Prüfungsmethodik ist auch der zweckmässigen *Anordnung der einzelnen Prüfungen* bei einem Arzneistoff. Die Reinheitsprüfungen sollten möglichst so angeordnet werden, dass die besonders wichtigen, d. h. diejenigen, welche die praktisch häufigsten Verunreinigungen des Stoffes betreffen, in erster Linie figurieren, damit ein ev. Versagen des Körpers bei diesen Prüfungen rasch erkannt wird und weitere unnötige Untersuchungsarbeit erspart bleibt.

Ad II, 2.

Bei der Beurteilung der Frage, *welche Reinheitsforderungen* für die Pharmakopöesubstanzen aufgestellt werden sollen, sind folgende Gesichtspunkte massgebend:

Es sollen im Interesse einer rationellen Therapie prinzipiell ziemlich weitgehende, aber praktisch erfüllbare Reinheitsforderungen an die chemischen Arzneistoffe gestellt werden.

Schädliche resp. gefährliche Nebenstoffe müssen weitgehend abwesend sein. Nicht schädliche Nebenstoffe, denen aber ebenfalls besondere physiologische resp. arzneiliche Wirkungen zukommen, sollen im Interesse einer sauberen Therapie ebenfalls weitgehend abwesend sein.

Nicht schädliche Stoffe ohne besondere physiologische resp. arzneiliche Wirkungen sollen nur dann bis zu einem gewissen Grade zugelassen werden, wenn ihre weitergehende Entfernung den Arzneistoff erheblich verteuern würde¹⁾. Derartige indifferente Nebenstoffe dürfen aber eine rationelle Dosierung der wirksamen Komponente nicht beeinträchtigen, z. B. grosse Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes bei Natriumkakodylat. Die höchst zulässige Menge unschädlicher Nebenstoffe ist in allen Fällen durch die Prüfungsreaktionen bzw. quantitative Bestimmung zu normieren.

¹⁾ Zum Beispiel vollständige Chloridfreiheit bei Alkalibromiden.

ALLGEMEINER TEIL.

Übersicht über die zum Nachweis der wichtigsten Verunreinigungen benützten qualitativen Prüfungsmethoden und deren Empfindlichkeiten.

Wir können bei der Reinheitsprüfung der Arzneistoffe folgende wichtigste Prüfungsmethoden unterscheiden: Sinnenprüfung, physikalische Prüfungen und chemische Prüfungen.

I. Sinnenprüfung.

Hierher gehören:

1. *Prüfung auf Aussehen* (Form, Farbe, Oberflächenbeschaffenheit), *Geruch, Geschmack.*

Einige Pharmakopöen, wie z. B. die französische und englische, zum Teil auch die amerikanische Pharmakopöe geben die Kristallform der chemischen Arzneistoffe an, die Pharmacopöa Helvetica hat sich auf den Standpunkt gestellt, das Kristallsystem nicht anzugeben, da der Apotheker kein Goniometer zur Hand hat, die Kristalle nur selten so ausgebildet sind, dass man sie messen kann und genügend sonstige Merkmale zur Verfügung stehen, die eine sichere Identifizierung erlauben. Nur allgemeine, äusserlich leicht festzustellende Angaben (wie Blättchen, Nadeln, Prismen) sind in der Ph. H. IV. da und dort gemacht worden. Dieser Standpunkt erscheint durchaus zweckmässig und wir haben ihn auch für die vorliegende Studie beibehalten. Die Pharmakopöe hat ja nicht den Zweck, alle Eigenschaften der Arzneistoffe aufzuzählen, sondern sich vielmehr zu beschränken auf die Angaben jener Kriterien, die einen Prüfungswert haben und sich, wenn immer möglich, mit den Hilfsmitteln des Apotheken-Laboratoriums leicht feststellen lassen. Von Wert wird es sein, wenn eine Pharmakopöe das Aussehen der Handelsformen

der Arzneistoffe nach äusserlich leicht feststellbaren Merkmalen beschreibt.

2. *Prüfung auf Farblosigkeit und Klarheit bei Flüssigkeiten und Lösungen.*

In den Vorschlägen zur neuen holländischen Pharmakopöe werden zur Feststellung der Farblosigkeit und Klarheit der Lösungen folgende Vergleichslösungen benützt:

Farblosigkeit:

- a) Eine gelbe Lösung von Kaliumbichromat (0,002 gr auf 1 Liter) mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.
- b) Eine rosa gefärbte Lösung von Kobaltnitrat (0,005 gr auf 1 Liter) mit verdünnter Salzsäure angesäuert.
- c) Eine blaue Lösung von Kupfersulfat (0,01 gr auf 1 Liter) mit verdünnter Salzsäure angesäuert.

Eine Flüssigkeit ist farblos, wenn ihre Farbe keine der drei Vergleichsfarben an Stärke übertrifft. Die Farbvergleiche wird vorgenommen in Fusscylindern mit farblosem Boden, bei einer Schichtdicke von mindestens 10 cm und weisser Unterlage.

Klarheit:

Unter Klarheit wird verstanden, dass eine Flüssigkeit oder Lösung nicht trüber erscheint als die Suspension von 0,005 gr Bolus (Korngrösse maximum 0,02 mm) in einem Liter Wasser.

Die Vergleichung auf Klarheit wird vorgenommen in einem Fusscylinder mit farblosem Boden, bei einer Schichtdicke von mindestens 10 cm auf schwarzer Unterlage.

Wir haben bei Versuchen mit diesen Methoden folgendes konstatiert:

Die Vergleichslösungen sind so schwach gefärbt, dass bei der angegebenen Versuchsanordnung gegenüber destilliertem Wasser praktisch kein deutlicher Unterschied wahrgenommen werden kann. Es scheint uns daher, dass ebenso gut reines Wasser als Vergleichslösung benützt werden könne.

Die Herstellung der Vergleichslösung zur Prüfung auf Klarheit erscheint uns nicht sehr glücklich. Sie setzt wohl voraus, dass die maximale Korngrösse unterm Mikroskop festgestellt wird. Der Grad der Trübung dieser Vergleichslösung dürfte aber nicht nur von der maximalen Korngrösse abhängig sein, sondern auch vom Verteilungsgrad des Bolus unterhalb derselben. Uns scheint es genügend, auch

für die Prüfung auf Klarheit destilliertes Wasser zum Vergleich zu benützen und im allgemeinen Teil der Pharmakopöe eine Bestimmung aufzunehmen, wie es etwa die U. S. A. IX. formuliert hat:

“In testing for solubility, slight mechanical impurities, such as fragments of filter paper, fiber, dust particles, permitted by other tests for the same substance but which slightly interfere with the transparency of the solution, are not to be construed as vitiating the test for solubility.”

II. Physikalische Prüfungen.

Bei anorganischen Stoffen kommen hauptsächlich in Betracht:

1. *Spez. Gewicht*: Bei flüssigen Stoffen. Es wird praktisch bei 15° bestimmt und bezogen auf Wasser von 15° ($\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}$) und ist je nach Bedürfnissen auf 3 oder 4 Dezimalen genau zu ermitteln.

2. *Prüfung auf Unlösliches*:

In vielen Pharmakopöen werden bei den Prüfungen der Arzneistoffe Angaben über *Löslichkeit* in verschiedenen Solventien gemacht. Es scheint uns, dass man dabei oft viel zu weit gegangen ist und Angaben, die für die Benützer der Pharmakopöe *zur Orientierung* ja ganz *nützlich* sein können, zu Prüfungen erhoben hat. Es ist wohl z. B. nicht nötig, Benzoesäure auf ihre Löslichkeit in kaltem und siedendem Wasser, in Weingeist, Äther, Chloroform und Benzol prüfen zu lassen, wie es die Ph. H. IV. angibt. Dagegen wäre eine *Prüfung auf Unlösliches* bei vielen Arzneistoffen sehr am Platz. Es erscheint zweckmässig festzustellen, ob eine gewisse Menge eines Arzneistoffes sich in einer gewissen Menge eines Lösungsmittels vollständig löse und dass diese Lösung klar und ev. farblos sei. Man wird dabei ein oder zwei für den Stoff charakteristische Lösungsmittel auswählen und deren Menge um etwas grösser bemessen als der genauen Löslichkeit entspricht. So kann z. B. bei Natrium bicarbonicum die Forderung lauten: 1 gr muss sich in 12 cm^3 Wasser klar und farblos völlig lösen.

3. *Verdampfungs- und Glührückstand*.

Da die Pharmakopöe als unwägbare Stoffmengen von weniger als 0,5 mgr betrachtet, so entspricht eine Forderung, dass kein wägbarer Verdampfungs- oder Glührückstand hinterbleiben dürfe: bei Verwendung von 1 gr Substanz einem höchst zulässigen Rückstand von 0,05%.

4. *Weitere physikalische Prüfungen*, wie: Schmelzpunkt, Gefrierpunkt, Siedepunkt, Drehung, Brechung, Viscosität sind mehr bei organischen als bei anorganischen Substanzen von Bedeutung.

III. Chemische Prüfungen.

Diese finden für Pharmakopöe-Zwecke sowohl zur Identifizierung wie zur Reinheitsprüfung die grösste Anwendung.

Nicht alle in der Literatur beschriebenen neuen Reaktionen sind für ein Arzneibuch geeignet. Viele scheiden für diesen Zweck aus, weil sie nicht eindeutig genug oder nicht allgemein anwendbar oder umständlich in der Ausführung sind, weil die Reagentien nicht haltbar oder zu teuer oder unangenehm in der Handhabung im Apotheken-Laboratorium und endlich weil einzelne der genannten Reaktionen zu wenig empfindlich oder übermässig empfindlich sind für die Prüfung der Arzneistoffe.

In den leitenden Grundsätzen (vgl. S. 9 ff.) sind die Gesichtspunkte entwickelt worden, nach denen die Auswahl der Reinheitsprüfungen und der Ausführungsform sich zweckmässig zu richten hat.

In vielen Pharmakopöen wird die Prüfung der Arzneistoffe auf Reinheit unter wenig einheitlichen Gesichtspunkten durchgeführt. In manchen neueren Pharmakopöen aber zeigt sich bereits die Tendenz, gewisse Prüfungs- bzw. Ausführungsformen genau zu normalisieren und bei verschiedenen Arzneistoffen die gleiche Ausführungsform einer Reaktion zur Anwendung zu bringen. So finden wir in der U. S. A. IX. eine Anzahl General Tests, z. B. ein Test for Arsenic, ein Test for Heavy Metals, ein Assay for Chlorides, Bromides and Jodides, etc.

In der „Brit. 1914“ finden wir einen „Quantitative Limit-Test for Lead“ und einen „Quantitative Limit-Test for Arsenic“.

Es scheint uns, dass solche normalisierte Prüfungen weiter ausgebaut werden sollten. Es wird dadurch auf Normalisierung der Reinheitsforderungen, die an die Arzneistoffe zu stellen sind, hingearbeitet. Bei einem solchen Bestreben der Vereinheitlichung und Normalisierung der Prüfungsvorschriften müssen für die Reaktionen möglichst einfache, aber genau definierte Versuchsanordnungen gewählt werden. In vorliegender Studie (vgl. S. 22 ff.) ist ein Versuch gemacht worden, solche aufzustellen und praktisch zu erproben für eine Anzahl anorganische Arzneistoffe. Dabei war es unumgänglich, schon die Zusammensetzung der Reagentien gegenüber der Ph. H. IV. einer Revision zu unterwerfen.

1. Zusammensetzung und Konzentration der wichtigsten in Betracht kommenden Reagentien.

In der Ph. H. IV. und auch in andern Pharmakopöen wurde die Konzentration der Reagentien ziemlich willkürlich gewählt. In den

meisten Fällen wurde eine 5-proz. oder 10-proz. Lösung verwendet. Diese Konzentrationen hatten den grossen Nachteil, dass man sich nie recht klar war, wieviel man vom Reagens zusetzen musste, um mit einer gegebenen Menge einer andern Lösung quantitativ zu reagieren.

Gewichtsprozentisch gleiche Lösungen sind bekanntlich in bezug auf chemische Reaktionen meist von sehr ungleicher Konzentration. Einige Beispiele mögen das illustrieren:

Zur Neutralisation von 10 cm³ Kalilauge Ph. H. IV. (33,3%) braucht man:

22 cm ³ verd. Salzsäure	Ph. H. IV. (10%)
38 „ „ Salpetersäure	„ „ „ (10%)
29 „ „ Schwefelsäure	„ „ „ (10%)

Zur Neutralisation von 10 cm³ Natronlauge Ph. H. IV. (30%) braucht man:

27 cm ³ verd. Salzsäure	Ph. H. IV. (10%)
47 „ „ Salpetersäure	„ „ „ (10%)
37 „ „ Schwefelsäure	„ „ „ (10%).

Häufig muss auch mit verd. Essigsäure neutralisiert werden und da wird leicht zu viel zugegeben, da die 30-proz. Säure der Ph. H. IV. für diese Zwecke viel zu konzentriert ist.

Es liessen sich noch viele Beispiele dafür anführen, dass bei 5- oder 10- oder 25-proz. Konzentration die einen Reagentien zu konzentriert, andere zu verdünnt sind und die Verwendung richtiger Mengen unnötigerweise direkt erschwert wird, denn eine Umrechnung ist immer zeitraubend und für den praktischen Apotheker bemühend.

Diese Unbequemlichkeiten würden alle leicht behoben und eine ökonomischere Ausführung der Reaktionen erleichtert, wenn die Konzentrationen der Pharmakopöe-Reagentien auf eine wissenschaftliche Basis gestellt würden, nämlich auf diejenige der Normalität, wie dies in wissenschaftlichen analytischen Laboratorien ja längst üblich ist¹⁾. In einem Liter wird jeweils das Äquivalentgewicht der Reagens-Substanz (N) oder ein einfaches Multiplum (z. B. 2 N) oder ein einfacher Bruchteil derselben (0,5 N, 0,1 N) aufgelöst. Dadurch wird es leicht, die Reaktionen rationell auszuführen. Bei Konzentrationen nach dem Normalitäten-Prinzip sind die Volumina chemisch reagierender Mengen in einfachster Weise aufeinander abgestimmt.

10 cm³ Säure, sei es Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure usw. werden durch 10 cm³ Natron- oder Kalilauge,

¹⁾ Vgl. *Treadwell*, Kurzes Lehrb. d. anal. Chem. Bd. I.

Ammoniak, Soda, Ammoniumkarbonat usw. gerade neutralisiert, wenn Säuren und Laugen gleiche Normalitäten-Konzentration haben. Die Rechnung bleibt auch einfach, wenn einfache Bruchteile von Normalitäten-Konzentrationen angewandt werden.

Selbstverständlich brauchen die qualitativen Reagentien nicht genau auf Normalität eingestellt zu werden wie die Massflüssigkeiten für die Titrieranalysen; sie müssen nur *annähernd* normal (N), 2 N, 0,5 N oder 0,1 N sein, wie das in der nachfolgenden Tabelle zum Ausdruck kommt.

Bei der Wahl zwischen 2 N, N, 0,5 N, 0,1 N wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

1. Möglichste Einheitlichkeit der Konzentration bei verwandten Stoffen, z. B. verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien. Wir haben es zweckmässig gefunden, diese Lösungen alle 2 N zu machen.

2. Löslichkeit des Produktes.

Eine 2 N Oxalsäure ist bei Zimmertemperatur bereits übersättigt. Es empfiehlt sich daher, die Lösung dieser Säure nur N zu machen.

3. Empfindlichkeit der Reaktion.

Silbernitrat reagiert z. B. so empfindlich mit Halogen-Ionen und die Reaktionsprodukte sind so schwer löslich, dass es genügt, die Silbernitratlösung 0,1 N zu machen, resp. als qualitatives Reagens die 0,1 N Masslösung zu verwenden, die auch für quantitative Bestimmungen benützt wird. Ebenso können auch Ammoniumrhodanid, Kaliumpermanganat, Jodlösung, Natriumthiosulfat in 0,1 N Konzentration als qualitative Reagentien Verwendung finden.

4. Anlehnung an früher (Ph. H. IV.) gebräuchliche Konzentrationen. So haben wir z. B. die Kaliumferrocyanid- und Jodkalium-Lösung ca. 0,5 N gewählt in Anlehnung an die Ph. H. IV., während U. S. A. und Holl. eine N-Lösung benützen.

5. Verwendung:

Für bestimmte Reaktionen ist eine grössere Konzentration eher erwünscht. Zum Beispiel wurden die Natriumacetat- und Ammoniumchlorid-Lösung 2 N gemacht.

Bei *konzentrierten Säuren* und Alkalien wurden möglichst die handelsüblichen Konzentrationen gewählt.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von uns in vorliegender Arbeit benützten und zweckmässig befundenen Reagens-Konzentrationen. Zum Vergleich sind auch die Konzentrationen der Reagentien der Ph. H. IV., die Vorschläge der Holl. Pharmakopöe-Kommission (Holl.) und der Amerikanischen Pharmakopöe-Kommissionen (U. S. A.) angeführt.

Formel	Mol.-Gew.	Äqu.-Gew.	In vorliegender Arbeit gewählte Bezeichnungen und Konzentrationen der Reagentien		Reagentien-Konzentrationen nach		
			Spez. Gew.	Ph. H. IV.	Holl.	U. S. A.	
			Konzentrierte Säuren	ca.	ca.	ca.	
			Rauchende Salpetersäure (rote)	über 1,52	1,45—1,52	—	1,50 (25%)
			Rauchende Schwefelsäure	ca. 1,84 (7% Anhydrid)	—	—	1,87 (25%)
			Konzentr. Essigsäure . .	1,055—1,060 (98—100%)	96%	ca. 30%	99—100%
			Konzentr. Salpetersäure .	ca. 1,40 (65%)	25%	65%	67—69%
			Konzentr. Salzsäure . . .	1,18—1,19 (35—38%)	24,93%	36—37%	35—38%
			Konzentr. Schwefelsäure	1,839—1,84 (95—99%)	93—99%	—	94—97%
			Konzentrierte Alkalien				
			Konzentr. Ammoniak . . .	0,925—0,910 (20—25%)	20%	—	27—29%
			Konzentr. Kalilauge . . .	1,29—1,33 (30—33%)	33,3%	—	10 N
			Konzentr. Natronlauge . .	1,33—1,37 (30—33%)	30%	—	10 N
			Verdünte Säuren: ca. 2 N.	gr i. L.			
			Verdünte Essigsäure . . .	120,0	7 N	N	N
	60,02	60,02	Verdünte Phosphorsäure	65,4	3,4 N	—	3 N
	98,06	32,68	Verdünte Salpetersäure .	126,0	1,8 N	4 N	—
	63,02	63,02	Verdünte Salzsäure . . .	73,0	3 N	4 N	3 N
	36,47	36,47	Verdünte Schwefelsäure .	98,1	2,3 N	4 N	2,3 N
	98,09	49,045	Verdünte Weinsäure . . .	150,0	3,3 N	—	—
	150,05	75,025					

Formel	Mol.-Gew.	Äqu.-Gew.	In vorliegender Arbeit gewählte Bezeichnungen und Konzentrationen der Reagentien		Reagentien-Konzentrationen nach		
			gr. i. L.	Ph. H. IV.	Holl.	U. S. A.	
			Verdünte Alkalien: ca. 2 N.				
NH ₃	17,03	17,03	34,0	5,6 N	5,6 N	ca.	
KOH	56,11	56,11	112,2	2 N	—	5,6 N	
NaOH	40,01	40,01	80,0	2,77 N	4 N	N	
			Salze: ca. 2 N.				
(NH ₄) ₂ CO ₃	96,08	48,04	96,0	4 N	—	4,6 N	
NH ₄ Cl	53,5	53,5	107,0	2 N	2 N	2 N	
FeSO ₄ · 7 Aq.	278,02	139,01	278,0	1,8 N	—	0,5 N	
K ₂ CO ₃	138,2	69,1	138,2	7,2 N	—	N	
Na ₂ C ₂ H ₃ O ₂ · 3 Aq.	136,07	136,07	272,0	1,8 N	2 N	—	
Na ₂ CO ₃	106,0	53,0	106,0	1,7 N	2 N	2 N	
Na ₂ CO ₃ · 10 Aq.	286,1	143,05	286,1	1,7 N	2 N	—	
			Verdünte Säuren: ca. N.				
C ₂ H ₂ O ₄ · 2 Aq.	126,05	63,025	63,0	1,8 N	N	—	
			Salze: ca. N.				
FeCl ₃	162,22	54,07	54,1	0,6 N	N	N	
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,2	49,03	49,0	1,07 N	N	N	
MgSO ₄ · 7 Aq.	246,5	123,25	123,2	0,9 N	—	N	
NaNO ₂	69,01	69,01	69,0	KNO ₃ = 2,9 N		—	
Na ₂ S · 9 Aq.	240,21	120,1	120,1	0,9 N	N	N	

¹⁾ Praktische Darstellung: 250 cm³ verd. Ammoniak, 78,5 gr käufliches Ammonkarbonat, Wasser ad 1 L.

²⁾ Darstellung (etwas modifiziert) nach Winkler, Ph. Ztrh. **65**, 314. (1924): 25 cm³ Wasser, 12 gr Na₂S · 9 Aq, ad 100 cm³ Glycerin.

Formel	Mol.-Gew.	Äqu.-Gew.	In vorliegender Arbeit gewählte Bezeichnungen und Konzentrationen der Reagentien		Reagentien-Konzentrationen nach		
			gr i. L.	ca.	Ph. H. IV.	Holl.	U. S. A.
Salze: ca. 0,5 N.							
$C_2O_4(NH_4)$	142,1	71,05		Ammoniumoxalat	35,5	ca.	ca.
$Ba(NO_3)_2$	261,42	130,71		Bariumnitrat	65,3	0,75 N	0,5 N
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3 Aq.$	379,3	189,65		Bleiacetat	94,8	0,4 N	0,5 N
$CaCl_2 \cdot 6 Aq.$	219,09	109,54		Calciumchlorid	54,7	0,6 N	0,5 N
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 Aq.$	422,34	105,58		Kaliumferrocyanid	52,8	0,5 N	N
KJ	166,02	166,02		Kaliumjodid	83,0	0,6 N	N
$CuSO_4 \cdot 5 Aq.$	249,72	124,86		Kupfersulfat	62,4	0,9 N	N
$Co(NO_3)_2 \cdot 6 Aq.$	291,08	145,54		Kobaltnitrat	72,8	0,38 N	—
$Na_2HPO_4 \cdot 12 Aq.$	358,24	119,41		Natriumphosphat	59,7	0,44 N	N
HgCl ₂	271,52	135,76		Quecksilberchlorid	67,9	0,4 N	0,5 N
NaCl	58,46	58,46		(Zusatz von NaCl)	58,5		
Salze: ca. 0,1 N.							
$(NH_4)SCN$	76,12	76,12		Ammoniumrhodanid	7,6	0,65 N	0,1 N
$KMnO_4$	158,03	31,6		Kaliumpermanganat	3,2	0,03 N	0,1 N
J	126,92	126,92		Jodlösung	12,6	0,1 N	0,1 N
$Na_2S_2O_3 \cdot 5 Aq.$	248,22	248,22		Natriumthiosulfat	24,8	0,4 N	0,1 N
$AgNO_3$	169,89	169,89		Silbernitrat	17,0	0,35 N	0,1 N
Gesättigte Lösungen.							
$Ba(OH)_2 \cdot 8 Aq.$	315,54	157,77		Barytwasser	59,0	5%	Ges. Lösg.
Br	79,92	79,92		Bromwasser	36,0	Ges. Lösg.	Ges. Lösg.
$Ca(OH)_2$	74,09	37,045		Kalkwasser	1,59—1,66	—	—
$CaSO_4 \cdot 2 Aq.$	172,17	86,085		Gipswasser	2,4	—	—

Weitere in dieser Arbeit benützte Reagentien:

Ammoniummolybdat. Darstellung wie Ph. H. IV.

Diphenylamin. Darstellung wie Ph. H. IV.

Jodzinkstärke. Darstellung und Prüfung auf Empfindlichkeit vide D. A. B. 5. An Stelle von 1 gr Zinkfeile + 2 gr Jod kann auch 2,5 gr Zincum jodatum puriss. (farblos und trocken) verwendet werden. (Anselmino 576).

Die Lösung ist an einem dunklen Orte zu filtrieren und hält sich in dunkler Flasche kühl aufbewahrt gut.

Natriumhypophosphit. Darstellung vgl. S. 38.

Natriumkobaltnitrit. 10proz. wässrige Lösung von Natriumkobaltnitrit. Bei Bedarf frisch zu bereiten.

Nesslers Reagens. 2,5 gr Kaliumjodid, 3,5 gr Merkurijodid und 3,0 gr Wasser werden in einem Kolben oder Arzneiglas von etwa 100 cm³ Inhalt zusammengebracht. Nach der Auflösung des Quecksilberjodids (die ohne Erwärmen in wenigen Augenblicken erfolgt) werden 50 cm³ konz. Kalilauge, 50 cm³ Wasser und 5,0 gr Talcum zugesetzt. Nun lässt man einige Tage stehen und giesst die Lösung vom Bodensatz klar ab oder man filtriert wiederholt, bis das Reagens klar abläuft, durch ein Sandfilter. Dieses wird hergestellt, indem man in einen Trichter ein Bäschchen Glaswolle oder Asbest bringt, eine etwa 3 cm hohe Schicht reinen Seesand aufschüttet und einigemal mit Wasser auswäscht.

2. Zweckmässige Ausführungsformen häufig wiederkehrender Reinheitsprüfungen und ermittelte Empfindlichkeiten.

Für eine Anzahl häufig wiederkehrende Reaktionen zur Reinheitsprüfung von Arzneistoffen sind nachstehend die von uns zweckmässig befundenen Ausführungsformen zusammengestellt. Wir haben uns dabei zum Teil gestützt auf Reaktionen, die in der analytischen Chemie seit langem gebräuchlich und auch schon in die Pharmacopöen eingeführt sind; zum Teil haben wir neuere, bisher in den Pharmacopöen nicht gebräuchliche Reaktionen, die uns zweckmässig schienen, angewandt.

Sofern bei den nachfolgenden Reaktionen keine besondern Angaben über die Temperatur und die Zeitdauer der Beobachtung gemacht werden, gilt gewöhnliche Temperatur und sofortige Beurteilung nach Ausführung der Prüfung.

Zu den Reaktionen wurden im allgemeinen Reagensgläser mit 11 mm innerer Weite benützt.

Wenn viele der nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen der Reaktionen den Eindruck eines gewissen Schematismus erwecken, so ist dagegen festzustellen, dass die Angabe ganz bestimmter Volumina der zu prüfenden Lösung und der zu verwendenden Reagentien in der Absicht erfolgte, die Ausführung der Reaktion genau zu normieren. Für diese Ausführungsformen sind von uns die Empfindlichkeiten der Reaktionen festgestellt worden. Gestützt auf diese experimentell ermittelten Empfindlichkeiten haben wir dann den Reinheitsgrad der Arzneistoffe (bzw. die sicher abwesenden Mengen von Verunreinigungen) berechnet.

Die Berechnung erfolgte in folgender Weise:

a) Benützen wir eine Lösung von 1 gr Substanz in a cm³ Lösungsmittel, so enthält

$$1 \text{ cm}^3 = \frac{1}{a} \text{ gr, bzw. } \frac{1000}{a} \text{ mgr Substanz.}$$

(Unter der Voraussetzung, dass beim Lösen der Substanz keine Volumveränderung auftritt.)

Ist nun eine Reaktion negativ, so ist in diesem Kubikzentimeter von der zu prüfenden Verunreinigung weniger enthalten, als der Empfindlichkeit der Reaktion entspricht. Diese wird in Milligrammen pro 1 cm³ angegeben. Ist die Reaktion gerade noch positiv, so sind ungefähr gleichviel Milligramm verunreinigende Substanz enthalten, wie die Empfindlichkeit angibt.

In Prozenten umgerechnet, erhalten wir für die Menge der Verunreinigung folgende Formel:

$$\frac{1000}{a} : 100 = e : x \quad x = \frac{e \cdot a}{10} \quad e = \text{Empfindlichkeit}$$

b) Wenn wir statt 1 gr q cm³ einer Flüssigkeit mit dem spezifischen Gewicht s in a cm³ Lösungsmittel lösen, so ergibt sich unter Voraussetzung, dass beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten keine Volumenänderungen eintreten, folgende Berechnung:

$$\text{Gesamtvolumen der Stammlösung} = q + a \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ dieser Lösung enthält: } \frac{q \cdot s}{q + a} \text{ gr Substanz.}$$

In Milligramm pro 100 cm³ ursprüngliche Flüssigkeit umgerechnet, erhalten wir für die Menge der Verunreinigung folgende Gleichung:

$$e : \frac{q \cdot s}{q + a} = x : 100 \cdot s \quad x = \frac{100 \cdot e(q + a)}{q}$$

Bei den nachfolgenden einzelnen Artikeln wird jeweils in Gewichtsprozenten angegeben, welches die Empfindlichkeit der Prüfung auf die fragliche Verunreinigung bei der gewählten Ausführungsform ist. Zu dieser Berechnung benützen wir die ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren (vgl. S. 49), sind uns aber durchaus klar darüber, dass die in Gewichtsprozenten berechneten Werte nicht sehr genau sein können, sondern nur die Grössenordnung angeben. Man erhält einen ungefähren Begriff davon, wieviel von einer Verunreinigung maximal vorhanden sein kann, wenn die Reaktion in der angegebenen Ausführung negativ ausfällt. Diese rechnerischen Daten können selbstverständlich auch aus andern Gründen nicht den Anspruch erheben, in allen Fällen den wirklichen Verhältnissen zu entsprechen; die Empfindlichkeit einer Reaktion kann ja bekanntlich durch die Gegenwart anderer Stoffe beeinflusst werden, eine Erhöhung oder Verminderung erfahren, die nicht in allen Fällen bekannt oder genau feststellbar ist.

Wir erinnern hier nur z. B. an die aussalzenden Wirkungen von Alkalisalzen auf gewisse Ausfällungen oder an die Verhinderung der Fällung des Magnesiums durch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen. Bei Anwesenheit von Chloriden und anderen Neutralsalzen genügen viel geringere Konzentrationen von Säuren, um die Bildung eines Bleisulfid-Niederschlages durch Schwefelwasserstoff völlig zu verhindern¹⁾.

Prüfung auf Abwesenheit von Schwermetallen.

Für diese bei Arzneistoffen so wichtige Prüfung wurde in den Arzneibüchern der verschiedenen Länder meistens Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffwasser verwendet. So z. B. bedienten sich Ph. H. IV., die Gallica und das D. A. B. 5 bis jetzt zur Prüfung auf Schwermetalle des Schwefelwasserstoffes, welcher entweder direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit geleitet oder zur Herstellung von frischem Schwefelwasserstoffwasser benützt wurde. Die U. S. A. IX wie auch die Brit. verwendeten als Reagens ausschliesslich eine stets frisch bereitete Lösung von Schwefelwasserstoffwasser.

Die Verwendung von Schwefelwasserstoff zum Nachweis von Schwermetallen hat einige Unbequemlichkeiten, besonders für die Praxis des Apothekers. Der Geruch ist sehr unangenehm und zur Entwicklung des Gases werden mehr oder weniger umständliche Apparate benötigt, die nicht immer gut funktionieren und besonders für die Verwendung von kleinen Mengen des Gases nicht immer zweckmässig gebaut sind. Auch die Verwendung von Schwefelwasserstoffwasser ist in der pharmazeutischen Praxis nicht rationell, da dieses Reagens nicht haltbar ist.

Schon 1894 wurde von *Schiff*²⁾ als Ersatz für Schwefelwasserstoff die Thioessigsäure vorgeschlagen. Das Reagens hat sich aber nicht eingeführt.

In der neueren Literatur sind viele Arbeiten erschienen, die als Ersatz für den Schwefelwasserstoff Natriumsulfid vorschlagen. Schon 1908 hat *Vortmann*³⁾ einen Analysengang herausgegeben, betitelt: „Allgemeiner Gang der qualitativen, chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoffgas“. Die Fällung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe erfolgt bei demselben mit Hilfe einer Lösung von Natriumsulfid. *Hanofsky* und *Artmann*⁴⁾ haben ebenfalls eine „Kurze Anleitung zur qualitativen, chemischen Analyse nach dem Schwefelnatrium-Gange“ herausgegeben, unter Ausschluss des Schwefelwasserstoffgases.

1) *Dede* und *Bonin*, B. d. d. Chem. Ges. **55**, 2327 (1922).

2) B. d. d. Chem. Ges. **27**, 3437 (1894).

3) *Vortmann*, Allg. Gang der qualit. Chem. Analyse (1923).

4) *Hanofsky* und *Artmann*, Kurze Anltg. z. qualitat. chem. Analyse n. d. Schwefelnatriumgange (1921).

Das Natriumsulfid-Reagens ist zuerst von *H. Klut*¹⁾ in 10-proz. Lösung zur Untersuchung des Wassers auf Fe, Pb, Cu, Zn empfohlen worden. Um die Nachteile dieser Reagenslösung (Festkitten des Glasstöpsels, Oxydation des Sulfides durch Luftsauerstoff zu Thio-sulfat und Karbonat) zu vermeiden, empfahl *Winkler*²⁾ 1913, dem Reagens reichlich NaNO_3 beizufügen, um das Lösungsvermögen für Luft herabzusetzen; 1916 und zuletzt 1924 empfahl derselbe Autor einen starken Glycerinzusatz. In dieser Form ist das Reagens gut brauchbar, nur muss beachtet werden, dass gutes Mischen mit der zu prüfenden Lösung erforderlich ist, da das Reagens zu Boden sinkt.

Durch die verschiedenen vorerwähnten Arbeiten sahen wir uns veranlasst, die Verwendbarkeit dieses Reagens zur Prüfung auf Schwermetalle für Pharmakopöe-Zwecke etwas näher zu untersuchen.

Wir haben gefunden, dass sich mit einem Natriumsulfid-Reagens folgender Zusammensetzung vorteilhaft arbeiten lässt:

12 gr $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden in 25 cm³ Wasser gelöst und reinstes Glycerin ad 100 cm³ zugefügt.

Das Reagens ist annähernd normal und in verschlossenen braunen Tropfgläsern aufbewahrt gut haltbar.

Als praktische Versuchsanordnung zur Prüfung von Pharmakopöe-substanzen auf Abwesenheit von Schwermetallen mit Natriumsulfid erscheint uns nach vielen Versuchen die folgende:

3 cm³ der mit verdünnter Essigsäure höchstens schwach sauer gemachten, mineral säurefreien (ev. Natriumazetat-zusatz) Lösung versetzt man mit 3 Tropfen Natriumsulfid. Die Reaktion der Lösung muss dabei sauer bleiben. Innerhalb 2 Minuten darf in der Mischung höchstens eine schwache bläulich-gelbliche Opaleszenz entstehen (durch kolloidalen Schwefel), aber weder eine stärkere Färbung oder Trübung der Lösung noch ein Niederschlag.

Bei nachfolgendem Versetzen mit verdünntem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion darf binnen 2 Minuten weder eine stärkere Trübung noch ein Niederschlag auftreten, wohl aber eine Farbänderung der Lösung.

In der schwach essigsäuren Phase der Reaktion gelangen bei diesem Verfahren zum Nachweis: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As (III), Sb, Sn, Ni, Co, Zn, Fe durch Fällungen bzw. Färbungen bei sehr geringen Mengen. In der schwach ammoniakalischen Phase der Reaktion gelangen zum Nachweis: Fe, Mn, Cr, Al, Mg.

Zur Prüfung von Aluminiumsalzen auf Schwermetalle braucht in der zweiten Phase der Reaktion nur statt Ammoniak überschüssige Lauge verwendet zu werden. Zur Prüfung von Magnesiumsalzen wird ein Zusatz von Ammoniumchlorid gemacht, der die Fällung des Mg durch Ammoniak hindert.

¹⁾ *Klut*, Journ. f. Gasbeleuchtung **54**, 409 (Berlin 1907).

²⁾ *Winkler*, Pharm. Zentrhl. **65**, 314 (1924).

Begründung vorstehender Methodik zur Prüfung auf Abwesenheit von Schwermetallen und Empfindlichkeit derselben.

Da der Nachweis einer ganzen Anzahl von Metallen in Form ihrer Sulfide in neutralem oder alkalischem Milieu noch empfindlicher ist (z. B. Pb, Zn) als in saurem Medium, so war es erwägenswert, auf diese Metalle statt in saurer, in ammoniakalischer Lösung mit Natriumsulfid zu prüfen. Dieses Verfahren hat zudem den Vorteil, dass keine Trübungen durch Schwefelausscheidung entstehen. Wir machten daher einige orientierende Versuche in dieser Richtung, indem wir auf Schwermetalle zuerst in schwach-ammoniakalischem und nachher in salz- oder essigsauerm Medium mit Natriumsulfid prüften. Von diesem Verfahren sind wir aber wieder abgekommen aus folgenden Gründen:

Kleine Mengen Eisen bilden in ammoniakalischem Medium bei Gegenwart von Natriumsulfid-Reagens in gewissen Konzentrationen intensive grüne Lösungen. Diese können eine schwache Blei- oder Zink-Reaktion verdecken; auch bei nachherigem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure entstehen Missfarben, welche kleine Mengen Blei nicht sicher erkennen lassen. Die Eisenmengen, welche solche Grünfärbung ohne Niederschlagsbildung erzeugen, sind dabei so gering, dass sie bei Reinheitsprüfungen von Arzneistoffen wohl nicht generell beanstandet werden können. Auch ist es schwer, auf Grund der schwachen Grünfärbung bei sehr kleinen Eisenmengen festzustellen, wann die Reaktion noch als positiv zu betrachten ist und wann nicht mehr. Die Eisensulfid-Mengen, welche in Lösung bleiben, variieren zudem je nach den Reaktionsbedingungen (Ammoniak-Menge, Gegenwart von Salzionen usw.).

Bei den Prüfungen auf Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff hat man in den bisherigen Pharmakopöen analog wie im qualitativen Analysengang gewöhnlich in mineralsaurer Lösung gearbeitet. Die Schwermetallsulfide gehören zwar zu den schwerst löslichen Körpern. Immerhin zeigen diese Sulfide in bezug auf ihre Wasserlöslichkeit erhebliche Unterschiede. Nach einer bei *Ephraim*¹⁾ aufgeführten Tabelle beträgt die Löslichkeit in Wasser (meist nach *Weigl*²⁾) in Mol. · 10⁻⁶ im Liter für:

Tl ₂ S gefällt	21,500,0	As ₂ S ₃ gefällt	2,10
MnS „ Fleischf.	71,60	SnS ₂ „	1,13
ZnS „	70,60	SnS krist.	0,14
NiS „	39,87	Ag ₂ S gefällt	0,552
CdS „	8,86	FeS „	70,1
Zinkblende (ZnS)	6,63	MnS „ grün	54,5
CoS gefällt	44,62	Cu ₂ S regulär	3,51
Sb ₂ S ₃ „	5,2	Bi ₂ S ₃ gefällt	0,35
PbS „	3,60	HgS „	0,054
CuS „	3,10		

¹⁾ *Ephraim*, Anorg. Chem. II. Aufl. 412 (1923).

²⁾ *Z. phys. Chem.* **58**, 293 (1907).

Die mittelschwer löslichen Sulfide können ungelöst bleiben, wenn man die Lösung nur mit der schwachen Essigsäure ansäuert, während sie in Mineralsäuren schon erheblich löslich sind. Sehr kleine Mengen von H-Ionen vertragen auch noch die Sulfide von Zn, Ni, Co; sie werden aus schwach essigsaurer Lösung noch empfindlich gefällt.

Daraus ergibt sich, dass man in schwach essigsaurer Lösung auf Schwermetalle noch empfindlicher prüfen kann als in mineralaurer Lösung. Wir haben geglaubt, bei der Prüfung von Arzneistoffen davon Gebrauch machen zu sollen. Wie aus obiger Vorschrift ersichtlich, prüfen wir zuerst mit Natriumsulfid in schwach essigsaurer Lösung. Es darf natürlich nur soviel Natriumsulfid zugefügt werden, dass die Reaktion nicht alkalisch wird, da ja Quecksilbersulfid in Natriumsulfid löslich ist und somit dem Nachweis entgehen könnte.

Die vorgesehene Prüfung mit Natriumsulfid lässt in der sauren Phase der Reaktion in bezug auf Acidität einen gewissen Spielraum. Die zulässige *maximale Acidität* ist die obere Grenze des Bezirkes „schwach sauer“ (vgl. Seite 48).

2 N CH_3COOH entspricht einem p_{H} -Wert von ca. 2,1 (kolorimetrisch bestimmt nach Clark). Diese Säure-Konzentration wird mit *Thymolblau* geprüft wohl allgemein *noch als rot färbend* bezeichnet.

Ein Gemisch von 3 Vol. 2 N CH_3COOH + 2 Vol. H_2O entspricht p_{H} ca. 2,2. Diese Lösung mit *Thymolblau* geprüft, wird für sich betrachtet als noch nicht ausgesprochen rot, wohl eher als *orange* bezeichnet werden. Wir betrachten diese Acidität als die maximal zulässige bei der gegebenen Vorschrift für die Prüfung auf Schwermetalle mit Natriumsulfid.

Die *minimale Acidität* bei dieser Reaktion entspricht einer nach Zusatz des Natriumsulfids noch verbleibenden minimalen „sehr schwach sauren“ Reaktion der Lösung. Versetzt man 3 cm^3 Wasser mit 2 Tropfen 2 N CH_3COOH , so erhält man ein System, welches noch „schwach sauer“ reagiert (Kongo noch etwas bläut); auf Zusatz von 3 Tropfen Normal-Natriumsulfid wird die Reaktion aber „sehr schwach sauer“ (vgl. S. 48). Wir betrachten diese Acidität als die praktisch minimale bei der Ausführung der Natriumsulfid-Reaktion.

Es war nun besonders interessant, die Empfindlichkeit der Natriumsulfid-Reaktion für Eisen und Zink bei minimaler und maximaler zulässiger Acidität nach unserer Prüfungsvorschrift zu untersuchen.

Wir haben dabei folgende Resultate erhalten:

Vorausgehend sei noch erwähnt, dass auch der Blindversuch bei der Natriumsulfid-Reaktion sich etwas verschieden verhält bei maximaler und minimaler Acidität. Bei maximaler Acidität erfolgt auf Zusatz von Natriumsulfid sofortige Trübung, die sich binnen 2 Minuten verstärkt, aber bei nachfolgendem Zusatz von Ammoniak allmählich wieder verschwindet unter schwacher Gelbfärbung der Lösung. Bei minimaler Acidität erscheint auf Zusatz von Natriumsulfid binnen

2 Minuten allmählich eine geringe Opaleszenz, die auf Zusatz von Ammoniak rasch verschwindet.

Empfindlichkeitsgrenze für Eisen.

Maximale Acidität:

Als Stammlösung zu den folgenden Versuchen wurde eine N/100 FeCl₃-Lösung verwendet. Dieselbe reagiert gegen Kongo sauer (p_H etwas unter 4).

1. 0,2 cm³ N/100 FeCl₃
 + 0,8 „ H₂O
 + 2,0 „ Essigsäure-Lösung
 (1,8 cm³ 2 N CH₃COOH + 0,2 cm³ H₂O)
 + 2 Tropfen (N) Na₂S

} p_H ca. 2,2 (in bezug auf CH₃COOH, ohne Berücksichtigung der durch das FeCl₃ noch etwas verstärkten sauren Reaktion).

0,2 cm³ N/100 FeCl₃ = 0,036 mgr Fe in 3 cm³ = **0,012** mgr. Fe pro 1 cm³.

Natriumsulfid-Reaktion in der sauren Phase negativ, in der ammoniakalischen Phase noch sehr deutlich positiv. (Niederschlag.)

2. 0,1 cm³ N/100 FeCl₃
 + 0,9 „ H₂O
 sonst gleiche Versuchsanordnung wie oben.

Natriumsulfid-Reaktion in der sauren Phase negativ, in der ammoniakalischen Phase noch sehr schwach positiv (schwache Fällung). Eisengehalt = **0,006** mgr Fe pro 1 cm³.

3. 0,8 cm³ N/1000 FeCl₃
 + 0,2 „ H₂O
 sonst gleiche Versuchsanordnung wie 1.

Natriumsulfid-Reaktion in saurer und ammoniakalischer Phase negativ. Eisengehalt = 0,0048 mgr Fe pro 1 cm³.

In der sauren Phase zeigen die Proben mit Eisengehalt im Vergleich zu einer Blindprobe eine schwach-gelbliche Nuance, doch sind die Unterschiede für eine praktische Verwertung zu gering; in der ammoniakalischen Phase zeigen die Proben bis und mit 0,006 mgr Fe pro 1 cm³ Grünfärbung, keine Grünfärbung mehr bei 0,0048 mgr Fe pro 1 cm³. Alle Lösungen mit Eisengehalt sind in der ammoniakalischen Phase etwas trüber als die Blindprobe.

Minimale Acidität.

N/100 resp. N/1000 FeCl₃-Lösung
 + H₂O ad 3 cm³
 + 2 Tropfen 2 N CH₃COOH
 + 3 „ N Na₂S

Nachfolgende Versuche wurden alle nach diesem Schema im Reagensglas ausgeführt, wobei jeweils die nachfolgend angegebenen Volumina der Eisenlösung mit Wasser ad 3 cm³ ergänzt wurden.

- 0,4 cm³ N/100 FeCl₃-Lösung = intensive Grün-Schwarzfärbung.
 0,3 „ „ „ = intensive Grün-Schwarzfärbung.
 0,2 „ „ „ = Grün-Braunfärbung.
 0,1 „ „ „ = **0,006** mgr Fe pro 1 cm³ = bräunlich-grau bei Betrachtung gegen einen weissen Hintergrund (Durchsicht).

0,8 „ N/1000 „ = 0,0048 mgr Fe = grau-braun.
 0,6 „ „ „ = 0,0036 „ „ = schwach-bräunlich.
 0,5 „ „ „ = 0,0030 „ „ = Im Vergleich zu einer Blindprobe ganz schwach gelblich (Durchsicht).

Es sei noch bemerkt, dass bei so kleinen Eisenmengen, wie sie in allen vorstehenden Versuchen verwendet wurden, sich keine Niederschläge mehr bilden, sondern nur noch Färbungen auftreten.

Die oben beschriebenen Färbungen beziehen sich alle auf die saure Phase, für die ammoniakalische Phase gilt dasselbe, was oben unter maximaler Acidität am Schlusse bemerkt wurde.

Stark alkalisch.

Versuchsanordnung wie oben, aber ohne Essigsäurezusatz. Empfindlichkeit: **0,0025** mgr Fe per 1 cm³, also praktisch gleich wie bei minimaler Acidität.

Empfindlichkeitsgrenze für Zink.

Maximale Acidität.

Als Stammlösung zu den folgenden Versuchen wurde eine N/1000 ZnSO₄-Lösung verwendet.

N/1000 ZnSO ₄ -Lösung	} PH ca. 2,2 (in bezug auf CH ₃ COOH, ohne Berücksichtigung der durch das ZnSO ₄ noch etwas verstärkten sauren Reaktion).
+ H ₂ O ad 1 cm ³	
+ 2 cm ³ Essigsäure-Lösung (1,8 cm ³ 2 N CH ₃ COOH + 0,2 cm ³ H ₂ O)	
+ 3 Tropfen N Na ₂ S	

0,2 cm³ N/1000 ZnSO₄ → **0,0022** mgr Zn pro 1 cm³: In der sauren Phase noch schwach positive Reaktion (d. h. etwas stärkere Trübung als im Blindversuch); in der ammoniakalischen Phase ist der Unterschied nicht mehr deutlich.

0,1 cm³ N/1000 ZnSO₄ = **0,0011** mgr Zn pro 1 cm³: Natriumsulfid-Reaktion negativ. (Trübung innerhalb 2 Minuten nicht mehr stärker als im Blindversuch.)

Minimale Acidität.

N/1000 ZnSO₄-Lösung
 + H₂O ad 3 cm³
 + 2 Tropfen 2 N CH₃COOH
 + 3 Tropfen N Na₂S

1 cm ³ N/1000 ZnSO ₄	} Nach 2 Min. in der sauren Phase keine stärkere Trübung als im Blindversuch.
1,5 „ „ „	
2 „ „ „	

0,022 mgr Zn pro 1 cm³:

Nach 2 Minuten in der sauren Phase schwach positive Reaktion, d. h. etwas stärkere Trübung als im Blindversuch; in der ammoniakalischen Phase ist der Unterschied geringer.

Stark alkalisch.

N/100 ZnSO₄-Lösung
 + H₂O ad 3 cm³
 + 3 Tropfen N Na₂S

0,5 cm³ N/100 ZnSO₄ = Deutliche Trübung gegenüber Blindversuch.
 0,4 „ „ „ = **0,04** mgr Zn pro 1 cm³. Nach 2 Min. noch deutliche Trübung verglichen mit Blindversuch. (Als Grenze der Erkennbarkeit zu betrachten.)
 0,1 „ „ „ = **0,01** mgr Zn pro 1 cm³. Nach einer Stunde schwache Niederschlagsbildung.

Zusammenfassung: Aus vorstehenden Versuchen ergeben sich für die Natriumsulfid-Reaktion in der beschriebenen Ausführung folgende Nachweisgrenzen:

Maximale Acidität.		Minimale Acidität.	
Fe:	0,006 mgr Fe pro 1 cm ³ (in ammoniakalischer Phase der Reaktion).	0,003 mgr Fe pro 1 cm ³ (in saurer Phase der Reaktion).	
Zn:	0,0022 mgr Zn pro 1 cm ³ (in saurer Phase der Reaktion).	0,022 mgr Zn pro 1 cm ³ (in saurer Phase der Reaktion).	

Nachfolgende Kurven illustrieren das Verhalten dieser zwei Elemente in saurer und ammoniakalischer Phase der Reaktion.

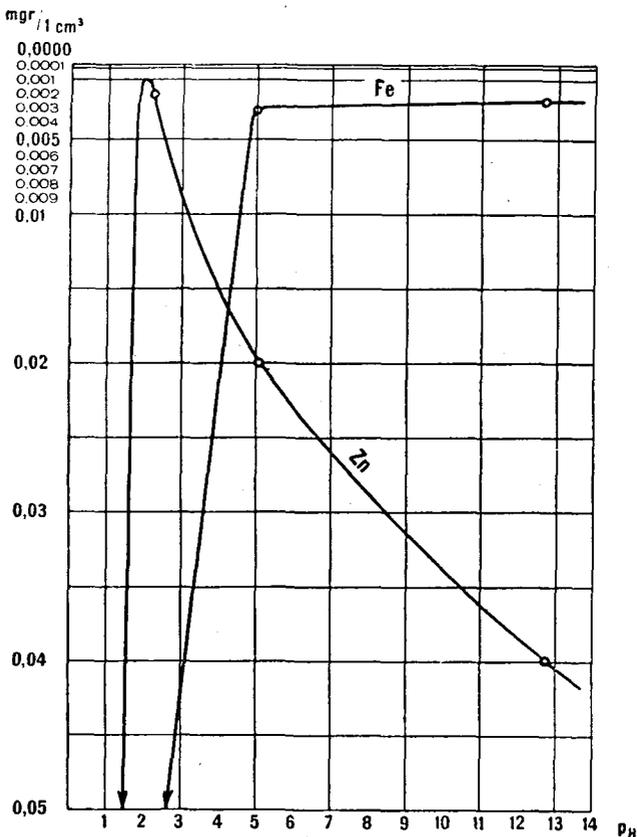


Fig. 1.

Die Kurve zeigt uns, dass *Eisen* von einer bestimmten Acidität an sofort in der maximalen Empfindlichkeit nachgewiesen werden kann und dass diese auch bei alkalischer Reaktion gleich bleibt.

Bei *Zink* ist der Fall etwas anders. Hier tritt bei einer bestimmten Acidität die maximale Empfindlichkeit auf, die dann gegen die alkalische Seite hin wieder abnimmt.

Wir haben, um uns Rechenschaft über die Verwendbarkeit des Natriumsulfid-Reagenses in der gewählten Versuchsanordnung geben zu können, für die anderen pharmazeutisch wichtigeren Elemente ebenfalls Empfindlichkeitsbestimmungen ausgeführt und folgende Resultate erhalten.

Die *Natriumsulfid-Reaktion* fällt in der beschriebenen Ausführungsform *eben noch positiv* aus bei Anwendung folgender Stoffmengen:

Quecksilber:	0,02 mgr Hg pro 1 cm ³ Lösung
Blei:	0,003 „ Pb „ „ „ „
Kupfer:	0,003 „ Cu „ „ „ „
Arsen (III):	0,015 „ As „ „ „ „
Arsen (V):	Keine Reaktion in der Kälte, selbst bei relativ grossen Arsenmengen
Antimon:	0,001 mgr Sb pro 1 cm ³ Lösung.
Eisen:	0,003 ¹⁾ „ Fe „ „ „ „
Zink:	0,002 ²⁾ „ Zn „ „ „ „
Aluminium:	0,54 „ Al „ „ „ „

Prüfung auf Abwesenheit von Quecksilber.

Natriumsulfid. Die Ausführungsform dieser Prüfung ist dieselbe wie bei der Prüfung auf Schwermetalle in saurer Phase. (Vgl. Seite 25).

Empfindlichkeit: 0,02 mgr Hg pro 1 cm³ geben eine eben noch erkennbare Braunfärbung.

Prüfung auf Abwesenheit von Blei.

In den officinellen Arzneibüchern werden viele Arzneistoffe auf Abwesenheit von gefährlichen Metallen, insbesondere von *Blei* geprüft, und es ist für den Apotheker von grossem Interesse, sichere und wenig zeitraubende Reaktionen zu kennen, die ihn rasch über Gegenwart oder Abwesenheit von Blei orientieren. Die schweizerische, deutsche und die französische Pharmakopöe bedienen sich bis jetzt immer des Schwefelwasserstoffes. Die *British Pharmacopœia* 1914 lässt ihre Präparate mit einer 10-proz. Kaliumcyanid-Lösung und einer 10-proz. Natriumsulfid-Lösung auf Blei prüfen, verwendet dazu zwei Vergleichs-Lösungen von Bleinitrat von bekanntem Bleigehalt, eine stärkere und eine schwächere, und führt die ganze Operation als kolorimetrische Vergleichsbestimmung in Nessler-Gläsern aus. Das Prinzip der Prüfung ist kurz folgendes: Man verwendet eine Grundlösung (the primary solution), welche 12 gr der Substanz enthält, und eine Hilfslösung (the auxiliary solution), 2 gr der Substanz enthaltend. Jede Lösung wird, wenn nötig, filtriert, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit 1 cm³ Kaliumcyanid-Lösung versetzt. Wenn die Färbungen der Lösungen stark voneinander abweichen, wird der Farbenunterschied

¹⁾ In saurer Phase, bei minimaler Acidität (vgl. S. 28).

²⁾ In saurer Phase, bei maximaler Acidität (vgl. S. 29).

durch eine stark verdünnte Lösung von gebranntem Zucker ausgeglichen. Dann bestimmt man die Menge verdünnter Bleilösung, welche der Hilfslösung zugefügt werden muss, damit beide Lösungen nach Verdünnen auf 50 cm³ bei Zusatz von 2 Tropfen Natriumsulfid-Lösung die gleiche Färbung zeigen. Jeder Kubikzentimeter verdünnte Bleilösung entspricht einem Teil Blei in ein Millionen Teilen der untersuchten Substanz. Die Brit. Pharmakopöe gibt für 55 Substanzen die zulässigen Grenzen des Bleigehaltes an.

Die Verwendung einer Lösung von gebranntem Zucker zur Einstellung auf gleiche Farbentöne der 2 Lösungen erscheint etwas unwissenschaftlich. Schon *Evers*¹⁾ hat betont, dass man nur dann vergleichbare Färbungen erhalten kann, wenn man in Lösungen von gleicher Acidität arbeitet. Wichtig wäre jedenfalls ein Zusatz eines Indikators, z. B. Bromphenolblau, um mit genau vergleichbaren Lösungen arbeiten zu können.

U. S. A. IX. schreibt eine allgemeine Prüfung auf Schwermetalle nach folgender Methode vor: Man säure 10 cm³ einer Lösung der zu untersuchenden Substanz (1 gr gelöst in 50 cm³ Wasser) in einem Reagensglas von 40 cm³ Inhalt und 2,5 cm Durchmesser mit 1 cm³ verd. Salzsäure an (wenn nicht anders vorgeschrieben); dann erwärme man auf 50°, füge ein gleiches Volumen frisch vorbereitetes Schwefelwasserstoffwasser bei, verschliesse und lasse das Reagensglas ½ Stunde bei 35° stehen. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt unerwünschte Verunreinigung durch Schwermetalle an.

Durch verschiedene wissenschaftliche Arbeiten wurde festgestellt, dass ein Ausfällen von Schwermetallen, und hier soll es sich besonders um ein Ausfällen von Blei mit Schwefelwasserstoff handeln, nicht unter allen Bedingungen quantitativ vor sich geht. *Winkler*²⁾ beschrieb in einer grossen Abhandlung den Bleinachweis mittelst einer 10-proz. Natriumsulfid-Lösung. *Iwanow*³⁾ benützt als Reagens für kleinste Bleimengen im Trinkwasser eine 2-proz. frisch bereitete Lösung von saurem Natriumsulfit (NaHSO₃), braucht aber auf 50 cm³ zu untersuchendes Wasser 50 cm³ Reagens. *Egeling*⁴⁾ empfiehlt eine Kaliumbromat-Lösung, mit welcher in essigsaurer Lösung auf Blei geprüft werden soll. Nach *Kolthoff*⁵⁾ werden 100 cm³ Wasser mit 1 cm³ 1-proz. Kaliumcyanid-Lösung versetzt, darauf 2—3 Tropfen Essigsäure und 1 Tropfen Kaliumchromat-Lösung zugefügt und die Reaktion nach einer halben Stunde beurteilt. *Autenrieth* und *Funk*⁶⁾ empfehlen Fällung des Metalles mit Schwefelwasserstoff-Wasser und Vergleichung der Färbung im Kolorimeter.

¹⁾ *Evers*, Chem. Zentralbl. II, 56 (1921).

²⁾ *Winkler*, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 469 (1915).

³⁾ *Iwanow*, Chem. Zentralbl. I, 1780 (1914).

⁴⁾ *Egeling*, Chem. Zentralbl. I, 1600 (1907).

⁵⁾ *Kolthoff*, Chem. Zentralbl. I, 1138/39 (1917).

⁶⁾ *Autenrieth*, Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 137, 167 (1913).

*Eegriwe*¹⁾ hat die Empfindlichkeit von 14 Reagentien in neutraler, wässriger Lösung für Blei untersucht und Natriumsulfid und Kaliumchromat als die empfindlichsten bezeichnet.

Nach den vorliegenden Arbeiten erschien es daher angezeigt zu prüfen, ob für die Prüfung der Arzneistoffe auf Abwesenheit von Blei Schwefelwasserstoff zweckmässig ersetzt werden könnte durch eine Natriumsulfid-Lösung. Es erschien uns dies um so aussichtsreicher, als reines Natriumsulfid jetzt im Handel zu haben ist und in der Praxis bei Wasseruntersuchungen und bei verschiedenen Methoden des qualitativen Analysenganges bereits praktische Verwendung findet. Wir haben daher Natriumsulfid und Schwefelwasserstoff in einigen orientierenden Versuchen unter folgenden Gesichtspunkten miteinander verglichen.

1. Wo liegt die Empfindlichkeitsgrenze der beiden Methoden bei Fällung aus neutraler, salzsaurer und essigsaurer Lösung durch diese 2 Reagentien?

2. Welches sind störende Faktoren, die eine Fällung mit dem einen oder andern Reagens verhindern, bzw. die Empfindlichkeit des Nachweises beeinträchtigen?

Um die Empfindlichkeitsgrenze zu bestimmen, stellten wir von einer Lösung von bekanntem Bleigehalt (Bleinitrat) Verdünnungen her.

Zu den Reaktionen benützten wir Reagensgläser von 15 cm Länge, 13 mm Durchmesser und einer durchschnittlichen Flüssigkeitssäule von 2—3 cm Höhe.

Vergleichende Versuche mit Schwefelwasserstoff und Natriumsulfid-Lösung.

a) In neutralen Bleilösungen.

(Zu jedem Versuch wurden 1 cm³ Bleilösung + 1 cm³ Wasser verwendet.)

Bleigehalt	3 Tropfen Na ₂ S-Lösung	Einleiten von H ₂ S
0,06 mgr	Braunfärbung.	Braunfärbung.
0,03 „	„	„
0,01 „	Schwache Braunfärbung.	Schwache Braunfärbung.
0,006 „	„	Sehr schwache „
0,003 „	Mit weisser Unterlage schwache Braunfärbung gut sichtbar. Grenze der Erkennbarkeit bei Aufsicht.	Sehr schwache Braunfärbung auf weisser Unterlage, verglichen mit Blindprobe eben noch erkennbar.
0,001 „	In Durchsicht schwache Braunfärbung auf weisser Unterlage gerade noch erkennbar.	Reaktion negativ.

¹⁾ *Eegriwe*, Ztschr. f. anal. Chem. 53, 420 (1914).

b) In salzsaurer Bleilösung.
(1 cm³ Bleilösung + 1 cm³ N-Salzsäure.)

Bleigehalt	3 Tropfen Na ₂ S-Lösung	Einleiten von H ₂ S
0,06 mgr	Deutliche Braunfärbung, nach einigem Stehen in grau-schwarz übergehend.	Keine Fällung oder Färbung erkennbar.
0,03 „	Deutliche Braunfärbung.	—
0,01 „	Braunfärbung.	—
0,006 „	Schwache Braunfärbung.	—
0,003 „	Schwache Braunfärbung gerade noch erkennbar auf weisser Unterlage bei Vergleich mit Blindprobe.	—

Wir finden also die Angabe bestätigt, nach welcher Salzsäure auf Bleisulfid erheblich lösend wirkt.

c) In essigsaurer Bleilösung.
(1 cm³ Bleilösung + 3 Tropfen Essigsäure 30% + 1 cm³ Wasser.)

Bleigehalt	3 Tropfen Na ₂ S-Lösung	Einleiten von H ₂ S
0,06 mgr	Braunfärbung und Trübung.	Braunfärbung ohne Trübung.
0,01 „	Schwache Braunfärbung und Trübung.	Schwache Braunfärbung.
0,006 „	Schwache Braunfärbung ohne weisse Unterlage erkennbar.	Sehr schwache Braunfärbung mit weisser Unterlage noch erkennbar.
0,003 „	Sehr schwache Braunfärbung, mit weisser Unterlage gerade noch erkennbar.	Nur in der Durchsicht auf weisser Unterlage noch sehr schwache Braunfärbung erkennbar.
0,001 „	Keine Braunfärbung mehr erkennbar.	Keine Braunfärbung mehr erkennbar.

Vorstehende Versuche zeigen, dass die Empfindlichkeit des Bleinachweises am grössten ist, wenn man neutrale wässrige Lösungen mit Natriumsulfid versetzt. Es gelingt dann noch 0,003 mgr Blei in 2 cm³ Flüssigkeit sicher nachzuweisen. Etwas weniger empfindlich ist der Nachweis mit Natriumsulfid bei Verwendung von essigsäuren oder schwach salzsauren Bleilösungen. Sicher erkennbar sind noch 0,006 mgr Pb in 2 cm³ Flüssigkeit. Bei Verwendung von Schwefelwasserstoff kommt man weder in neutralen, noch in essigsäuren

Lösungen sicher unter 0,006 mgr Pb in 2 cm³. In schwach salzsaurer Lösung ist die Empfindlichkeit des Nachweises mit Schwefelwasserstoff eine viel geringere. Wenn grössere Volumina von Bleilösungen zur Untersuchung verwendet werden, so kann man durch die Beobachtung in dickeren Schichten noch kleinere Bleimengen nachweisen. So gibt *Lunge*¹⁾ an, dass in 100 cm³ Wasser, die mit Essigsäure angesäuert und mit einigen Kubikzentimetern Schwefelwasserstoffwasser versetzt wurden, noch einige Zehntel Milligramm Pb durch die bräunlich-gelbe Färbung nachweisbar seien. *Autenrieth* und *Funk*²⁾ haben schon in einer Abhandlung über Schwefelwasserstoff-Fällungen berichtet, dass die Empfindlichkeit der Reaktion mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung viel grösser sei als in saurer und in einer neuesten Arbeit geben *L. Dede* und *P. Bonin*³⁾ an, dass die Ausfällung des Bleis durch H₂S verhindert wird in einer Lösung, die 20,7 mgr Pb enthält und eine Salzsäure-Konzentration von 1,4 N. Auch wir konstatierten beispielsweise, dass in einer Lösung von 1 cm³ N HCl + 1 cm³ Bleilösung mit 0,06 mgr Bleigehalt die Fällung durch H₂S vollständig verhindert wurde. Versetzt man hingegen dieselbe Lösung mit 3 Tropfen einer N-Natriumsulfid-Lösung, welche die Säure-Konzentration vermindert, so lässt sich das Blei noch gut nachweisen.

Störende Stoffe.

Nach einer Beobachtung von *K. H. Mertens*⁴⁾ wirkt Calciumsulfid bei Gegenwart von HCl lösend auf Bleisulfid. Diese Wirkung des Calciumchlorids wurde aber bestritten. In einer neuesten Arbeit haben aber *Dede* und *Bonin*⁵⁾ nachgewiesen, dass in der Tat Calciumchlorid und andere neutrale Chloride die Fällung des Bleis durch Schwefelwasserstoff beeinflussen. Steigende Mengen an Neutralchlorid (CaCl₂, NH₄Cl, KCl) von 0—2,8-N-Lösungen vermindern die Salzsäure-Konzentration, welche die Ausfällung von Bleisulfid in einer Lösung von 20,7 mgr Pb in 100 cm³ vollständig verhindert von 1,4 N bis auf 0,2 N. Darnach würde also die Empfindlichkeit des Nachweises von Blei durch H₂S in salzsaurer Lösung, die schon an und für sich, wie vorstehende Versuche zeigen, bedeutend geringer ist als in essigsaurer Lösung, oder gar in neutraler Lösung, gegenüber Natriumsulfid bei Gegenwart von Neutralsalzen noch weiter herabgemindert.

Wird die Salzsäure-Konzentration durch Zufügung von etwas Sodalösung vermindert, so kann eine Bleimenge von 0,06 mgr sogar bei etwas grösserem Volumen der Lösung und auch bei Gegenwart

1) *Lunge-Berl*, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 7. Auflage, II. 274.

2) *Autenrieth* und *Funk*, Ztschr. f. anal. Chem. **52**, 137—167 (1913).

3) B. d. d. chem. Ges. **55**, 2327 (1922).

4) *K. H. Mertens*, Pharm. Ztschr. **34**, 273 (1893).

5) *Dede* und *Bonin*, B. d. d. Chem. Ges. **55**, 2327 (1922).

von NH_4Cl durch H_2S noch nachgewiesen werden, wie nachfolgende Versuche zeigen:

	1 cm^3 Bleilösung (0,06 mgr Pb)	
	+ 1 „ 2 N NH_4Cl -Lösung	
	+ 1 „ N HCl	
Einleiten von H_2S		3 Tropfen N-Natriumsulfid
Keine Fällung.		Braunfärbung gleich stark wie ohne NH_4Cl und HCl.
	1 cm^3 Bleilösung (0,06 mgr Pb)	
	+ 1 „ 2-N NH_4Cl -Lösung	
	+ 1 „ N HCl	
	+ 1 Tropfen N-Sodalösung	
Einleiten von H_2S		3 Tropfen N-Natriumsulfid
Schwache Trübung.		Braunfärbung.
	1 cm^3 Bleilösung (0,06 mgr Pb)	
	+ 1 „ 2 N NH_4Cl -Lösung	
	+ 1 „ N HCl	
	+ 3 Tropfen N Sodalösung	
Einleiten von H_2S		3 Tropfen N-Natriumsulfid
Flockige Fällung.		Braunfärbung.

Vorstehende Versuche beweisen, dass es unbedingt notwendig ist, die Reaktion bei geringer Säurekonzentration vorzunehmen, wenn es nicht möglich ist, in neutralem oder alkalischem Medium zu arbeiten.

Prüfung auf Abwesenheit von Kupfer.

Natriumsulfid.

Vgl. Schwermetall-Reaktion Seite 25.

Empfindlichkeit: 0,003 mgr Cu pro 1 cm^3 geben bei dieser Reaktion eine noch erkennbare Braunfärbung.

Mit Schwefelwasserstoff können nach einer Angabe von *Uhlenhut*¹⁾ noch 0,009 mgr Cu nachgewiesen werden.

Prüfung auf Abwesenheit von Arsen.

Wenn man sich näher mit dem Studium der Arsennachweise befasst und die hauptsächlichste Literatur über dieses Gebiet nachschlägt, so ersieht man, dass eine grosse Zahl von Methoden und Modifikationen existieren; dass fast jedes Jahr versucht wurde Vor- und Nachteile schon bestehender Nachweismethoden herauszufinden und nachzuprüfen. Wir erinnern nur an die klassische *Marsh-Berzelius'sche* und an die *Gutzeit'sche*²⁾ Methode und alle ihre verschiedenen Modifikationen, an *Bettendorffs* Arsen-Nachweis mit Zinnchlorür, an die Versuche von *Warnecke*, *Moberger*, *Winkler*³⁾,

¹⁾ Vgl. *Wöber*, Österr. Chem. Ztg. 1908, p. 105.

²⁾ Pharm. Zentrh. 44, 914 (1903).

³⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 26, 143 (1913).

*M. de Jong*¹⁾, die eine Vereinfachung der Darstellung des *Bettendorff*-schen Reagens²⁾ bezweckten, an die Natriumhydrosulfitprobe von *D. R. Staddon*³⁾, an *Schlikums*⁴⁾ Versuche mit schwefligsaurem Natrium, an *Brünnich-Smiths*⁵⁾ Untersuchungen mittels Magnesia-Mixtur.

Von besonderem Interesse ist die reduzierende Wirkung der unterphosphorigen Säure gegenüber Arsenverbindungen. Schon *Fischer*⁶⁾ und *Engel*⁷⁾ konstatierten, dass Arsenik durch dieses Reagens zu elementarem Arsen reduziert wird. *G. Loof*⁸⁾ hat dann eine Lösung von unterphosphorigsaurem Calcium oder Natrium in Salzsäure als Arsenreagens für Pharmakopöe-Zwecke vorgeschlagen. Das Reagens verdient nach *Loof* den Vorzug vor der Zinnchlorürlösung, weil es farblos und daher schärfer ist, und weil es leicht ex tempore bereitet werden kann. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt nach *Loof* (bei 1—2 stündiger Einwirkung im kochenden Wasserbad) $\frac{1}{100}$ mgr As_2O_3 in 10 cm³ Salzsäure, während dieselbe für *Bettendorff's* Reagens zu $\frac{1}{50}$ mgr angegeben werde. *S. Thiele*⁹⁾ fand, dass Hypophosphit gleich empfindlich ist für 3- und 5-wertiges Arsen und dass Gegenwart von Halogenwasserstoff unerlässlich ist. Empfindlichkeit: 0,05 mgr As. Ein Zusatz von Jodkalium steigert nach *Thiele* die Empfindlichkeit der Reaktion. (0,025 mgr As.) Weiter haben dann *Engel* und *Bernard*¹⁰⁾ unterphosphorige Säure zur quantitativen Bestimmung von Arsen benützt. *Atterberg*¹¹⁾ und das Schweiz. Lebensmittelbuch benützen 1-proz. Natriumhypophosphit-Lösung zur Prüfung von Stoffen, Tapeten und Papier auf Arsen. *Bougault*¹²⁾ hat zur Prüfung des Glycerins auf Arsen eine Reagenslösung angegeben. (20 gr Natriumhypophosphit + 20 gr Wasser + 200 cm³ konz. Salzsäure. Abgiessen.) Empfindlichkeit: $\frac{1}{50}$ mgr in 5 cm³ Glycerin. Später empfahl *Bougault*¹³⁾ dem Reaktionsgemisch noch 1—2 Tropfen 0,1 N-Jodlösung zuzufügen, wodurch die Empfindlichkeit des As-Nachweises noch erhöht werden soll. ($\frac{1}{200}$ mgr As binnen $\frac{1}{4}$ Stunde ohne Erhitzung.) Auch *Covelli*¹⁴⁾ verwendet das Hypophosphit. *Kolthoff*¹⁵⁾ empfiehlt die Verwendung des Hypo-

1) Ztschr. f. analyt. Chem. **41**, 598 (1902).

2) Vgl. *Vanino*, Archiv d. Pharm. **252**, 381 (1914).

3) Chem. News, **106**, 199 (1912).

4) Ztschr. f. anal. Chem. **26**, 635 (1887).

5) Ztschr. f. anorg. Chem. **68**, 292 (1910).

6) Pogg. **9**, 260 (1827).

7) Compt. rend. **96**, 498 (1883).

8) Apoth. Ztg. **5**, 263 (1890) und Pharm. Zentrhl. **31**, 699 (1890).

9) A. **265**, 55 (1891).

10) Compt. rend. **122**, 391 (1896).

11) Chem. Ztg. **25**, 264 (1901).

12) J. d. pharm. et chim. [VI] **15**, 527 (1902).

13) J. d. pharm. et chim. [VI] **26**, 14 (1907).

14) Boll. chim. et pharm. **47**, 635 (1908).

15) Pharm. Weekblad **59**, 346 (1922).

phosphit-Reagenses ebenfalls. Er bereitet das Reagens durch Anreiben von 1 Teil Natriumhypophosphit mit 2 Teilen Salzsäure und Filtrieren. 2 cm³ der zu untersuchenden Lösung + 1 cm³ Reagens + 4 cm³ konz. Salzsäure werden $\frac{1}{2}$ Stunde ins kochende Wasserbad gestellt. 0,002 mgr Arsen pro cm³ sind so noch nachweisbar durch eine Braunfärbung. *Rupp* und *Muschiol*¹⁾ verwenden als Reagens eine 10-proz. Lösung von Calciumhypophosphit in 25-proz. Salzsäure.

Wenn wir die Methoden des qualitativen Arsen-Nachweises der verschiedenen Pharmacopöen betrachten, so sehen wir, dass die neueren, besonders die nach 1910 herausgekommenen Werke nicht mehr das bekannte *Bettendorff'sche* Reagens benutzen, sondern andere, zum Teil einfachere, zum Teil kompliziertere Verfahren aufgenommen haben. Während das D. A. B. 5 und die Ph. H. IV. das *Bettendorff'sche* Reagens beibehalten haben, finden wir in der U. S. A. IX. eine ziemlich zeitraubende, kolorimetrische Methode (Erzeugung eines Fleckes auf Quecksilberbromid-Papier und Vergleich mit einem Normalfleck). Das *Bettendorff'sche* Reagens benutzt sie nur zum Arsen-Nachweis in Wismuthsalzen und Antimon-Verbindungen. Die Britische Pharmacopöe und die Pharm. Holland. arbeiten ebenfalls mit einer modifizierten *Gutzeit'schen* Methode wie die U. S. A. IX.

Die Gall. kennt ebenfalls die Zinnchlorür-Lösung, stellt sie aber auf viel einfachere Art her als *Bettendorff* und benützt zum eigentlichen Arsen-Nachweis „Hypophosphite de sodium en solution chlorhydrique“, das sog. *Bougault'sche* Reagens.

Da dieses Reagens gegenüber dem *Bettendorff'schen* den Vorteil einfacherer Darstellung und grösserer Billigkeit hat, haben wir in den folgenden Versuchen die Empfindlichkeitsgrenze dieses Reagenses ermittelt. Wir benützten ein Reagens folgender Zusammensetzung:

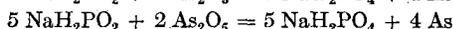
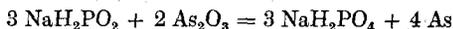
Man löse in einem graduierten Cylinder 10 gr Natriumhypophosphit in 10 gr Wasser und ergänze mit reiner, konzentrierter Salzsäure (1,18—1,19) auf 200 cm³. Den entstandenen Niederschlag (NaCl) lässt man absetzen und filtriert durch Glaswolle. Es resultiert ein klares, farbloses Reagens. 3 cm³ davon im Reagensglas 15 Minuten ins kochende Wasserbad gestellt, sollen sich nicht verändern, d. h. nicht braun werden, was schon Arsen im Reagens anzeigen würde.

Wir haben das Reagens auf seine Haltbarkeit geprüft und gefunden, dass es nach 6 Monaten noch keine Einbusse in bezug auf Empfindlichkeit erfahren hatte. Das Reagens wird zweckmässig in gut verschlossenem braunem Glase aufbewahrt.

Auf Grund vieler Versuche haben wir nachfolgende Ausführungsform der Prüfung auf Abwesenheit von Arsen zweckmässig befunden.

¹⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 33, 62 (1923).

1 cm³ der Lösung oder die vorgeschriebene Menge Substanz wird mit 2 cm³ Natriumphosphit-Lösung gemischt und $\frac{1}{4}$ Stunde ins kochende Wasserbad gestellt. Es darf weder ein dunkler Niederschlag noch eine Braunfärbung der Lösung auftreten. Im Zweifelsfalle verdünne man nach dem Erkalten mit ca. 3 cm³ Wasser und schüttele die Lösung mit einigen Kubikzentimetern Äther aus. Es darf keine bräunliche Ausscheidung an der Grenzzone auftreten.



Die Ausschüttelung mit Äther zur besseren Sichtbarmachung kleiner abgeschiedener Arsenmengen ist zuerst von *Vanino*¹⁾ bei der Prüfung mit Bettendorff'schem Reagens benutzt worden, nachdem bereits *M. de Jong*²⁾ mit einer ätherischen Zinnchlorürlösung gearbeitet hatte. Wie nachfolgend beschriebene Versuche zeigen, haben wir gefunden, dass die Ausschüttelung mit Äther bei Benützung des Hypophosphit-Reagenses sogar noch vorteilhafter ist als bei Anwendung von Bettendorffs Reagens.

Um die Grenze der Empfindlichkeit unserer Reagenslösung zu ermitteln, benützten wir folgende Arsenlösungen:

A. As₂O₃-Lösung.

Lösung I: 1 gr reines As₂O₃ gelöst in 500 cm³ Wasser.

„ II: 20 cm³ Lösung I + 480 cm³ Wasser = 0,0606 mgr As (III) pro 1 cm³

„ III: 50 „ „ II + 450 „ „ = 0,00606 „ „ „ 1 „

B. As₂O₅-Lösung.

Da die Arsensäure sich nicht garantiert rein im Handel findet, so haben wir, um mit den gleichen Mengen Arsen operieren zu können, 1 gr As₂O₃ mittels Wasserstoffsperoxyd in salzsaurer Lösung zu As₂O₅ oxydiert. (Wegkochen des überschüssigen H₂O₂ und Prüfen auf vollständige Oxydation.)

Dann stellten wir die gleichen Lösungen her wie bei A. Zur Prüfung der Empfindlichkeit kommt Lösung I nicht in Betracht, sondern nur II und III.

1 cm³ der Lösung II enthält: 0,0606 mgr As (V)

1 „ „ „ III „ 0,00606 „ „

A. Versuche mit As₂O₃ (Lösung II + III sub A.).

1 cm³ = 0,08 mgr As₂O₃ = 0,0606 mgr As + 2 cm³ Reagens.

Nach 3 Minuten im kochenden Wasserbad

Trübung und Bräunung.

Mit Wasser + Äther stark rotbrauner Ring.

¹⁾ *Vanino*, loco cit.

²⁾ *M. de Jong*, Ztschr. f. analyt. Chem. **41**, 598 (1902).

- 0,5 cm³ = 0,0303 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 10 Minuten Bräunung.
 Mit Wasser + Äther brauner Ring.
- 0,25 cm³ = 0,0151 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 20 Minuten gleiche Bräunung.
 Mit Wasser + Äther brauner Ring.
- 1 cm³ = **0,00606** mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 25 Minuten sehr schwache Bräunung.
 Mit Wasser + Äther gut sichtbarer Ring.
- 0,5 cm³ = 0,00303 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 30 Minuten keine Bräunung zu ersehen
 trotz weisser Unterlage.
 Mit Wasser + Äther schwach brauner Ring.
- 0,25 cm³ = **0,001515** mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 40 Minuten mit weisser Unterlage und Ver-
 gleich mit Kontrollprobe negativ.
 Mit Wasser + Äther schwacher, doch noch gut
 erkennbarer Ring.

B. Versuche mit As₂O₅ (Lösung II und III sub B.).

- 1 cm³ = 0,0606 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 5 Minuten im kochenden Wasserbad
 Trübung und Bräunung.
 Mit Wasser + Äther stark brauner Ring.
- 0,5 cm³ = 0,0303 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 10 Minuten Bräunung.
 Mit Wasser + Äther brauner Ring.
- 0,25 cm³ = 0,01515 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 20 Minuten schwache, aber gut sichtbare
 Bräunung.
 Mit Wasser + Äther brauner Ring.
- 1 cm³ = 0,00606 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 25 Minuten sehr schwache Bräunung.
 Mit Wasser + Äther brauner Ring.
- 0,5 cm³ = 0,00303 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 30 Minuten Bräunung nicht mehr sichtbar.
 Mit Wasser + Äther schwach brauner Ring.
- 0,25 cm³ = 0,001515 mgr As + 2 cm³ Reagens.
 Nach 40 Minuten Reaktion negativ.
 Mit Wasser + Äther Trennungsschicht farblos.

Ein weiterer Versuch mit einer genau eingestellten Natrium-
 arseniat-Lösung ergab folgende Empfindlichkeiten:

As-Gehalt pro 1 cm ³	Zeit im Wasserbad	Befund	
0,0037 mgr	30 Min.	noch sicher positiv	} Bettendorff ohne Äther.
0,0015 „	30 „	nicht mehr positiv	
0,002 „	15 „	noch sicher positiv	} Hypophosphit- Lösung mit Äther und Blindprobe.
0,0015 „	15 „	nicht mehr positiv	

Wie vorstehende Versuche zeigen, lassen sich 0,06, 0,03, 0,015 und 0,006 mgr As mit dem Hypophosphit-Reagens ohne weisse Unterlage in einem Reagensglas von 13 mm Durchmesser gut nachweisen. Bei 0,003 und 0,001 mgr As ist die Braunfärbung mit weisser Unterlage nicht mehr zu erkennen, selbst nicht mehr, wenn ein Blindversuch zum Vergleiche herangezogen wird. Schüttelt man aber mit Äther aus, so ist an der Trennungsfläche der Äther-Wasserschicht noch ein schwacher bräunlicher Ring sichtbar:

Sowohl bei 3- wie bei 5-wertigem Arsen bei der Grössenordnung von 0,002 mgr As pro 1 cm³.

Vanino gibt an, dass mit Bettendorffs Reagens ohne Ätherausschüttelung 0,003 mgr As auf weisser Unterlage noch erkennbar seien an der Braunfärbung, wenn das Reagens zum Vergleich herangezogen werde. Dies dürfte aber nur dem geübten Praktiker möglich sein; der weniger Geübte wird dabei schon Zweifel hegen.

Wir glauben, dass für die Mehrzahl der Untersuchenden in praxi für Durchsicht und Aufsicht mit weisser Unterlage bei beiden Reagentien, verglichen mit einer Kontrollprobe die Grenze der Sichtbarkeit der Braunfärbung *ohne* Ätherausschüttelung bei folgenden As-Mengen liegt:

	Hypophosphit-Lösung	Bettendorff
Durchsicht	0,003 mgr As	0,006 mgr As
Aufsicht	0,006 „ „	0,006 „ „

Wir haben sowohl für das Hypophosphit- wie auch für das Bettendorff'sche Reagens¹⁾ die *Empfindlichkeitsgrenze bei unserer Versuchsanordnung mit Ätherausschüttelung* ermittelt und sind zum Schlusse gekommen, dass mit ersterem 0,002 mgr As praktisch noch gut erkennbar sind als schwach brauner Ring zwischen Äther und Wasser, während bei Bettendorff die Grenze bei 0,004 mgr As liegt. Während beim Hypophosphit sowohl Reagens wie Ätherschicht völlig farblos sind und bei einem Blindversuch die Trennungsschicht ebenfalls farblos erscheint, so zeigt sich bei Bettendorff, wenn das Reagens gelb gefärbt ist (was bei der üblichen Darstellung gewöhnlich der Fall ist), schon beim Blindversuch nach der Ausschüttelung mit Äther ein schwach bräunlich gefärbter Ring an den Trennungsflächen, der Arsen vortäuschen kann.

Nach *Bougault* soll sein Reagens durch Zusatz von 1—2 Tropfen 0,1 N Jodlösung noch empfindlicher gemacht werden können. Wir haben unter sonst gleichen Bedingungen wie oben gearbeitet mit jeweiligem Zusatz von 2 Tropfen 0,1 N Jodlösung und gefunden, dass sich kein wesentlicher Unterschied in der Empfindlichkeit zeigt, wohl aber der Nachteil, dass nicht mehr mit Äther ausgeschüttelt werden

¹⁾ Dargestellt nach Ph. H. IV.

kann, da der Jodzusatz die Ätherschicht braun färbt und eine braune Zone, hervorgerufen durch Arsen, nicht mehr zu sehen ist.

Bei der von uns vorgeschlagenen Prüfungsweise steht auf alle Fälle die Empfindlichkeit des Hypophosphit-Reagenses derjenigen des Betten-dorff'schen in keiner Beziehung nach, sowohl zum Nachweis des 3-wertigen wie auch des 5-wertigen Arsens.

Prüfung auf Abwesenheit von Eisen bzw. grösserer Eisenmengen.

Natriumsulfid.

Vgl. Schwermetall-Reaktion Seite 25.

Empfindlichkeit: In saurer Phase der Reaktion bei minimaler Acidität 0,003 mgr Fe pro 1 cm³. *Klut*¹⁾ gibt eine Empfindlichkeit von 0,15 mgr Fe an.

Ferrocyankalium.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verdünnte Salzsäure + 1 cm³ Reagens.

a) *Kein Eisen ist anwesend*, wenn in der Mischung weder ein blauer Niederschlag noch binnen 2 Min. eine blaue oder blau-grüne Färbung auftritt.

b) *Höchstens geringe Mengen Eisen sind anwesend*, wenn in der Mischung weder ein blauer Niederschlag noch sofort eine Blaufärbung auftritt.

Empfindlichkeit:

Kein Eisen: Weniger als 0,01 mgr Fe pro 1 cm³.

Höchstens geringe Mengen Eisen: Weniger als 0,04 mgr Fe pro 1 cm³.

Wie man sieht, ist die Natriumsulfid-Reaktion in unserer Ausführungsform empfindlicher als die Ausführung a der Ferrocyankalium-Reaktion. Doch ist zu sagen, dass der Nachweis so kleiner Eisenmengen (0,01 mg Fe pro cm³) mit der Natriumsulfid-Reaktion weniger sicher zu beurteilen ist als mit der Ferrocyankalium-Reaktion.

Ammoniumrhodanid.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verd. Salpetersäure + 1 cm³ Reagens.

Kein Eisen ist anwesend, wenn in der Mischung keine stärkere Rotfärbung auftritt als in einer Mischung von 1 cm³ einer ca. 0,00005 N FeCl₃-Lösung + 1 cm³ verd. Salpetersäure + 1 cm³ Reagens

Diese Reaktion ist ausserordentlich empfindlich. „*Kein Eisen*“ bedeutet in obiger Ausführungsform: Weniger als 0,001 mgr Fe pro 1 cm³.

¹⁾ *Klut*, Mitt. K. Prüfungsamt f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **8**, 99 (1907).

Prüfung auf Abwesenheit von Zink.

Natriumsulfid.

Vgl. Schwermetall-Reaktion, Seite 25.

Empfindlichkeit: 0,002 mgr Zn pro 1 cm³ in saurer Phase der Reaktion bei maximaler Acidität.

Ferrocyankalium.

1 cm³ Lösung (neutral) + 1 cm³ verd. Essigsäure + 1 cm³ Reagens
oder:

1 cm³ Lösung (sauer) + 1 cm³ Natriumacetat + 1 cm³ Reagens.

Es darf in der Mischung innerhalb 2 Minuten weder ein weisser Niederschlag noch eine Trübung eintreten.

Empfindlichkeit: 0,06 mgr Zn pro 1 cm³ geben eine eben noch erkennbare Trübung.

Prüfung auf Abwesenheit von Aluminium.

Ammoniak.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ Ammoniumchlorid + 1 cm³ verd. Ammoniak.

Beim Kochen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches darf weder ein weisser, gallertartiger Niederschlag noch eine flockige Ausscheidung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,068 mgr Al pro 1 cm³ geben eine eben noch erkennbare Trübung.

Prüfung auf Abwesenheit von Calcium.

Ammoniumoxalat.

1 cm³ der neutralen oder schwach-alkalischen oder essigsauren Lösung + 1 cm³ Reagens.

Innerhalb 2 Minuten darf in der Mischung weder ein weisser, kristallinischer Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,0007 mgr Ca pro 1 cm³ geben in neutraler Lösung eine eben noch erkennbare Trübung.

(Bei nur 1 Min. Beobachtungszeit beträgt die Empfindlichkeit 0,001 mgr Ca pro 1 cm³, bei sofortiger Beurteilung der Reaktion beträgt die Empfindlichkeit 0,01 mgr Ca pro 1 cm³.)

Prüfung auf Abwesenheit von Barium.

Verdünnte Schwefelsäure.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ Reagens.

Innerhalb 5 Minuten darf in der Mischung weder ein weisser Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,0006 mgr. Ba geben eine eben noch erkennbare Trübung.

O. Lutz¹⁾ gibt für den Bariumnachweis mit Schwefelsäure eine Empfindlichkeit 1 : 1,600,000 an.

Prüfung auf Abwesenheit von Erdalkalien.

Alkali- oder Ammoniumkarbonat.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ Reagens.

Es darf in der Mischung weder sofort, noch beim Kochen, noch beim Erkalten ein weisser Niederschlag oder eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: Mit Natriumkarbonat: 0,005 mgr Ca, resp. 0,004 mgr Ba geben eine eben noch erkennbare Trübung.

Mit Ammoniumkarbonat: 0,005 mgr Ca, resp. 0,024 mgr Ba geben eine eben noch erkennbare Trübung.

Nach O. Lutz¹⁾ ist die Empfindlichkeit des Bariumnachweises mit Ammoniumkarbonat 1 : 28,000, mit Natriumkarbonat 1 : 160,000.

Prüfung auf Abwesenheit von Magnesium.

Natriumphosphat.

a) 1 cm³ Lösung (frei von Erdalkalien, Aluminium- oder Schwermetallsalzen) + 1 cm³ Ammoniumchlorid + 1 cm³ verd. Ammoniak + 1 cm³ Reagens.

Innerhalb 5 Minuten darf in der Mischung weder ein weisser Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,001 mgr Mg geben eine eben noch erkennbare Trübung. Diese Empfindlichkeit stimmt überein mit der von Treadwell²⁾ angegebenen.

b) 2 cm³ einer Erdalkali- oder Aluminium- oder Schwermetallsalzhaltigen Lösung werden mit 1 cm³ Ammoniumchlorid + 1 cm³ verd. Ammoniak + 2 cm³ Ammoniumkarbonat vermischt und filtriert. 3 cm³ des Filtrates werden mit 1 cm³ Natriumphosphat versetzt.

Prüfung auf Abwesenheit von Kalium.

Natriumkobaltnitrit.

1 cm³ Lösung (neutral oder schwach sauer) + 1 cm³ Natriumkobaltnitrit.

Innerhalb 1 Stunde darf in der Mischung weder ein gelber Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

¹⁾ Vgl. Klut, Ztschr. f. analyt. Chem. **60**, 220 (1921).

²⁾ Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem. I.

Empfindlichkeit: 0,1 mgr K geben nach einer halben Stunde eben noch eine gelbe Fällung. Bei sofortiger Beurteilung der Reaktion beträgt die Empfindlichkeit 0,19 mgr K pro 1 cm³.

Nach *Büilmann*¹⁾ geben 0,372 mgr K in 10 cm³ Lösung nach einer halben Stunde noch eine gelbe Fällung.

Prüfung auf Abwesenheit von Natrium.

Flammenfärbung.

Die Substanz am ausgeglühten Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, darf dieselbe nicht dauernd, höchstens rasch vorübergehend gelb färben.

Prüfung auf Abwesenheit von Ammonium.

Nesslers Reagens.

a) 1 cm³ einer Lösung, die frei ist von Erdalkalien und Schwermetallen + 1 cm³ Nesslers Reagens.

Ammonium ist abwesend, wenn in der Mischung keine stärkere Gelbfärbung auftritt, als in einer Mischung von 1 cm³ Ammonium-Vergleichslösung (die pro 1 cm³ 0,0053 mgr NH₄Cl, entsprechend 0,0017 mgr NH₃ enthält)²⁾ + 1 cm³ Nesslers Reagens.

b) 4 cm³ einer Erdalkali- oder Schwermetall-haltigen Lösung werden mit 2 cm³ verdünnter Natronlauge + 2 cm³ Natriumkarbonat versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert. 2 cm³ des Filtrates werden mit 1 cm³ Nessler Reagens versetzt.

Ammonium ist abwesend, wenn in der Mischung keine stärkere Gelbfärbung auftritt als in einer Mischung von 1 cm³ Ammonium-Vergleichslösung + 1 cm³ Wasser + 1 cm³ Nessler-Reagens.

Empfindlichkeit:

Abwesenheit von Ammonium im Sinne der obigen Reaktion a) bedeutet: Weniger als 0,0017 mgr NH₃ pro 1 cm³.

Durch verschiedene Versuchsreihen haben wir die Grenze der Nachweisbarkeit von NH₃ durch Nesslers Reagens bei obiger Versuchsanordnung a (und einfacher Betrachtung im Reagensglas, ohne Colorimeter) zu bestimmen versucht und dabei folgende Grenze feststellen können:

Es ist möglich, ohne Colorimeter bei guten Lichtverhältnissen noch 0,00017 mgr NH₃ pro 1 cm³ nachzuweisen, allerdings mit Zuhilfe-

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. **39**, 284 (1900).

²⁾ = eine 0,0001 N-NH₄Cl-Lösung (0,0053 gr NH₄Cl i. L.).

nahme einer Vergleichslösung (Blindprobe). Jedoch erscheint es bei den Arzneistoffen nicht zweckmässig, sie so empfindlich auf Abwesenheit von Ammonium zu prüfen.

Prüfung auf Abwesenheit von Chloriden bzw. grösseren Chlormengen.

Silbernitrat.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verd. Salpetersäure + 4 Tropfen Reagens.

a) *Keine Chloride* sind anwesend, wenn die Mischung weder einen weissen, flockigen Niederschlag, noch eine Trübung zeigt.

Empfindlichkeit: Weniger als 0,00035 mgr Cl pro 1 cm³.

b) *Höchstens geringe Mengen* von Chlorid sind anwesend, wenn die Mischung keine stärkere Trübung zeigt als eine Mischung von 1 cm³ einer Chlorid-Vergleichslösung (die pro cm³ 0,1 mgr NaCl = 0,06 mgr Cl enthält) + 1 cm³ verd. Salpetersäure + 4 Tropfen Silbernitrat.

Prüfung auf Abwesenheit von Bromiden.

Silbernitrat.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verd. Salpetersäure + 4 Tropfen Reagens.

Keine Bromide sind anwesend, wenn die Mischung weder einen gelblichen, flockigen Niederschlag noch eine Trübung zeigt.

Empfindlichkeit: Weniger als 0,0003 mgr HBr pro 1 cm³.

Prüfung auf Abwesenheit von Jodiden.

Natriumnitrit.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verd. Schwefelsäure + 1 cm³ Natriumnitrit + 2 Tropfen Stärkelösung.

Innerhalb 2 Minuten darf in der Mischung keine Blaufärbung auftreten.

Empfindlichkeit: 0,009 mgr HJ pro 1 cm³.

Eisenchlorid-Chloroform.

1 cm³ Lösung + 3 Tropfen Eisenchlorid + 0,5 cm³ Chloroform.

Innerhalb 10 Minuten darf beim Schütteln keine rotviolette Färbung des Chloroforms eintreten.

Bei dieser Reaktion muss die Zeit genau beachtet werden, denn bei Anwesenheit von ganz kleinen Mengen Jod könnte dasselbe bei einer Beobachtungszeit von nur 2—5 Minuten übersehen werden.

Empfindlichkeit: 0,001 mgr HJ pro 1 cm³ geben innerhalb 10 Minuten eine eben noch erkennbare Blaufärbung.

Prüfung auf Abwesenheit von Nitraten.

Ferrosulfat.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ Reagens mischen und mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure unterschichten.

Innerhalb 2 Minuten darf keine braune Zone an der Schichtfläche auftreten.

Empfindlichkeit: 0,062 mgr HNO₃ pro 1 cm³ geben eine eben noch erkennbare braune Zone nach 2 Minuten.

Diphenylamin.

1 cm³ Lösung wird mit 1 cm³ Reagens sorgfältig unterschichtet. Innerhalb 5 Minuten darf keine Blaufärbung auftreten.

Empfindlichkeit: 0,001—0,0005 mgr HNO₃ pro 1 cm³ geben nach 5 Minuten eine eben noch erkennbare blaue Zone.

Prüfung auf Abwesenheit von Nitriten.

Jodzinkstärkelösung.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verd. Schwefelsäure + 2 Tropfen Reagens.

Innerhalb einer Minute darf in der Mischung keine Blaufärbung auftreten.

Empfindlichkeit: 0,0012 mgr HNO₂ pro 1 cm³ geben nach einer Minute eine eben noch erkennbare Blaufärbung.

Diphenylamin.

Ausführung und Beurteilung wie beim Nitratsnachweis mit Diphenylamin.

Empfindlichkeit: 0,004 mgr HNO₂ pro 1 cm³ geben nach 5 Minuten eine eben noch erkennbare blaue Zone.

Prüfung auf Abwesenheit von Sulfaten.

Bariumnitrat.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ verd. Salpetersäure + 1 cm³ Reagens.

Es darf in der Mischung weder ein weisser Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,0006 mgr SO₄ pro 1 cm³ geben eine eben noch erkennbare Trübung.

Prüfung auf Abwesenheit von Phosphaten.

Ammoniummolybdat.

1 cm³ Lösung + 1 cm³ konz. Salpetersäure + 2 cm³ Reagens.

Es darf beim Erhitzen im kochenden Wasserbad innerhalb 5 Minuten weder ein gelber, kristallinischer Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,0001 mgr PO_4 pro 1 cm^3 geben innerhalb 5 Minuten eine eben noch deutlich erkennbare Trübung.

Prüfung auf Abwesenheit von Rhodaniden.

Eisenchlorid.

1 cm^3 Lösung + 1 cm^3 verd. Salzsäure + 1 Tropfen Reagens.

Es darf in der Mischung keine Rotfärbung auftreten.

Empfindlichkeit: 0,006 mgr HCNS pro 1 cm^3 geben eine eben noch sichtbare Rotfärbung.

Prüfung auf Abwesenheit von Carbonaten.

Kalkwasser:

1 cm^3 Lösung + 3 cm^3 Reagens.

Es darf in der Mischung nicht sofort ein weisser Niederschlag oder eine Trübung entstehen.

Empfindlichkeit: 0,007 mgr CO_2 pro 1 cm^3 geben eine eben noch erkennbare Trübung.

Prüfung auf die Reaktion von Flüssigkeiten.

Für die Feststellung der *Reaktion von Flüssigkeiten* (sowie von Lösungen) sind von *R. Eder* und *F. Kutter* für die Neuauflage der schweizerischen Pharmakopöe folgende Normen vorgeschlagen worden, die wir auch für diese Arbeit benützten:

Stark sauer bedeutet, dass 1 cm^3 der Flüssigkeit durch 1 Tropfen Thymolblau¹⁾ rot gefärbt wird ($\text{p}_\text{H} < \text{ca. } 2,0$)²⁾.

Schwach sauer bedeutet, dass 1 cm^3 der Flüssigkeit durch 1 Tropfen Thymolblau gelb gefärbt wird und dass die Flüssigkeit Kongo-Papier bläut (p_H ca. 2,0–4,0).

Sehr schwach sauer bedeutet, dass eine Flüssigkeit Kongo-Papier nicht bläut, blaues Lackmus-Papier jedoch rot färbt (p_H ca. 4,0–6,5).

Neutral bedeutet, dass eine Flüssigkeit weder rotes Lackmus-Papier deutlich blau, noch blaues Lackmus-Papier deutlich rot färbt. (p_H ca. 6,5–8,0).

Schwach alkalisch bedeutet, dass eine Flüssigkeit rotes Lackmus-Papier bläut und dass 1 cm^3 der Flüssigkeit durch 1 Tropfen Thymolblau gelb gefärbt wird (p_H ca. 8,0–8,6).

Stark alkalisch bedeutet, dass 1 cm^3 der Flüssigkeit durch 1 Tropfen Thymolblau blau gefärbt wird ($\text{p}_\text{H} > \text{ca. } 8,6$).

Sauer oder alkalisch. Wo nur von „sauer“ oder „alkalisch“ gesprochen wird, bedeutet dies, dass die Reaktion nur mit befeuchtetem Lackmus-Papier festzustellen ist.

¹⁾ Thymolblau = 1‰ weingeistige Lösung des Indikators.

²⁾ p_H bzw. p_OH = Wasserstoff- bzw. Hydroxylexponent = negativer dekadischer Logarithmus der H- bzw. OH-Konzentration. Obige p_H -Intervalle sollen nur einen Begriff geben über die ungefähren Konzentrationsgebiete von H-Ionen, welche den willkürlich adoptierten Bezeichnungen „stark sauer, schwach sauer“ usw. entsprechen.

Empfindlichkeitstabelle der allgemeinen Reaktionen zur Reinheitsprüfung.

Die Reaktionen fallen in der beschriebenen Ausführungsform eben noch positiv aus bei Anwendung folgender Stoffmengen.

	pro 1 cm ³ Lösung	Reaktion mit
Quecksilber	0,02 mgr Hg	Natriumsulfid (Schwermetall-Reaktion)
Blei	0,003 „ Pb	
Kupfer	0,003 „ Cu	
Arsen (III)	0,015 „ As	
Arsen (V)	Keine Reaktion ¹⁾	
Antimon	0,001 mgr. Sb	
Zink ²⁾	0,002 „ Zn	
Eisen ³⁾	0,003 „ Fe	
Aluminium	0,54 „ Al	
Eisen	0,01 „ Fe	
Eisen	0,001 „ Fe	Ammoniumrhodanid
Zink	0,06 „ Zn	Kaliumferrocyanid
Arsen (III und V)	0,0015 „ As	Natriumhypophosphit
Aluminium	0,06 „ Al	Ammoniak-Ammoniumchlorid
Calcium	0,0007 „ Ca	Ammoniumoxalat
Barium	0,0006 „ Ba	Schwefelsäure
Erdalkalien	0,005 „ Ca	Natriumkarbonat
Erdalkalien	0,004 „ Ba	
Erdalkalien	0,005 „ Ca	Ammoniumkarbonat
Erdalkalien	0,024 „ Ba	
Magnesium	0,001 „ Mg	Natriumphosphat
Ammonium	0,0001 „ NH ₃	Nesslers Reagens
Kalium	0,1 „ K	Natriumkobaltnitrit
Chloride	0,00035 „ HCl	Silbernitrat
Bromide	0,0003 „ HBr	Silbernitrat
Jodide	0,0002 „ HJ	Silbernitrat
Jodide	0,009 „ HJ	Natriumnitrit
Jodide	0,001 „ HJ	Ferrichlorid
Nitrate	0,062 „ HNO ₃	Ferrosulfat
Nitrate	0,001–0,0005 mgr HNO ₃	Diphenylamin
Nitrite	0,0012 mgr HNO ₂	Jodzinkstärke
Nitrite	0,004 „ HNO ₂	Diphenylamin
Sulfate	0,0006 „ SO ₄	Bariumnitrat
Phosphate	0,0001 „ PO ₄	Ammoniummolybdat
Phosphate	0,001 „ PO ₄	Magnesiummischung
Rhodanide	0,006 „ HCNS	Eisenchlorid
Karbonate	0,007 „ CO ₂	Kalkwasser

¹⁾ Selbst bei relativ grossen Arsen-Mengen (in der Kälte bei sofortiger Betrachtung).

²⁾ In saurer Phase bei maximaler Acidität.

³⁾ In saurer Phase bei minimaler Acidität.

SPEZIELLER TEIL.

I. Offizinelle anorganische Säuren.

Acidum arsenicosum.

Arsenige Säure.



M.-G. 197,92

Offizinelle Handelsformen sind: Amorphe, farblose, glasartige oder kristallinische, weisse, porzellanartige Stücke oder Mischungen beider oder aus diesen bereitetes Pulver.

Das Präparat muss rein sein.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

- I. Oxydierende Röstung der Arsenerze¹⁾. Bei Dunkelrotglut entsteht Arsen. Wird die Temperatur gesteigert, so entsteht As_2O_3 , welches sich verflüchtigt, während das Eisen als Fe_2O_3 zurückbleibt.
Verunreinigungen des kondensierten rohen Arsens (Giftmehl): Arsen, Erzpartikelchen, Kohlenstaub, Asche. Das Giftmehl wird durch Sublimation raffiniert, „dubliert“.
- II. Gewinnung von As_2O_3 aus den Elektrolyt-Laugen der Kupferraffination. Die Mutterlauge wird eingedampft und das Kupfersulfat durch Waschen und Umkristallisieren aus Wasser von der arsenigen Säure entfernt.
- III. Aus der Fuchsin-Fabrikation (veraltet). Die gesättigte Natriumarseniat-Lösung wird mit Kalkstein und Kohlenpulver versetzt. Das erhaltene, trockene bröcklige Produkt wird durch Rösten auf Arsenik verarbeitet.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Verunreinigungen aus der Darstellung sind ausser Arsensulfid bei dubliertem Arsenik wohl kaum denkbar. Dafür können aber Beimengungen zum reinen Präparat gemacht werden, wie z. B. Bariumsulfat, Calciumsulfat, Talcum²⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus der Darstellung ergibt sich, dass das offizinelle Acidum arsenicosum zu prüfen ist auf: Wasserunlösliches und Schwefelarsen.

Sinnenprüfung.

Arsenige Säure muss in pulverisiertem Zustande weiss sein.

Unlösliches:

0,5 gr As_2O_3 sollen sich in 5 cm³ verd. Ammoniak bei leichtem Erwärmen ohne Rückstand lösen zu einer farblosen Flüssigkeit.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chemie I. 570.

²⁾ H. Ost, Lehrb. der chem. Techn. XI. Aufl. 769.

Schwefelarsen:

1 cm³ obiger Lösung mit 2 cm³ verd. Salzsäure vermischt, darf weder eine gelbe Lösung noch eine Trübung geben.

P. S. Die Gelbfärbung einer Arsentrisulfid-Lösung ist noch in einer Verdünnung 1 : 100,000 sichtbar¹⁾.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	—	—	—	—	grau
Unlösliches:	—	—	—	—	+
Schwefelarsen:	—	—	—	—	—

I.	Acidum arsenicosum	
II.	„	„
III.	„	„
IV.	„	„
V.	„	„ techn.

Acidum boricum.

Borsäure.



M.-G. 61,92

Offizinelle Handelsformen sind: Schuppige Kristalle oder weisses Pulver.

Das Präparat muss rein sein.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Ausgangsmaterialien²⁾ für die Gewinnung sind besonders:

Tinkal (natürlicher Borax),

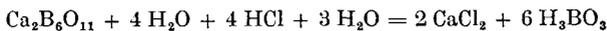
Pandemit (Ca₂B₆O₁₁ + 4 H₂O) und Colemanit (Ca₂B₆O₁₁ + 3 H₂O),

Boronatrocalcit (CaB₄O₇ + NaBO₂ + 18 H₂O) = Chilenischer Borkalk und Ulekit (CaB₄O₇ + 18 H₂O gemischt mit Calciumborat),

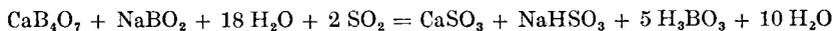
Stassfurtit (Magnesiumborat + MgCl₂).

Gewinnung:

I. Die Kalkborate werden pulverisiert mittelst Desintegratoren und das Pulver mit HCl unter Einleiten von Dampf behandelt. Aus der klar abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich Borsäure ab. Die Salzsäure kann auch durch SO₂ ersetzt werden.



Pandemit



Boronatrocalcit

In Deutschland wird ausschliesslich chilenischer Borkalk mit Schwefelsäure verarbeitet.

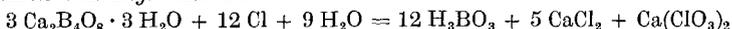


Boronatrocalcit

¹⁾ Ephraim, Anorg. Chemie II. und III. Aufl. 594 (1923).

²⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. I. 730. P. Niggli, Lehrb. d. Mineralogie 1. Aufl.

II. Verfahren von *Bigot* und *Schreiber*.



Reinigung:

Die Rohborsäure wird nochmals heiss umgelöst, die Lösung mit KMnO_4 oder Chlorkalk eisenfrei gemacht, mit Tierkohle entfärbt und zur Kristallisation in mit Bleiblech ausgeschlagene Holzkasten abgelassen.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Nach *Kebler*¹⁾ Phosphate, Quecksilber. *Patch*²⁾ fand Calcium und Sulfate, *Pearson*³⁾ Arsen, Bleisulfat und Chlorid. *Hill*⁴⁾ schreibt, dass bei 1524 untersuchten Mustern der Arsengehalt variierte von 0—4 mgr pro 100 gr und dass der höchste Bleigehalt 0,02⁰/₁₀₀ betrug. In letzter Zeit soll die Borsäure häufig nitrathaltig befunden worden sein⁵⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass Acidum boricum zu prüfen ist auf: Sulfat, Chlorid, Calcium, Magnesium, Schwermetalle, Eisen-salze, Kupfer, Wasserunlösliches.

Sinnenprüfung.

Acidum boricum muss in pulverisiertem Zustande weiss und geruchlos sein.

Wasserunlösliches:

1 gr muss sich in 3 cm³ siedendem Wasser klar und farblos völlig lösen.

Durch Verdünnen dieser Lösung mit 23 cm³ Wasser erhält man eine Stammlösung (ca. 2 N), welche zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden ist.

Sulfat.

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0015% SO_4 .)

Chlorid.

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0008% HCl .)

Nitrat.

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0013% HNO_3 .)

Calcium.

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0018% Ca .)

Magnesium.

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0026% Mg .)

¹⁾ und ²⁾ Digest of Comments 1905.

³⁾ Digest of Comments 1909.

⁴⁾ Digest of Comments 1914.

⁵⁾ Funck, Apoth.-Ztg. **35**, 61 (1920).

Schwermetalle. Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,007% Pb oder Cu.)

Eisen.

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,084% Fe.)

Auch bei Verwendung von 10 cm³ Stammlösung konnte in 4 reinen Handelsmustern keine positive Reaktion wahrgenommen werden. Vielleicht könnte hier die Forderung aufgestellt werden, dass die Rhodan-Reaktion negativ ausfallen muss.

Kupfer.

5 cm³ Stammlösung mit 4 cm³ Ammoniak übersättigt, dürfen keine Blaufärbung hervorrufen.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=	=	grau
Wasserunlösliches:	—	—	—	—	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—	+	—	—	—	—
Chlorid:	++	—	++	—	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—	—	—	—	—
Calcium:	—	—	++	+	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	+	—	+	—	—	—	—	+
Eisen:	++	—	++	—	—	—	—	+
Kupfer:	—	—	—	—	—	—	—	—

- I. Acidum boricum pulv. pur.
- II. „ „ pur. cryst.
- III. „ „ „ in Schuppen.
- IV. „ „ „ anhydric.
- V. „ „ „ puriss. Ph. H. IV. in Schuppen.
- VI. „ „ „ „ cryst. Ph. H. IV.
- VII. „ „ „ pulv. Alkohol.
- VIII. „ „ „ pulv. techn.

Acidum chromicum.

Chromsäure.

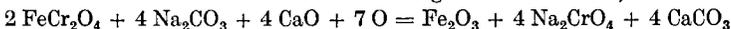


M.-G. 100,00

Offizinelles Produkt ist die reine, kristallisierte Säure.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

I. Rösten von Chromeisenstein mit Soda und gebranntem Kalk¹⁾.

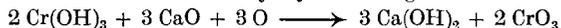


Kalk hat vorwiegend den Zweck, der Charge eine poröse Beschaffenheit zu geben und die Oxydation zu erleichtern. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und auf Bichromat verarbeitet.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III, 549.

II. In eine kaltgesättigte, wässrige Lösung von Bichromat lässt man bleifreie, konz. Schwefelsäure einfließen. Die Chromsäure scheidet sich ab und wird durch Glaswolle filtriert.

III. Oxydierendes Rösten von Chromoxydhydrat mit gebranntem Kalk.



Das Röstgut wird mit Schwefelsäure versetzt. Zuerst wird der Gips entfernt und hernach durch fraktionierte Kristallisation (zuerst noch etwas Gips) die Chromsäure gewonnen.

IV. Griesheim:

K_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 wird mit konz. Schwefelsäure gemischt. Es entsteht:



Der Brei von NaHSO_4 und fester Chromsäure wird geschmolzen. Die Chromsäure wird dann vom anhaftenden Bisulfat mechanisch befreit und ev. durch Umkristallisieren gereinigt.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Technische Chromsäure enthält häufig Schwefelsäure oder saures Sulfat, an der Farbe des Produktes meist erkennbar.

Reinheitsprüfung.

Acidum chromicum muss auf nachfolgende Stoffe geprüft werden:

Sinnenprüfung:

Reine Chromsäure ist dunkelbraunrot. (Schwefelsäurehaltige ist scharlachrot und stark hygroskopisch.)

Wasserunlösliches:

1 gr CrO_3 muss sich in 9 cm^3 Wasser klar und völlig lösen.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO_4 .)

Alkalisalze:

Der beim Glühen von 0,2 gr entstehende Rückstand wird mit 10 cm^3 Wasser ausgezogen. Der Verdampfungsrückstand darf nicht mehr als 2 mgr betragen (höchstens 1%).

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	Scharlachrot
Wasserunlösliches	—	—	—	+
Sulfat:	—	*)	—	+++
Alkalisalze:	—	—	—	—

I.	Acidum chromicum puriss.	Ph. H. IV.
II.	„ „	„ D. A. B. 5.
III.	„ „	„ Ph. H. IV.
IV.	„ „	„ techn.

*) Innerhalb 4 Stunden schwacher Niederschlag.

Acidum hydrobromicum dilutum.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure.

HBr

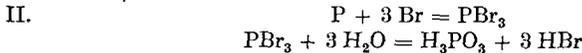
M.-G. 80,93

Offizinell ist eine reine, wässrige Lösung mit einem Gehalt von 9,92—10,07% Bromwasserstoff.

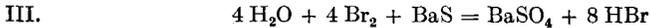
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.



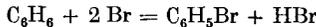
Bis 250° destillieren 99% des Broms als HBr neben etwas H₂SO₄. Bei der Redestillation geht bei 125° eine Säure von 1,49 Spez. Gew. über, die 48% HBr enthält¹).



HBr wird abdestilliert. Zur Absorption von noch vorhandenem Brom schaltet man roten Phosphor vor. Diese Methode dient zur Darstellung von hochprozentigem Bromwasserstoff.



IV. In der organischen Industrie kann HBr als Nebenprodukt gewonnen werden, z. B. bei den Bromierungen von Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Anthrazen usw.



Dabei setzt man den Kohlenwasserstoffen als Bromüberträger etwas Eisen zu.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

In 2 Handelsmustern fand man Schwermetalle und Verdampfungsrückstand²), in andern bis 10% Sulfat. In 42 untersuchten Mustern variierte der Arsen- und Bleigehalt von 0,001—0,012 mgr pro Kubikzentimeter³).

Reinheitsprüfung.

Aus der Darstellung ergibt sich, dass Bromwasserstoffsäure zu prüfen ist auf:

Sinnenprüfung:

Bromwasserstoffsäure muss klar, farb- und geruchlos sein.

Spez. Gew. 1,077—1,078.

Verdampfungsrückstand:

10 cm³ der Säure dürfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Zu den folgenden 2 Prüfungen verwende man eine Stammlösung:

3 cm³ Säure + 2,5 cm³ verd. Natronlauge.

Arsen:

Natriumhypophosphit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,15 mgr As pro 100 cm³.)

Jodid:

Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,1 mgr J pro 100 cm³.)

¹) *Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem.* III, 122.

²) *Ann. Rep. U. S. Dept. Agric.* 7 (1908).

³) *Chem. and Drug.* 85 (1914).

Phosphit, Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,01 mgr PO_4 pro 100 cm^3 .)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,12 mgr SO_4 pro 100 cm^3 .)

Chlorid:

5 Tropfen der Säure werden mit 2 cm^3 Wasser verdünnt, mit 4 cm^3 Silbernitrat gefällt und mit 4 cm^3 Ammoniumkarbonat-Lösung kräftig geschüttelt. Die nach 5 Minuten abfiltrierte Flüssigkeit darf nach Zugabe von 4 cm^3 verdünnter Salpetersäure keine stärkere Trübung zeigen als eine Mischung von

5 Tropfen Chlorid-Vergleichslösung (pro cm^3 0,1 mgr. NaCl)
+ 5 cm^3 verd. Salpetersäure + 1 cm^3 Silbernitrat.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,6 mgr Pb oder Cu oder Fe pro 100 cm^3 .)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Jodid:	—	—	—
Phosphit, Phosphat:	—	—	—
Sulfat:	—	—	++
Chlorid:	—	+++*)	—
Schwermetalle:	—	—	++
Verdampfungsrückstand:	—	—	—

*) Bei gleicher Anordnung mit Zugabe von 1 cm^3 N/100 HCl ergab sich im Blindversuch ungefähr die gleiche Trübung wie diejenige des Handelsmusters II.

I.	Acidum hydrobromic. dil. Ph. H. IV.
II.	„ „ „ „ „ „
III.	„ „ „ „ „ „

Acidum hydrochloricum.

Salzsäure.

HCl

M.-G. 36,47

Offizinelle Salzsäure ist eine reine, wässrige Lösung mit einem Gehalt von 24,9—25,2 Gew.-Proz. HCl oder 280,8—281,5 gr HCl im L.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

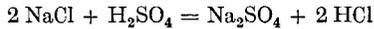
Gewinnung¹⁾:

Wichtigste Ausgangsprodukte für die Darstellung sind Kochsalz und Schwefelsäure. Zur Verwendung gelangt meistens grobkörniges Siedesalz und Bleikammersäure.

¹⁾ Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem. IX, 691.

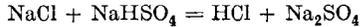
1. *Leblanc-Verfahren:*

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Als Gefässmaterial verwendet man Eisen- oder Bleifannen, die zu den verschiedensten Systemen ausgebaut sind.

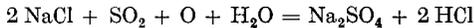
An Stelle der H_2SO_4 kann auch NaHSO_4 verwendet werden:



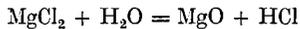
das in Form von Nitre-cakes als Nebenprodukt der Salpetersäure-Gewinnung in den Handel kommt. Dabei wird die Salzsäure durch Salpetersäure verunreinigt.

2. *Verfahren von Hargreaves:*

Besonders präpariertes Kochsalz wird bei ca. 500° der Einwirkung eines Gemisches von Röstgas und Wasserdampf ausgesetzt. Dabei spielt sich die Reaktion ab:

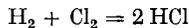


3. Die Verfahren, aus CaCl_2 , MgCl_2 und NH_4Cl Salzsäure herzustellen, haben bis heute keine praktische Bedeutung erlangt, da sie an der Materialfrage gescheitert sind. Stassfurt versucht immer noch das Verfahren von Weldon-Peching zu vervollkommen, welches auf folgender Reaktion beruht:



4. *Darstellung aus den Elementen:*

Chlor und Wasserstoff gelangen ungefähr in molekularen Mengen zur Vereinigung:



Man lässt die Verbrennung in einem Schacht, der mit Holzkohle, Braunkohle usw. gefüllt ist, vor sich gehen.

5. In nicht unbedeutenden Mengen wird Salzsäure als Nebenprodukt bei organischen Chlorierungen gewonnen.

Aufarbeitung: Bei allen Darstellungen entsteht Chlorwasserstoff gasförmig und muss kondensiert werden. Das Gas kann durch As, Se, Eisen, SO_3 , SO_2 verunreinigt sein.

Neben dem Flugstaub, welcher von der Heizung herrührt, können durch die beiden letztgenannten Verfahren auch Chlor und organische Substanzen die Salzsäure verunreinigen. Die Technik hat deshalb besondere Reinigungsverfahren ausgearbeitet. So wird z. B. das Arsen als Trijodid durch gasförmigen Jodwasserstoff oder als As durch Reduktionsmittel (SnCl_2 , Vanadinoxidverbindungen) zur Ausscheidung gebracht. Modernere Verfahren zur Arsenentfernung sind das Waschen des Gases mit Ölen, o-Dichlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff. Ein Schwefelsäuregehalt wird durch Ausfällen mit Bariumchlorid beseitigt.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Als hauptsächlichste Verunreinigung der officinellen Salzsäure wird Arsen angegeben¹⁾, das aber in den meisten Fällen 0,001 mgr pro Kubikzentimeter nicht übersteigt, vielmehr unter dieser Grenze liegt.

Maximaler Arsengehalt pro cm^3 in 60 Mustern 0,001 mgr

„ Bleigehalt „ „ „ „ „ 0,005 „ ²⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass die Salzsäure zu prüfen ist auf:

Sinnenprüfung:

Die officinelle Salzsäure muss klar und farblos sein.

¹⁾ Digest of Comments 1908–1913.

²⁾ Digest of Comments 1914.

Spez. Gew.: 1,126.

Arsen:

Natriumhypophosphit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 1,5 mgr As pro 100 cm³.)

Salpetrige Säure und Chlor:

1 cm³ Salzsäure + 1 cm³ Wasser + 2—3 Tropfen Jodzinkstärke-lösung.

Innerhalb einer Minute darf in der Mischung keine Blaufärbung auftreten. (Weniger als 0,24 mgr HNO₂ und 0,1 mgr Cl pro 100 cm³.)

Bei 100° nicht flüchtige Verunreinigungen (Alkalichlorid):

5 cm³ Salzsäure dürfen keinen wägbaren Verdampfungsrückstand hinterlassen. (Weniger als 0,01 gr pro 100 cm³.)

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine (ca. N) Stamm-Lösung von 1 cm³ Salzsäure + 6 cm³ Wasser.

Sulfat, Sulfit:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,42 mgr SO₄ pro 100 cm³.)

Versetzt man die gleiche Lösung mit 2—3 Tropfen 0,1 N Jod-lösung, so darf innerhalb 5 Minuten in der Mischung weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstehen.

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 7 mgr Fe pro 100 cm³.)

Barium:

Schwefelsäure-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,42 mgr Ba pro 100 cm³.)

Jodid:

Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,7 mgr HJ pro 100 cm³.)

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine (ca. N) Stammlösung von 1 cm³ Salzsäure + 6 cm³ verd. Ammoniak.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 2,1 mgr Pb pro 100 cm³.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,49 mgr Ca pro 100 cm³.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,7 mgr Mg pro 100 cm³.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	gelb
Arsen:	—	—	—	—	++
Chlor; salpetrige Säure:	—	—	—	—	+
Nichtflüchtiges:	—	—	—	—	+
Sulfat, Sulfit:	—	—	—	—	++
Eisen:	—	—	+	—	++
Barium:	—	—	—	—	—
Jodid:	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	+	—	++
Calcium:	—	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—	—

- I. Acidum hydrochloricum pur. Ph. H. IV.
 II. " " " " " "
 III. " " " " " " Spez. Gew. 1,126
 IV. " " " " " " Ph. H. IV.
 V. Technische Salzsäure.

Acidum hydrochloricum dilutum.

Verdünnte Salzsäure.

HCl

M.-G. 36,47

Offizinell ist eine reine, wässrige Lösung von Chlorwasserstoff mit einem Gehalt von 9,9—10,1% oder 103,8—106,0 gr HCl im Liter.

Spez. Gew. 1,0485—1,0495.

Die Prüfung ist in gleicher Weise wie bei Acidum hydrochloricum concentratum auszuführen, nur dass hier keine Stammlösung verwendet wird, sondern die ursprüngliche verdünnte Salzsäure.

Acidum nitricum concentratum.

Konzentrierte Salpetersäure.

HNO₃

M.-G. 63,02

Das offizinelle Produkt ist eine reine konzentrierte Salpetersäure mit einem Gehalt von 64—66% HNO₃ oder 892—925 gr im Liter.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Zur Fabrikation dient meist der gewöhnliche Chilesalpeter (siehe NaNO₃), der mit Glover-Säure zu Bisulfat (Nitro Cakes) verarbeitet wird.



Man kondensiert die abdestillierende Salpetersäure in Tourils aus Steinzeug oder in glatten Türmen aus Chamotte-Material. War das Ausgangsmaterial kochsalzhaltig.

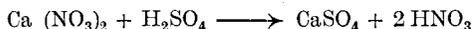
¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. IX, 635.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl., 162, 169.

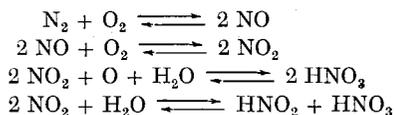
Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., 255.

was ja meistens der Fall, so entstehen Nitrosylchlorid und Chloroxyde. Jod kann in der ersten Vorlage vorhanden sein. Die Redestillation und die Konzentration erfolgt in siliciumhaltigen Gusseisenpfannen. Die Kühler bestehen aus Quarzglas, Aluminium oder Eisen.

Auch Calciumnitrat wird häufig mit Schwefelsäure umgesetzt.



In neuerer Zeit hat sich die Darstellung der Salpetersäure aus Luft sehr entwickelt. Die Vorgänge sind folgende:



Da alle Reaktionen nur zu Gleichgewichten führen, wird auch bei bester Betriebsführung immer noch etwas salpetrige Säure in der Salpetersäure enthalten sein.

Die B. A. S. F. hat das Verfahren der Ammoniakverbrennung ausgearbeitet. Dabei spielt sich folgender Oxydationsprozess ab:



Als Kontaktmassen werden fein verteiltes Platin und Eisenoxyd gemischt mit kleinen Mengen anderer Oxyde, wie Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Th_2O_3 verwendet.

Transport: Grosse Mengen Salpetersäure werden in Form von Mischsäure (30–40% HNO_3 + 10 – 60% H_2SO_4 , Rest Wasser) in Eisen- oder Aluminium-Kesselwagen transportiert. Kleinere Mengen in Tonkrügen oder Glasflaschen, die mit Asbestpappe, welche mit Teer, Paraffin oder Wasserglas getränkt sind, verschlossen werden. Lunge bestimmt den Gehalt an folgenden Stoffen: HNO_3 , H_2SO_4 , Salpetrige und Untersalpetersäure, Chloride, Eisen, Jod und fester Rückstand (meistens Natriumsulfat mit wenig Fe_2O_3).

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Häufigste Verunreinigung: Chloride¹⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass die Salpetersäure auf nachfolgende Stoffe zu prüfen ist:

Sinnenprüfung:

Salpetersäure muss klar und farblos oder schwach gelblich gefärbt sein.

Spez. Gew. 1,3938—1,4035.

Jodsäure:

In die Lösung 1 + 2 bringe man ein Stückchen reines Zink und schüttele nach einer Minute mit wenig Chloroform aus. Letzteres darf nicht violettrot gefärbt werden.

Verdampfungsrückstand:

5 cm³ dürfen nach dem Verdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen bei 110° keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

¹⁾ Apoth. Ztg. 28, 35 (1913).

Arsen:

Spült man das Schälchen, in welchem der Verdampfungsrückstand bestimmt wurde, mit 1 cm³ conc. Salzsäure aus, so muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 1 cm³ Salpetersäure + 6 cm³ Wasser (ca. 2 N).

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,25 mgr HCl pro 100 cm³.)

Sulfat:

Mit 1 cm³ Stammlösung + 1 cm³ verd. Ammoniak muss die Bariumnitrat-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,42 mgr. SO₄ pro 100 cm³.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 2,1 mgr Pb oder Cu.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 7 mgr Fe pro 100 cm³.)

Calcium:

Mit 1 cm³ Stammlösung + 1 cm³ verd. Ammoniak muss die Ammoniumoxalat-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 1 mgr Ca pro 100 cm³.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Jodsäure:	—	—	—	—
Arsen:	—	—	—	—
Verdampfungsrückstand:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—*)	—
Schwermetalle:	—	—	—	+
Eisen:	—	—	—	+
Calcium:	—	—	—	—

- I. Acidum nitricum conc. pur.
 II. „ „ „ „ Ph. H. IV.
 III. „ „ „ „ Spez. Gew. 1,4.
 IV. „ „ „ „ techn.

*) Bei den 3 untersuchten Handelsmustern blieb die Reaktion auch nach 12 Stunden noch negativ.

Acidum phosphoricum dilutum.

Verdünnte Phosphorsäure.



M.-G. 98,06

Das officinelle Produkt ist eine reine, wässrige Lösung von Orthophosphorsäure mit einem Gehalt von 9,7—10,3% oder 102,3—108,6 gr im Liter.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Die technische Phosphorsäure wird durch Zersetzung von Calciumphosphat hergestellt.



Werden mineralische Phosphate verarbeitet, so sind die Hauptverunreinigungen neben H_2SO_4 , Ca, Fe, Al.

Wird von Knochenasche ausgegangen, so gelangt noch etwas Magnesium in die Phosphorsäure und ev. organische Substanz, die aber durch Zusatz von etwas Salpetersäure zerstört wird.

Die Phosphorsäure wird in Bleipfannen eingedampft. Um reine Phosphorsäure herzustellen, oxydiert man Phosphor mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas metallischem Jod als Katalysator.

In der Technik verbrennt man meist den Phosphor zu P_2O_5 , welches mit Wasser hydratisiert wird. Da immer niedrige Oxydationsstufen des Phosphors nebenbei entstehen, so muss man nachträglich doch etwas Salpetersäure zugeben.

Wenn der Phosphor arsenhaltig war, wird Arsen aus der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Literurangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Organische Substanzen, die aber schon an der Farbe zu erkennen waren²⁾. Ferner Schwermetalle und Arsen³⁾.

Reinheitsprüfung.

Sinnenprüfung:

Verdünnte Phosphorsäure muss klar, farb- und geruchlos sein.

Spez. Gew. 1,054—1,058.

Prüfung auf Abwesenheit von:

Arsen:

Natriumhypophosphit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,15 mgr As pro 100 cm³.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,06 mgr SO_4 pro 100 cm³.)

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. IX, 86.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl., 192.

²⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 2, 678 (1913).

³⁾ Proc. Nat. Wholesale Drug. Assoc. 514 (1917).

Pharm. Zentrhl. 60, 565 (1919).

Nitrat:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,05 mgr HNO_3 pro 100 cm^3 .)

Chlorid, Phosphit:

Silbernitrat-Reaktion muss sowohl in der Kälte als auch in der Wärme negativ ausfallen. (Weniger als 0,035 mgr HCl pro 100 cm^3 .)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 1 mgr Fe pro 100 cm^3 .)

Zu den folgenden Reaktionen wird eine Stammlösung von 2 cm^3 verdünnter Phosphorsäure + 3 cm^3 verdünntem Ammoniak verwendet.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,75 mgr Pb pro 100 cm^3 .)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,17 mgr Ca pro 100 cm^3 .)

Phosphat:

20 cm^3 der Säure werden im Wasserbad auf 4 cm^3 eingedampft, abgekühlt und 2 cm^3 davon mit 6 cm^3 Äther und 2 cm^3 Alkohol vermischt. Es darf weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstehen.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	+
Chlorid, Phosphit:	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	+
Schwermetalle:	—	—	—	+
Calcium:	—	—	—	—
Phosphat:	—	—	—	—

- I. Acidum phosphoricum dilutum Ph. H. IV.
 II. " " " " " "
 III. " " " Spez. Gew. 1,056.
 IV. Phosphorsäure-Lösung (ca. 84proz.), zwecks Prüfung auf 10% verdünnt.

Acidum sulfuricum concentratum.

Konzentrierte Schwefelsäure.



M.-G. 98,09

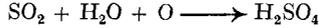
Das offizinelle Produkt ist die reine konzentrierte Säure mit einem Gehalt von 94—100% H_2SO_4 .

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

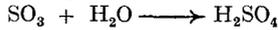
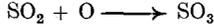
Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung kommen Schwefel oder schwefelhaltige Mineralien, wie Pyrite, Zinkblende, Kupferkies, Bleizinn in Betracht.

Zwei Darstellungsverfahren werden in der Technik hauptsächlich durchgeführt :

1. *Bleikammerverfahren:*



2. *Kontaktverfahren:*



Nach dem ersten Verfahren braucht man zur Oxydation Salpetersäure, während nach dem zweiten Verfahren Luftsauerstoff genügt.

Da man die verschiedenartigsten Ausgangsmaterialien anwendet, so können sehr viele Stoffe als Verunreinigung vorkommen. Wir beschränken uns hier auf diejenigen für welche Lunge²⁾ Bestimmungsmethoden angibt (H_2SO_4 , HNO_3 , Pb, Fe, As, Se, Chloride).

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass die officinelle Schwefelsäure auf nachfolgende Stoffe zu prüfen ist.

Sinnenprüfung:

Schwefelsäure muss klar und farblos sein.

Spez. Gew.: 1,839—1,842.

Arsen (auch Selen)³⁾:

Mit 2 cm³ Wasser + 1 cm³ Säure muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,45 mgr As pro 100 cm³.)

Blei:

1 cm³ Säure mit 3 cm³ Weingeist vermischt darf sich weder sofort noch binnen einer Stunde trüben.

Selen:

Löst man in 2 cm³ Säure 5 mgr Kodeinphosphat, so darf innerhalb 3 Minuten keine Grünfärbung auftreten. — Diese Reaktion ist empfindlicher als die Hypophosphitprobe.

*E. Funk*⁴⁾ schlägt vor, diese Prüfung nicht mehr in ein neues Arzneibuch aufzunehmen, da selenhaltige Schwefelsäure kaum mehr in den Handel gebracht werde.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine (ca. 2 N) Stammlösung von 2 gr Säure + 18 cm³ Wasser.

Salpetersäure:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,5 mgr HNO_3 pro 100 cm³.)

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. X, 192—317.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl., 51.

²⁾ *Lunge-Berl*, Chem. techn. Untersuchungsmeth. 7. Aufl., 175.

³⁾ Vgl. *Rupp* u. *Muschiol*, B. d. d. pharm. Ges. **33**, 63 (1923).

⁴⁾ *Apoth. Ztg.* **35**, 61 (1920).

Salpetrige und schweflige Säure:

5 cm³ Stammlösung müssen durch 1 Tropfen 0,1 N KMnO₄ rosa gefärbt werden. Innerhalb 3 Minuten darf diese Färbung nicht verschwinden.

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,35 mgr HCl pro 100 cm³.)

Schwermetalle:

Mit 1,5 cm³ Stammlösung + 1,5 cm³ verdünntes Ammoniak muss die Natriumsulfid-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 6 mgr Fe oder Pb pro 100 cm³.)

Nichtflüchtiges:

10 cm³ der Stammlösung sollen nach dem Verdampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. (Weniger als 0,05 mgr in 100 cm³.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	bräunlich
Arsen:	—	—	—	+
Blei:	—	—	—	+
Selen:	—	—	—	—
Salpetersäure:	—	—	—	—
Salpetrige u. schweflige Säure	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	+	—
Schwermetalle:	—	—	—	+
Nichtflüchtiges:	—	—	—	—

- I. Acidum sulfuricum pur. Ph. H. IV.
 II. „ „ „ Spez. Gew. 1,84.
 III. „ „ „ pur. conc.
 IV. Technische Schwefelsäure.

Acidum sulfurum dilutum.

Verdünnte Schwefelsäure.



M.-G. 98,08

Das offizinelle Produkt ist eine reine, wässrige Lösung von Schwefelsäuremonohydrat mit einem Gehalt von 9,91—10,0% oder 105,6—109,09 gr im Liter.

Spez. Gew. 1,068—1,070.

Die Prüfung ist in gleicher Weise wie bei Acidum sulfuricum concentratum auszuführen, nur dass hier keine Stammlösung verwendet wird, sondern die ursprüngliche verdünnte Schwefelsäure.

II. Offizinelle Alkalihydroxyde.

Kalium hydricum.

Ätzkali.

KOH

M.-G. 56,11

Das offizinelle Produkt sind Stangen oder Stücke mit einem Mindestgehalt von 85% reinem KOH und höchstens 4% K_2CO_3 .

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

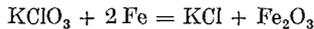
Kalium hydricum wird nach dem gleichen Verfahren wie Natrium hydricum hergestellt.

Der grösste Teil der Elektrolytlauge wird als 50grädige Lauge in Blechtrommeln oder wohl auch in Kesselwagen versandt. Ihre Zusammensetzung ist etwa folgende:

48% KOH 1,2% K_2CO_3
0,4% NaOH 0,7% KCl

Sie enthält auch geringe Mengen Chlorat und Spuren von Eisen.

Gewöhnliches Ätzkali wird aus dieser Lauge durch Eindampfen in gusseisernen Kesseln erhalten, wobei sich etwa vorhandenes Chlorat auf Kosten der Eisenwände des Schmelzkessels in Chlorid verwandelt.



Die Zusammensetzung ist etwa folgende:

88–90% KOH 1–1,3% KCl
3,5–4% K_2CO_3 ; Rest Wasser

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Arsen bis 0,4 mgr, Blei bis 1 mg pro 100 gr²⁾, ferner Chlorid, Karbonat, Natrium, Nitrit³⁾.

Reinheitsprüfung.

Das offizinelle Produkt muss auf nachfolgende Stoffe geprüft werden:

Sinnenprüfung:

Kalium hydricum muss weiss oder nahezu weiss und geruchlos sein, und trocken aussehen.

Natrium:

Die Natriumflamme darf höchstens rasch vorübergehend auftreten.

Wasserunlösliches:

1 gr Ätzkali muss sich in 2 cm³ Wasser unter Wärmeentwicklung klar und farblos völlig lösen.

Tonerde und Kieselsäure:

Versetzt man vorstehende Lösung mit 2 cm³ konzentrierter Essigsäure und nachher mit wenig überschüssigem Ammoniak und erwärmt,

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VI, 615; III, 406.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl. 128 und 147.

²⁾ Evans, Analytical Notes, 3, 30 (1908).

³⁾ Pharm. Zentrhl. 65, 433 (1924).

so darf kein Niederschlag entstehen, höchstens innerhalb 2 Stunden eine äusserst geringe flockige Abscheidung. (Weniger als 0,01% Al.)

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 0,5 gr Ätzkali + 5 cm³ verd. Essigsäure + 3,5 cm³ Wasser.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,005% Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,068% Fe.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0011% Ca.)

Carbonat:

Quantitativ nach Warder oder Winkler.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 17 (ca. N).

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,06% Cl.)

Nitrat, Nitrit:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00085% HNO₃ und 0,0068% HNO₂.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0014% SO₄.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Wasserunlösliches:	—	—	—	—
Natrium:	—	—	—	+
Tonerde, Kieselsäure:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	++
Nitrat, Nitrit:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	+
Eisen:	—	—	—	+
Calcium:	—	—	—	—

- I. Kalium hydricum purum in bacill.
- II. „ „ puriss. alkohol.
- III. „ „ pur. Ph. H. IV.
- IV. „ „ in bacill. (techn.) altes Muster.

Natrium hydricum.

Ätznatron.

NaOH

M.-G. 40,01

Das offizinelle Produkt besteht zu mindestens 95% aus reinem NaOH (Mol.-Gew. 40,01) und höchstens 4% Na₂CO₃.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Die wichtigsten Darstellungsmethoden sind:

1. *Elektrolyse von NaCl.*

Mögliche Verunreinigungen: Cl, NaCl, Verunreinigungen des Letzteren (K, Mg, SO₄, Ca, Fe), ferner Diaphragma-Substanzen, Kalk, Kieselsäure, Tonerde, Fe₂O₃.

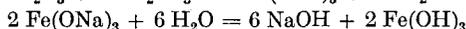
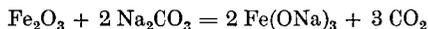
2. *Kaustifizierverfahren:*



Ausgangsmaterialien: Soda und Kalk.

Verunreinigungen dieser Stoffe: NH₃, SO₄, S₂O₃, SO₂, Sulfid, Mg, Fe, Silicate, Phosphate.

3. *Ferrit-Verfahren:*



Mögliche Verunreinigungen: Ausgangsmaterialien und Verunreinigungen des Pyrits (As, Cu).

Bei der Aufarbeitung des Hydroxyds können folgende Verunreinigungen in Betracht kommen: Fe, Silicat, Ag von Schmelzkesseln, Nitrat und Nitrit (Nitrat wird der Schmelze in geringer Menge als reinigendes Oxydationsmittel zugesetzt).

Dem Ätznatron in Stangen haftet zuweilen Paraffin an, welches von den Formen herrührt¹⁾.

Beim Aufbewahren an der Luft nimmt NaOH Kohlensäure und Wasser auf. Am häufigsten ist Ätznatron verunreinigt mit: Carbonat und Chlorid.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Gewisse Handelsorten erwiesen sich stark arsenhaltig (bis 2,5 mgr pro 100 gr) und chloridhaltig (bis 1%). Schwermetalle sehr selten²⁾. In gewissen Handelsorten wurden Al-Salze gefunden³⁾.

Zusammenfassung: Wie aus den Darstellungsmethoden ersichtlich, kann Natrium hydricum durch eine Unmenge von Stoffen verunreinigt sein, von denen zufolge von Reinigung viele ausser Betracht fallen.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Natrium hydricum auf die Abwesenheit nachfolgender Stoffe zu prüfen ist. Die Prüfung kann zweckmässig in folgender Weise ausgeführt werden:

Sinnenprüfung:

Ätznatron muss weiss oder nahezu weiss und geruchlos sein und trocken aussehen.

¹⁾ Merck, Prüfung der Reagentien, 176 (1916).

²⁾ Evans' Analyt. Notes, 3, 36 (1908).

³⁾ Pharm. Ztg. 63, 306 (1918).

Wasserunlösliches:

1 gr muss sich in 2 cm³ Wasser unter Wärmeentwicklung klar und farblos ohne Rückstand völlig lösen.

Tonerde und Kieselsäure:

Versetzt man vorstehende Lösung mit 2 cm³ konz. Essigsäure und nachher mit wenig überschüssigem Ammoniak und erwärmt, so darf kein Niederschlag entstehen, höchstens innerhalb 2 Stunden eine äusserst geringe flockige Abscheidung. (Weniger als 0,03% Al.)

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 0,5 gr Atznatron + 6,5 cm³ verd. Essigsäure + 5,5 cm³ Wasser.

Kalium:

Kobaltnatriumnitrit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,24% K.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0016% Ca.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0072% Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0055% Fe.)

Wenn die Reaktion mit Rhodanammonium ausgeführt und nur ganz schwache Rosafärbung gestattet würde, so könnte dadurch weniger als 0,0033% Fe nachgewiesen werden. Doch ist diese Prüfungsvorschrift etwas zu scharf, da kein Handelsmuster standhalten könnte, ausser demjenigen, das aus reinem Natrium hergestellt wird.

Carbonat:

Quantitativ nach Warder oder Winkler.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 24 (ca. N).

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,14% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0045% H₂SO₄.)

Nitrat, Nitrit:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00024% HNO₃)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	—	—	—	grau
Wasserunlösliches:	—	—	—	+
Kalium	—	—	—	—
Tonerde, Kieselsäure:	—	—	—	—
Calcium	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	++
Eisen:	—	—	+	++
Carbonat:	+++	++	+	++
Chlorid	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—	+
Nitrat:	—	—	—	—
Nitrit:	—	—	—	—

- I. Natrium hydricum puriss. aus Natrium.
 II. „ „ in bacc. Ph. H. IV.
 III. „ „ „ „ „
 IV. „ „ in bacc.

Ammonium hydricum solutum.

Ammoniakflüssigkeit.

Das officinelle Produkt ist eine reine wässrige Lösung mit einem Gehalt von 9,9—10,1 Gew.-Proz. NH₃ im Liter.

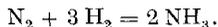
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Ammoniak wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgas-Fabrikation¹⁾ und vor allem bei der Kokerei gewonnen. Das Ammoniak entsteht bei der trockenen Destillation der Kohle und wird durch Auswaschen mit Wasser den Destillationsgasen entzogen. Da dabei auch CO₂, H₂S, HCN absorbiert werden, so ist das Ammoniak in den Gaswässern in Form von Salzen (Carbonat, Sulfid, Sulfhydrat, Sulfit, Thiosulfat, Thio-carbonat, Cyanid, Ferrocyanid, Chlorid, Rhodanid) vorhanden. Durch Kochen mit Kalkmilch wird Ammoniak in Freiheit gesetzt. Man leitet das Gas durch Holzkohle und Paraffin, um empyreumatische Stoffe zu entfernen.

Als Verunreinigungen dieses Salmiakgeistes kommen CO₂, H₂S, Emphyreuma, Fe, Cu, Cl in Betracht²⁾.

Grobe Verunreinigungen von Handelsammoniak sind: Schmieröle, Aceton, Sand, Fe₂O₃.

Als zweites Verfahren zur Ammoniak-Fabrikation kommt die Synthese in Betracht.



Als Katalysatoren kommen Fe, Ca, Ni, Mn mit geringen Alkali- oder Erdalkali-Zusätzen in Anwendung.

Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen und Kohlenoxyd erweisen sich als gefährliche Reaktionsgifte und werden deshalb sorgfältig aus den Betrieben entfernt.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. I, 360.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. 11. Aufl. 171.

²⁾ Ullmann, I, 378. Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, 173.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

*Lunge*¹⁾ prüft auf empyreumatische Stoffe und Gesamtschwefel.

In verschiedenen Handelsmustern wurden nicht unbeträchtliche Mengen von Blei gefunden und in einigen Proben Pyridin²⁾.

Zusammenfassung: Das Ammoniak des Handels kann also durch folgende Stoffe verunreinigt sein: CO₂, Fe, Cl, Empyreuma, Sulfate, Phosphate, Schwermetalle, Rhodanide, Sulfide, Erdalkalien.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das officinelle Ammoniak auf die Abwesenheit nachfolgender Stoffe zu prüfen ist. Die Prüfung kann zweckmässig in folgender Weise ausgeführt werden:

Sinnenprüfung:

Ammoniakflüssigkeit muss klar und farblos sein.

Spez. Gew. 0,960.

Nichtflüchtiges:

10 cm³ dürfen nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. (Weniger als 5 mgr pro 100 cm³.)

Carbonat:

Eine Mischung von 3 cm³ Ammoniak + 3 cm³ Kalkwasser darf sich innerhalb einer Stunde in einem verschlossenen Reagenzglas nicht trüben. (Weniger als 0,7 mgr pro 100 cm³.)

Wir haben diese Prüfung mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Ammoniak und Kalkwasser ausgeführt und gefunden, dass die Prüfung mit 5 cm³ Ammoniak + 3 cm³ Kalkwasser in frisch bezogenen Mustern standhält und innerhalb 12 Stunden keine Trübung entsteht. Auf diese Weise erzielt man eine viel schärfere Prüfung als nach Ph. H. IV. und D. A. B. 5.

Rhodanid:

Eisenchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 1 mgr pro 100 cm³.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 4 cm³ Ammoniak + 12 cm³ verd. HNO₃ (ca. N). Diese Stammlösung muss farb- und geruchlos sein (Teerprodukte).

Chlorid:

Die Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,14 mgr HCl pro 100 cm³.)

Sulfat:

Die Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,24 mgr SO₄ pro 100 cm³.)

¹⁾ *Lunge-Berl*, Taschenbuch für die anorg.-chem. Grossindustrie, 6. Aufl., 276.

²⁾ *Evan's Analyt. Notes*, 1907 and 1909.

Phosphat:

Die Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,04 mgr PO₄ pro 100 cm³).

Schwermetalle:

Mit 1 cm³ Ammoniak + 3 cm³ verd. Essigsäure muss die Natriumsulfid-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 1,2 mgr. Fe oder Pb pro 100 cm³).

Empyreuma:

4 cm³ der Stammlösung zur Trockne verdampft, müssen eine rein weisse Salzmasse liefern.

Pyridin:

Diese Prüfung wird zweckmässig mit der Titration verbunden. Nahe dem Endpunkt der Titration darf die Lösung keinen Geruch nach Pyridin aufweisen¹⁾. Nach den von uns angestellten Versuchen ist diese Methode derjenigen von *Kunz-Krause* mit Weinsäurepulver oder derjenigen von *Kölk*²⁾ mit Boraxpulver vorzuziehen.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	—	—	—	+
Spez. Gew.	—	—	—	+
Nichtflüchtige Substanzen:	+	—	—	+
Carbonat*):	—	—	—	+
Rhodanid:	—	—	—	+
Chlorid:	—	—	+	+
Sulfat:	—	—	—	+
Phosphat:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	+	+
Empyreuma:	—	—	—	++
Pyridin:	—	—	—	+++

*) Ein Ammoniakrest in einer Reagens-Flasche, die sehr häufig geöffnet worden war, ergab deutlich positive Reaktion.

I. Ammon. hydric. sol. Ph. H. IV.

II. " " " " " "

III. " " " " " "

IV. Ammoniakwasser aus der Gasfabrik Schlieren.

III. Offizinelle anorganische Ammoniumsalze.

Ammonium bromatum.

Ammoniumbromid.

NH₄Br

M.-G. 97,96

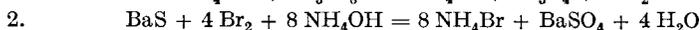
Das offizinelle Produkt ist das reine Salz.

¹⁾ *Goerlich*, Pharm. Ztg. 55, 473 (1914).

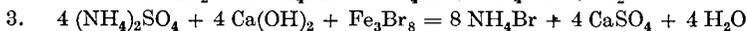
²⁾ *Kölk*, Pharm. Ztrh. 54, 488 (1913).

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

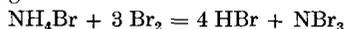
Für die technische Darstellung von Ammoniumbromid kommen folgende Methoden in Betracht:



als Nebenreaktionen können eintreten:



Wird bei diesem letzten Verfahren zu viel Brom zugègeben, so entsteht Bromstickstoff nach folgender Gleichung:



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Von 15 Mustern wurden sämtliche gut befunden, bis auf einen zu grossen Chloridgehalt (bis 1,7%)¹⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass das offizinelle Ammoniumbromatum auf die Abwesenheit nachfolgender Stoffe zu prüfen ist: Unlösliches, Schwermetalle, Eisen, Barium, Chlorid, Sulfat, Bromat.

Sinnenprüfung:

Ammoniumbromid muss weiss sein.

Unlösliches:

2 gr müssen sich in 4 cm³ Wasser klar und farblos völlig lösen.

Diese Lösung ist nach Verdünnung mit 5 cm³ Wasser als Stammlösung (ca. 2 N) zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden.

Reaktion:

Vorstehende Lösung reagiert infolge Hydrolyse sehr schwach sauer.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0015% Cu oder Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,005% Fe.)

Barium:

Schwefelsäure-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0003% Ba.)

Bromat:

Fügt man zu vorstehendem Reaktionsgemisch 1 cm³ Chloroform und schüttelt kräftig, so darf sich dieses nicht gelb färben.

¹⁾ Evans, Analytical Notes, 1909, 8.

Jodid:

Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0005% HJ.)

Chlorid:

Der stets vorhandene Gehalt an Chloriden wird am besten durch Titration ermittelt und normiert.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0003% SO₄.)

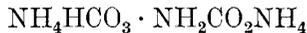
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Unlösliches:	—	—	—	—
Reaktion:	sehr schwach sauer			
Schwermetalle:	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—
Barium:	—	—	—	—
Bromat:	—	—	—	—
Jodid	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—

- I. Ammonium bromatum purum Ph. H. IV.
 II. " " " " " "
 III. " " " puriss. sicc. Ph. H. IV.
 IV. " " " Merck.

Ammonium carbonicum.

Ammoniumkarbonat.



Offizinelles Produkt sind kristallinische Stücke, die ein Gemenge wechselnder Mengen von reinem Ammoniumbicarbonat (NH₄HCO₃ Mol. Gew. 79,05) und reinem Ammoniumcarbaminat (NH₄NH₂CO₂ Mol.-Gew. 78,06) darstellen.

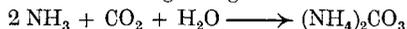
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Das Handelsprodukt wird nach folgenden Verfahren hergestellt¹⁾:

I. Sublimation einer Mischung von Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat.



II. Erhitzen des mit Kohlensäure gesättigten konzentrierten Gaswassers.

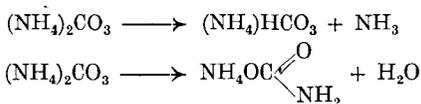


¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. I, 396.

H. Ost, Lehrbuch d. chem. Technologie. XI. Aufl., S. 178.

III. Zusammenleiten von Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf.

Reinigung: Man sublimiert das Salz meistens aus Eisenkesseln, die mit Bleihauben versehen sind. Dabei entsteht immer etwas Ammoniumbicarbonat und carbaminsaures Ammonium.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

46 untersuchte Handelsmuster zeigten keine Verunreinigungen¹⁾.

In 178 verschiedenen Mustern variierte der Bleigehalt von 0,001—0,125 gr Blei auf 100 gr²⁾. In andern Mustern fand man einen Bleigehalt bis 0,2 gr pro 100 gr und Arsen von 0,001—0,055 mgr pro 100 gr³⁾.

Brauner, eisenhaltiger Rückstand (empyreumatische Stoffe)⁴⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass Ammoniumcarbonat zu prüfen ist auf:

Sinnenprüfung:

Ammonium carbonicum muss in pulverisiertem Zustande weiss sein.

Wasserunlösliches:

2 gr müssen sich in 12 cm³ kaltem Wasser klar und farblos völlig lösen. Diese Stammlösung (ca. N) ist zu den nachfolgenden Prüfungen zu benutzen.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0019% Fe oder Cu oder Pb.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00045% Ca.)

Diese Reaktion erübrigt sich eventuell, wenn auf Unlösliches und auf einen allfälligen Glührückstand geprüft wird.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00039% SO₄.)

Rhodanid:

Eisenchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0039% HCNS.)

Chlorid, Thiosulfat:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,03% Cl).

¹⁾ Evans, Analytical Notes, 1913, 7.

²⁾ Chem. and Drug. **85**, 20 (1914).

³⁾ Pharm. Journ. **94**, 879 (1915).

⁴⁾ do.

Empyreuma:

Wird 1 gr Ammoniumcarbonat in 5 cm³ verd. Salpetersäure gelöst, so darf keine Färbung auftreten und beim Eindampfen auf dem Wasserbade muss ein rein weisser Rückstand hinterbleiben, der nach dem Glühen unwägbar wird.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	—	—	—	—
Wasserunlösliches:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—	+
Rhodanid:	—	—	—	—
Chlorid, Thiosulfat:	—	—	—	—
Empyreuma:	—	—	—	—

I. Ammonium carbonicum puriss. Ph. H. IV.
 II. „ „ „ pulv.
 III. „ „ „ anglic. pulv.
 IV. „ „ „ techn.

Ammonium chloratum.

Ammoniumchlorid.

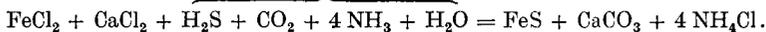


M.-G. 53,50

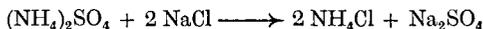
Das officinelle Produkt ist das reine, kleinkristalline Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

- I. Ammoniumchlorid wird nach den Angaben von *Ullmann*¹⁾ aus Gaswasser durch Destillation desselben und Umsetzung mit Salzsäure gewonnen, oder man neutralisiert das Gaswasser mit Salzsäure, lässt die teerigen Bestandteile absetzen, filtriert und dampft zur Kristallisation ein. Dabei kommen die Verunreinigungen des Gaswassers auch als solche des Ammoniumchlorids in Betracht.
- II. Mischen des Gaswassers mit Eisenchlorid- und Calciumchlorid-Lösung.
 Gaswasser



- III. Umsatz von Ammoniumsulfat und Kochsalz.



an Stelle von NaCl wird auch ein Gemisch von NaCl, KCl angewandt.

Reinigung: Ammoniumchlorid wird durch Umkristallisieren oder Sublimation gereinigt. Eisenfrei erhält man das Salz nur, wenn man die siedende Lösung mit etwas Chlorgas behandelt.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Es wurde gelegentlich Bariumsulfat gefunden, das sich als Glührückstand zeigte²⁾. In 3 Proben wurden nicht unbeträchtliche Mengen As gefunden (0,8—1,2 mgr pro 100 gr). In 2 andern Mustern 2—3,5 mgr Pb in 100 gr³⁾.

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. I. 392.

²⁾ *Hagers Handbuch* I, S. 268.

³⁾ *Evans Analytical Notes* for 1908, S. 4.

W. Zimmermann¹⁾ fand als Verunreinigung Eisen und Empyreuma.

Von weiteren Verunreinigungen wurden gefunden: 2% NaCl, 2% Ammoniumsulfat und Eisen²⁾.

Merck lässt das sublimierte „Ammoniumchlorid zur Chlorwasserstoff-Entwicklung“ auch auf Sulfid und Sulfit prüfen.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das officinelle Ammonium chloratum auf die Abwesenheit nachfolgender Stoffe zu prüfen ist. Die Prüfung kann zweckmässig in folgender Weise ausgeführt werden:

Sinnenprüfung:

Ammonium chloratum muss farb- und geruchlos sein.

Arsen:

0,5 gr Substanz + 5 cm³ Natriumhypophosphit-Reagens dürfen keine positive Reaktion zeigen. (Weniger als 0,0001% As.)

Unlösliches:

1 gr muss sich in 3 cm³ Wasser klar und farblos völlig lösen. Diese Lösung reagiere höchstens sehr schwach sauer.

Diese Lösung ist nach Verdünnung mit 6 cm³ Wasser zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden (ca. 2 N = Stammlösung).

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Cu oder Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,009% Fe.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00063% Ca.)

Diese Reaktion könnte ev. erübrigt werden, wenn hinreichend strenge Forderungen hinsichtlich des Glührückstandes aufgestellt werden.

Barium:

Schwefelsäure-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% Ba.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

¹⁾ Pharm. Zentrbl. 1923, S. 23.

²⁾ Ann. Rep. U. S. Dept. Agric. 1911 S. 10.

Rhodanid:

Eisenchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,005% HCNS.)

Empyreuma und Nichtflüchtiges:

Wird 1 gr in 4 cm³ verd. Salpetersäure gelöst, so darf keine Färbung auftreten und beim Eindampfen auf dem Wasserbade muss ein rein weisser Rückstand hinterbleiben, der nach dem Glühen unwägbar wird.

Ph. Helv. IV. verlangt, es soll kein wägbarer Rückstand hinterbleiben. *Enz*¹⁾ schreibt, dass Flüchtigkeit mit einem Rückstand bis zu 0,2%, nur bei ausgesuchter sublimierter Ware vorkomme, bei kristallisierter Ware jedoch 0,2—1% Rückstand unvermeidlich sei. Wir haben so hohe Rückstände bei 5 heutigen Handelsmustern nicht konstatieren können.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—	—
Unlösliches und Färbendes:	—	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	+	+
Eisen:	—	—	—	—	+	—
Calcium:	—	—	—	—	+	—
Barium:	—	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—	++	—
Rhodanid:	—	—	—	—	—	—
Empyreuma:	—	—	—	—	—	—
Nichtflüchtiges:	—	—	0,025%	0,020%	—	—

- I. Ammonium chloratum puriss. Ph. H. IV.
- II. " " " " " "
- III. " " " " D. A. B. 5.
- IV. " " " " Ph. H. IV.
- V. " " " " depurat. parve cristall. techn.
- VI. " " " " pur. crist.

Ammonium jodatum.

Ammoniumjodid.

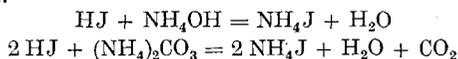
NH₄J

M.-G. 144,96

Das officinelle Produkt ist die reine Verbindung in Form von Kristallkrusten oder als kristallinisches Pulver.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Darstellung durch Neutralisation von Jodwasserstoffsäure mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat²⁾.



¹⁾ Apoth.-Ztg. 48, 177 (1914).

²⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 543.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

In Handelsmustern wurden ausser einem Chloridgehalt vom 0,6% keine Verunreinigungen gefunden¹⁾.

Thiosulfat, das ev. zur Entfärbung eines zersetzten Ammoniumjodids zugesetzt wurde, fand man in einem Handelsmuster²⁾. Feuchtigkeitsgehalt bis 0,8%.

Bis heute ist in den Arzneibüchern noch keine Prüfung auf Nitrat vorgesehen. Da aber Jodkalium auf Nitrat zu prüfen ist und als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Ammoniumjodid benützt wird, so ist vielleicht eine Prüfung bei letzterem nicht überflüssig. Thiosulfat könnte von Ammoniak herrühren oder zur Entfärbung eines zersetzten Ammoniumjodids ev. zugesetzt werden. Jodat könnte vom Jodkalium herrühren.

Reinheitsprüfung.

Aus der Darstellung ergibt sich, dass Ammonium jodatum auf nachfolgende Stoffe zu prüfen ist:

Sinnenprüfung:

Ammoniumjodid muss weiss oder höchstens schwach gelblich und geruchlos sein.

Alkohol- und Wasserunlösliches:

0,20 gr müssen sich in 4 cm³ absolutem Alkohol klar und farblos völlig lösen.

1 gr muss sich in 1 cm³ kaltem Wasser klar und farblos völlig lösen.

Letztere Lösung ist nach Verdünnung mit 6 cm³ Wasser zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden (ca. N = Stammlösung).

Reaktion:

Die Stammlösung reagiere neutral oder höchstens sehr schwach sauer (Alkalien oder Alkalicarbonat).

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0021% Pb oder Cu.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,007% Fe.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00049% Ca.)

Diese Reaktion könnte ev. erübrigt werden, wenn auf einen allfälligen Glührückstand geprüft wird.

¹⁾ Evans Analytical Notes 1909, 8.

²⁾ Evans, Analytical Notes 1911, 8.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00042% SO_4 .)

Chlorid:

Am besten quantitativ titrimetrisch zu bestimmen.

Nitrat:

Man koche 1 cm^3 der Stammlösung mit 2 cm^3 Natronlauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches. Dann gebe man gleiche Teile Eisenpulver und Zinkstaub dazu und erhitze. Es darf dabei kein Ammoniak wahrgenommen werden.

Thiosulfat:

1 cm^3 der Stammlösung darf auf Zusatz von 0,5 cm^3 verdünnter Schwefelsäure weder gefärbt noch getrübt werden.

Cyanid:

1 cm^3 der Stammlösung mit 3 Tropfen Ferrosulfat-Lösung + 1 Tropfen Eisenchlorid-Lösung + 1 cm^3 Natronlauge auf 50–60° erwärmt, darf nach dem Ansäuern mit 1 cm^3 verdünnter Salzsäure innerhalb 5 Minuten keine blaue oder blau-grüne Färbung zeigen.

Glührückstand:

1 gr darf nach dem Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Aussehen:	gelblich	bräunlich	schwach	gelblich
Alkohol- und Wasserunlösliches:	—	Jodgeruch	gelblich	—
Reaktion:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—
Thiosulfat:	—	—	—	—
Cyanid:	—	—	—	—
Glührückstand:	—	—	—	—

I.	Ammonium jodatum	Ph. H. IV.
II.	„	D. A. B. 5.
III.	„	Ph. H. IV.
IV.	„	pulv Ph. H. IV.

IV. Offizinelle anorganische Kaliumsalze.

Kalium arsenicosum solutum.

Fowlersche Lösung.

Offizinell ist eine wässrig-alkoholische Lösung von Arseniger Säure in Kaliumbikarbonat-Lösung mit einem Gehalt von 1% As_2O_3 .

Für die Darstellung dieses Präparates gibt das Arzneibuch eine Vorschrift.

Reinheitsprüfung.

Sinnenprüfung:

Kalium arsenicosum solutum muss klar und farblos sein.

Prüfung auf Abwesenheit von:

Arsensäure:

Da die arsenige Säure durch Oxydation in Arsensäure übergehen kann, so ist es unbedingt nötig, das Präparat auf etwa vorhandene Arsensäure zu prüfen, zumal bei der Titration nur das dreiwertige Arsen bestimmt wird.

In den verschiedenen Pharmacopöen finden sich verschiedene Ausführungsformen dieser Reaktion. Wir haben uns einlässlicher mit denselben beschäftigt und sind zu folgender Form gekommen, die uns als die vorteilhafteste und empfindlichste erschien.

5 cm^3 Fowlersche Lösung neutralisiere man durch tropfenweise Zugabe von verd. Salpetersäure und mische mit 1 cm^3 Silbernitrat-Lösung. Es muss ein gelber, nicht brauner Niederschlag entstehen. Man löse denselben, indem man vorsichtig, ohne zu schütteln, 2 Tropfen verd. Salpetersäure dazugibt. Während des Lösens darf keine Braunfärbung des gelben Niederschlages an den obersten Schichten auftreten.

Empfindlichkeit: 1 mgr Natriumarseniat pro 1 cm^3 Lösung gibt eine noch sehr deutlich erkennbare braunrote Färbung des sich lösenden gelben Niederschlages.

Grössere Mengen Arseniat verursachen von Anfang an einen rotbraunen Niederschlag.

Die U. S. A. IX normiert die Prüfung folgendermassen: 4 cm^3 Lösung werden mit verd. Salpetersäure angesäuert und mit 1 cm^3 Silbernitrat-Lösung versetzt. Die Mischung überschichte man mit Ammoniak-Flüssigkeit. Es darf keine rotbraune Färbung an der Berührungzone beobachtet werden (Arseniat). — Diese Ausführungsform ist viel weniger empfindlich. Bei Anwesenheit geringer Mengen Arsensäure zeigt die Zone die gleiche Gelbfärbung wie bei Abwesenheit von Arsensäure.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=	=
Arsensäure:	—	—	—	—	—	++	++

I.—V. Muster aus verschiedenen Apotheken.
 VI. Ein Restmuster aus dem Jahre 1917.
 VII. „ „ „ „ „ 1924.

Kalium bicarbonicum.

Kaliumbikarbonat.

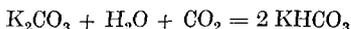


M.-G. 100,11

Offizinelles Produkt ist reinstes, kristallisiertes oder gepulvertes Bikarbonat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Für die Darstellung kommt nur das Goldschmidt'sche Verfahren in Betracht, bei dem man eine Pottasche-Lösung bei 60° in Gegenwart von grobgekörnter Holzkohle mit Kohlensäure behandelt.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Als Verunreinigungen wurden Arsen und Wasserunlösliches²⁾ gefunden.

*Evans*³⁾ gibt an, dass das Salz im allgemeinen sehr rein in den Handel komme.

Reinheitsprüfung.

Da dieses Präparat nach Ph. H. IV. zur Darstellung von Kalium carbonicum verwendet wird, so muss es einen ebenso grossen Reinheitsgrad aufweisen wie letzteres, kann also in eben derselben Weise geprüft werden wie Kalium carbonicum purum.

Sinnenprüfung:

Kalium bicarbonicum muss farblos, bezw. weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Natrium:

Die Natriumflamme darf höchstens vorübergehend auftreten.

Carbonat:

Die Lösung von 1 gr in 19 cm³ Wasser, kalt und ohne Schütteln bereitet, darf sich nach dem Vermischen mit 4 Tropfen 1‰iger Phenolphthalein-Lösung nicht rosa färben.

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 629.

²⁾ *Rev. prod. chim.* **21**, 199—201 (1918).

³⁾ *Evans* *Analyt. Notes* **3**, 29 (1908).

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 19 (ca. 0,5 N).

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0011% SO_4 .)

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,01% Cl.)

Nitrat, Chlorat:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0011% HNO_3 .)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00019% PO_4 .)

Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Formiat:

1 cm^3 Stammlösung in 5 cm^3 Silbernitrat-Lösung gegossen erzeugt einen gelblich-weißen Niederschlag, der sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen dunkler färben darf.

Cyanid:

Erwärmt man die Mischung von 1 cm^3 Stammlösung + 1 Tropfen Ferrosulfat + 1 Tropfen Eisenchlorid + 3 cm^3 verd. Natronlauge gelinde und versetzt hernach mit 4 cm^3 verd. Salzsäure, so darf weder ein blauer Niederschlag noch eine Blau- oder Grünfärbung der Lösung auftreten.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 0,5 gr + 2 cm^3 Wasser + 3 cm^3 verd. Essigsäure.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0030% Fe oder Pb.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0007% Ca.)

Silicat und organische Kaliumsalze:

1 gr werde mit 6 cm^3 verd. Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird gegläht. Er darf sich dabei auch nicht vorübergehend dunkel färben und muss mit verd. Salzsäure aufgenommen eine klare Lösung geben.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Natrium:	+—	+—	+—
Carbonat:	—	—	—
Sulfat:	—	—	—

Chlorid:	—	—	—
Nitrat, Chlorat:	++	—	—
Phosphat:	—	—	—
Sulfid, Sulfit	—	—	—
Thiosulfat, Formiat:	—	—	—
Cyanid:	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—
Calcium:	—	—	—
Silicat, organ. Kaliumsalze:	—	—	—
I. Kalium bicarbonicum purum pulv.			
II. „ „ puriss. Ph. H. IV.			
III. „ „ puriss. Ph. H. IV. pulv.			

Kalium bichromicum.

Kaliumbichromat.



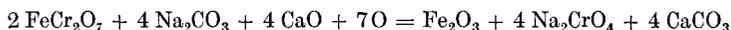
M.-G. 294,20

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Man stellt aus Chromeisenstein durch einen Röstprozess das Natriumchromat, mittelst Schwefelsäure das Bichromat und durch Umsetzung mit Kaliumchlorid das Kaliumbichromat dar.

Chromeisenstein, Soda und gebrannter Kalk (in besonders konstruierten Mischapparaten innigst gemischt), werden in einem Flammenofen der oxydierenden Röstung unterworfen.



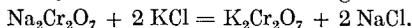
An Stelle von Soda können auch Ätzalkalien verwendet werden.

In schmiedeisernen Druckgefäßen wird das Röstgut ausgelaugt. Die Chromatlösung wird mittels Schwefelsäure in Bichromat übergeführt nach folgender Gleichung:



Das ausgeschiedene Natriumsulfat zentrifugiert oder nutschts man ab und dampft die Lauge ein.

Zur Herstellung von Kaliumbichromat wird die Natriumbichromat-Lauge mit dem entsprechenden Quantum Chlorkalium-Lösung versetzt.



Das ausgeschiedene rohe Kaliumbichromat wird abfiltriert und umkristallisiert, die restierende Mutterlauge weiter eingedampft und zur Kristallisation gebracht.

Ein anderes Verfahren ist die Überführung des Chromats in Bichromat mittelst Chlor, wobei neben Natriumchlorid noch Chlorat entsteht nach der Gleichung:



Das Chlor wird in die 70–80° warme Lauge, welches sich in verbleiten Gefäßen befindet, eingeleitet und das Chlorat vom Chromat auf Grund der verschiedenen Löslichkeit getrennt.

Dieses Verfahren ist billiger und gebräuchlicher.

Handelsbichromat enthält ½–1% Kaliumsulfat und ¼–½% in Wasser unlöslichen Rückstand.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 551.

Reinheitsprüfung.

Das officinelle Kalium bichromicum kann wie folgt auf Verunreinigungen geprüft werden.

Natrium:

Eine gelbe Flammenfärbung darf höchstens vorübergehend auftreten.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 19 (ca. N).

Chlorid:

5 cm³ Stammlösung mit 3 cm³ Salpetersäure (25%) dürfen in der Siedehitze durch 2 Tropfen Silbernitrat-Lösung nicht verändert werden. (Weniger als 0,0006% Cl.)

Es ist unbedingt notwendig, diese Reaktion bei Siedehitze auszuführen, da bei 80° und unter dieser Temperatur ein Niederschlag von Silberbichromat das Erkennen einer Trübung durch Silberchlorid verunmöglichen würde.

Sulfat:

Mit 5 cm³ Stammlösung und 3 cm³ Salpetersäure (25%) muss die Bariumnitrat-Reaktion in der Siedehitze negativ ausfallen. (Weniger als 0,0011% SO₄.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss während einer halben Stunde negativ bleiben. (Weniger als 0,0013% Ca.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Natrium:	+—	+—	+—	+
Chlorid:	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	++	—
Calcium:	—	—	—	—

I. Kalium bichromicum rubrum puriss. Ph. H. IV.

II. " " " " " " " "

III. " " " purissimum cristallisatum.

IV. " " " rubrum techn.

Kalium bromatum.

Kaliumbromid.

KBr

M.-G. 119,02

Offizinelles Produkt ist reines, kristallisiertes oder kleinkristallisiertes oder gepulvertes Kaliumbromid.

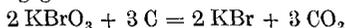
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Darstellungsverfahren:

I. Aus KOH und Br.



Um das KBrO_3 zu reduzieren wird das Gemisch mit Holzkohlenpulver im Flammenofen leicht geglüht.

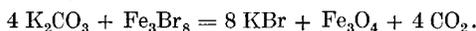


Sind die Ausgangsmaterialien nicht rein genug, so fällt man Sulfate mit etwas Bariumbromid. Noch vorhandenes KBrO_3 kann man durch Ansäuern mit HBr zerstören, muss hernach aber wieder mit Pottasche alkalisch machen.

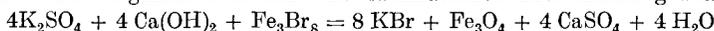
II. Da heute hauptsächlich Kalilauge, welche durch Elektrolyse dargestellt wurde, in den Handel kommt, und diese meistens Chlor enthält, so nimmt man jetzt vielfach Pottasche.



III. Umsatz mit Eisenbromürbromid.



IV. Auch nach folgender Reaktion wird fabrikatorisch Bromkalium gewonnen:



Technisches Kaliumsulfat ist immer mit Natriumsalzen verunreinigt, die dann auch dem Kaliumbromid beigemischt bleiben.

V. Nach Hüttner:



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Verfälschungen bis zu 90% mit Kristallzucker²⁾ Gehalt von 10% K_2CO_3 ³⁾. Verwechslung mit NaBr und Rückstand von 10%⁴⁾. Schulz⁵⁾ fand in Kaliumbromid russischer Provenienz grosse Mengen Chlorat als Beimengung. L. Kroeber⁶⁾ fand als Verunreinigung Sulfat, Eisensalze, Carbonate. Andere Muster zeigten als Verunreinigung Jodid, Eisensalze, Carbonat⁷⁾, Brombromkalium⁸⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das officinelle Kalium bromatum durch folgende Stoffe verunreinigt sein kann:

Sinnenprüfung:

Kalium bromatum muss farblos sein.

Wasserunlösliches:

1 gr muss sich in ca. 2 cm³ Wasser klar und ohne Rückstand lösen.

Natrium:

Die Flammenfärbung muss von Anfang an violett sein. (Keine Gelbfärbung!)

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 115.

²⁾ West. Pennsylvania Ret. Drug. 14 (1916).

³⁾ Oil, Paint and Drug. Rep. 90, 46 (1916).

⁴⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 6, 413 (1917).

⁵⁾ Apoth. Ztg. 43, 726 (1909).

⁶⁾ S. A. Z. 9, 107 (1923).

⁷⁾ Pharm. Zentrbl. 60, 565 (1919).

⁸⁾ Evans, Analyt. Notes, 6, 58 (1912).

Alkalicarbonat:

Angefeuchtetes Lackmuspapier darf durch zerriebenes und befeuchtetes Kaliumbromid innerhalb einer Minute nicht gebläut werden (Beurteilung auf der Unterseite des Papiers.) (Vgl. Kalium jodatum.)

Chlorat, Bromat, Barium.

Zu 1 gr zerriebenem Kaliumbromid gibt man 1 cm³ verd. Schwefelsäure und 1 cm³ Wasser. Weder in der Kälte noch in der Wärme darf eine Gelbfärbung auftreten.

Nach *Schulz*¹⁾ ist Chlorat eine häufige Verunreinigung, auf die unter allen Umständen zu prüfen ist. Wir haben 8 Muster verschiedener Provenienz auf Chloratgehalt untersucht; 7 Proben erwiesen sich als Chloratfrei, während eine Probe grossen Chloratgehalt aufwies, wie folgende Ergebnisse beweisen:

1. 1 gr zerriebenes Kaliumbromid gab mit 1 cm³ verd. Schwefelsäure und 1 cm³ Wasser sofort in der Kälte eine intensive Gelbfärbung, wobei erstickend riechendes Gas entwickelt wurde.

2. 0,5 gr zerriebenes Kaliumbromid wurden mit 2 cm³ konz. HCl 2 Minuten geschüttelt. Schon beim ersten Tropfen Salzsäure zeigte sich Gelbfärbung und nach Zusatz der ganzen Menge Salzsäure wies die Flüssigkeit Gelbfärbung und starken Chlorgeruch auf. Nach dem Verdünnen mit 6 cm³ Wasser und Zufügen von 10 Tropfen einer frisch bereiteten Jodzinkstärkelösung entstand sofort intensive Blauviolett-Färbung. Nach dieser Methode lassen sich noch sehr kleine Mengen Chlorat nachweisen. Die aufgestellte Forderung kann als erfüllbar bezeichnet werden, zumal 7 Proben verschiedener Handlungshäuser der Prüfung standhielten, was beweist, dass Kalium bromatum *chloratfrei geliefert werden kann*. Da sich ein Zusatz von Chlorat bei der Titration nicht bemerkbar machen würde, so erscheint uns eine Prüfung angezeigt.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 9 (ca. N).

Chlorid:

Nachweis kann mit der Titration verbunden werden.

Jodid:

Eisenchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% HJ.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0054% Pb.)

¹⁾ *Schulz*, Pharm. Zentrbl. 50, 1048 (1909).

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,036% Fe oder Pb.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00063% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% Mg.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=
Natrium:	—	—	—	—	—	—
Alkalikarbonat:	++	—	+	—	++	++
Chlorat	—	—	++	—	—	—
Bromat, Barium:	—	—	—	—	—	—
Jodid:	—	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—	—	—

- I. Kalium bromatum purum Ph. H. IV.
- II. „ „ cryst. Ph. H. IV.
- III. „ „ pur. Ph. H. IV.
- IV. „ „ puriss. pulv.
- V. „ „ pur. Ph. H. IV.
- VI. „ „ D. A. B. 5.

Ferner wurden noch 8 Handelsmuster aus verschiedenen Apotheken untersucht welche den gestellten Anforderungen standhielten.

Kalium carbonicum purum.

Reines Kaliumkarbonat.



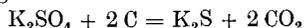
M.-G. 138,20

Offizinelles Produkt ist das reine, pulverförmige Karbonat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

1. Leblanc-Verfahren (veraltet).

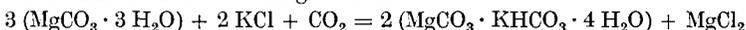
Nach Angaben von Leblanc selbst werden 100 T. K_2SO_4 , 81,5 T. Kreide und 40,8 T. Kohle zusammengesmolzen.



¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 614.

2. Neustassfurter Verfahren.

Beruhet auf der Schwerlöslichkeit des Kaliummagnesiumbikarbonats, welches bei der Einwirkung von Magnesiumcarbonat und Kohlensäure auf eine Lösung von Chlorkalium als kristallinischer Niederschlag entsteht.

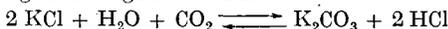


Diese Verbindung wird durch heisses Wasser zerlegt:



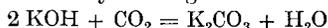
3. Elektrolyse.

Nach Hargreaves wird Kaliumchlorid-Lösung elektrolysiert, wobei gleichzeitig CO_2 in die Zersetzungszelle eingeleitet wird.



Es ist nicht möglich, Pottasche mit weniger als 1–1,5% KCl herzustellen.

4. Carbonisieren von Elektrolytkalilauge mit Kalk- oder Koksgasen.



5. Gewinnung aus Holzasche.

In waldreichen und verkehrsarmen Ländern wird das Holz verbrannt und die Asche mit Wasser ausgelaugt. Das Produkt enthält 50–80% K_2CO_3 , 5–20% K_2SO_4 , 3–15% Na_2CO_3 , 2–10% KCl und andere Salze, wie z. B. K_2SiO_3 und K_3PO_4 .

6. Gewinnung aus Schlempekohle.

Schlempekohle enthält 40–70% Pottasche. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie bei der Holzkohle, und man erhält auch ein analog unreines Produkt.

7. Auch aus dem Wollschweiss der Schafe kann Pottasche gewonnen werden.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Nach Evans¹⁾ enthalten die Handelsqualitäten oft erhebliche Mengen Arsen und Chlorid; die reineren Sorten bis 0,15 % Chlorid (berechnet als KCl); in 63 untersuchten Mustern variierte der As-Gehalt von 4–64,2 und in „commercial“ bis 100 per Million²⁾. Ferner wurde Phosphat gefunden³⁾.

Lunge-Berl prüft Handelspottasche quantitativ auf: Gesamtalkalität, Kaligehalt, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Unlösliches, Kaliumsilicat, H_3PO_4 , Na_2CO_3 , Eisen.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das Kaliumkarbonat durch eine Unmenge Stoffe verunreinigt sein kann. Im Handel werden 80–84, 90–92, 96–98proz., ferner reine und reinste Sorten unterschieden.

Das officinelle Kalium carbonicum purum kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Kalium carbonicum purum muss weiss, geruchlos und trocken sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Natrium:

Die gelbe Flammenfärbung darf höchstens vorübergehend auftreten.

¹⁻³⁾ Evans, Analyt. Notes, 3, 29 (1908); do. 8, 55, 91 (1914).

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 14 (ca. N).

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss in der Hitze negativ ausfallen. (Weniger als 0,00084% SO_4 .)

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,084% Cl).

Nitrat, Chlorat:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0007% HNO_3).

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00014% PO_4).

Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Formiat:

1 cm^3 Stammlösung in 5 cm^3 Silbernitrat-Lösung gegossen erzeugt einen gelblich-weissen Niederschlag, der sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen dunkler färben darf.

Cyanid:

Erwärmt man die Mischung von 1 cm^3 Stammlösung + 1 Tropfen Ferrosulfat + 1 Tropfen Eisenchlorid + 3 cm^3 verd. Natronlauge gelinde und versetzt hernach mit 4 cm^3 verd. Salzsäure, so darf weder ein blauer Niederschlag noch eine Blau- oder Grünfärbung der Lösung auftreten.

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0014% Mg.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 0,5 gr + 3 cm^3 Wasser + 4 cm^3 verd. Essigsäure.

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00098% Ca.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0042% Fe oder Pb.)

Silicat:

1 gr werde mit 6 cm^3 verd. Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird geglüht. Er darf sich dabei auch nicht vorübergehend dunkel färben und muss mit verd. Salzsäure aufgenommen eine klare Lösung geben.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Natrium: (+ — = höchstens geringe Mengen)	+—	+—	+—	+—
Sulfat:	—	+	—	—
Chlorid:	—	—	—	—
Nitrat, Chlorat:	—	—	—	—
Phosphat:	—	—	—	—
Sulfid, Sulfit, Formiat, Thio- sulfat:	—	—	—	—
Cyanid:	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Schwermetalle	—	—	—	—
Silikat:	—	—	—	—

- I. Kalium carbonicum purissimum Ph. H. IV.
 II. „ „ purum pulv. Ph. H. IV.
 III. „ „ pur. „Merck“.
 IV. „ „ puriss. pulv.

Kalium carbonicum depuratum.

Gereinigte Pottasche.



M.-G. 138,20

Darstellungsmethoden und Verunreinigungen vide bei Kalium carbonicum purum.

Da Kalium carbonicum depuratum nur für äusserliche Zwecke zu verwenden ist, muss es nicht denselben Reinheitsgrad aufweisen wie Kalium carbonicum purum. Die Prüfung kann sich auf einige der hauptsächlichsten Verunreinigungen erstrecken.

Reinheitsprüfung.

Sinnenprüfung:

Gereinigte Pottasche muss weiss sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Natrium:

Eine gelbe Flammenfärbung darf höchstens vorübergehend auftreten.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 1 gr + 6 cm³ Wasser + 8 cm³ verd. Essigsäure.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0052% Fe oder Pb.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss in der Hitze negativ ausfallen. (Weniger als 0,00084% SO₄.)

Chlorid:

Man verdünne 1 cm³ Stammlösung mit 9 cm³ Wasser. Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,84% Cl.)

Wie die Prüfungen zeigten, geben alle Handelsmuster bei Verwendung der Stammlösung zur Prüfung auf Chlorid stark positive Reaktion. Da das Produkt aber den andern Prüfungen standhält, so ist es angezeigt, mit einer nur 0,1 N Stammlösung auf Chlorid zu prüfen.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	grau
Arsen:	—	—	—	—
Natrium:	+—	+—	+—	+—
Schwermetalle:	—	—	—	+
Sulfat:	+	—	—	+
Chlorid: (+—= höchstens geringe Mengen)	+—	+—	+—	++
I. Kalium carbonicum depur. sicc. 92% Ph. H. IV.				
II. „ „ depurat. 95/96				
III. „ „ depurat. 92/95% Ph. H. IV.				
IV. „ „ depur. (techn.)				

Kalium chloricum.

Chlorsaures Kalium.

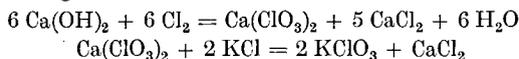


M.-G. 122,56

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Nach dem alten Verfahren wurde Chlor in Kalkmilch geleitet und das entstandene Ca(ClO₃)₂ mit KCl umgesetzt.

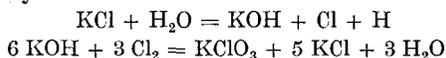


¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 451.

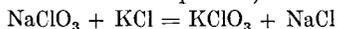
H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl., 156.

Lunge-Berl, Taschenbuch f. d. anorg. chem. Grossindustrie, VI. Aufl., 208.

Dieses Verfahren ist nun ganz durch die Elektrolyse von KCl verdrängt worden (Gall und Montlaur). Elektrolyse:



Da das Salz sehr schwer löslich ist, kann es durch Umkristallisieren sehr rein erhalten werden. Hauptverunreinigung ist KCl. Daneben sollte vielleicht auf Ca und Fe geprüft werden. Da die Möglichkeit geboten ist, Natriumchlorat darzustellen und dasselbe mit KCl umzusetzen, sollte man auf Natrium prüfen¹⁾.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Als Verunreinigungen wurden gefunden: Arsen²⁾, Nitrat und Nitrit³⁾, Bromat⁴⁾, Schwermetalle (40–50 per Million Pb⁵⁾, Perchlorat⁶⁾, Hypochlorit⁷⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das officinelle Kalium chloricum durch eine Unmenge Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Kalium chloricum muss weiss und geruchlos sein.

Nitrat:

Man erwärme 1 gr Substanz mit 5 cm³ Natronlauge und je 0,5 gr Zinkstaub und Eisenpulver. Mit angefeuchtetem Lackmuspapier darf kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Bromat:

Man versetze eine Lösung von 1 gr in 50 cm³ Wasser mit 3 cm³ 0,5 N Kaliumjodid-Lösung, 3 cm³ verd. Salzsäure und 1 cm³ Stärkelösung. Es darf innerhalb 5 Minuten höchstens eine schwache Blaufärbung auftreten, die auf Zusatz von 1 Tropfen 0,1 N Natriumthio-sulfat-Lösung wieder verschwinden muss.

Diese Lösung muss neutral reagieren.

Arsen:

Werden 0,5 gr Substanz in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 2 cm³ Wasser und 10 cm³ Natriumhypophosphit auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt (Abzug!) bis die Lösung farblos geworden, dann mit weiteren 5 cm³ Natriumhypophosphit versetzt und während 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, so darf weder ein dunkler Niederschlag noch eine Braunfärbung der Lösung auftreten. Im Zweifelsfalle ist nach Verdünnung mit Wasser mit Äther auszuschütteln. Es darf keine braune Ausscheidung in der Grenzschicht auftreten.

¹⁾ Richter, Lehrb. d. anorg. Chem. 422, XIII. Aufl. (1914).

²⁾ Rev. prod. chim. **21**, 199–216 (1918).

³⁾ Proc. Nat. Wholesale Drug. Assoc. 507 (1917).

⁴⁾ Pharm. Ztg. **57**, 105 (1912).

⁵⁾ Evans, Analyt. Notes **4**, 46 (1909).

⁶⁾ Pharm. Weekbl. 1908 No. 24 ref. Pharm. Ztg. **53**, 535 (1908).

⁷⁾ Pharm. Ztg. **52**, 147 (1907).

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 17 (ca. 0,5 N).

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0006% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0010% SO₄.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0012% Ca.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0054% Fe oder Pb.)

Chlorit und Hypochlorit:

3 cm³ Stammlösung versetze man mit 1 Tropfen Jodzinkstärkelösung. Es darf innerhalb 5 Minuten keine Blaufärbung auftreten.

Die Prüfung auf Chlorite und Hypochlorite, wie sie *E. Merck*¹⁾ angibt, fällt immer positiv aus. Die Lösung anzusäuern ist nicht statthaft, worauf bereits *Treadwell* aufmerksam macht. Die Reaktion muss nach *Treadwell* ohne Säurezusatz ausgeführt werden, wodurch noch 0,1 mgr Hypochlorit sofort nachgewiesen werden kann.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—
Bromat:	+	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—
Chlorit, Hypochlorit	—	—	—	—

- I. Kalium chloricum puriss. parve cryst. Ph. H. IV.
 II. „ „ „ „ Santoninform.
 III. „ „ „ „ pulv.
 IV. „ „ „ „ parve cryst. Ph. H. IV.

Kalium hypermanganicum.

Übermangansaures Kalium.



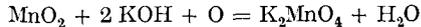
M.-G. 158,03

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Salz.

¹⁾ *Merck*, Prüfung der chem. Reagentien auf Reinheit. II. Aufl.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

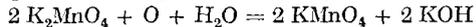
Natürlicher Braunstein oder ein möglichst hochprozentiges Mangandioxyd, wie es als Nebenprodukt von Oxydationsprozessen der organischen Technik gewonnen wird, wird mit Ätzalkalien in gusseisernen Kesseln verschmolzen, wobei Kaliummanganat nach folgender Gleichung entsteht:



Von den vielen Methoden der Permanganatherstellung aus der Rohschmelze hat sich in kleineren Betrieben das Kohlensäure-Verfahren, bei welchem in die wässrige Lösung der Schmelze Kohlensäure eingeleitet wird, behauptet.



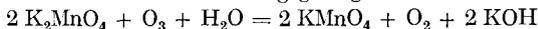
Grössere Betriebe benutzen ausschliesslich das elektrochemische Verfahren. Bei diesem Verfahren löst man die Schmelze mittelst Lauge und elektrolysiert in Eisenkesseln. Dabei oxydiert sich das Manganat nach folgender Gleichung:



Gegenüber dem Kohlensäure-Prozess hat die Oxydation mit Chlor den Vorteil, dass das gesamte Manganat in Permanganat übergeführt wird, wie dies aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Diesem Verfahren ist der Ozon-Prozess weit überlegen, doch zu kostspielig, so dass er in der Praxis nicht zu dauernder Einführung gelangt ist.



Das gebildete Salz lässt man auskristallisieren und trocknet dasselbe in Vakuum-trockenschränken.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Von 17 Mustern waren nur 9 der Pharmakopöe entsprechend teils wegen zu geringem Gehalt, teils verunreinigt mit Kohle²⁾. Wieder andere enthielten als Verunreinigung Chlorid und Sulfat³⁾, auch Eisenoxyd und Unlösliches⁴⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das officinelle Kalium hypermanganicum durch viele Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Die Prüfungen auf die hauptsächlichsten Verunreinigungen lassen sich sämtlich mit nachfolgender Stammlösung ausführen.

0,5 gr Kaliumpermanganat werden mit 25 cm³ Wasser und 2 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat muss farblos sein.

Sulfat:

Mit dem Filtrat muss die Bariumnitrat-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0016% SO₄.)

Chlorid:

Die Silbernitrat-Reaktion muss mit dem Filtrat negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% Cl.)

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 17.

²⁾ Proc. Pennsylv. Pharm. Assoc. 90 (1917).

³⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 4, 227 (1915).

⁴⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 8, 756 (1919).

Nitrat:

Die Ferrosulfat-Reaktion muss mit dem Filtrat negativ ausfallen.

Chlorat:

Um die Prüfung auf Chlorat, das von der Darstellung her als Verunreinigung anwesend sein könnte, mit dem gleichen Filtrat vornehmen zu können, mussten wir zuerst untersuchen, ob der zugefügte Alkohol keine störende Wirkung ausübe und die Frage beantworten: Gibt Chlorat in wässriger Lösung mit Alkohol erhitzt Chlorid?

Nachdem wir an Hand von einigen Versuchen die Frage verneinen konnten, stellten wir folgende Forderung auf:

3 cm³ des Filtrates dürfen auf Zusatz von 3 cm³ verd. Schwefelsäure und 10 Tropfen Jodzinkstärkelösung binnen 10 Minuten nicht blau gefärbt werden.

Arsen:

Mit 2 cm³ des Filtrates muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0028% As.)

Ev. wäre noch die Prüfung auf *Unlösliches* auszuführen:

1 gr Substanz werde in 10 cm³ Wasser heiss gelöst. Dazu gebe man 10 cm³ verd. Schwefelsäure und nach dem Abkühlen nach und nach Wasserstoffsperoxyd (3%) bis zur Entfärbung (21 cm³). Es dürfen keine ungelösten Stoffe hinterbleiben.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sulfat:	—	—	—	—
Chlorid:	—	+	++	+
Nitrat:	—	—	—	—
Chlorat:	—	—	—	—
Arsen:	—	—	—	—
Unlösliches:	—	—	—	—

I.	Kalium hypermanganicum	purum parve crystall. Ph. H. IV.
II.	„	purum cristallisatum Ph. H. IV.
III.	„	technic.
IV.	„	purum grosse crystall. Ph. H. IV.

Kalium jodatum.

Jodkalium.

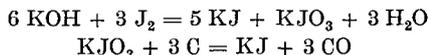
KJ

M.-G. 166,02

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder feinkristallisierte Salz.

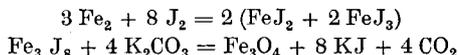
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

1. Darstellung von Jodkalium durch Einwirkung von Jod auf Kalilauge und nachherige Reduktion des nebenbei entstandenen Jodats mit Kohle.



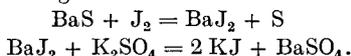
Man muss den grössten Wert auf die Reinheit der Kalilauge legen (vide Kalium hydricum), da eine Trennung des sehr leicht wasserlöslichen Kaliumjodids von Fremdsalzen schwierig ist.

2. Einwirken von Jod auf Eisen und Fällen der Jodeisenlauge mit Pottasche.

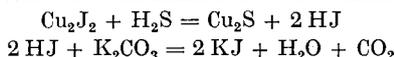


Nach diesem Verfahren wird ein sehr reines Produkt erhalten. Das gelöste Eisen wird durch Schwefelwasserstoff gefällt.

3. Durch folgende Umsetzung:



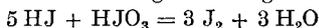
4. Zersetzung von Kupferjodür mit Schwefelwasserstoff und Neutralisation des entstandenen Jodwasserstoffs mit Kaliumkarbonat oder Kaliumbikarbonat.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Als häufigste Verunreinigungen wurden gefunden: Chlorid²⁾, Sulfat³⁾, Natrium⁴⁾, Jodat⁵⁾ und als Verfälschung Kaliumbromid⁶⁾.

Bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure nimmt jodathaltiges Jodid eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung und Jodgeruch an:



Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Kalium jodatium durch viele Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Kaliumjodid muss weiss und geruchlos sein.

Alkalikarbonat:

0,5 gr in 10 cm³ Wasser gelöst, darf durch einen Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht rot gefärbt werden. Wir haben für diese Prüfung verschiedene Vorschriften ausprobiert. Nach den Vorschlägen der U. S. A. X war es unmöglich, in 10 cm³ 10proz. KJ-Lösung + 0,1 cm³ 0,1 N H₂SO₄ + 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung Alkali nachzuweisen, während mit Phenolphthaleinpapier an gleichen Handelsmustern eine positive Reaktion erhalten wurde. Wollte man die Reaktion mit Lackmuspapier ausführen, so wäre es unbedingt nötig, die Zeitdauer

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 544.

²⁾ Proc. Nat. Wholesale Drug. Assoc. 223 (1921).

³⁾ Evans, Analyt. Notes 8, 55 (1913).

⁴⁾ Proc. Pennsylv. Pharm. Assoc. 116 (1920).

⁵⁾ Arch. Pharm. 262, 28 (1924).

⁶⁾ Pharm. Ztg. 66, 689 (1922).

der Beobachtung auf 1 Minute zu beschränken und etwa folgendermassen zu normieren:

Man gibt etwas zerriebenes Kaliumjodid auf rotes Lackmuspapier und befeuchtet das Salz mit Wasser. Das Lackmuspapier darf innerhalb 1 Minute auf der Unterseite keine Blaufärbung zeigen.

Natrium:

Beim Glühen am Platindraht muss die Flamme von Anfang an violett gefärbt sein.

Nitrat:

0,5 gr erwärme man mit einer Mischung von 5 cm³ konz. Natronlauge und je 0,5 gr Zinkstaub und Eisenpulver. Mit angefeuchtetem Lackmuspapier darf kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 2 gr + 12 cm³ Wasser (ca. N).

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00036 % SO₄.)

Jodat, Barium:

2 cm³ Stammlösung dürfen durch 3 Tropfen verd. Schwefelsäure weder sofort gefärbt, noch binnen 5 Minuten getrübt werden.

Cyanid:

Zu 1 cm³ Stammlösung gebe man 1 Tropfen Ferrosulfat-Lösung + 1 Tropfen Eisenchlorid + 3 cm³ verd. Natronlauge, erwärme gelinde und übersättige mit 4 cm³ verd. Salzsäure. Es darf weder eine Blau- noch Grünfärbung auftreten.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0018 % Fe oder Pb.)

Da es vorgekommen, dass Kaliumjodid mit relativ grossen Mengen (ca. 25%) Kaliumbromid verfälscht wurde, so scheint eine Prüfung darauf zweckmässig. Eine solche Verfälschung wurde ermöglicht und blieb lange Zeit unentdeckt infolge einer fehlerhaften Prüfungsmethodik auf Bromid im D. A. B. 5. (vgl. Arch. Pharm. **262**, 55 (1924)). Das Vorkommnis illustriert die Bedeutung und Notwendigkeit zuverlässiger und umfassender Reinheitsprüfungen der Arzneistoffe in drastischer Weise. Die Prüfung auf KBr lässt sich mit der quantitativen Bestimmung des Jodids verbinden, wie es die Ph. H. IV. macht, oder auch nach Rupp¹⁾ in nachfolgender Weise ausführen.

Bromid, Thiosulfat:

Werden 0,1 gr Kaliumjodid in 4 cm³ Ammoniak (10%) gelöst und unter Umschütteln 7 cm³ Silbernitrat-Lösung dazu gegeben und filtriert, so darf das Filtrat nach Zusatz von 14 cm³ verd. Salpeter-

¹⁾ Rupp, Apoth. Ztg. **56**, 452 (1922).

säure weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt¹⁾, noch bei nachfolgendem Kochen dunkel gefärbt werden. Nach *Rupp*²⁾ verursachen 5% KBr eine Trübung bis zur Undurchsichtigkeit.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Alkalikarbonat:	++	++	++	+++	—
Natrium:	—	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—	—
Jodat, Barium:	—	—	—	—	—
Cyanid:	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	—
Bromid, Thiosulfat:	—	—	—	—	—

- I. Kalium jodatum Ph. H. IV.
- II. „ „ D. A. B. 5.
- III. „ „ Rezepturform.
- IV. „ „ puriss. cryst. Ph. H. IV.
- V. „ „ puriss. Ph. H. IV.

Kalium nitricum.

Kaliumnitrat.



M.-G. 101,11

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Nitrat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen³⁾.

Als Kaliumnitrat kommt nur der Konversionssalpeter in Betracht, erhalten durch die Umsetzung von Chilesalpeter und Kaliumchlorid.



Diese Umsetzung wird in abgedeckten Pfannen, die mit kupfernen Heizschlangen ausgerüstet sind, ausgeführt. Hauptverunreinigung des Rohsalpeters ist Kochsalz. Um einem Gelbstich zu begegnen, wird etwa 0,02% Ultramarin zur heissen, gut geklärten Salpeterlösung gegeben.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Die häufigsten Verunreinigungen sind: Arsen, Chlorid, Chlorat⁴⁾. Von 166 Mustern waren 49 Natriumnitrat und 7 Gemische von Natrium- und Kaliumnitrat⁵⁾. Der grösste Arsengehalt betrug 10 Teile per Million⁶⁾. Ultramarin.

¹⁾ Eventuell Vergleich mit einer Mischung von 1 cm³ Chlorid-Vergleichslösung (0,1 mgr NaCl = 0,06 mgr. Cl pro 1 cm³) + 1cm³ verd. Salpetersäure + 20 cm³ Wasser + 1 cm³ Silbernitrat. Es darf keine stärkere Trübung konstatiert werden als bei dieser Mischung.

²⁾ *Rupp*, Apoth. Ztg. **56**, 452 (1922).

³⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 616.

⁴⁾ *Evans*, Analyt. Notes, **8**, 55 (1913).

⁵⁾ Bull. Lat. Inl. Ref. Dept. Canada No. 323 (1915).

⁶⁾ *Evans*, Analyt. Notes **4**, 46 (1909).

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Kalium nitricum durch die gleichen Stoffe verunreinigt sein kann, wie Natrium nitricum (vide S. 125). Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Kalium nitricum muss weiss, trocken und geruchlos sein.

Natrium:

Die Natriumflamme darf höchstens vorübergehend auftreten.

Arsen:

Werden 0,5 gr Substanz in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 2 cm³ Wasser und 10 cm³ Natriumhypophosphit auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, (Abzug!) bis die Lösung farblos geworden, dann mit weiteren 5 cm³ Natriumhypophosphit versetzt und während 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, so darf weder ein dunkler Niederschlag noch eine Braunfärbung der Lösung auftreten. Im Zweifelsfalle ist nach Verdünnung mit Wasser mit Äther auszuschütteln. Es darf keine braune Ausscheidung in der Grenzschicht auftreten.

Diese Lösung muss neutral reagieren.

Chlorat:

In eine Uherschale giesse man 1 cm³ konz. Schwefelsäure und streue darauf einige Körnchen Kaliumnitrat. Es darf keine grün-gelbe Färbung auftreten. Diese Reaktion, sowie die obige Chlorid-Reaktion erübrigen sich, wenn in nachfolgender Weise auf Perchlorat geprüft wird.

Perchlorat:

1 gr Substanz werde schwach geglüht und der Rückstand in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 1 cm³ verd. Salpetersäure angesäuert. Mit 1 cm³ dieser Lösung muss die Silbernitrat-Reaktion negativ ausfallen.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 9 (ca. N).

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00031% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% PO₄.)

Nitrit, Jodat:

Jodzinkstärke-Reaktion muss negativ ausfallen.

Jodid:

Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% HJ.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00063% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% Mg.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Fe oder Pb.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Natrium	—	—	—	++
Arsen:	—	—	—	+
Chlorat:	—	—	—	—
Perchlorat:	—	—	—	++
Chlorid:	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—	++
Phosphat:	—	—	—	—
Nitrit, Jodat:	—	—	—	—
Jodid:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—
Schwermetalle	—	—	—	+

- I. Kalium nitricum pur. pulv. Ph. H. IV.
- II. " " puriss. cryst. Ph. H. IV.
- III. " " puriss.
- IV. " " techn.

Kalium silicicum solutum.

Kaliwasserglas.

Offizinelles Produkt ist das reine, nicht technische Wasserglas.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Zur Gewinnung werden 45 Teile Quarzsand, 30 Teile Pottasche und 25 Teile Kohle zusammengeschmolzen, oder man erhitzt feinen Sand mit einem Kaliumsalz im Autoklaven 6–8 Stdn. auf 400–600°.

Reinheitsprüfung.

Von der Darstellung her kann Kalium silicicum solutum durch Sulfid, Sulfat, Hydroxyd, Schwermetalle verunreinigt sein. Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 631.
H. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie, XI. Aufl. 266.

Sinnenprüfung:

Das officinelle Kalium silicicum solutum muss klar und farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt sein.

Spez. Gew. 1,285—1,320 (32—35° Bé).

Karbonat und Sulfid.

Eine Mischung von 1 cm³ Kaliwasserglas und 20 cm³ Wasser darf beim Ansäuern mit 2 cm³ verd. Essigsäure weder aufbrausen noch einen Geruch nach Schwefelwasserstoff aufweisen.

Schwermetalle:

Mit obiger Lösung muss die Natriumsulfid-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,006% Fe oder Pb.)

Alkalihydroxyd:

Verreibt man je 10 cm³ Kaliwasserglas und Weingeist miteinander und filtriert, so müssen 10 cm³ auf Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und 5 Tropfen 0,1 N. Salzsäure farblos sein.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	gelb
Carbonat und Sulfid	—	—	—	+
Schwermetalle:	—	—	—	—
Alkalihydroxyd:	—	—	—	++

I.	Kalium silicicum solutum	Ph. H. IV.
II.	„ „ „	„ „ „
III.	„ „ „	„ „ „
IV.	„ „ „	techn. 30/33%.

Kalium sulfuricum.

Kaliumsulfat.

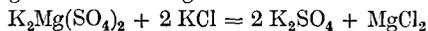


M.-G. 174,27

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Sulfat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Zur Zeit werden die grössten Mengen Kaliumsulfat ausschliesslich industriell durch Wechselersetzung von Kaliummagnesiumsulfat und Kaliumchlorid gewonnen.



Dieses Kaliumsulfat wird in 2 Marken geliefert:

1. Min. 96% K_2SO_4 und Max. 1% Cl.
2. Min. 90% K_2SO_4 und Max. 2½% Cl.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. IV. 610.

Reinheitsprüfung.

Das officinelle Kalium sulfuricum kann durch viele Stoffe verunreinigt sein. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Kalium sulfuricum muss weiss und geruchlos sein.

Natrium:

Die Natriumflamme darf höchstens vorübergehend auftreten.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 11 (ca. N).

Die Stammlösung muss klar und farblos sein und neutral reagieren.

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,06% Cl.)

Nitrat:

Ferrosulfat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,062% Fe.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,003% Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,01% Fe.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0007% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0011% Mg.)

Ammonium:

Nessler's Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00011% NH₃.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Natrium:	—	—	—	—	—
Reaktion:	=	=	=	=	=
Chlorid:	—	—	—	—	+
Nitrat:	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—	—

Calcium:	—	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—	—
Ammonium:	—	—	—	—	+

I.	Kalium sulfuricum	puriss. cryst.	Ph. H. IV.
II.	„	„	puriss. cryst. Ph. H. IV.
III.	„	„	puriss. pulvis.
IV.	„	„	pulvis.
V.	„	„	techn.

V. Offizinelle anorganische Natriumsalze.

Natrium arsenicicum.

Sekundäres Natriumarseniat.



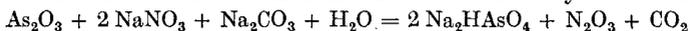
Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Heptahydrat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

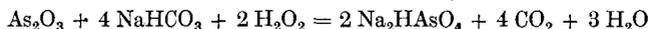
Das Dinatriumsalz wird erhalten durch Kochen von Arsensäure mit Sodalösung bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht¹⁾.



Ferner kann man es erhalten durch Erhitzen von Arsenrioxyd und Natriumnitrat.



Eine neue Darstellungsmethode beschreibt *Sjöström*²⁾. Diese beruht auf folgender Gleichung:



Das Dinatriumsalz kommt entwässert oder kristallisiert mit 1, 4, 7 oder 12 Mol. Wasser in den Handel.

Reinheitsprüfung.

Von den Darstellungsmethoden her könnte das Salz verunreinigt sein durch: As^{+++} , OH' , Na' , CO_3'' , NO_3' und durch die Verunreinigungen der Soda. Es kann zweckmässig in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium arsenicicum muss weiss und geruchlos sein.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 9 (ca. N).

Arsenit:

Natriumsulfid fällt zwar 5-wertiges As aus schwach essigsaurer Lösung nicht sofort, wohl aber 3-wertiges Arsen; doch ist die Reaktion nicht sehr empfindlich. Ebenso lässt sich auch Natriumhypophosphit nicht anwenden, da in der Kälte keine Reaktion eintritt und in der

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 378.

²⁾ *Pharm. Ztg.* 59, 368 (1914).

Wärme 3- und 5-wertiges Arsen reduziert werden. Ein anderer Weg lässt sich einschlagen mit Silbernitrat:

Man gebe zu 1 cm³ Stammlösung 1 cm³ Silbernitratlösung und löse den Niederschlag mit 1 cm³ Ammoniak. Beim nachherigen Kochen während einer Minute darf weder ein Niederschlag noch eine Braunfärbung auftreten. (Weniger als 0,000018% As₂O₃.)

Carbonat und Sulfat:

1 cm³ der Lösung darf auf Zusatz von 1 cm³ Salpetersäure keine Gasentwicklung zeigen und die Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

*Kolthoff*¹⁾ empfiehlt zur Prüfung auf Carbonat folgende Methode:

Eine Lösung 1 : 10, mit 3 gr. NaCl versetzt, soll gegen Phenolphthalein nur so schwach alkalisch reagieren, dass die Farbe nach Zusatz von 0,1 cm³ 0,1 N Salzsäure verschwunden ist. Auf diese Weise ist Carbonat in Menge von 1 : 1000 noch nachweisbar.

Nitrat:

Die Ferrosulfat-Reaktion muss negativ ausfallen.

Chlorid:

Der durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag muss sich mit verd. Salpetersäure vollständig lösen, und die Lösung muss klar sein. (Weniger als 0,00031% Cl.)

Calcium:

Die Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00063% Ca.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Pb.)

Eisen (eventuell):

Die Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,036% Fe.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsenit:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	+	—
Carbonat (n. <i>Kolthoff</i>)	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—

I.	Natrium arsenicum	pur. cryst.	Ph. H. IV.
II.	„	„	puriss. cryst. Ph.H. IV.
III.	„	„	„ „ „ „
IV.	„	„	„ „ „ „

¹⁾ *Kolthoff*, Der Gebrauch von Farben-Indikatoren 104 (1921).

Natrium arsenicum solum.

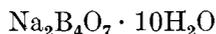
Pearson's Arsenlösung.

Offizinell ist eine reine wässrige Lösung mit einem Gehalte von 0,2% $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Da wohl jeder Apotheker dieses Präparat selbst darstellt, so erübrigt sich eine qualitative Prüfung, wenn das dazu verwendete Natrium arsenicum den von der Pharmakopöe verlangten Reinheitsgrad besitzt.

Natrium biboricum.

Borax.



M.-G. 381,76

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

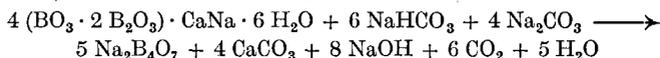
Borax findet sich natürlich in Tibet als Tinkal. Als Verunreinigungen enthält er neben Kochsalz Natrium- und Calciumsulfat und häufig bis 20% unlösliche Stoffe.

Wichtig ist das Vorkommen in Kalifornien. Dort lässt man aus dem Wasser den Borax auskristallisieren, der etwa 1,4% unlösliche Substanzen, 1,2% Natriumphosphat und Spuren von Kochsalz und Natriumsulfat enthält.

Zur Raffinierung übergießt man ihn mit Kalkmilch, setzt ca. 2% Calciumchlorid hinzu. Der entstehende Niederschlag von Calciumborat reisst die letzten Reste der Kalkseife nieder²⁾. Die Lauge wird zur Kristallisation gebracht³⁾ in mit Blei ausgekleideten Gefäßen.

Heute wird Borax meistens durch Aufschliessen der natürlichen Kalkborate und Natronkalkborate mit kochender Sodalösung unter Zusatz von Natriumbicarbonat hergestellt. Der Kalk fällt als Carbonat aus und die heissen Lösungen scheiden Rohborax ab, den man durch sehr langsames Umkrystallisieren reinigt.

Aus Ulexit entsteht also nach folgender Gleichung Borax:



Die Raffination des Rohborax erfolgt durch Zusatz von Natriumhypochlorit bis die Lauge klar geworden ist. Dabei werden Spuren organischer Substanzen und Eisen beseitigt.

Das Umkrystallisieren ist sehr schwierig. Schön kristallisierten Borax erhält man, wenn man der Lauge 5% Soda zusetzt. Ein Überschuss von Soda ist zu vermeiden, da man sonst Natriummetaborat ($\text{NaBO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$) erhält. In der Endlauge bleibt neben dem angereicherten Natriumsulfat noch Borax.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. II. 736.

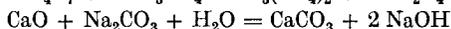
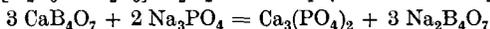
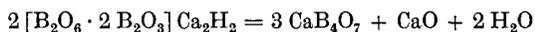
H. Ost, Lehrb. der chem. Technologie, XI. Aufl., p. 132.

Niggli, Lehrb. d. Mineralogie, I. Aufl. 583 ff.

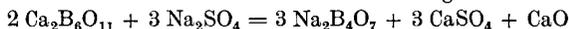
²⁾ Fettige Verunreinigungen werden hiedurch in unlösliche Kalkseifen übergeführt.

³⁾ Bei kalifornischem Borax erübrigt sich die Behandlung mit Kalk. Er wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

Aus Pandernit ($B_2O_6 \cdot 2 B_2O_3$) \cdot $Ca_2H_2 \cdot 4 H_2O$ gewinnt man auch Borax, indem man ihn mit Natriumphosphat mit oder ohne Zusatz von Kohle kocht.



Oder man erhitzt das Mineral mit Natriumsulfat und laugt dann den Borax aus.



Rohborax enthält oft bis zu 38% Verunreinigungen und zwar in der Hauptsache NaCl, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, unlösliche Bestandteile und Feuchtigkeit.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Der aus Borocalcit und Boronatroncalcit hergestellte Borax soll stets eine schwache Reaktion auf Calcium geben, der aus dem Stassfurtit dargestellte meist Magnesium-Reaktion.

Ferner wurden Blei und Arsen¹⁾, bei technischen Sorten Sulfat und Chlorid²⁾ als Verunreinigung gefunden.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass der offizinelle Borax durch viele Stoffe verunreinigt sein kann. Er wird zweckmässig in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft.

Sinnenprüfung:

Natrium biboricum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Unlösliches:

1 gr Borax muss sich in 18 cm³ Wasser in der Wärme klar und farblos völlig lösen. Man vermischt mit 7 cm³ verd. Essigsäure. Dabei darf kein Aufbrausen stattfinden (Carbonat).

Diese Stammlösung werde zu den nachfolgenden Prüfungen verwendet.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0015% SO_4 .)

Chlorid:

Silbernitratreaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00087% Cl.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0017% Ca.)

¹⁾ Evans, Analyt. Notes, 14, 29—30 (1919).

²⁾ Pharm. Zentrbl. 64, 227 (1923).

Magnesium:
Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0025% Mg.)

Schwermetalle:
Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0075% Fe und Pb.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—
Unlösliches:	—	—	—	—	+
Carbonat:	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	+	—	—	—
Chlorid:	—	++	—	—	+++
Calcium:	—	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—	+
Schwermetalle:	—	—	—	—	—

- I. Natrium biboricum pur. Ph. H. IV.
- II. Borax pulv. extra.
- III. Natrium biboricum pur. pulv.
- IV. Borax pur. pulv. alcoholisat.
- V. Technischer Borax in Grosskristallen.

Natrium bicarbonicum.

Natriumbikarbonat.

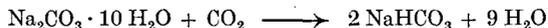


M.-G. 84,01

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

1. Die alte Darstellungsmethode besteht darin, dass man in Kammern aus Mauerwerk oder Eisenblech auf Kristallsoda hochprozentiges Kohlendioxyd einleitet¹⁾.



Dieses Produkt ist jedoch ziemlich unrein.

2. Heute gewinnt man Natriumbikarbonat bei der Ammoniak soda-Fabrikation in grosser Reinheit²⁾.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Bei 46 untersuchten Handelsmustern war der höchste Arsengehalt zweier Muster 0,5 mgr As pro 100 gr. Zufälligerweise wurde Blei in einer Probe gefunden und in 3 andern Proben 0,3% NaCl und Karbonat³⁾.

Rohes Bicarbonat kann auch durch NH_4Cl verunreinigt sein.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 380.

²⁾ H.Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl., p. 100 und 108.

³⁾ Evans, Analyt. Notes, 3, 35 (1908).

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass Natrium bicarbonicum auf die nachfolgenden Stoffe geprüft werden muss. Die Prüfung kann zweckmässig in folgender Weise ausgeführt werden.

Sinnenprüfung:

Offizinelles Natrium bicarbonicum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Carbonat:

Die Lösung von 1 gr in 19 cm³ Wasser, kalt und ohne Schütteln bereitet, darf sich nach dem Vermischen mit 4 Tropfen 1/100 Phenolphthalein-Lösung nicht rosa färben.

Wasserunlösliches:

1 gr muss sich in 12 cm³ Wasser klar und farblos völlig lösen.

Diese Lösung ist als Stammlösung (ca. N) zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0007% SO₄.)

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,072% Cl.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00012% PO₄.)

Thiosulfat, Rhodanid:

1 cm³ Stammlösung + 1 cm³ verd. Salpetersäure muss klar bleiben. Auf Zusatz von 2 Tropfen Eisenchlorid-Lösung darf keine Rotfärbung auftreten. (Weniger als (0,0072% HCNS.)

Ammonium:

Nesslers Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00012% NH₃.) oder:

0,5 gr Substanz mit 1 cm³ verd. Natronlauge erwärmt darf kein Ammoniak entwickeln. (Weniger als 0,0017% NH₃.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,048% Fe.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 0,5 gr + 3,5 cm³ verd. Essigsäure + 2,5 cm³ Wasser.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0036% Pb.)

Calcium:
 Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00084% Ca.)
 Kalium:
 Kobaltnatriumnitrit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,12% K.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—
Carbonat:	—	+	—	—	—
Wasserunlösliches:	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—	—
Chlorid:	—	+	+	—	—
Phosphat:	—	—	—	—	—
Thiosulfat, Rhodanid:	—	—	—	—	—
Ammonium:	—	+	—	—	+
Eisen (Ferrocyankalium-R.):	—	+	—	—	—
Eisen (Rhodan-R.):	+	+	+	+	+
Schwermetalle:	—	+	—	+++	+
Calcium:	—	—	—	++	—
Kalium:	—	—	—	—	—

- I. Natrium bicarbonicum pur. pulv. Ph. H. IV.
- II. „ „ pro us. vet.
- III. „ „ pur. Ph. H. IV.
- IV. „ „ puriss. pro Analyse.
- V. „ „ pulvis. prima.

Natrium bromatum.

Natriumbromid.

NaBr

M.-G. 102,92

Offizinelles Produkt ist das reine Salz.

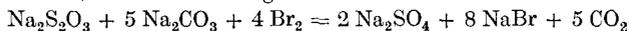
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Es kommen dieselben Verfahren wie für Kaliumbromid in Betracht, mit dem Unterschiede, dass die entsprechenden Natriumsalze als Ausgangsmaterial gewählt werden. Da die Soda des Grosshandels nicht chlorarm genug ist, so muss diese noch umkristallisiert werden. Da die Möglichkeit besteht, auch mit Nitre-cakes Natriumbromid herzustellen, so können Nitrate als Verunreinigung auftreten.



Nitre-cakes

Ein neues Verfahren benützt folgende Reaktion:



Als Hauptverunreinigungen dürften also folgende Ionen von der Darstellung her in Betracht kommen: SO_4'' , Cl' , CO_3 , OH' , NO_3' , Ba'' , Ca'' , Fe''' , BrO_3' , Br , S'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 118.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Da in der Goldindustrie ein Bromsalzgemisch von $2\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3$ gebraucht wird und dieses Handelsprodukt ist, könnten ev. Verwechslungen vorkommen.

Untersuchte Handelsmuster wiesen Chlorgehalte bis zu 3% auf und der Wassergehalt variierte zwischen 10 und 24%¹⁾. Wieder andere Muster zeigten als Verunreinigung Alkalikarbonate²⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Natrium bromatum durch viele Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium bromatum muss weiss und geruchlos sein.

Kalium:

Es darf höchstens vorübergehend eine schwache Violettfärbung der Flamme auftreten.

Alkalikarbonat:

Zerriebenes und befeuchtetes Natriumbromid darf angefeuchtetes Lackmuspapier innerhalb einer Minute nicht bläuen.

Oder (weniger empfindlich):

5 cm³ der Stammlösung dürfen durch 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht rosa gefärbt werden. (Vgl. Anmerkung bei Kalium jodatum.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 9 (ca. N).

Bromat und Barium:

Bei der Schwefelsäure-Reaktion mit nachheriger Chloroformausschüttelung darf weder ein Niederschlag noch eine Färbung entstehen. (Weniger als 0,00054% Ba.)

Jodid:

Eisenchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% HJ.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00063% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% Mg.)

¹⁾ S. A. Z. 15, 184 (1923).

²⁾ S. A. Z. 9, 107 (1923).

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0054% Pb.)

Eisen (ev.):

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,036% Fe.)

Chlorid:

Bestimmung kann mit der Titration verbunden werden.

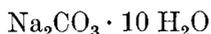
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Kalium:	—	—	—	—
Alkalikarbonat:	—	+	+++	—
Bromsäure:	—	—	—	—
Barium:	—	—	—	—
Jodid:	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—

- I. Natrium bromatum Ph. H. IV.
- II. „ „ puriss. sicc. Ph. H. IV.
- III. „ „ sicc. Ph. H. IV.
- IV. „ „ D. A. B. 5.

Natrium carbonicum.

Natriumkarbonat.



M.-G. 286,16

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Dekahydrat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Die Handelssoda wird ausschliesslich technisch dargestellt. Folgende Verfahren kommen in Betracht:

1. Leblanc-Soda-Prozess.

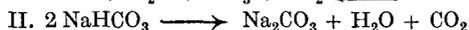
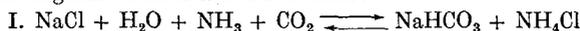


Nach diesem Verfahren erhält man eine sehr unreine Soda. Als Verunreinigung könnten vorkommen: CaS, Na₂S, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₄, Fe₂O₃, Al₂O₃, Kohle, CaSiO₄, NaOH, Ca(AlO₂)₂, FeS, Sand, Feuchtigkeit, CaS₂O₃, CaSO₃, CaS_x, Ca(SH)₂. Durch das Aufarbeiten fallen verschiedene Verunreinigungen weg. Lunge prüft die Leblanc-Soda auf folgende Ionen quantitativ: Ca⁺, S⁺, OH⁺, Cl⁺, SO₄⁺. Dieses Verfahren ist durch das folgende verdrängt worden:

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 417.

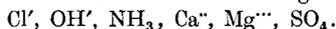
2. Solvay-Soda-Prozess:

Diesem liegen folgende Reaktionen zu Grunde:



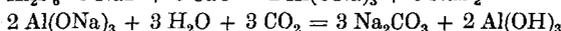
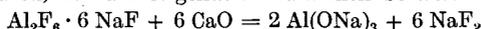
In der Technik geht man nicht von reinem Kochsalz aus, sondern verwendet eine Soole, wie sie vom Sinkwerkbetrieb (Zurzach) oder durch planmässiges Auslaugen von Steinsalzlagern (Bex) erhalten wird. Wir haben also die gleichen Verunreinigungen, wie sie bei Natrium chloratum angegeben wurden und ferner Ammoniak.

Das Calcinieren des gereinigten Natriumcarbonates erfolgt in eisernen rotierenden Cylinderöfen. Dabei entsteht immer etwas Ätznatron (1–2%). Ferner gelangt immer etwas Eisen in die Soda. Diese Soda muss also auf folgende Ionen geprüft werden:



3. Kryolith-Soda:

Dieses Verfahren, das auf folgenden Reaktionen beruht:



wurde in dänischen Fabriken ausgeführt, die aber gegenwärtig den Betrieb wieder eingestellt haben sollen.

Der grösste Teil der Soda kommt in Form des Dekahydrates in den Handel. Dabei ist zu bemerken, dass zur Erzielung harter Kristalle 1–1,5% Na_2SO_4 zugesetzt werden.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

In einigen Produkten wurden geringe Mengen Arsen und Blei¹⁾, in anderen Sulfate Chloride und Eisensalze²⁾ nachgewiesen.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass Natrium carbonicum durch eine grosse Anzahl Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium carbonicum darf nicht gelblich gefärbt sein.

Wasserunlösliches:

1 gr muss sich in 2 cm³ Wasser ohne Rückstand klar und farblos völlig lösen.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung (ca. N) von 2 gr Soda + 6 cm³ Wasser + 7 cm³ verd. Essigsäure.

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,007% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,001% SO_4 .)

¹⁾ Evans, Analytical Notes, 3, 36 (1908).

²⁾ S. A. Z. 61, 107 (1923).

Thiosulfat, Sulfid, Sulfit:

1 cm³ Lösung + 1 cm³ N/10 Silbernitratlösung darf beim Erwärmen auf 60—70° nicht dunkel gefärbt werden.

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% PO₄.)

Nitrat, Nitrit:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00019% HNO₃; weniger als 0,00065% HNO₂.)

Ammonium:

Nesslers-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00019% NH₃.)

Oder nach Frerichs¹⁾:

Werden 2 gr Natriumcarbonat im Probierrohr erhitzt, so darf der Dampf feuchtes Lackmuspapier nicht bläuen.

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,026% Fe.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,005% Pb.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0013% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0019% Mg.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Wasserunlösliche Stoffe:	—	—	—	—	—
Arsen:	—	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	+	—
Sulfat:	—	—	—	++	—
Thiosulfat:	—	—	—	—	+
Phosphat:	—	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—	—
Nitrit:	—	—	—	—	—
Eisen:	—	—	+	+	—
Schwermetalle:	—	—	+	++	—

¹⁾ Apoth. Ztg. 32, 324 (1917).

Ammonium (Nessler und
Frerichs):

Calcium:

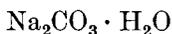
Magnesium:

—	—	—	+	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

- I. Natrium carbonicum pur. cryst. Ph. H. IV.
- II. " " parve cryst. Ph. H. IV.
- III. " " puriss. cryst. Ph. H. IV.
- IV. " " crystallisatum.
- V. " " pur. cryst. Ph. H. IV.

Natrium carbonicum siccum.

Getrocknetes Natriumcarbonat.



M.-G. 124,016

Offizinelles Produkt ist das reine, pulverförmige Monohydrat.

Natrium carbonicum siccum kann in gleicher Weise geprüft werden wie Natrium carbonicum, nur soll statt der Stammlösung 2 + 13 eine solche von 1 + 16 (ca. N) zur Prüfung verwendet werden: 1 gr getrocknetes Natriumcarbonat + 8,5 cm³ verd. Essigsäure + 7,5 cm³ Wasser.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Wasserunlösliche Stoffe:	—	—	—	—
Arsen:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—	++
Thiosulfat:	—	—	—	—
Phosphat:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—
Nitrit:	—	—	—	—
Ammonium:	—	—	—	+
Schwermetalle:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	—

- I. Natrium carbonicum siccum Ph. H. IV.
- II. " " puriss. sicc. Ph. H. IV.
- III. " " " " " " " "
- IV. " " " " sicc. (pro usu vet.).

Natrium chloratum.

Natriumchlorid.



M.-G. 58,46

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder gepulverte Natriumchlorid.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Das als Mineral vorkommende Produkt wird von den Begleitmineralien befreit. Als wichtigste kommen in Betracht:

Sylvin (KCl), Anhydrit (CaSO_4), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$),

Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Kainit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), Polyhalyt ($2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

In vereinzelt Lagerstätten können auch Al, Fe, B, Br, SiO_2 auftreten.

Das Seesalz, wie es z. B. in den Salzgärten von Südfrankreich gewonnen wird, weist folgende Verunreinigungen auf: KCl, MgBr_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , und Unlösliches.

In der Schweiz, wo der Sinkwerkbetrieb üblich ist, wird die herausgepumpte Soole direkt verarbeitet. Beim Eindampfen scheiden sich zuerst die schwerlöslichen Ca- und Mg-Salze aus, die entfernt werden. Dann kommt das NaCl zur Kristallisation und in der Endlauge bleiben die leichtlöslichen Kali- und Magnesiumsalze. Die Siedepfannen und Rohrleitungen sind stark dem Rosten unterworfen, und es kann so leicht Eisen als Verunreinigung in das NaCl gelangen.

Die wichtigsten Verunreinigungen sind also:

Ca^+ , Mg^+ , K^+ , Fe^{+++} , SO_4^{--} , Br^- , SiO_2 .

Da das als Speisesalz dienende Natriumchlorid einer Steuer unterliegt, wird das technisch verwendete Salz oft denaturiert, z. B. mit: Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , MnO_2 , FeSO_4 , CuSO_4 , Holzkohlenpulver, Russ, grobes Glaspulver, Seifenpulver, Tran, Petroleum, usw. Für Viehsalz ist in der Schweiz ein Zusatz von $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{8}$ % Fe_2O_3 und $\frac{1}{4}$ —1% Wermutkrautpulver vorgeschrieben. Um das Speisesalz trocken zu erhalten, werden auch 2—3% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ beigemischt. Solches Salz kommt in England unter dem Namen „Cerebosalt“ und in der Schweiz unter dem Namen „Grésil“ in den Handel.

In neuester Zeit wird in der Schweiz zur Kropfprophylaxe auch jodiertes Speisesalz (sog. „Jodsalz“) in den Handel gebracht, welches gewöhnlich pro 1 kg Salz 5 mgr KJ enthält¹⁾.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Spuren von Kalium und Chlorid, sowie von Arsen und Blei²⁾). Ferner wurden als Verunreinigungen gefunden: Eisen-, Calcium- und Ammoniumsals³⁾, Carbonat⁵⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass Natrium chloratum durch eine Unmenge von Stoffen verunreinigt sein kann. Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium chloratum muss weiss und geruchlos sein.

Wasserunlösliches oder färbend lösliche Stoffe und neutrale Reaktion:

1 gr muss sich in 3 cm³ Wasser klar und farblos lösen. Diese Lösung muss neutral reagieren.

¹⁾ Sogenanntes Eggenberger Salz enthält: 10 mgr KJ pro 1 kg.

²⁾ Evans, Analytical Notes 3, 36 (1908).

³⁾ Pharm. Zentrhl. 64, 274 (1923).

⁴⁾ Pharm. Zentrhl. 60, 565 (1919).

⁵⁾ Pharm. Zentrhl. 65, 433 (1924).

Durch Verdünnen dieser Lösung erhält man eine Stammlösung 1 + 17 (ca. N), welche zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden ist:

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% SO_4 .)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,01% Fe.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0057% Cu oder Pb.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00019% PO_4 .)

Erdalkalien:

Natriumcarbonat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0013% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0019% Mg.)

Natrium chloratum für Injektionszwecke könnte man empfindlicher prüfen, indem man eine Stammlösung 1 + 4 zu den Prüfungen verwenden würde und dann zu den vorerwähnten Reaktionen noch diejenige auf *Arsen* und *Ammonium* ausführen liesse.

Jodide:

Zur Prüfung auf Jodid im officinellen Natrium chloratum empfiehlt es sich, die Methode von *Fellenberg* anzuwenden und nicht die Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion, da erstere viel empfindlicher ist bei genauer Beobachtung der Vorschrift.

Nach *v. Fellenberg*¹⁾ wird Kochsalz auf folgende Art auf die Abwesenheit von Jodiden geprüft: In ein Reagensglas lässt man 2 Tropfen Nitrit-Schwefelsäure (5 cgr Natriumnitrit in 10 cm³ 3 N Schwefelsäure) fallen, schüttet das zu untersuchende Salz bis zu einer Schichthöhe von ca. 3 cm³ darauf und lässt einen grossen Tropfen Stärkelösung darauffallen. Es darf *nirgends* eine Blaufärbung des Salzes wahrnehmbar sein (jodiertes Salz)²⁾.

Ein anderer Vorschlag desselben Autors zur Prüfung auf Jodid lautet: 10 gr verriebenes Kochsalz werden mit 10 cm³ 95proz. Alkohol geschüttelt und die Lösung durch ein trockenes Filter filtriert. Das Filtrat wird mit demselben Volumen Wasser verdünnt, mit einem Tropfen 0,1 N NaOH versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft.

¹⁾ *Th. von Fellenberg*, Mittlg. aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **14**, 173 (1923).

²⁾ Als Beobachtungsdauer nahmen wir 5 Minuten an.

Der Rückstand wird in 0,5 cm³ Wasser gelöst, in ein Röhrchen von ungefähr 6 mm gegossen, mit 0,05 cm³ Chloroform und einem Tröpfchen Nitrit-Schwefelsäure versetzt und kräftig geschüttelt. Eine Rotfärbung des Chloroforms zeigt Jod an, gestattet aber nicht, seine Menge abzuschätzen. Diese umständliche und zeitraubende Reaktion scheint für ein Arzneibuch ungeeignet zu sein.

Wir haben verschiedene Muster von *jodiertem Kochsalz* untersucht und dabei folgende Beobachtung gemacht:

Nach der Methode von *Fellenberg* zeigte sich, dass im gleichen Handelsmuster je nach der Probeentnahme die Reaktion bisweilen positiv, dann aber wieder negativ ausfiel. Der Grund mag in mangelhafter Mischung oder stattgefundenener Entmischung liegen.

Die Frage, ob der Jodzusatz beim jodierten Salz nur den Aussenflächen der Kristalle anhaftet oder nicht, haben wir durch folgenden Versuch zu ergründen versucht:

Schön kristallisiertes jodiertes Kochsalz wurde mit 95proz. Alkohol gewaschen und wieder getrocknet. Darauf gepulvert und nach der Methode von *Fellenberg* auf Jodgehalt geprüft. In 4 verschiedenen Mischproben fiel dieselbe negativ aus wie auch die Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion, während im Waschalkohol das Jod nachgewiesen werden konnte.

Der Versuch zeigte somit, dass das Jodsalz nur auf der Oberfläche der Kochsalzkristalle verteilt ist.

Jodiertes Kochsalz.

Probeentnahme b. d. gleichen Ware

<i>Prüfung auf Jodid:</i>	1	2	3	4	5
Methode <i>Fellenberg</i> :	+	+	+	—	+
Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion:	—	—	—	—	—
Nach der Behandlung mit Alkohol:					
Methode <i>Fellenberg</i> :	—	—	—	—	—
Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion	—	—	—	—	—
Waschalkohol:	+	+	+	—	—

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=	=	=
Wasserunlösliche Stoffe:	—	—	—	—	—	+	+	—
Arsen:	—	—	—	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—	+	++	—	—
Jodid:	—	—	—	—	—	—	—	—
Phosphat:	—	—	—	—	—	+	—	—
Ammonium:	—	—	—	—	+	++	—	—
Calcium (Erdalkalien):	—	—	—	—	+	+	+	++

Magnesium:	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalium:	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	+	—	—	+	—	—
Eisen:	—	—	+	—	—	+	+	—

- I. Natrium chloratum Ph. H. IV.
- II. „ „ puriss. Ph. H. IV.
- III. „ „
- IV. „ „ Ph. H. IV.
- V. Küchensalz.
- VI. Viehsalz.
- VII. Meersalz.
- VIII. Feinstes Tafelsalz.

Natrium hypochlorosum solum.

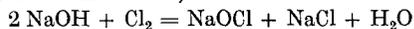
Bleichwasser.



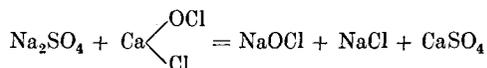
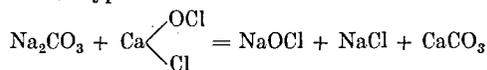
Offizinelles Produkt ist eine Natriumhypochloritlösung mit einem Aktivchlorgehalt von 0,5—0,6%.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.¹⁾

Die technische Darstellung beruht auf der Einwirkung von Chlor auf NaOH in der Kälte. (Elektrolyse von Kochsalz.)



Während des Krieges hat man NaOCl auch durch Umsatz von Soda oder Natriumsulfat mit Chlorkalk hergestellt. Auch viele Pharmakopöen geben Vorschriften zur Herstellung von Natrium hypochlorosum solum aus Soda und Chlorkalk.



Bei der Elektrolyse verwendet man Platin-Iridium-Elektroden in Steinzeugtrögen, so dass kaum Verunreinigungen von diesem Material entstehen. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten wird etwas Calciumchlorid zugesetzt.

Reinheitsprüfung.

Offizinelles Natrium hypochlorosum solum könnte von der Darstellung her durch Calcium, Sulfat und Schwermetalle verunreinigt sein.

Da dieses Produkt nur für äusserliche Zwecke verwendet wird, braucht es nicht rigoros geprüft zu werden. Der Aktiv-Chlorgehalt ist das wichtigste und ist durch Titration festzustellen. Im übrigen dürfte es genügen, qualitativ in folgender Weise auf Calcium und Eisen zu prüfen.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 445.
H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl. 155.

Sinnenprüfung:

Natrium hypochlorosum solutum muss klar und farblos sein oder darf höchstens schwach gelblichgrüne Färbung zeigen.

Calcium:

Mit einer Mischung von 1 cm³ Bleichwasser + 1 cm³ Wasser muss die Ammoniumoxalat-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,00014% Ca.)

Eisen:

In einer gekochten Mischung von gleichen Teilen Bleichwasser und verd. Salzsäure dürfen mit der Ferrocyankalium-Reaktion höchstens geringe Mengen Eisen nachweisbar sein.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Calcium:	—	—	—	+
Eisen:	—	—	—	+
I. Natrium hypochlorosum solutum			Ph. H. IV.	
II. „ „		„	depuratum.	
III. „ „		„	Ph. H. IV.	
IV. „ „		„	technicum.	

Natrium hyposulfurosum.

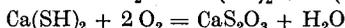
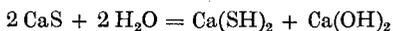
Unterschwefligsaures Natrium.



Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Salz.

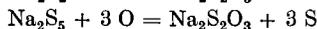
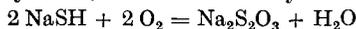
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Als noch die Leblanc-Soda-Industrie in Blüte stand, wurde aus den Rückständen Thiosulfat gewonnen.

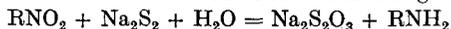


Jetzt kommen für die technische Gewinnung von Thiosulfaten folgende Verfahren in Betracht:

1. Oxydation von Sulphydraten, Sulfiden oder Polysulfiden durch Luftsauerstoff.

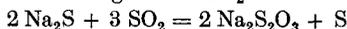


2. Einwirkung von Natriumdisulfid auf Nitro-Verbindungen.



Nach diesem Verfahren werden grosse Mengen Natriumthiosulfat als Abfallprodukt bei der Schwefelfarbenfabrikation (Schwefelschwarz T usw.) gewonnen.

3. Behandlung von Sulfidlösungen mit SO₂:



¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 471.

4. Behandlung von Sulfiten mit S:



Als hauptsächlichste Verunreinigungen kommen in Betracht: SO_3 Sulfid, Sulfat, organische Substanzen (am Geruch zu erkennen) und Eisen.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Das Salz kommt sehr rein in den Handel. In vielen untersuchten Mustern wurden keine nennenswerten Verunreinigungen gefunden¹⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Produkt durch viele Stoffe verunreinigt sein könnte. Es kann auf Abwesenheit der hauptsächlichsten Verunreinigungen in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Das offizinelle Natrium hyposulfurosum muss farb- und geruchlos sein.

Arsen:

Es zeigt sich, dass der Arsen-Nachweis mit Hypophosphit-Reagens in der mit verdünnter Salpetersäure gekochten Lösung nicht gelang, indem das Arsen bereits beim Kochen mit verd. Salpetersäure durch die Wirkung der schwefligen Säure ausgefällt wurde. Wird das Natriumthiosulfat mit Jodlösung in Tetrathionat übergeführt, so gelingt es, mit Natriumhypophosphit das Arsen nachzuweisen, indem eine gelbe Fällung von Arsensulfid entsteht, während im arsenfreien Tetrathionat nur eine schwache weisse Trübung von Schwefel auftritt. Diese Reaktion ist aber weniger empfindlich als die nachfolgende mit Hydrosulfit.

D. R. Staddon²⁾ fand, dass Arsen mit Natriumhydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) nachgewiesen werden kann. Man fügt zu der zu untersuchenden Lösung 0,5—2 gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und erhitzt, wobei eine rasche Reduktion eintritt. Der Niederschlag variiert in der Färbung von hell- bis dunkelbraun, je nach dem Gehalt an Arsen oder Antimon, welches ebenfalls reduziert wird.

Empfindlichkeit: 0,01 mgr As pro 1 cm³ (ohne Ätherausschüttelung).

Ist die Empfindlichkeit auch etwas geringer im Vergleich zur Natriumhypophosphit-Reaktion, so haben wir doch den Vorteil, mittels dieser Reaktion Arsen in beinahe neutraler Lösung nachweisen zu können, wodurch die hinderliche Schwefelausscheidung bei der Prüfung des Thiosulfats in saurer Lösung vermieden wird.

Eine wässrige Hydrosulfitlösung reagiert gegen Neutralrot und Bromthymolblau alkalisch, gegen Phenolrot und α -Naphtholphthalein sauer. Somit ergibt sich eine Wasserstoffionen-Konzentration von ca. 7,5.

¹⁾ Evans, Analytical Notes 3, 38 (1908).

²⁾ Staddon, Chem. News, 106, 199 (1912).

Für den Nachweis von Arsen in Natriumthiosulfat empfehlen wir folgende Reaktions-Ausführung:

1 gr Substanz wird in 2 cm³ Wasser gelöst, mit 0,5 gr Natriumhydrosulfit versetzt und 1 Minute gekocht. Es darf in der Mischung weder ein dunkler Niederschlag noch eine Braunfärbung auftreten. Im Zweifelsfalle verdünne man mit Wasser und schüttle mit Äther aus (vgl. Hypophosphit-Reaktion S. 29).

Unlösliches und Alkalicarbonat:

2 gr Natriumthiosulfat müssen sich in 3 cm³ Wasser klar und farblos völlig lösen. Diese Lösung muss neutral reagieren.

Obige Lösung wird mit 10 cm³ verd. Salpetersäure versetzt und gekocht bis zum Aufhören des Geruches nach schwefliger Säure, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und auf 12 cm³ ergänzt.

Schwermetalle:

Mit der Mischung von 2 cm³ Filtrat + 1 cm³ Natriumacetat muss die Natriumsulfid-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Fe.)

Chlorid:

Mit 1 cm³ des Filtrates dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,036% Cl.)

Laut Mitteilung von *Merck* kann die Abwesenheit von Chlorid nur von Analysenmaterial gefordert werden. Alle uns zur Verfügung stehenden Muster ergaben positive Reaktion, selbst eine pro analysi-Qualität.

Calcium:

Mit der Lösung 1 + 9 muss die Ammoniumoxalat-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,00063% Ca.)

Sulfat, Sulfit, Sulfid:

Wird 1 cm³ einer Lösung 1 + 9 mit 5 cm³ 0,1 N Jodlösung bis zur schwach-braunen Färbung versetzt, so darf auf Zusatz von Bariumnitrat-Lösung keine Trübung auftreten.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—	—
Unlösliches:	—	—	—	—	—	—
Alkalicarbonat:	—	—	—	—	+	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	—	—
Chlorid (+ = höchstens geringe Mengen):	+	+	+	+	+	+
Calcium:	—	—	—	—	—	—
Sulfat, Sulfit, Sulfid	—	—	—	—	—	—

I.	Natrium hyposulfurosum purum Ph. H. IV.
II.	„ „ „ „ „ „
III.	„ „ „ „ „ „
IV.	„ „ parve cryst. (Perlform).
V.	„ „ parve cryst. techn.
VI.	„ „ puriss. pro Analyti.

Natrium jodatum.

Natriumjodid.

NaJ

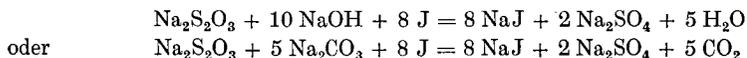
M.-G. 149,92

Offizinelles Produkt ist das reine Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Man verwendet analoge Verfahren, wie bei der Darstellung von Kalium jodatum, indem man die verwendeten Kalium-Verbindungen durch die entsprechenden Natrium-Derivate ersetzt.

Als weiteres Verfahren kommt dasjenige von *Neschorer* hinzu. Hier entsteht Natriumjodid, indem man eine heisse Lösung von Natriumthiosulfat wechselweise mit Jod und Natronlauge oder Soda behandelt.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Untersuchte Handelsmuster wiesen einen Gehalt von nur 83% NaJ auf²⁾. *L. Kröber* fand Alkalikarbonate und Nitrate³⁾. Andere Präparate zeigten Gelbfärbung und bis 2½% NaCl⁴⁾.

Reinheitsprüfung.

Wie aus den Darstellungsmethoden ersichtlich, kann Natrium jodatum ausser den Verunreinigungen, die beim Artikel Kalium jodatum beschrieben sind, noch Thiosulfat und Bromat aufweisen. Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden:

Sinnenprüfung:

Natrium jodatum muss weiss und geruchlos sein und trocken aussehen.

Kalium:

Eine Kalium-Flamme darf höchstens vorübergehend auftreten.

Alkalikarbonat:

Angefeuchtetes Lackmuspapier darf durch zerriebenes befeuchtetes Natriumjodid innerhalb einer Minute nicht gebläut werden.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stamm-lösung 2 + 13 (ca. N).

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VI. 545.

²⁾ *Evans*, *Analyt. Notes* 3, 36 (1908).

³⁾ *Pharm. Zentrbl.* 64, 227 (1923).

⁴⁾ *S. A. Z.* 61, 184 (1923).

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00042% SO₄.)

Cyanid:

1 cm³ der Stammlösung werde mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchlorid und 1 cm³ Natronlauge erwärmt. Auf Zusatz von 2 cm³ verd. Salzsäure darf weder ein Niederschlag noch eine Blau- oder Grünfärbung auftreten.

Jodat, Barium:

1 cm³ Lösung mit 1 cm³ verd. Schwefelsäure und 2—3 Tropfen Stärkelösung versetzt, darf innerhalb 5 Minuten weder blau gefärbt noch getrübt werden.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0021% Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,028% Fe.)

Chlorid, Bromid, Thiosulfat:

1 cm³ Lösung werde mit 6 cm³ verd. Ammoniak und 12 cm³ 0,1 N Silbernitrat-Lösung versetzt, geschüttelt und filtriert. Im Filtrat dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden und nach dem Erwärmen darf keine Braunfärbung auftreten.

Nitrat:

0,5 gr erwärme man mit 5 cm³ Natronlauge und je 0,5 gr Zinkstaub und Eisenpulver. Mit angefeuchtetem Lackmuspapier darf kein Ammoniak nachgewiesen werden.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Kalium:	—	—	—	—
Alkalikarbonate:	+	+	+	—
Sulfat:	—	—	—	—
Cyanid:	—	—	—	—
Jodat, Barium:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—
Eisen:	—	—	—	—
Thiosulfat:	—	—	—	—
Chlorid (+ = höchstens geringe Mengen):	+	+	+	+
Bromid:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—

I. Natrium jodatum Ph. H. IV.
 II. " " puriss. sicc.
 III. " " puriss.
 IV. " " puriss. sicc. Ph. H. IV.

Natrium nitricum.

Natriumnitrat.



M.-G. 85,01

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Natriumnitrat findet sich in der Natur als Natron- oder Chilesalpeter, vergesellschaftet mit Darapskit ($\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Nitroglauberit ($6 \text{NaNO}_3 \cdot 2 \text{NaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), Lantarit (CaJ_2O_6), Dietzeit ($7 \text{CaJ}_2\text{O}_6 \cdot 8 \text{CaCrO}_4$), Steinsalz, Anhydrit, Gips, Tenardit, Glaubersalz. Höchst selten finden sich auch Tarapacait und Stakamit, die auch NaNO_3 enthalten. Diese Mineralien sind dann noch von Sand und Ton durchsetzt.

Aus der rohen Salpetererde (Caliche) erhält man durch Lösen in Wasser einen Rohsalpeter von mindestens 94% NaNO_3 und ev. noch folgenden Verunreinigungen: KNO_3 , NaCl , NaJO_3 , KClO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , CaSO_4 , Unlösliches.

Durch weiteres Raffinieren kann man bis 99proz. Nitrat erhalten, welches aber immer noch NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3 , KClO_4 , Erdalkalisalze und Spuren unlöslicher Salze enthält.

Da in schmiedeisernen Behältern gearbeitet wird, kann auch Eisen als Verunreinigung vorkommen.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Sehr oft sollen Handelsprodukte bis 0,69% Chlorat und Perchlorat enthalten²⁾.

Reinheitsprüfung.

Wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich, kann Natrium nitricum durch viele Stoffe verunreinigt sein, und es muss dasselbe, wie schon bei Kalium nitricum erwähnt, auf nachstehende Verunreinigungen geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium nitricum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Werden 0,5 gr Substanz in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 2 cm³ Wasser und 10 cm³ Natriumhypophosphit auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt (Abzug!) bis die Lösung farblos geworden ist, dann mit weitem 5 cm³ Natriumhypophosphit versetzt und während 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, so darf weder ein dunkler Niederschlag noch eine Braunfärbung der Lösung auftreten. — Im Zweifelsfalle ist nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther auszuschütteln. Es darf keine braune Ausscheidung in der Grenzschicht auftreten.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 446.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl. 160.

Niggli, Lehrb. d. Mineralogie, I. Aufl. 585.

Lunge-Berl, Taschenb. d. anorg. chem. Ind. VI. Aufl., 243.

²⁾ Ann. chim. analyt. 22, 1 (1917).

Chlorat:

In eine Uhrschale giesse man 1 cm³ konz. Schwefelsäure und streue darauf einige Körnchen Natriumnitrat. Es darf keine grün-gelbe Färbung auftreten.

Perchlorat:

1 gr Substanz werde schwach gegläht und der Rückstand in 12 cm³ Wasser gelöst. Mit dieser Lösung muss die Silbernitrat-Reaktion negativ ausfallen. — Durch diese Reaktion würden die Prüfungen auf Chlorat und Chlorid überflüssig.

Unlösliches:

1 gr muss sich in 2 cm³ Wasser klar und farblos völlig lösen.

Durch Verdünnen mit 10 cm³ Wasser erhält man eine Stammlösung (ca. N), welche neutral reagieren muss und die zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden ist.

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00042% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00072% SO₄.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00012% PO₄.)

Nitrit, Jodat:

Jodzinkstärke-Reaktion muss negativ ausfallen.

Jodid:

Eisenchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0012% HJ.)

Kalium:

Kobaltnatriumnitrit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,01% K.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00084% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0012% Mg.)

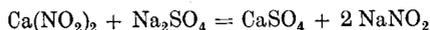
Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0036% Fe.)

Es können folgende Reaktionen eintreten:



In der Technik absorbiert man die nitrosen Gase meistens mit Kalkmilch und setzt dann mit Natriumsulfat um.



Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Natrium nitrosum von den verschiedenen Darstellungsmethoden her durch viele Stoffe verunreinigt sein könnte. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium nitrosum muss weiss sein oder darf höchstens schwach gelbliche Färbung zeigen.

Arsen:

0,5 gr Substanz werden in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen mit 3 cm³ Wasser gelöst und vorsichtig mit 10 cm³ Natriumhypophosphit auf dem Wasserbad erwärmt (Abzug!) bis die Lösung farblos geworden ist; dann mit weitem 5 cm³ Natriumhypophosphit versetzt und während 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Es darf weder ein dunkler Niederschlag noch eine Braunfärbung der Lösung auftreten. Im Zweifelsfalle ist nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther auszuschütteln. Es darf keine braune Ausscheidung in der Grenzschicht auftreten.

Nitrat:

0,2 gr Substanz + 0,8 gr Hydrazinsulfat¹⁾ werden vorsichtig mit 10 cm³ Wasser versetzt und die Mischung während einer Minute gekocht. Mit dieser Lösung muss die Ferrosulfat-Reaktion negativ ausfallen.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 14 (ca. N).

Prüfung auf Abwesenheit von:

Kalium:

Kobaltnatriumnitrit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,14% K.)

Karbonat und Sulfat:

1 cm³ der Stammlösung darf mit verd. Salpetersäure angesäuert nicht aufbrausen, und die Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00084% SO₄.)

Chlorid:

1 cm³ der Stammlösung mit 1 cm³ verd. Salpetersäure aufgeköcht (Vorsicht!) muss mit Silbernitrat negative Reaktion zeigen. (Weniger als 0,08% Cl.)

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 52, 74 (1912).

Schwermetalle:

1 gr Substanz + 1 gr Ammoniumchlorid werde mit 5 cm³ Wasser auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand in 10 cm³ Wasser gelöst. Die Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0003% Pb oder Fe.)

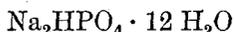
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—	—
Kalium:	—	—	—	—	+
Karbonat und Sulfat:	—	+	—	—	+
Chlorid:	—	—	—	—	+
Schwermetalle:	—	—	—	—	+

- I. Natrium nitrosum puriss. Ph. H. IV.
- II. „ „ puriss. in bacill.
- III. „ „ puriss. cryst. Ph. H. IV.
- IV. „ „ puriss. Ph. H. IV.
- V. „ „ technicum.

Natrium phosphoricum.

Sekundäres Natriumphosphat.

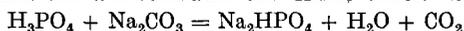


M.-G. 358,24

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Dodekahydrat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Das reine Salz wird aus Soda und Phosphorsäure, die meistens durch Zusatz von Kalk und Natriumsulfid von Schwefelsäure und Arsen befreit wird, dargestellt.



Das Produkt kann Mg, Fe, Al, Ca, F, SO₄, Cl enthalten. Die Kristalle verwitern an der Luft und können 5 Mol. Wasser abgeben.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Bonjéans fand in 100 Mustern 1–52 mgr As pro 100 gr Substanz²⁾. In 20 untersuchten Mustern betrug der Arsengehalt weniger als 4 zu 1 Million³⁾. Da ein grosser Teil von Natriumphosphat aus Knochenasche hergestellt wird, so ist eine Prüfung auf Ca und Mg angezeigt.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Natrium phosphoricum durch viele Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. IX. 91.

²⁾ C. Bd. I. 1274 (1905).

³⁾ Evans Analytical Notes 3, 36 (1908).

Sinnenprüfung:

Natrium phosphoricum muss weiss und geruchlos sein.

Kalium:

Eine schwache Violettfärbung der Flamme darf höchstens vorübergehend auftreten.

Arsen:

Mit 1 gr Salz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1,5 gr + 12 cm³ Wasser (ca. $\frac{1}{3}$ Mol.)

Carbonat und Chlorid:

1 cm³ der Stammlösung darf auf Zusatz von 1 cm³ verd. Salpetersäure nicht aufbrausen und mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachgewiesen werden. (Weniger als 0,054% Cl.)

Kolthoff empfiehlt zur Prüfung auf alkalisch reagierende Verunreinigungen (Carbonat, Tertiäres Natriumphosphat) folgende Methode¹⁾:

Eine Lösung 1 : 10, mit 3 gr Kochsalz versetzt, soll auf Phenolphthalein nur so schwach alkalisch reagieren, dass die Farbe nach Zusatz von 0,1 cm³ 0,1 N Salzsäure verschwunden ist. Auf diese Weise ist Carbonat in Menge von 1 : 1000 noch nachweisbar.

Ph. H. IV. fordert, dass eine Lösung 1 = 20 Curcuma-Papier nicht bräunen dürfe. Diese Forderung ist nicht erfüllbar, was in Anbetracht des Indikator-Exponenten des Curcuma-Papieres (p_H 7,5—9,5) und des Säure-Exponenten der Phosphorsäure in der zweiten Stufe (6,7) durchaus verständlich ist.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

Phosphit, Sulfit:

1 cm³ Stammlösung mit 1 cm³ verd. Schwefelsäure und 2 Tropfen 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und erwärmt, darf nicht farblos werden.

Nitrat:

Die Ferrosulfat-Reaktion muss negativ ausfallen.

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00056% Ca.)

Aluminium:

Ammoniak-Reaktion muss in der Mischung von 2,5 cm³ Stammlösung + 0,5 cm³ verd. Essigsäure negativ ausfallen.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Fe.)

¹⁾ *Kolthoff*, Gebrauch von Farben-Indikatoren 104 (1921).

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Kalium:	—	—	—	—	—
Arsen:	—	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	—	+
Carbonat (n. <i>Kolthoff</i>):	—	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—	++
Phosphit:	—	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—	—
Aluminium:	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	—

I.	Natrium phosphoricum	puriss. Ph. H. IV.
II.	„	„
III.	„	„
IV.	„	„
V.	„	„

Natrium phosphoricum siccum.

Entwässertes sekundäres Natriumphosphat.



M.-G. 142,05

Offizinelles Produkt ist das reine, pulverförmige, wasserfreie Salz.

Die Prüfung kann in gleicher Weise erfolgen, wie bei Natrium phosphoricum; nur soll an Stelle der Stammlösung 1 + 8 eine solche von 1 + 20 (ca. $\frac{1}{3}$ Mol.) zur Prüfung verwendet werden.

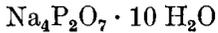
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Kalium:	—	—	—	—
Arsen:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	+
Carbonat (n. <i>Kolthoff</i>):	—	—	—	—
Sulfat:	—	—	—	—
Phosphat:	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—
Aluminium:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—

I.	Natrium phosphoricum	puriss. sicc. Ph. H. IV.
II.	„	„
III.	„	„
IV.	„	„

Natrium pyrophosphoricum.

Natriumpyrophosphat.

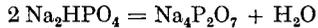


M.-G. 446,24

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Dekahydrat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Man erhält das Salz durch Schmelzen von sekundärem Natriumphosphat.



Reinheitsprüfung.

Von der Darstellung her kann Natrium pyrophosphoricum die gleichen Verunreinigungen enthalten wie Natrium phosphoricum. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden:

Sinnenprüfung:

Natrium pyrophosphoricum muss farb- und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 13 (ca. N).

Carbonat:

Prüfung nach *Kolthoff*²⁾.

Eine Lösung 1 : 20 mit NaCl gesättigt (6 gr) soll auf 1 Tropfen Phenolphthalein nur so schwach alkalisch reagieren, dass die Farbe nach Zusatz von 0,2 cm³ 0,1 N Salzsäure verschwunden ist. Eine Carbonat-Menge 1 : 1000 ist so ausgeschlossen.

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Chlorid nachweisbar sein. (Weniger als 0,078% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00072% SO₄.)

Sekundäres Phosphat:

1 cm³ der Stammlösung gebe mit 12 cm³ Silbernitrat eine rein weiße, in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure leicht lösliche Fällung. Die abfiltrierte Lösung reagiere neutral.

Phosphit, Sulfit:

1 cm³ Stammlösung mit 1 cm³ verd. Schwefelsäure und 2 Tropfen 0,1 N Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und erwärmt, darf nicht farblos werden.

Nitrat:

Die Ferrosulfat-Reaktion muss negativ ausfallen.

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. IX. 92.

²⁾ *Kolthoff*, Farbenindikatoren 105 (1921).

Aluminium:

Ammoniak-Reaktion muss in der Mischung von 0,5 cm³ Stammlösung + 0,5 cm³ verd. Essigsäure negativ ausfallen.

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00084% Ca.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0036% Fe.)

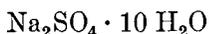
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—
Carbonat (n. Kolthoff):	—	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	—	+
Sulfat:	—	—	—	—	—
Sek. Phosphat:	—	—	—	—	—
Phosphit, Sulfit:	—	—	—	—	—
Nitrat:	—	—	—	—	—
Aluminium:	—	—	—	—	—
Calcium:	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	+

I.	Natrium pyrophosphoricum pur. cryst.	Ph. H.	IV.
II.	„	„	„
III.	„	„	„
IV.	„	„	„
V.	„	„	„

Natrium sulfuricum.

Natriumsulfat.



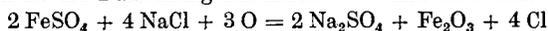
M.-G. 322,23

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte oder kleinkristallisierte Dekahydrat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

1. Natriumsulfat kommt in der Natur in Form von Doppelsalzen, selten rein in Form des Dekahydrates vor. In der Stassfurter Kali-Industrie wird es als Nebenprodukt gewonnen.

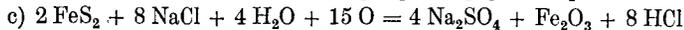
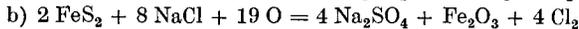
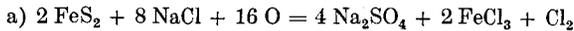
2. Historisch ist die Darstellung aus Eisenvitriol und Kochsalz.



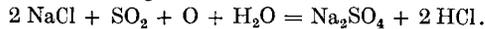
¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VIII. 461.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl. 84, 122.

3. Aus dem alten Verfahren, aus Schwefelkies und Kochsalz Sulfat zu gewinnen, wobei folgende Reaktionen eintreten:



bildete sich dann das Verfahren von Hargreaves heraus, das heute noch angewandt wird. Die Grundreaktion ist folgende:



Dabei können sämtliche Verunreinigungen der Röstgase (siehe Art. „Acidum sulfuricum“), dann aber auch Eisen als Verunreinigung in das Produkt gelangen, da man in gusseisernen Zylinderöfen arbeitet.

Nach dieser Gewinnungsweise wird als Hauptprodukt HCl gewonnen. Als Ofenmaterial kommt Gusseisen (selten Blei) und Ton in den Muffelöfen, kieselsäurereicher Guss in den Rotationsöfen zur Anwendung. Dieses Material wird sehr stark angegriffen. Um das Schmelzen zu verhindern, wird Kieselsäure oder Calciumsulfat zugesetzt. Andere mischen Kokspulver bei.

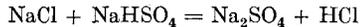
4. Umsatz von NaCl und MgSO₄ in wässriger Lösung, was besonders im Winter in den Kalifabriken ausgeführt wird.



5. Wohl das meiste Natriumsulfat wird aus den Nitre-cakes (vgl. S. 59) durch Glühen mit oder ohne Zusätze gewonnen.

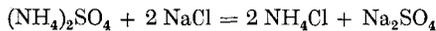


Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim arbeitet im Mactear-Ofen nach folgender Gleichung:

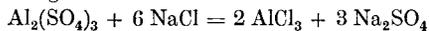


In diesen, wohl wichtigsten Darstellungsmethoden bilden Fe, Cl, NO₃, SO₃ die Hauptverunreinigungen.

6. Häufig entsteht Natriumsulfat als Nebenprodukt. Zum Beispiel Gewinnung von Ammoniumchlorid aus Ammoniumsulfat.

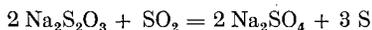


Ferner bei der Gewinnung von Aluminiumchlorid:



Dann beim Neutralisieren der überschüssigen Schwefelsäure (nach Sulfurierungen) mit Soda.

7. In neuerer Zeit stellt die „Agfa“ aus Natriumthiosulfat Natriumsulfat dar und zwar nach folgender Reaktion:



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

In über 100 verschiedenen Handelsmustern wurden nur 4 gefunden, welche mehr als 4 zu 1 000 000 Arsen aufwiesen, während der Bleigehalt zwischen 0–20 zu 1 000 000 variierte. Ein anderes Handelsmuster enthielt 2% Magnesiumsulfat¹⁾.

Ferner fand man als Verunreinigung Natriumsulfat²⁾; ein anderes Muster zeigte saure Reaktion³⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Darstellungsmethoden und den Literaturangaben ergibt sich, dass Natrium sulfuricum durch sehr viele Stoffe

¹⁾ Evans, *Analyt. Notes* 3, 37 (1908).

²⁾ *Apoth. Ztg.* 51, 335 (1917).

³⁾ *J. Am. Pharm. Assoc.* 8, 757 (1919).

verunreinigt sein kann. Es kann auf Reinheit in nachfolgender Weise geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Natrium sulfuricum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr zerriebener und getrockneter Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,001% As.)

Unlösliches:

1 gr muss sich in 3 cm³ Wasser klar und farblos völlig lösen und die Lösung muss neutral reagieren.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 2 + 11 (ca. N).

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00014% Cl.)

Nitrat¹⁾:

Ferrosulfat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,07% HNO₃.)

Sulfit und andere reduzierende Stoffe²⁾:

2 cm³ der Stammlösung werden mit 4 cm³ verd. Schwefelsäure und 1 Tropfen Kaliumpermanganat versetzt. Innerhalb 5 Minuten darf die Rotfärbung nicht verschwinden.

Sulfid, Thiosulfat:

1 cm³ Stammlösung + 1 cm³ verd. Ammoniak + 1 cm³ Silbernitrat zum Sieden erhitzt, darf nicht dunkel gefärbt werden.

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00028% Ca.)

Magnesium:

Natriumphosphat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0004% Mg.)

Aluminium:

Ammoniak-Ammoniumchlorid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,078% Al.)

Ammonium:

Nessler's Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00013% NH₃).

Kalium:

Kobaltnatriumnitrit-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,13% K.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0012% Fe; weniger als 0,0024% Zn.)

¹⁾ Vgl. Zentrhl. 64, 197 (1923).

²⁾ Apoth. Ztg. 32, 335 (1917).

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV	V	VI
Sinnenprüfung:	=	=	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—	—	—
Unlösliches:	—	—	—	+	—	+
Chlorid:	—	—	—	+	++	++
Nitrat:	—	—	—	—	—	—
Sulfid, Thiosulfat:	—	—	—	—	—	—
Sulfit, reduz. Stoffe:	—	—	—	—	+	+
Calcium:	—	—	—	—	+	+
Magnesium:	—	—	+	—	—	—
Aluminium:	—	—	—	—	—	—
Ammonium:	—	—	—	—	+	+
Kalium:	—	—	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—	+	++

- I. Natrium sulfuricum puriss. crist.
- II. " " " Ph. H. IV.
- III. " " " " " "
- IV. " " " purum crist.
- V. " " " crudum crist. pro usu vet.
- VI. " " " " " "

Natrium sulfuricum pro usu veterinario.

Glaubersalz.

Offizinelles Produkt sind farblose, leicht verwitternde Kristalle.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen siehe bei „Natrium sulfuricum“.

Reinheitsprüfung.

Natriumsulfat für Veterinärzwecke muss nicht denselben Reinheitsgrad aufweisen wie Natrium sulfuricum. Es sollte wenigstens auf Abwesenheit von Arsen, Unlöslichem, Calcium, Schwermetallen, Sulfit, Sulfid und Thiosulfat geprüft werden.

Die Prüfung kann in gleicher Weise ausgeführt werden, wie bei Natrium sulfuricum mit einer Stammlösung 1 + 6 (ca. N).

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Unlösliches:	—	—	+	—
Calcium:	—	—	—	—

Schwermetalle:	—	—	—	+
Sulfit:	—	—	+	+
Sulfid, Thiosulfat:	—	—	—	—

I.	Natrium sulfuricum crudum pro usu vet.	Ph. H. IV.
II.	„ „ „ „ „ „	crist.
III.	„ „ „ „	crist. parve.
IV.	„ „ „ „	crud. crist.

Natrium sulfuricum siccum.

Entwässertes Natriumsulfat.



Offizinelles Produkt ist das reine, wasserfreie Sulfat.

Natrium sulfuricum siccum kann in gleicher Weise geprüft werden wie Natrium sulfuricum, nur soll an Stelle der Stammlösung 2 + 11 eine solche von 1 + 14 (ca. N) zur Prüfung verwendet werden.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Unlösliches:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	+	—
Nitrat:	—	—	—	—
Sulfit, reduz. Stoffe:	—	—	—	—
Calcium:	—	—	+	—
Magnesium:	—	—	—	—
Aluminium:	—	—	—	—
Ammonium:	—	—	—	—
Kalium:	—	—	—	—
Sulfid, Thiosulfat:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	—

I.	Natrium sulfuricum puriss. sicc.	Ph. H. IV.
II.	„ „ „ „ „ „	„ „ „ „ „ „
III.	„ „ „ „ „ „	„ „ „ „ „ „
IV.	„ „ „ „ „ „	„ „ „ „ „ „

VI. Offizinelle anorganische Lithiumsalze.

Lithium carbonicum.

Lithiumcarbonat.



Offizinelles Produkt ist das reine Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Amblygonit, Triphan (Spodumen) und Lepidolith werden pulverisiert, in der Hitze mit Schwefelsäure aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Ist der Auszug calcium- und rubidiumhaltig, so versetzt man mit Kaliumsulfat, um die entsprechenden Alaune zu erhalten. Von Aluminium befreit man mittels Ammoniak, von Eisen mittels Ammoniumsulfid.

Die so gereinigte Sulfat-Lösung wird mit Soda versetzt, wobei dann das Lithiumcarbonat ausfällt.

Zur Reinigung löst man nochmals in Salzsäure, scheidet geringe Mengen Sulfat mit Bariumchlorid ab und fällt wieder mit Soda.

Reinheitsprüfung.

Von der Darstellung her könnte das officinelle Produkt durch Chlorid, Sulfat, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium verunreinigt sein. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Das officinelle Lithium carbonicum muss weiss und geruchlos sein.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 1 gr + 14 cm³ Wasser + 14 cm³ verd. Essigsäure (ca. N).

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00094% Cl.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0016% SO₄.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0081% Fe oder Pb.)

Calcium:

Ammoniumoxalat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0018% Ca.)

Magnesium:

Löst man 0,5 gr Substanz in 7 cm³ verdünnter Salzsäure, erhitzt und kühlt wieder ab, so darf durch 3 cm³ Natronlauge die Lösung nicht verändert werden.

Die vom D. A. B. 5 angewandte Prüfung mit Natriumphosphat ist irreführend, da, wie *Frerichs*²⁾ nachgewiesen hat, ausfallendes Lithiumphosphat Magnesium vortäuschen kann. Obige von *Frerichs* angegebene Prüfung ist zweckmässig. 1% MgCO₃ soll sofortige Trübung und nach kurzer Zeit flockigen Niederschlag verursachen.

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. VII. 628.

²⁾ *Frerichs*, Apoth. Ztg. 31, 453 (1916).

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Chlorid:	—	—	—	—
Sulfat:	+	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	+
Calcium:	—	—	—	+
Magnesium:	—	—	—	+

- I. Lithium carbonicum puriss. Ph. H. IV.
 II. „ „ „ „
 III. „ „ „ purum.
 IV. „ „ „ gewöhnlich.

VII. Offizinelle anorganische Calciumverbindungen.

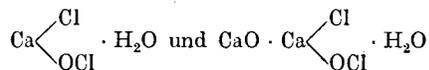
Calcaria chlorata.

Chlorkalk.

Offizinell ist ein Chlorkalk mit einem Mindestgehalt von 25% wirksamem Chlor.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Chlorkalk ist die Bezeichnung für das durch Einwirkung von Chlor auf festes Kalkhydrat entstehende Produkt. Er enthält der Hauptsache nach die Verbindungen



in verschiedenen Mischungsverhältnissen, geringe Mengen Verunreinigungen und Feuchtigkeit¹⁾. Ausgangsmaterial ist gut gebrannter Kalk. Dieser soll nach Möglichkeit frei sein von Silikaten, Ton und Sand. Ein Gehalt an Magnesia ist deshalb zu vermeiden, weil die sich bildende Bleichmagnesia sehr zerfliesslich ist. Eisen- und Manganverbindungen beeinflussen sowohl das Aussehen als auch die Haltbarkeit, indem sie zu katalytischen Zersetzungen Veranlassung geben können.

Als Chlor kommt sowohl Elektrolytchlor (Weldonchlor) als auch das verdünnte Deaconchlor zur Verwendung. Doch soll es möglichst wenig CO₂ und kein HCl enthalten. Die Analyse bestimmt in erster Linie das bleichende Chlor. Chlorid und Chloratchlor wird selten bestimmt.

Immerhin muss auf Chlorat geprüft werden; denn steigt die Temperatur bei der Darstellung auch nur auf 50–60°, so nimmt die Chloratbildung überhand, was andererseits zur Zersetzung des Chlorkalks führt.



Das entstehende CaCl₂ macht das Endprodukt infolge Wasseranziehung schmierig.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 479.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Techn. XI. Aufl. 152.

Lunge-Berl, Taschenb. f. d. anorg. chem. Industrie, VI. Aufl. 204.

Reinheitsprüfung.

Der Hauptwert des Produktes liegt im Gehalt an wirksamem Chlor, der quantitativ bestimmt wird.

Da jedoch der officinelle Chlorkalk auch zur Darstellung der Dakin'schen Lösung verwendet wird, so erachten wir es als notwendig, denselben auf Arsen und Schwermetalle zu prüfen. Die Prüfung auf Arsen mittels Natriumhydrosulfit (Vergl. S. 114) eignet sich hier nicht, da meistens eine graue Ausfällung, welche wahrscheinlich von Verunreinigungen des Chlorkalkes herrührt, entsteht.

Besser lässt sich die Prüfung in nachfolgender Weise ausführen:
Arsen:

1 gr Chlorkalk wird mit 5 cm³ verdünnter Essigsäure gekocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches. Nun wird abfiltriert und mit Wasser auf 5 cm³ ergänzt. Das Filtrat darf Jodkaliumstärkepapier nicht bläuen. Mit 1 cm³ Filtrat muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen.

Schwermetalle:

Mit dem Filtrat muss die Natriumsulfid-Reaktion in saurer Phase negativ ausfallen.

Die von uns untersuchten Muster erfüllten obige Forderungen.

Calcaria usta.

Gebrannter Kalk.

CaO

M.-G. 56,07.

Offizinelles Produkt ist das durch Brennen von weissem Marmor oder reinem Kalkstein erhaltene Calciumoxyd.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Kohlensaurer Kalk geht bei Rotglut in gebrannten Kalk über.



Da dieses Brennen ein stark endothermer Vorgang ist, so vermischt man den zu brennenden Kalkstein mit dem Brennmaterial, wobei möglichst aschenarmer Brennstoff (Koks) verwendet werden soll.

Die Art des Brennens ist sehr verschieden.

Einer Reinigung kann man den gebrannten Kalk nicht unterziehen.

Bei zu rascher Erhitzung bildet die im Kalkstein etwa vorhandene Kieselsäure mit dem Calcium geschmolzenes Calciumsilicat, welches mit dem Kalkstein zusammensintert und die Kohlensäure am Entweichen verhindert. Solcher Kalk enthält erhebliche Mengen Carbonat.

Beim Brennen des Kalksteines wird beigemengter verwitterter Feldspat unter Bildung von Calciumsilicat und Alkalihydroxyd zerlegt. Der gebrannte Kalk enthält dann kleine Mengen Alkalihydroxyd.

Ausser den bereits genannten Verunreinigungen können im gebrannten Kalk noch vorkommen: Mg, Al, Fe, Mn, Chlorid. Beim Aufbewahren zieht Kalk begierig Wasser und dann Kohlensäure an.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 229.

H. Ost, Lehrb. der chem. Techn. XI. Aufl. 234.

Lunge-Berl, Taschenb. f. d. anorg. Chem. Ind., VI. Aufl. 203.

Reinheitsprüfung.

Aus der Darstellung ergibt sich, dass das offizinelle Produkt auf nachfolgende Verunreinigungen zu prüfen ist.

Sinnenprüfung:

Gebrannter Kalk muss weiss sein.

Carbonat, Silicat:

1 gr muss sich in 18 cm³ verdünnter Salpetersäure ohne stark aufzubrausen vollständig lösen.

Diese Lösung kann als Stammlösung (ca. 2 N) zu den folgenden Reaktionen verwendet werden.

Sulfat:

Die Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,001% SO₄.)

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0006% Cl.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00019% PO₄.)

Schwermetalle:

In der Mischung von 2 cm³ Stammlösung + 1 cm³ Natriumacetat muss die Natriumsulfid-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0057% Pb oder Fe.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	grau-schwarz
Carbonat, Silicat:	—	—	—	++
Sulfat:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	+
Phosphat:	—	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—	++

I. Calc. oxydat. caustic. e marmore Ph. H. IV.

II. Calcaria usta e marmore Ph. H. IV.

III. " " " " "

IV. " " " " "

Calcium bromatum.

Calciumbromid.

CaBr₂ + ca. 2½ H₂O

M.-G. 244,95

Offizinelles Produkt ist das reine Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Calciumbromid kann hergestellt werden durch Umsetzen von Bromwasserstoffsäure (vgl. S. 46) mit Ätzkalk oder Calciumcarbonat.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

*Patch*²⁾ fand in untersuchten Handelsmustern Spuren von Bromat.

Reinheitsprüfung.

Von der Darstellung her könnte das Präparat durch nachfolgende Stoffe verunreinigt sein.

Sinnenprüfung:

Das offizielle Calcium bromatum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumphosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As).

Bromat, Chlorat:

1 gr Substanz mit 1 cm³ verdünnter Salzsäure übergossen, darf nicht sofort gelb gefärbt werden.

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 8 (ca. N).

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

Jodid:

Eisenchlorid-Chloroform-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0009% HJ.)

Chlorid:

Bestimmung kann mit der Titration verbunden werden.

Phosphat, Phosphit:

Die Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00009% PO₄.)

Barium, Strontium:

Beim Mischen von 1 cm³ Stammlösung + 1 cm³ Gipswasser darf weder ein Niederschlag, noch eine Trübung entstehen.

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,036% Fe.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Pb.)

¹⁾ *Richter-Klinger*, Lehrb. d. anorg. Chem. 457 XIII. Aufl. (1914).

²⁾ *J. Am. Pharm. Assoc.* 2, 679 (1913).

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Bromat:	—	++	+
Sulfat:	—	—	—
Jodid:	—	—	—
Phosphat, Phosphit:	—	—	—
Barium:	—	—	—
Eisen:	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—

- I. Calcium bromatum purissimum.
 II. „ „ puriss.
 III. „ „ puriss. pulv.

Calcium carbonicum praecipitatum.

Gefälltes Calciumcarbonat.

CaCO₃ M.-G. 100,07

Offizinell ist das reine, mikrokristallinisch ausgefällte Carbonat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Calciumcarbonat ist eines der verbreitetsten Mineralien. Die unreinen Kalksteine sind vermischt mit Tonen (Mergeln) Magnesiten (Dolomiten) usw. Calciumcarbonat kommt in zwei polymorphen Formen vor.

1. *Calcit*. Es ist dies CaCO₃ in rhomboidrischer Form. Calcium kann ganz oder teilweise ersetzt sein durch Zn, Fe, Mn, Mg (Mg · Ca(CO₃)₂ = Dolomit).

2. *Aragonit*. Ist ebenfalls Calciumcarbonat in der rhombischen Kistallform und ist erstes Glied einer isomorphen Reihe, in welcher besonders Sr, Ba, Pb vertreten sind.

In dichter Form kommt CaCO₃ als Marmor vor. CaCO₃ kommt auch ziemlich feinpulverig als Sediment des Meeres vor. Pflanzen vermögen Kalk aus bikarbonathaltigen Lösungen auszufällen, indem sie den Lösungen CO₂ entziehen.



Diese Ablagerungen enthalten nicht unerhebliche Mengen MgCO₃. — Sehr reich an Foraminiferenschalen und andern organischen Skelettbildungen (SiO₂) ist die Kreide.

Zusammenfassend können wir sagen, dass folgende Hauptverunreinigungen im Calciumcarbonat vorkommen können: Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Ton, Kohlenstoff, bituminöse Substanzen.

Zwecks Herstellung von reinem präzipitiertem Calciumcarbonat versetzt man eine schwach salzsaure rohe Calciumchloridlösung mit einem Brei von Chlorkalk, um vorhandene Eisenoxydulsalze zu oxydieren. Dann erwärmt man mit Kalkmilch, wobei sich die Schwermetalle und auch das Magnesium zum grössten Teil in Form von Hydroxyden abscheiden. Nun filtriert man und fällt das Calciumcarbonat aus.

¹⁾ *Ullmann*, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 223.

Lunge-Berl, loc. cit. VI. Aufl. 202.

H. Ost, loc. cit. XI. Aufl. 247.

Anselmino, loc. cit. I. 314.

P. Niggli, Lehrb. d. Mineralogie I. Aufl.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Es wurden gefunden: Sulfat, Chlorid, Aluminium, Phosphat, Magnesium und Eisen¹⁾; ferner 20–25 mgr Pb pro kgr²⁾. Ferner in Essigsäure oder Salzsäure Unlösliches³⁾. Verwechslung mit Calciumsulfat⁴⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Produkt auf folgende Stoffe geprüft werden muss.

Sinnenprüfung:

Calcium carbonicum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Unlösliches:

1 gr muss sich in 20 cm³ verdünnter Essigsäure klar und ohne Rückstand völlig lösen.

Diese Stammlösung (ca. N) ist zu den nachfolgenden Prüfungen zu verwenden.

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,006% Pb und weniger als 0,004% Zn.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,08% Fe.)

Barium:

Beim Mischen von 1 cm³ Stammlösung + 1 cm³ Gipswasser darf weder ein Niederschlag noch eine Trübung entstehen.

Magnesium:

3 cm³ Stammlösung werden mit 3 cm³ verdünntem Ammoniak + 3 cm³ Ammoniumoxalat versetzt, erhitzt und filtriert. Im Filtrat darf Magnesium nicht nachweisbar sein.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0012% SO₄.)

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0007% Cl.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0002% PO₄.)

¹⁾ Kroeber, Pharm. Zentrhl. **64**, 225 (1925).

²⁾ Jensen, Analyt. Notes 16 (1914).

³⁾ Utz, Pharm. Zentrhl. **61**, 1 (1920).

⁴⁾ Proc. Nat. Wholesale Drug. Assoc. 360 (1920).

Alkalien und Calciumhydroxyd:

Wird 1 gr Calciumcarbonat mit 10 cm³ Wasser zum Sieden erhitzt, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht bläuen.

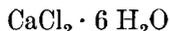
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Unlösliches:	++	—	—	+
Schwermetalle:	—	+	—	—
Eisen:	—	—	—	—
Barium:	—	—	—	—
Magnesium:	—	—	—	++
Sulfat:	—	++	—	++
Chlorid:	—	—	—	—
Phosphat:	—	—	—	—
Alkalien:	}	—	—	—
Calciumhydroxyd:				

- I. Calcium carbonicum praecip. leviss.
- II. „ „ puriss. Ph. H. IV.
- III. „ „ praec. extra anglie.
- IV. „ „ praeparatum.

Calcium chloratum crystallisatum.

Calciumchlorid, kristallisiert.



M.-G. 219,09

Offizinelles Produkt ist das reine, kristallisierte Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Chlorcalcium ist ein Nebenprodukt zahlreicher chemischer Prozesse, z. B. bei der Darstellung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, bei der Gewinnung von Kohlensäure aus Marmor und namentlich beim Solvay-Soda-Prozess. Deshalb ist mit den verschiedenartigsten Verunreinigungen zu rechnen.

Um die meist vorhandenen Verbindungen des Magnesiums, Mangans, Eisens und die Kieselsäure zu entfernen, kocht man die rohe Chlorcalciumlösung mit überschüssigem Ätzkalk, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und verdunstet. Um das Eisen quantitativ zu fällen, ist oft ein Zusatz von Chlorkalk nötig.

Speziell muss noch der Kristallwassergehalt geprüft werden, da das Calciumchlorid mit 1, 2, 4 und 6 Mol. Wasser kristallisiert.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Untersuchte Muster ergaben einen Wassergehalt von 30,9%, sowie 1,4% Magnesium und Alkali²⁾. Ferner wurden gefunden: Sulfat, Phosphat, Mangan, Strontium, Magnesium³⁾

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 224.
²⁾ Proc. Pennsylvania Pharm. Assoc. 132 (1914).
³⁾ Roberts, J. Am. Pharm. Assoc. 10, 549 (1921).

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das officinelle Calcium chloratum durch viele Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Calcium chloratum crystallisatum muss farb- und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Unlösliches:

1 gr muss sich in 10 cm³ Weingeist vollständig lösen.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 9 (ca. N).

Alkalien:

Die Stammlösung muss neutral reagieren.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0006% SO₄.)

Nitrat:

Diphenylamin-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0005% HNO₃.)

Phosphat:

Ammoniummolybdat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% PO₄.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,006% Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,036% Fe.)

Ammonium:

Nessler-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00009% NH₃.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Unlösliches:	—	—	—
Alkalien:	—	—	—
Sulfat:	—	—	—

Nitrat:	—	—	—
Phosphat:	++	+	—
Schwermetalle:	—	—	—
Eisen:	—	—	—
Ammonium:	—	—	—

- I. Calcium chloratum puriss. cryst.
 II. „ „ pur. sicc. albiss.
 III. „ „ puriss. cryst.

Calcium hypophosphorosum.

Calciumhypophosphit.

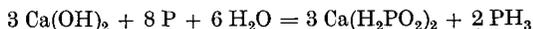


M.-G. 170,18

Offizinelles Produkt ist reinstes Hypophosphit.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Calciumhypophosphit bildet sich aus Phosphor und Kalkmilch in der Wärme. Ist der Geruch nach Phosphor und nach Phosphorwasserstoff verschwunden, so wird CO₂ eingeleitet und das Filtrat nach Konzentrieren im Vakuum zur Kristallisation gebracht.



Reinheitsprüfung.

Calcium hypophosphorosum kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Calcium hypophosphorosum muss farb- und geruchlos sein.

Arsen:

1 gr mit 2 cm³ konzentrierter Salzsäure $\frac{1}{4}$ Std. im Wasserbad erwärmt, darf auch beim Ausschütteln der erkalteten Lösung mit Äther kein Arsen abscheiden. (Weniger als 0,0001% As.)

Natrium:

Eine Natriumflamme darf nicht auftreten.

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 + 11 (ca. N).

Obige Stammlösung muss klar sein und neutral oder höchstens sehr schwach sauer reagieren.

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0011% SO₄.)

Phosphat, Phosphit:

1 cm³, mit verdünnter Essigsäure angesäuert, darf durch Bleiacetatlösung nicht verändert werden.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 228.

Barium:

1 cm³ darf durch 1 cm³ Gipswasser nicht getrübt werden. (Weniger als 0,001% Ba.)

Schwermetalle:

Natriumsulfid-Reaktion in saurer Phase muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0057% Pb.)

Eisen:

Ferrocyankalium-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,072% Fe.)

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Reaktion:	=	=	=
Sulfat:	—	—	—
Phosphat, Phosphit:	—	—	—
Barium:	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—
Eisen:	—	—	—
Natrium:	—	—	—

I. Calc. hypophosphorosum puriss. cryst.

II. „ „ „ Ph. H. IV.

III. „ „ „ Ph. H. IV.

Calcium phosphoricum monobasicum.

Primäres Calciumphosphat.



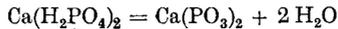
Offizinelles Produkt ist das reine Salz.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Es entsteht aus CaCO₃ und der berechneten Menge reiner Phosphorsäure.



Beim Erhitzen verwandelt es sich in Calciummetaphosphat



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

In einigen untersuchten Mustern wurde Blei und Chlorid gefunden²⁾.

Reinheitsprüfung.

Calcium phosphoricum monobasicum kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 231.

Richter-Klinger, Lehrb. d. anorg. Chem. 460, XIII. Aufl. (1914).

²⁾ J. Am. Pharm. Assoc. 4, 978 (1915).

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 1 gr + 2 cm³ verd. Salpetersäure + 10 cm³ Wasser (ca. 1/3 Mol.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00024% SO₄.)

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00014% Cl.)

Schwermetalle:

In der Mischung von 2 cm³ Stammlösung + 1 cm³ Natriumacetat muss die Natriumsulfid-Reaktion in saurer Phase negativ ausfallen. (Weniger als 0,0054% Pb.)

Eisen:

Mit der Ferrocyankalium-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Eisen nachweisbar sein. (Weniger als 0,048% Fe.)

Barium:

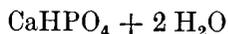
1 cm³ der Stammlösung darf durch 1 cm³ Gipswasser nicht getrübt werden.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Sulfat:	—	+	—
Chlorid:	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—
Eisen:	=	=	=
Barium	—	—	—
I. Calcium phosphoricum acidum cryst. (monobasicum)			
II. „ „ purum acidum.			
III. „ „ acidum pur.			

Calcium phosphoricum bibasicum.

Sekundäres Calciumphosphat.



M.-G. 172,15

Offizinelles Produkt ist die kristallwasserhaltige Verbindung.

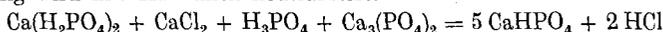
Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen¹⁾.

Es entsteht durch Fällen einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchlorid-Lösung mit Natriumphosphat.



¹⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. III. 230.

Es können auch natürliche carbonathaltige Phosphate in Salzsäure gelöst werden. Zu der filtrierten Lösung, die wesentlich CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und H_3PO_4 enthält, wird soviel von demselben Phosphat zugesetzt, dass nahezu vollständig CaHPO_4 entsteht. Die Lösung wird mit Kalkmilch neutralisiert.



Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Untersuchte Muster zeigten einen Gehalt an Carbonat, Tricalcium- und Monocalciumphosphat¹⁾. Wieder andere Eisen, Aluminium, Arsen bis 0,06%²⁾. Ferner Chlorid und Blei³⁾. Arsenhaltige Präparate sollen sehr oft im Handel vorkommen⁴⁾.

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das Calcium phosphoricum bibasicum durch eine Unmenge Stoffe verunreinigt sein kann. Es kann in nachfolgender Weise auf Reinheit geprüft werden.

Sinnenprüfung:

Calcium phosphoricum bibasicum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

Mit 1 gr Substanz muss die Natriumhypophosphit-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0001% As.)

Zu den folgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung von 1 gr + 5 cm³ verd. Salpetersäure + 12 cm³ Wasser (ca. $\frac{1}{3}$ Mol.)

Sulfat:

Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,0003% SO_4 .)

Chlorid:

Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00066% Cl.)

Schwermetalle:

In der Mischung von 2 cm³ Stammlösung + 0,5 cm³ Natriumacetat + 0,5 cm³ verd. Essigsäure muss die Natriumsulfid-Reaktion in saurer Phase negativ ausfallen. (Weniger als 0,0057% Pb.)

Eisen:

Mit der Ferrocyankalium-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Eisen nachweisbar sein. (Weniger als 0,036% Fe.)

Barium:

1 cm³ Stammlösung darf durch 1 cm³ Gipswasser nicht getrübt werden.

Tricalciumphosphat, Monocalciumphosphat:

Nachweis wird zweckmässig mit der quantitativen Bestimmung verbunden.

¹⁾ Zimmermann, Pharm. Zentrbl. **64**, 271 (1923).

²⁾ Hill, Chem. and Drug., **85**, 21 (1914) und Evans, Analyt. Notes (1907—09).

³⁾ J. Am. Pharm. Assoc. **4**, 978 (1915).

⁴⁾ Apoth. Ztg. **26**, 1058 (1911).

Zu den nachfolgenden Prüfungen verwende man eine Stammlösung 1 gr + 8 cm³ verdünnte Salpetersäure + 10 cm³ Wasser (ca. $\frac{1}{6}$ Mol.)

Sulfat:

Die Bariumnitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00054% SO₄.)

Chlorid:

Die Silbernitrat-Reaktion muss negativ ausfallen. (Weniger als 0,00031% Cl.)

Schwermetalle:

In der Mischung von 2 cm³ Stammlösung + 0,5 cm³ Natriumacetat + 0,5 cm³ verd. Essigsäure muss die Natriumsulfid-Reaktion in saurer Phase negativ ausfallen. (Weniger als 0,0027% Pb.)

Eisen:

Mit der Ferrocyankalium-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen Eisen nachweisbar sein. (Weniger als 0,072% Fe.)

Barium:

1 cm³ Stammlösung darf durch 1 cm³ Gipswasser nicht getrübt werden.

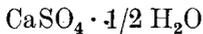
Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III
Sinnenprüfung:	=	=	=
Arsen:	—	—	—
Freie Säure:	—	—	—
Monocalciumphosphat:	—	—	—
Sulfat:	—	—	—
Chlorid:	—	—	—
Schwermetalle:	—	—	—
Eisen:	=	=	=
Barium:	—	—	—

- I. Calcium phosphoricum tribasicum
- II. " " " pur. sicc.
- III. " " " "

Calcium sulfuricum ustum.

Gebannter Gips.



M.-G. 145,15

Offizinelles Produkt ist ein reinerer gebrannter Gips, sog. Alabastergips, nicht der technische, sog. Modellgips.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen.

Calciumsulfat ist ein in der Natur sehr verbreitetes Mineral. Isomorphe Formen sind das Marienglas, der Alabaster, das Anhydrit, und der Gipsstein. Häufige Begleitminerale sind Steinsalz, Carnallit, Sylvit, Ton, Bitumen, Kalkstein etc.¹⁾

Beim Erhitzen verliert der Gips bei 105–120° ³/₄ seines Kristallwassers und geht in das Halbhydrat über (CaSO₄ · ¹/₂H₂O). Die noch vorhandenen Reste von Dihydrat sind Ursache des schnellen Erhärtens des Produktes mit Wasser. Beim Erhitzen des gebrannten Gipses auf höhere Temperaturen erhält man den nicht mehr abbindenden, totgebrannten Gips.

Reinheitsprüfung.

Da der offizinelle Gips nur zu Verbänden gebraucht wird, legt die Pharmakopöe mehr Wert auf rasche Erhärtung mit Wasser als auf grosse Reinheit des Produktes.

Abbindefähigkeit:

10 gr gebrannter Gips müssen nach dem Mischen mit 5 cm³ Wasser innerhalb 10 Minuten erhärten.

Ev. könnte für das medizinisch verwendete Produkt noch folgende Prüfung auf Abwesenheit von Blei und Zink in Aussicht genommen werden.

Blei und Zink:

1 gr werde mit 5 cm³ verdünnter Essigsäure gekocht. Das Filtrat darf mit Natriumsulfid keine Fällung oder Braunfärbung geben.

Die von uns untersuchten Muster entsprachen obigen Anforderungen.

VIII. Offizinelle anorganische Bariumsalze.

Barium sulfuricum purissimum für Röntgen-Untersuchungen.

Schwefelsaures Barium.



M.-G. 233,47

Offizinelles Produkt ist reinstes Bariumsulfat.

Art und Herkunft der wichtigsten Verunreinigungen²⁾.

Findet sich in der Natur als Schwerspat (Baryt), verwandt mit Anhydrit (CaSO₄), Celestin (SrSO₄) und Anglesit (PbSO₄). Begleitminerale sind Bleiglanz (PbS), Kupferkies (CuS), Siderit (FeCO₃), Malachit (CuCO₃). Das Naturprodukt wird mechanisch sortiert und gemahlen. Bei gelb- oder rötlich gefärbten Pulvern wird häufig eine Komplementärfarbe (Ultramarin) zugesetzt. Häufig wird der Spat mit Wasser in Röhrenmühlen fein gemahlen und mit Salzsäure gereinigt. Um dem Bariumsulfat bessere Deckkraft zu verleihen, wird das Produkt mit Natriumsulfat zusammengeschmolzen.

¹⁾ Niggli, Lehrb. d. Mineralogie, I. Aufl.

Anselmino, Kommentar zum D. A. B. 5. I. 319.

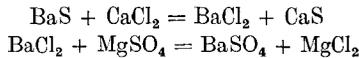
²⁾ Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. II. 179.

P. Niggli, Lehrb. d. Mineralogie I. Aufl., 371, 543, 560, 601.

H. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie, II. Aufl. 133.

Merck, Prüfungsvorschr. f. pharm. Spezialpräp. III. Aufl. (1919).

Künstlich gewinnt man es als Nebenprodukt bei der Umsetzung von BaO_2 mit H_2SO_4 (H_2O_2 -Fabrikation) oder als Hauptprodukt durch Fällen eines löslichen Bariumsalzes mit Schwefelsäure oder Natriumsulfat- oder Magnesiumsulfatlösung. Es wird zuerst aus Bariumsulfid oder aus Witherit Bariumchlorid dargestellt.



Als Verwechslung wäre Lithopone zu erwähnen, welches ein Gemenge von Baryt und Zinkweiss darstellt. Man erhält es durch Fällen von Zinksulfat mit Bariumsulfid.

Von der Darstellung her könnte Bariumsulfat durch folgende Stoffe verunreinigt sein: Schwermetalle (Zn, Cu, Pb, Fe, As), Ca, Mg, Na, HCl, H_2S , freie Schwefelsäure, Farbstoffe.

Literaturangaben über Befunde von Verunreinigungen.

Lösliche Bariumsalze, Bariumkarbonat, NaCl ¹⁾.

Verwechslungen:

Verwechslungen sind vorgekommen mit Barium sulfuratum = BaS. (Vergiftung) und mit Barium carbonicum (ebenfalls schädlich wirkend).

Reinheitsprüfung.

Aus vorstehenden Angaben ergibt sich, dass das offizinelle Barium sulfuricum auf nachfolgende möglichen Verunreinigungen unbedingt zu prüfen ist.

Sinnenprüfung:

Barium sulfuricum muss weiss und geruchlos sein.

Arsen:

2 gr Substanz mit 5 cm³ Natriumhypophosphit-Reagens versetzt, dürfen innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde im kochenden Wasserbad keine positive Reaktion zeigen. (Weniger als 0,00038% As.)

Sulfid:

2 gr Substanz werden mit 20 cm³ verd. Essigsäure zum Sieden erhitzt. Während des Kochens darf darübergerhaltenes Bleiacetat-Papier nicht verändert werden. Nach erfolgter Prüfung wird abfiltriert und auf 20 cm³ ergänzt.

Essigsäure-Lösliches:

Die Hälfte des obigen Filtrates wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und gewogen. Der Rückstand darf nicht mehr als 0,5 mgr betragen.

Lösliche Bariumsalze:

Mit dem Filtrat muss die Schwefelsäure-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,0006% Ba.)

Schwermetalle:

Mit dem essigsauren Filtrate muss die Natriumsulfid-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,006% Fe oder Pb oder 0,0012% Zn.)

¹⁾ Pharm. Zentrbl. 65, 429 (1924).

Chlorid:

Mit der Silbernitrat-Reaktion dürfen höchstens geringe Mengen nachgewiesen werden. (Weniger als 0,06% Cl.)

Phosphat:

Wird 1 gr Substanz mit 5 cm³ verd. Salpetersäure erhitzt und filtriert, so muss die Ammoniummolybdat-Reaktion negativ ausfallen. (Weniger als 0,00005% PO₄.)

Freie Säuren, Blei:

1 gr Substanz werde mit 5 cm³ Wasser gekocht. Die Flüssigkeit muss neutral reagieren. Auf Zusatz von 2 Tropfen Natriumsulfid darf die Mischung nicht gefärbt werden.

Prüfung von Handelsmustern.

	I	II	III	IV
Sinnenprüfung:	=	=	=	=
Arsen:	—	—	—	—
Sulfid:	—	—	—	—
Essigsäure-Lösliches:	—	—	—	—
Lösl. Bariumsalze:	—	—	—	+
Schwermetalle:	—	—	—	—
Chlorid:	—	—	—	+
Phosphat:	—	—	—	—
Freie Säuren, Blei:	—	—	—	—

I. Barium sulfuricum puriss. für Röntgen-Untersuchungen.
II. " " " pro Röntgen.
III. " " " " "
IV. " " " " "

Curriculum vitae.

Ich, *Niederer, Traugott* von Lutzenberg (Kt. App.) wurde am 8. August 1898 als Sohn des Joh. Konrad Niederer und der Elisa geborene Brühlmann in Heiden geboren. Schon mit 3 Jahren elternlos, besuchte ich die dortige Primar- und Realschule, um dann in die Kantonsschule in Trogen einzutreten, wo ich im Frühjahr 1918 mit der Maturitätsprüfung abschloss. Durch Militärdienst verhindert, konnte ich erst im Wintersemester 1918 als Studierender in die Pharmazeutische Abteilung der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich eintreten, wo ich dann im Frühjahr 1920 das naturwissenschaftliche Examen bestand. Während den nachfolgenden 3 Semestern absolvierte ich in einer Apotheke in Zürich das Praktikum. Im Herbst 1921 trat ich wieder in die E. T. H. ein, um im Frühjahr 1923 das Studium mit dem Staatsexamen als Apotheker abzuschliessen. Schon während des Assistentenjahres begann ich mit dem Studium vorliegender Arbeit, die ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Eder Ende 1925 abschloss. Ich hatte Gelegenheit, während meiner Studienzeit Vorlesungen der Herren Professoren Dr. Eder, Dr. von Gonzenbach, Dr. Treadwell, Dr. Staudinger, Dr. Schröter, Dr. Jaccard, Dr. Schellenberg, Dr. Piccard, Dr. Winterstein zu hören.