

Wasser ist sie wenig löslich, die Lösung schwärzt die Haut, wie die des Osmiumtetroxyds.

Chemische Prüfung der Arzneimittel.

Bei der Prüfung einer Substanz, die als Arzneimittel Verwendung finden soll, handelt es sich zunächst darum, ihre Identität festzustellen. Ist diese ermittelt, so ist die Abwesenheit von fremden Substanzen, von Verunreinigungen, nachzuweisen. Man unterscheidet demnach Identitätsproben und Reinheitsproben. Beide ergeben sich aus den üblichen Methoden der analytischen Chemie. Die der anorganischen Chemie angehörigen Arzneimittel sind zum größten Teil Salze, Säuren und Basen, also Elektrolyte. Wie S. 91 auseinandergesetzt wurde, sind die Reaktionen, die die Elektrolyte in wässriger Lösung zeigen, Ionenreaktionen, es beruhen also ihre Identitätsreaktionen auf den Reaktionen des Kations und Anions. So wird man sich bei der Identitätsprüfung des Ferrum sulfuricum davon überzeugen, daß seine wässrige Lösung mit Kaliumferricyanid einen tiefblauen Niederschlag gibt (Reaktion des Ferrojons) und daß Bariumnitrat in ihr eine weiße Fällung von Bariumsulfat erzeugt (Reaktion des Sulfatjons). Die Identitätsprüfung solcher Stoffe, die nicht Elektrolyte sind, wie Ferrum pulveratum, kann erfolgen, indem man sie in den Jonenzustand überführt. Man löst hierzu das Eisen in Salzsäure auf, worauf die Lösung die Reaktionen der Ferrojone zeigt. Wo eine Überführung in den Jonenzustand nicht möglich ist, wie beim Wasserstoffperoxyd, werden zur Erkennung der Substanz Spezialreaktionen ausgeführt, die sich aus ihrem chemischen Charakter ergeben. Auch die Reinheitsproben beruhen zum ganz überwiegenden Teil auf Ionenreaktionen, wofür die einfachen Säuren und Salze des Arzneibuchs zahlreiche Beispiele enthalten. So prüft man die Salpetersäure durch Bariumnitrat auf einen Gehalt an Sulfatjonen, durch Silbernitrat auf Chlorjone. Hierbei ist natürlich zu beachten, daß die Prüfung unter den Bedingungen erfolgt, die die Regeln der analytischen Chemie vorschreiben, um einen einwandfreien Verlauf der Reaktion herbeizuführen. So muß die Salpetersäure vor der Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure stark mit Wasser verdünnt werden, da Barium- und Silbernitrat in konzentrierter Salpetersäure schwer löslich sind und daher auch mit der reinen Säure Niederschläge geben würden. (Vgl. das Gesetz der gleichjonigen Zusätze S. 152.) Eine einfache Überlegung lehrt auch, daß es zuweilen erforderlich ist, dieselbe Verunreinigung in verschiedenen Chemikalien auf ganz verschiedenen Wegen nachzuweisen. So erkennt man einen Gehalt an schwefliger Säure in der Salzsäure daran, daß man sie durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert, die durch Bariumnitrat nachgewiesen wird, in der Schwefelsäure aber durch die reduzierende und dadurch entfärbende Wirkung, die schweflige Säure auf Kaliumpermanganat ausübt. Eine in vielen Fällen angewandte Probe auf Reinheit besteht in der Prüfung des Verhaltens einer Substanz gegen Lösungsmittel. Wasserlösliche Salze sollen mit der genügenden Menge Wasser eine klare Lösung geben, in Wasser nicht lösliche Stoffe, wie Calcium carbonicum oder Magnesia usta, sollen sich in solchen Säuren, die sie in lösliche Verbindungen überführen, klar auflösen.

Worauf sich die Reinheitsprüfungen zu erstrecken haben, ergibt sich in der Regel aus der technischen Gewinnung der Substanzen. So werden die reinen Säuren vorzugsweise auf solche Verunreinigungen zu prüfen sein, die in den rohen Säuren enthalten zu sein pflegen. Chlorwasser erleidet durch unzweckmäßige Aufbewahrung eine Veränderung, und es ist daher bei der Prüfung zu berücksichtigen, welcher Art diese ist. Es ergibt sich hieraus, daß eine genaue Kenntnis der Herkunft und Eigenschaften der Chemikalien Vorbedingung für eine verständnisvolle Ausführung der Reinheitsproben ist. Es ist indessen zu beachten, daß das Ausbleiben einer Reaktion niemals eine Sicherheit für die gänzliche Abwesenheit der betreffenden Verunreinigung ist, sondern es wird dadurch nur angezeigt, daß die Beimengung so gering ist, daß sie durch das Reagens nicht mehr angezeigt wird. So findet die Erkennung der Schwefelsäure durch Bariumnitrat ihre Grenze an der, wenn auch äußerst geringen, Löslichkeit des Bariumsulfats, und für den Nachweis des Arsens mittelst der BETTENDORFF'schen Zinnchlorürlösung wird als Grenze, bei der die Reaktion noch sichtbar ist, ein Gehalt von 0,033 mg As_2O_3 in einem Kubikzentimeter Flüssigkeit angegeben. Ansprüche an die Reinheit, die die Empfindlichkeit unserer Reagenzien übersteigen, sind aber auch nicht erforderlich, es ist im Gegenteil in sehr vielen Fällen nicht einmal nötig, die Anforderungen so hoch zu stellen, daß die Empfindlichkeitsgrenze erreicht wird. Es ist daher in den Prüfungsvorschriften der Arzneibücher in vielen Fällen eine schwache Reaktion, die eine sehr geringe Menge eines bestimmten fremden Stoffes anzeigt, zugelassen. So ist es wohl möglich, ein Magnesiumsulfat herzustellen, in dem keine Spur von Magnesiumchlorid nachgewiesen werden kann, aber weder für die medizinische noch für die technische Verwendung des Magnesiumsulfats ist das erforderlich, daher sind Spuren von Chlorid durch die Prüfungsvorschriften gestattet, die verlangen, daß die Lösung des Salzes durch Silbernitrat „nicht mehr als opalisierend“ getrübt wird. Hierbei ist in vielen Fällen wieder die Zeit, nach der die Reaktion sichtbar wird, von Wichtigkeit für den Grad der Verunreinigung, da der Niederschlag bei äußerst geringen Mengen erst nach einiger Zeit infolge des Zusammenballens der vorher unsichtbaren Teilchen bemerkbar wird. Aus demselben Grunde kann eine anfangs nur opalisierend getrühte Lösung nach einiger Zeit einen deutlichen Niederschlag abscheiden. Darum soll z. B. bei der Prüfung des Magnesiumsulfats durch Silbernitrat die Trübung selbst nach fünf Minuten nicht stärker als opalisierend sein. Manche Reaktionen bedürfen zu ihrem Verlauf längerer Zeit. Das ist dann der Fall, wenn es sich nicht um einfache Ionenreaktionen, sondern um verwickeltere Vorgänge handelt, wie beim Nachweis des Arsens durch Zinnchlorürlösung (S. 259). Hier muß bei sehr geringen Mengen von Arsen wenigstens eine Stunde vergehen, bis die Wirkung des Reagens sichtbar wird. Von entscheidender Bedeutung für die Intensität der Reaktion ist ferner die dazu verwandte Menge der Substanz, bzw. die Konzentration der Lösung. Der Wortlaut der Prüfungsvorschriften des Arzneibuchs ist daher stets genau zu beachten. In vielen Fällen ist es nützlich, eine Kontrollprobe vorzunehmen, indem man eine als rein bekannte (d. h. den Anforderungen des Arzneibuchs entsprechende) Substanz denselben Reaktionen unterwirft, da jede Abweichung von

dem Verhalten einer reinen Substanz durch einen solchen Vergleich deutlicher wahrnehmbar wird.

In der folgenden Übersicht sind die wichtigsten Reaktionen, die in den Arzneibüchern und auch im Text dieses Buches zur Prüfung der anorganischen Chemikalien auf Identität und Reinheit vorgeschrieben sind, zusammengestellt. Prüfungen, die nicht auf den allgemein üblichen analytischen Reaktionen beruhen, sondern nur in einem besonderen Falle in Betracht kommen, sind bei den betreffenden Substanzen besonders besprochen worden, ebenso die Gehaltsbestimmungen, die auf maÑanalytischem und gewichtsanalytischem Wege ausgeführt werden.

Sämtliche Reaktionen werden mit der klaren wässerigen oder mit Hilfe verdünnter Säuren hergestellten Lösung ausgeführt.

Chloride geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberchlorid (löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure, S. 85). Bromide und Jodide geben Silberbromid bzw. -jodid, freies Chlor setzt aus Bromiden und Jodiden Brom und Jod in Freiheit, die sich in Chloroform mit gelbbrauner, bzw. violetter Farbe lösen (S. 95 u. 101). Aus Jodiden wird das Jod auch durch Eisenchlorid abgeschieden (S. 492).

Sulfate geben mit der Lösung eines Bariumsalzes einen in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat (S. 137).

Schweflige Säure wird durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert, die durch Bariumnitrat gefällt wird (S. 103), oder die schweflige Säure wird an der Entfärbung des Kaliumpermanganats erkannt (S. 402).

Nitrate geben, mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt und mit Ferrosulfatlösung überschichtet, eine braune Zone, die aus einer Lösung von Stickoxyd in Ferrosulfat besteht (S. 180).

Phosphate geben in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen gelben, sowohl in Ammoniak, als in Salpetersäure löslichen Niederschlag von Silberphosphat (S. 197).

Phosphorige Säure wird an der reduzierenden Wirkung erkannt, die sie auf Silbernitrat ausübt (S. 200), oder sie wird durch Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert, die als Magnesiumammoniumphosphat gefällt wird (S. 197).

Karbonate erkennt man am Aufbrausen beim Übergießen mit Salzsäure oder in Lösung an der Trübung beim Zusatz von Kalkwasser (S. 238). Alkalikarbonate kennzeichnen sich auch durch ihre alkalische Reaktion (S. 285).

Ammoniumsalze entwickeln beim Zusatz von Natronlauge Ammoniak, das am Geruch und an der Wirkung auf feuchtes, rotes Lakmuspapier erkannt wird (S. 168).

Alkalimetalle werden durch die Färbungen erkannt, die sie der nicht leuchtenden Flamme erteilen (S. 269).

Magnesiumsalze geben in ammoniakalischer Lösung und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen mit Natriumphosphat einen kristallinen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat (S. 341).

Bariumsalze geben mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Gipswasser unlösliches Bariumsulfat (S. 331).

Calciumsalze geben mit Ammoniumoxalat einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat (S. 328).

Eisen ist, wenn es als Verunreinigung auftritt, fast stets als Ferri-
verbindung vorhanden und dann durch die Bildung von Berlinerblau
auf Zusatz von Kaliumferrocyanid zu erkennen. Ferroverbindungen
geben mit Kaliumferricyanid TURNBULL'sches Blau (S. 421).

Aluminiumsalze geben mit Ammoniak einen voluminösen
weißen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd (S. 380).

Kupfersalze erkennt man an der Blaufärbung, die ihre Lösung
durch Ammoniak erleidet, und an dem braunen Niederschlage von
Kupferferrocyanid, den Kaliumferrocyanid hervorruft (S. 439).

Arsen wird durch BETTENDORFF'sche Zinnchlorürlösung in ele-
mentarem Zustande als braunes Pulver ausgeschieden (S. 259).

Metalle der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe
werden durch diese Reagenzien als Sulfide gefällt (S. 153).

Blausäure wird durch Überführung in Berlinerblau erkannt
(S. 244).

Rhodansalze geben mit Eisenchlorid blutrotes Eisenrhodanid
(S. 422).

Tabellen.

Tabelle I.

Vergleich des spezifischen Gewichts einer Flüssigkeit, bezogen
auf Wasser, mit Graden BAUMÉ (S. 8).

Für Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser.		Für Flüssigkeiten, die schwerer sind als Wasser.	
Grade BAUMÉ	Spez. Gew. bei 12,5°	Grade BAUMÉ	Spez. Gew. bei 12,5°
10°	1,000	0°	1,000
15°	0,967	5°	1,036
20°	0,936	10°	1,074
25°	0,907	15°	1,116
30°	0,879	20°	1,161
35°	0,853	25°	1,209
40°	0,829	30°	1,262
45°	0,806	35°	1,320
50°	0,785	40°	1,383
55°	0,764	45°	1,453
60°	0,745	50°	1,530
		55°	1,616
		60°	1,712
		65°	1,819
		70°	1,909