

Pharmazeutische Analytik

In Anlehnung an den Gegenstandskatalog

Hermann J. Roth
Gottfried Blaschke

2. überarbeitete Auflage



Thieme

Hermann J. Roth · Gottfried Blaschke

Pharmazeutische Analytik

In Anlehnung an den Gegenstandskatalog
2., überarbeitete Auflage

73 Abbildungen, 27 Tabellen



Y074652



1981

Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

Prof. Dr. H. J. Roth
Pharmazeutisches Institut der Universität
An der Immenburg 4, 5300 Bonn-Endenich

Prof. Dr. G. Blaschke
Institut für Pharmazeutische Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität, Hittorfstr. 58–62, 4400 Münster

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Roth, Hermann J. :

Pharmazeutische Analytik : in Anlehnung an d.
Gegenstandskatalog / Hermann J. Roth ; Gottfried
Blaschke. – 2., überarb. Aufl. – Stuttgart ;
New York : Thieme, 1981.
(Thieme-Taschenlehrbuch Pharmazie)

NE: Blaschke, Gottfried.; GT

Wichtiger Hinweis:

Medizin als Wissenschaft ist ständig im Fluß. Forschung und klinische Erfahrung erweitern unsere Kenntnisse, insbesondere was Behandlung und medikamentöse Therapie anbelangt. Soweit in diesem Werk eine Dosierung oder eine Applikation erwähnt wird, darf der Leser zwar darauf vertrauen, daß Autoren, Herausgeber und Verlag größte Mühe darauf verwandt haben, daß diese Angabe genau dem Wissensstand bei Fertigstellung des Werkes entspricht. Dennoch ist jeder Benutzer aufgefordert, die Beipackzettel der verwendeten Präparate zu prüfen, um in eigener Verantwortung festzustellen, ob die dort gegebene Empfehlung für Dosierungen oder die Beachtung von Kontraindikationen gegenüber der Angabe in diesem Buch abweicht. Eine solche Prüfung ist besonders wichtig bei selten verwendeten Präparaten oder solchen, die neu auf den Markt gebracht worden sind.

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden *nicht* besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, daß es sich um einen freien Warennamen handele.

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 1981 Georg Thieme Verlag. Herdweg 63, Postfach 732, D-7000 Stuttgart 1
Printed in Germany – Satz: Tutte Druckerei GmbH, Salzweg-Passau (auf VIP) – Druck: Druckhaus Dörr, Inh. Adam Götz, Ludwigsburg.

ISBN 3-13-548002-X

5 4 3 2 1 0

Roth · Blaschke
Pharmazeutische Analytik



Thieme
Taschenlehrbuch
Pharmazie
Pharmazeutische Analytik



Vorwort zur 2. Auflage

Die Notwendigkeit einer Neuauflage nach dem Zeitraum von zwei Jahren korreliert mit der veränderten Arzneibuchsituation. Hinzugekommen ist 1979 das Europäische Arzneibuch, Band III. Die 7. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches wurde durch die 8. Ausgabe ersetzt. Hierdurch sind eine Reihe von Streichungen und Änderungen, besonders in Kapitel 7, notwendig geworden.

Außer dem Deutschen und dem Europäischen Arzneibuch werden gelegentlich ÖAB 9, USP XX und DAB 7 zitiert, und zwar dann, wenn es sich um Reaktionen handelt, die nicht im derzeitigen Deutschen oder Europäischen Arzneibuch zu finden, andererseits aber von praktischem oder didaktischem Wert sind.

Im Zuge der Überarbeitung konnten eine Reihe von Verbesserungsvorschlägen berücksichtigt werden, die von Dozenten, Assistenten, vor allem auch von Studenten gemacht wurden.

Unser besonderer Dank für konstruktive Kritik gilt Herrn Dr. Wolfgang Werner, Münster, Herrn A. Bult, Groningen, Holland, und den Herren Professoren Engelbert Graf sowie Joachim Schultz, beide Tübingen.

Der Forderung eines Rezensenten, Kapitel wie Säure-Basen-Theorie, Aciditäts- und Basizitätskonstanten, Ionenprodukt des Wassers, pH-Wert, Hydrolyse, Puffersysteme, Redox-Reaktionen, Normalpotentiale oder Spannungsreihe mit aufzunehmen, weil sie im GK P1 unter der Rubrik „Pharmazeutische Analytik“ aufgeführt sind, wurde nicht entsprochen, da die gleichen Gebiete nach GK P1 auch unter die Rubrik „Allgemeine Chemie“ fallen (siehe Abschnitt 1.12 und Abschnitt 1.13!) und im Taschenbuch Ross/Hänssgen „Chemie für Pharmazeuten I“ erläutert werden.

Dagegen wurden die Ausführungen über „Elektro-chemische Methoden“ erweitert und die „Elektrophorese“ – nunmehr Arzneibuchmethode – dem Kapitel „Chromatographie“ angehängt.

Einem oft ausgesprochenen Wunsch, das Sachregister zu erweitern, wurde voll entsprochen.

Für weitere fachliche Diskussionen, die zur Verbesserung des Buches geführt haben, und für partielles Korrekturenlesen danken wir wiederum Frau Dr. J. Troschütz sowie den Herren Dr. K. Eger, Dr. K. Ergenzinger, Dr. K. Surborg und Dr. R. Troschütz.

Bonn und Münster, im Januar 1981

*H. J. Roth
G. Blaschke*

Vorwort zur 1. Auflage

Ein Lehrbuch der Pharmazeutischen Analytik, das dem Studenten der Pharmazie aktuelles Wissen vermitteln und die theoretischen Kenntnisse des berufstätigen Apothekers auf den neuesten Stand anheben soll, muß alle analytischen Methoden behandeln, die bei einer pharmazeutischen Tätigkeit notwendig werden können. Ein solches Buch ginge an den Realitäten vorbei, wenn es nicht drei Aspekte berücksichtigen würde, nämlich die derzeitige Arzneibuch-situation, den Gegenstandskataloge des Instituts für medizinische und pharmazeutische Prüfungsfragen und die Einführung des SI-Systems.

Das Arzneibuch der Bundesrepublik Deutschland setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen:

Europäisches Arzneibuch Bd. I,

Europäisches Arzneibuch Bd. II,

1., 2. und 3. Nachtrag zum Deutschen Arzneibuch, 7. Ausgabe, und nicht „europäisierter“ Teil des Deutschen Arzneibuches, 7. Ausgabe. Da der 1. und 3. Nachtrag zum DAB 7 keine wesentlichen Bemerkungen zur Pharmazeutischen Analytik enthalten, sind insgesamt vier Bücher zu berücksichtigen. Zahlreiche Monographien des DAB 7 sind durch die Monographien des Europäischen Arzneibuches und die des 2. Nachtrages ersetzt worden. Für die verbliebenen Monographien gelten die analytischen Vorschriften des DAB 7, die von denen des 2. Nachtrages oft nur verbal oder geringfügig abweichen. Kleinere und größere Änderungen treten beim Vergleich mit den analytischen Vorschriften des Europäischen Arzneibuches zutage. Es ist also oft notwendig, besonders im Kapitel 7 (Analytische Methoden des Deutschen und des Europäischen Arzneibuches), die Verfahren von drei verschiedenen Büchern nebeneinander abzuhandeln oder sie vergleichend darzustellen.

Der Gegenstandskatalog für den 1. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung (GKP 1) zählt für das Prüfungsfach „Pharmazeutische Analytik“ die Fakten auf, die der Pharmazeutiestudent – bedingt durch den derzeitigen Prüfungsmodus – sozusagen abrufbar bereit halten muß. Er wird es als Leser und Benutzer des vorliegenden Buches daher begrüßen, wenn man sich weitgehend an die Gliederung des GKP 1 hält. Lehrbücher werden aber nicht nur dafür geschrieben, dem Studenten lediglich zu helfen, eine Prüfung zu bestehen. Sie sollen in optimaler Weise Wissen vermitteln und das Verständnis für einen wissenschaftlichen Bereich wecken. Es ist daher wohl einzu-

sehen, wenn das vorliegende Buch in gewissem Umfang, nach oben oder nach unten, aus dem Rahmen des Gegenstandskataloges ausbricht. Eine genaue Übereinstimmung mit der Gliederung dieses Kataloges ist weder beabsichtigt noch aus didaktischen Gründen möglich. Es sollen auch dort keine künstlichen Grenzen gezogen werden, wo keine natürlichen gewachsen sind. In diesem Zusammenhang sind beispielsweise knappe Ausführungen über die Hochdruck-Flüssig-Chromatographie, die Affinitätschromatographie, die NMR-Spektroskopie, die Massenspektrometrie oder die Atomabsorptionsspektrometrie zu finden. Es betrifft Methoden, die durch Approbationsordnung und Gegenstandskatalog zwar noch nicht wissenschaftlich vorgeschrieben sind, jedoch zum modernen Rüstzeug eines chemisch orientierten Analytikers gehören und schon morgen z. B. bei der Einführung von Band III der Europäischen Pharmakopäe verbindlich werden können.

Da ab 1. 1. 1978 in der Bundesrepublik Deutschland die gesetzlichen Einheiten im Meßwesen ausschließlich nach dem SI-System zu verwenden sind, wird in diesem Buch behutsam versucht, die älteren und nicht mehr zulässigen Begriffe durch die noch ungewohnten neuen Einheiten zu ersetzen, ein Problem, mit dem sich auch die Arzneibuchkommission beschäftigen muß.

Dem von studentischer Seite immer wieder beklagten Mangel an einer besseren Koordinierung von Theorie und Praxis wird dadurch begegnet, daß Vorschriften der Arzneibücher, wenn es sich um sehr kurze Abschnitte handelt, wörtlich oder bei längeren Abhandlungen gekürzt aufgenommen und den theoretischen Grundlagen gegenübergestellt sind. Gekennzeichnet werden solche Abschnitte durch einen seitlichen Balken.

Definitionen, Gesetze, hervorzuhebende Partialstrukturen in Formeln und besonders wichtig erscheinende Passagen sind mit Raster unterlegt.

Die mitunter zahlreichen Arzneibuch-Beispiele, etwa im Rahmen der Ausführungen über Titrationen, sollen nicht das Gedächtnis des Benutzers belasten, sondern ihm ermöglichen, konkrete Vorschriften in den Arzneibüchern zu finden.

Grundlegende Begriffe, die im GKP 1 bereits im Abschnitt „Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie“ aufgeführt sind, werden nicht noch einmal erläutert. In diesem Fall wird auf die Taschenbücher Ross/Hänssgen „Allgemeine und Anorganische Chemie für Pharmazeuten“ sowie Büyük „Organische Chemie für Pharmazeuten“ verwiesen.

Die Stöchiometrie, die in die Kapitel „Gewichtsanalyse“ und „Maßanalyse“ einzuordnen wäre, kann hier nur am Rande behandelt werden. Geplant ist ein Taschenbuch „Mathematik für Pharmazeuten“, das u. a. auch diese Lücke schließt.

Auf ein Kapitel „Statistik“ wird verzichtet, da sich ein entsprechender Abschnitt bereits im Taschenbuch Hellenthal „Physik für Pharmazeuten“ befindet und die Statistik auch im Taschenbuch Beissenhirtz/Süverkrüp „Pharmazeutische Technologie“ zur Sprache kommen wird.

Eine sachliche, noch besser eine konstruktive Kritik ist uns jederzeit willkommen, auf eine Polemik der Polemik wegen können wir verzichten.

Für wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen, die zu einer „Generalisierung“ des Textes geführt haben, danken wir Frau Dr. J. Troschütz, den Herren Dr. K. Eger, Dr. K. Ergenzinger, Dr. R. Troschütz und Dr. K. H. Surborg, Herrn Dr. K. Eger und Herrn Dr. R. Troschütz sei ferner für die Hilfe beim Lesen der Korrekturen gedankt.

Bonn, im Januar 1978

*H. J. Roth
G. Blaschke*

Inhaltsverzeichnis

1. Kapitel: Qualitative Analyse	1
1. Nachweis offizieller Elemente	1
2. Nachweis von Anionen	4
2.1. Halogenide und Pseudohalogenide	4
2.2. Sauerstoffhaltige Anionen mit oxidierenden Eigenschaften	9
2.2.1. Halogenhaltige Anionen	9
2.2.2. Metallhaltige Anionen	11
2.2.3. Stickstoffhaltige Ionen	12
2.2.4. Schwefelhaltige Anionen	17
2.2.5. Phosphat und Arsenat	20
2.2.6. Carbonat und Hydrogencarbonat	22
2.2.7. Silicat	23
2.2.8. Borat und Tetraborat	23
2.3. Komplexe, eisenhaltige Anionen	24
3. Nachweis von Kationen	25
3.1. Alkalimetall-Ionen	25
3.2. Ammonium-Ionen	29
3.3. Erdalkalimetall-Ionen	29
3.4. Leichtmetall-Ionen	31
3.5. Schwermetall-Ionen	32
3.6. Halbmetall- und Edelmetall-Ionen	43
4. Prinzip eines Kationen-Trennungsganges	47
5. Unterscheidung verschiedener Oxidationsstufen	49
6. Aufschlußmethoden für schwer lösliche anorganische Substanzen ..	50
7. Nachweis der Elemente in organischen Verbindungen	51
8. Nachweis von organischen Anionen	55
9. Nachweis funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen	62
2. Kapitel: Gewichtsanalyse (Gravimetrie)	89
1. Gravimetrische Grundoperationen	90
2. Löslichkeit	96
3. Komplexbildung	101
4. Niederschlagsbildung	103
5. Berechnung gravimetrischer Analysen	105
6. Anorganische Fällungsreagenzien	108

7.	Organische Fällungsreagenzien	111
8.	Gravimetrische Bestimmungen der gültigen Arzneibücher	112

3. Kapitel: Maßanalyse 113

1.	Grundlagen	115
1.1.	Volumenmeßgeräte	115
1.2.	Gehalt und Konzentration in der Mischphase	118
1.3.	Maßlösungen	127
1.4.	Urtitersubstanzen	134
1.5.	Indikatoren	137
2.	Maßanalytische Methoden	150
2.1.	Protolyse-Titrationen	151
2.1.1.	Titrationen von Säuren und Basen in wäßrigen Lösungen	151
2.1.2.	Titrationen von Säuren und Basen in nicht-wäßrigen Lösungen	181
2.2.	Fällungstitrationen	194
2.3.	Kopplexbildungstitration	201
2.4.	Redox-Titrationen	210

4. Kapitel: Elektrometrie 228

1.	Potentiometrie	229
1.1.	Meßelektroden (Indikatorelektroden)	231
1.2.	Bezugselektroden	233
1.3.	Pharmazeutische Anwendungsbeispiele	234
2.	Elektrogravimetrie	237
3.	Coulometrie	241
4.	Polarographie	244
5.	Konduktometrie	250
6.	Amperometrie, Voltametrie	255
6.1.	Amperometrie	255
6.2.	Voltametrie	258
6.3.	Dead-stop-Titration	260

5. Kapitel: Optische und spektroskopische Analysenmethoden 236

1.	Refraktometrie	264
2.	Polarimetrie	266
3.	Grundlagen der Kolorimetrie, Photometrie und Spektroskopie (Spektrophotometrie)	270
3.1.	Das elektromagnetische Spektrum	270
3.2.	Lichtemission	272

3.3.	Lichtabsorption	274
3.4.	Gesetz der Lichtabsorption	276
4.	Kolorimetrie	281
5.	Photometrie	282
6.	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich	286
6.1.	Molekülanregung	286
6.2.	Molekülstruktur und absorbiertes Licht	288
6.3.	Spektralphotometer	290
6.4.	Anwendungen	291
6.5.	Atom-Absorptionsspektrometrie	294
6.6.	Fluorimetrie	295
7.	Infrarot-Absorptionsspektroskopie	296
7.1.	Molekülanregung	298
7.2.	Absorptionsbereiche	299
7.3.	Infrarot-Spektrometer	302
7.4.	Anwendungen	303
8.	Weitere spektroskopische Methoden	304
8.1.	Kernresonanz-Spektroskopie	304
8.2.	Massenspektrometrie	310

6. Kapitel: Chromatographie und Elektrophorese . . . 312

1.	Papier-Chromatographie	321
2.	Dünnschicht-Chromatographie	325
3.	Säulen-Chromatographie	329
4.	Gas-Chromatographie	332
5.	Hochdruck-Flüssig-Chromatographie	335
6.	Ionenaustausch-Chromatographie	336
7.	Affinitätschromatographie	342
8.	Gel-Chromatographie	343
9.	Elektrophorese	346

7. Kapitel: Analytische Methoden des Deutschen und des Europäischen Arzneibuchs . . . 348

1.	Physikalische und physikalisch-chemische Kennzahlen	349
1.1.	Temperaturmessungen mit Thermometern	350
1.2.	Relative Dichte	362
1.3.	Viskosität	365

1.4.	Ethanolgehalt	368
1.5.	Trocknungsverlust und Trockenrückstand	370
1.6.	Wassergehalt	372
1.7.	Füllvolumen	373
2.	Chemische Kennzahlen	374
2.1.	Bestimmung der Asche	375
2.2.	Säurezahl	376
2.3.	Buchner-Zahl	377
2.4.	Verseifungszahl	377
2.5.	Esterzahl	378
2.6.	Verhältniszahl	379
2.7.	Iodzahl	379
2.8.	Peroxidzahl	381
2.9.	Unverseifbare Anteile	383
2.10.	Hydroxylzahl	384
3.	Nachweisreaktionen, Identitätsprüfungen, Grenzprüfungen, Prüfungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen	388
3.1.	Nachweisreaktionen	388
3.2.	Identitätsprüfungen	389
3.3.	Grenzprüfungen	392
3.4.	Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen	401
4.	Quantitative Bestimmungsverfahren	407
4.1.	Bestimmung von Elementen	407
4.2.	Bestimmung von Kationen	412
4.3.	Bestimmung funktioneller Gruppen	413
4.4.	Bestimmung von Verbindungen	414
Weiterführende Literatur		418
Sachverzeichnis		422

1. Kapitel

Qualitative Analyse

Im Rahmen der Pharmazeutischen Analytik ist nur der Nachweis solcher **Elementarsubstanzen** von Interesse, die als Arznei- und Hilfsstoffe gebraucht werden. Ihre Zahl ist klein.

Zahlreich sind dagegen die **Anionen** und **Kationen**, die als Bestandteile von Arzneistoffen, Grundstoffen, Hilfsstoffen und Arzneiformen zu identifizieren sind oder deren Nachweis zu erbringen ist, wenn sie als Verunreinigungen vorkommen.

1. Nachweis offizineller Elemente

Von pharmazeutischem Interesse sind folgende Elemente:

Elemente:	Arzneibuchmonographien:	
Kohlenstoff	Carbo activatus	Ph.Eur.III
Sauerstoff	Oxygenium	Ph.Eur.II
Schwefel	Schwefel	DAB 8
	feinverteilter Schwefel	DAB 8
Eisen	Eisenpulver	DAB 7(!)

Kohlenstoff

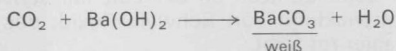
Von den verschiedenen Modifikationen

- reguläre Kristalle: Diamant,
- hexagonale Kristalle: Graphit,
- amorphe Formen: Kohle,

soll hier nur die Kohle behandelt werden, zu der die **Aktivkohle** oder **medizinische Kohle** zu rechnen ist.

Als Vorprobe wertet man Aussehen und Löslichkeit. **Medizinische Kohle** ist ein schwarzes, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Der Nachweis wird durch vollständiges Verbrennen zu Kohlendioxid erbracht. Das entstandene Kohlendioxid charakterisiert man durch Einleiten in Bariumhydroxid-Lösung, wobei Bariumcarbonat als weiße Trübung erscheint oder, bei höherer Konzentration, als weißer Niederschlag ausfällt.



Der gebildete Niederschlag muß sich unter Kohlendioxid-Entwicklung in verdünnter Essigsäure wieder auflösen:



Nach Ph.Eur.III muß die Substanz langsam und ohne Flamme verbrennen, wenn sie zur Rotglut erhitzt wird.

Sauerstoff

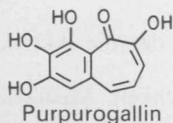
Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Zwei leicht auszuführende und geläufige Nachweis-Reaktionen sind in der Ph.Eur.II beschrieben.

- ① Ein glühender Holzspan flammt in Gegenwart des Gases auf (Ph.Eur.II).

Bringt man einen glühenden oder glimmenden Holzspan, der aus der ihn umgebenden Luft den zu etwa 20% enthaltenen Sauerstoff langsam verbraucht, in eine reine Sauerstoff-Atmosphäre, so tritt eine lebhafte Verbrennung ein, die sich in einem spontanen Auf-flammen äußert.

- ② Das Gas wird beim Schütteln mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung absorbiert; die Lösung färbt sich dunkelbraun (Ph.Eur.II).

Bei $1.02 \cdot 10^5$ Pa (760 Torr) und 20°C löst sich 1 Volumenteil Sauerstoff in 32 Volumenteilen Wasser. Pyrogallol besitzt, besonders im alkalischen Milieu, stark reduzierende Eigenschaften. Es wird unter Verbrauch des Sauerstoffs zu chinoiden und anderen Folgeprodukten oxidiert. Ein definiertes Oxidationsprodukt, das den komplexen Verlauf der Nachweisreaktion illustriert, ist das Purpurogallin.

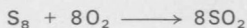


Schwefel

Der Nachweis des **Schwefels** wird am einfachsten durch Oxidation zu Schwefeldioxid bzw. Sulfat geführt.

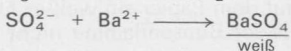
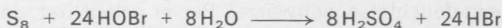
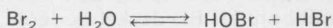
Entsprechende Reaktionen sind im DAB8 beschrieben.

- ① Die Substanz verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit schwach blauer Flamme unter Entwicklung von Schwefeldioxid, das angefeuchtetes Lackmuspapier rot färbt.



- ② Man erhitzt die Substanz mit Brom-Wasser bis zur Farblosigkeit. Das Filtrat gibt dann einen positiven Sulfat-Nachweis.

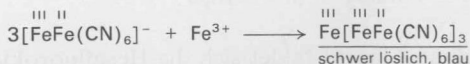
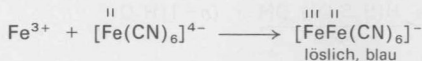
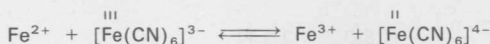
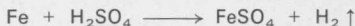
In neutraler, wäßriger Lösung disproportioniert Brom teilweise zu Hypobromit und Bromid. Der Schwefel wird durch Hypobromid im wäßrigen Milieu zu Sulfat oxidiert, wobei das Hypobromid zu Bromid reduziert wird. Den Sulfat-Nachweis führt man mit einem löslichen Bariumsalz, wobei schwerlösliches Bariumsulfat ausfällt:



Eisen

Der Nachweis unedler Metalle gelingt im allgemeinen dadurch, daß man das Metall in einer geeigneten Mineralsäure löst und das entstandene Metall-Ion durch eine Farbreaktion oder eine Niederschlagsbildung charakterisiert.

- ① Die Substanz wird unter Wasserstoff-Entwicklung in 1,5 molarer Schwefelsäure gelöst. Die Lösung gibt nach dem Verdünnen mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung einen tiefblauen Niederschlag:



Die frühere Unterscheidung in *Berliner Blau* und *Turnbulls Blau* ist heute nicht mehr zweckmäßig, da beide Komplexe über das oben formulierte Gleichgewicht weitgehend identisch sind.

2. Nachweis von Anionen

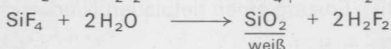
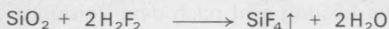
2.1. Halogenide und Pseudohalogenide

Fluorid

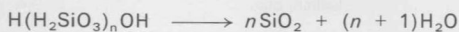
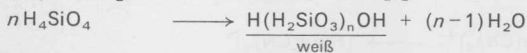
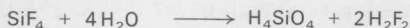
Üblich sind zwei Nachweis-Reaktionen, die beide auf der Umsetzung von Fluorwasserstoff mit Siliciumdioxid beruhen:

- ① Erwärmt man ein **Fluorid** in einem Bleitiegel mit etwas Siliciumdioxid (z. B. Seesand) und konz. Schwefelsäure und bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas, an dessen Unterseite sich ein Wassertropfen befindet, so trübt sich dieser nach kurzer Zeit (ÖAB 9). Wird der Tiegel mit einem durchbohrten Bleideckel bedeckt, auf den man ein angefeuchtetes, schwarzes Papier gelegt hat, so bildet sich im Bereich der Bohrung auf dem Papier ein weißer Fleck, der beim Verkohlen des Papiers in der Bunsenflamme nicht verschwinden darf.

Die beiden Erscheinungen beruhen darauf, daß der mit Schwefelsäure freigesetzte Fluorwasserstoff mit Siliciumdioxid zu gasförmigem Siliciumtetrafluorid reagiert, das durch Wasser wieder zu Kieselsäure bzw. Polykieselsäure hydrolysiert wird. Am Beispiel des Natriumfluorids sei die Reaktion formuliert:



oder



Bei einem Überschuß an Fluorid bildet sich die Hexafluorokieselsäure, die löslich ist und so den Nachweis stört (s. a. Bestimmung von Fluorid nach Ph.Eur.III, S. 395 ff. und 408):



- ② Erwärmt man ein **Fluorid** im Reagenzglas mit konz. Schwefelsäure, so entsteht Flußsäure, die das Glas angreift und ihm dadurch eine so glatte Oberfläche verleiht, daß es nicht mehr benetzbar wird.

Die Reaktion mit dem Glas beruht ebenfalls auf der Bildung gasförmigen Siliciumtetrafluorids aus dem im Glas vorhandenen Siliciumdioxid und dem freigesetzten Fluorwasserstoff.