

Vismutpreparaters pröfning på tellur och arsenik

Enell, Henrik Gustaf Olof

48 G Br.



Till Konge Bibl.

ENELL, H.,

Visnutt preparatens

Herr Doktor Rob. Goets
prøfung...

Værshøffelt

af
Pöf.

In. Saml.
Komm.
(Ov)

Særtryk af

Nordisk Farmaceutisk Tidsskrift.

Redaktion:

For Danmark:
Chr. Steenbuch,
Apotheker,
Kjøbenhavn.

For Finland:
K. F. Mandelin,
Apotekare,
Wasa.

For Norge:
M. Nyegaard,
Feltapotheker,
Christiania.

For Sverige:
Ludv. Stahre,
Professor, Farm. Institutet.
Stockholm.

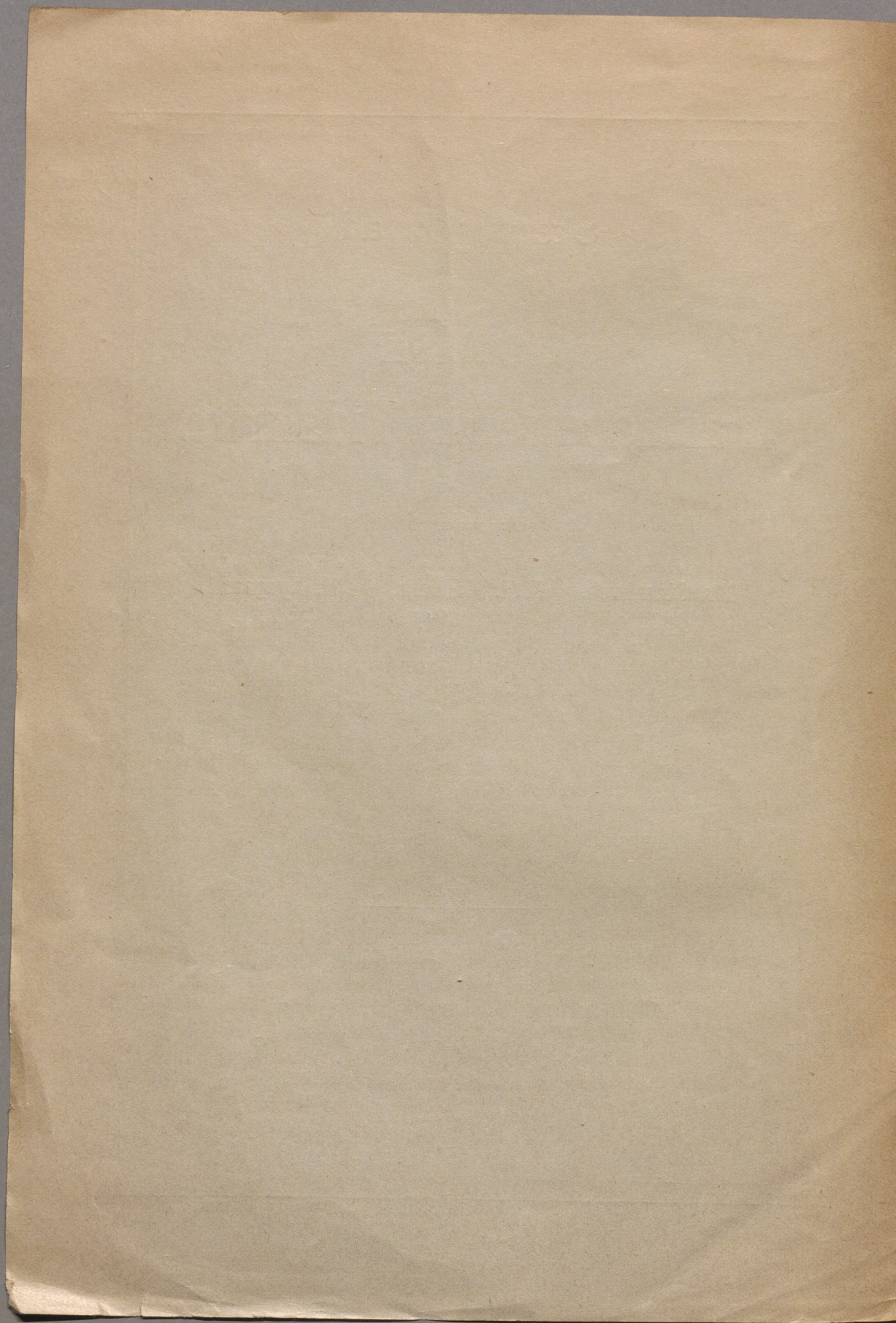
18 . Hefte .

Kjøbenhavn.

L. A. Jørgensens Bogtrykkeri, Rosengaarden 13.

1894.

95
1099.



Vismutpreparaters pröfning på tellur och arsenik.

Af

Henrik Enell.

I. Tellur.

Då jag på våren förlidne år skulle för pröfning af Subnitræs bismuthicus på arsenik använda pröfningsmetoden i Ph. Germ. erhöles med tennkloruren nästen svart fällning, hvilken till utseendet ej liknade arsenik. Då fällningen tillika visade den egenskapen, att i saltsyrehaltigt vatten en del flöt på vätskans yta, under det att en annan del långsamt sjönk till botten, ungefär såsom förhållandet är med svafvel i beröring med vatten, trodde jag anledning förefinnas att förmoda närvaron af tellur.

I sjelfva verket kunde med en liten portion sålunda erhållen fällning de flesta för tellur karaktäristiska reaktionerna framkallas. Sålunda färgades ljuslågan vid beröring därmed blå och i yttre kanten (otydligt) grön. Fällningen löste sig icke i konc. varm saltsyra, förr än litet salpetersyra tillsattes. Några korn klornatrium sattes till lösningen, hvarefter denna afdunstades till torrhet, fuktades med konc. saltsyra och indunstades igen, hvilket upprepades ännu en gång. Sedan återstoden blifvit löst i litet saltsyra, gaf den svartbrun fällning med tennklorur och med svafvelväte. Den koncentrerade saltsyrelösningen blef vid uppvärmning under tillsats af litet natriumbisulfit blågrå, hvarefter snart en svart fällning afsatte sig. När litet af fällningen upphettades för blåsröret i en perla af kiselsyra och soda i reduktionslågan, blef perlan brunviolett, men vid ytterligare upphettning

försvann färgen, under det en hvit rök bortgick. Perlans färg syntes bestå endast så länge tellur fanns mekaniskt blandad däri, hvarefter den försvann.

Då sålunda ett vismutpreparat erhållits, som, att döma efter ögonmått, syntes innehålla rikligt med tellur, så gjordes ett försök att bestämma tellurhalten däri. För ändamålet glödgades 10 gram Subniträs bismuthicus, återstoden löstes i varm konc. saltsyra och lösningen fälldes med tennklorur i litet öfverskott. Den med saltsyra och vatten från tennklorur befriade fällningen, torkad vid omkring 120° C, vägde blott 0,015 gram, således en halt af blott 0,15 % tellur, ehuru hela procent hade väntats. Hade selen och arsenik varit närvarande i preparatet, skulle äfven de funnits med uti fällningen. Öfverraskande var därför att finna så kraftig verkan af så ringa orsak, hvarför en del äldre uppgifter om flera procent tellur i vismutsalter kanske ej äro så exakta. Med denna fällning gjordes försök att möjligen finna selen. Sedan den på vanligt sätt blifvit upplöst i kungsvatten under tillsats af några korn klornatrium o. s. v., smältes återstoden med cyankalium och behandlades såsom uti Fresenii kvalitativa analys angifves. Ingen selen kunde därvid påvisas.

Under förlidet år, då dessa undersökningar pågingo, kunde bland omkring 30 olika prof å Subniträs bismuthicus från vidt skilda håll tellur påvisas mer eller mindre i alla utom två, och äfven i år har jag vid några försök påträffat tellur. Intet preparat har dock gifvit så skarpa reaktioner som ofvanstående, hvarå bestämning gjordes. Tellur synes mig således vara en mycket vanlig förening uti vismutsalter (äfven i salicylatet har den anträffats).

Däremot har jag icke med säkerhet kunnat konstatera närvaron af selen. I en blandning af alla vismutpreparaten kunde ingen tydlig reaktion å selen erhållas. Att tellur så ofta finnes uti vismutpreparater, är så mycket mera anmärkningsvärdt, som det, efter hvad nedanstående försök utvisa, icke synes möta några större svårigheter att befria vismutmetallen därifrån.

5 gram pulvriserad, arsenik- och tellurhaltig vismutmetall smältes starkt vid bläster med 2 gram vattenfri soda.

En lika stor kvantitet vismut smältes på samma sätt med 0,5 gram. klornatrium.

I förra fallet oxiderades en stor del vismut, så att blott 3 gram produkt erhöles, i det senare bildades rikligt med basisk brun klorid, ock 3,5 gram produkt erhöles. I båda fallen erhöles fullt tellurfri vismut, men arsenikfri var den icke. Möjligen behöfver vismuten blott enbart upphettas på samma sätt för att blifva tellurfri (?)

Af det sagda framgår, att Subnitras bismuthicus ej kan pröfvas på arsenik enl. Ph. Germ., men att profvet med tennklorur enl. samma farmakope är ett ypperligt prof på tellur och möjligen närvarande selen (röd fällning). Man har föreslagit att använda tennklorur såsom reagens på båda, då tellur skulle fällas före arseniken, och den senare således återfinnas i filtratet. Efter några försök fann jag dock, att detta ej går för sig, ty all tellur faller ej på en gång vid rumvärmes temperatur.

Erinras bör, att salpetersyra, dock icke spår däraf, verkar störande på tellurreaktionen med tennklorur, hvarför alltid glödgadt prof af Subnitras bismuthicus bör användas.

Gäller pröfningen Salicylas bismuthicus, utfällas salicylsyran först med konc. saltsyra, hvarefter filtratet blandas med tennklorur. Dermatol behandlas bäst sålunda: 1 gram af preparatet upphettas i porlinsskål med koncentrerad saltsyra, hvarefter litet rykande salpetersyra droppvis tillsättes. Lösningen afdunstras till torrhet, litet koncentrerad saltsyra tillsättes ånyo, lösningen värmes och tennkloruren tillsättes. Därvid uppstår ofta strax en rödfärgning (genom reduktion af litet bildade organiska nitroföreningar?), men denna försvinner snart och inverkar icke märkbart störande på tellurreaktionen. Vill man skärpa reaktionen, bör profvet stå i kokande vattenbad en half timme. I detta fall fälls dock samtidigt närvarande arsenik, så att fällningen behöfver pröfvas särskildt på tellur (t. ex. genom smältning med cyankalium, se nedan).

En tidskrift (Pharm. Zeitung) har nyligen påpekat, att de nya farmakopeerna ej beaktat närvaron af tellur i vismutsalter. En farmakope har dock gjort det, nemligen Ph. Dan., som synes hafva följt anvisningen uti Hirschs Handb. d. pract. Pharm., men tyvärr kan icke profvet utföras på där angifvet sätt. I intet af de prof, jag förehaft till undersökning, kunde tellur påvisas i enlighet med föreskriften i Ph. Dan. Sulfatprofvet på tellur är nemligen ett nyckfullt prof, isynnerhet vid

närvaro af vissa tunga metaller. I Ladenburgs och Graham-Ottos kemier står uttryckligen framhållet, att om denna reaktion skall lyckas, „får icke salpetersyra vara närvarande, att lösningen skall vara så sur, att hvit fällning icke bildas vid tillsats af alkalisulfiter, att lösningen skall vara tillräckligt koncentrerad och att den skall upphettas, så länge någon lukt af svafvelsyrlighet förnimmes“.

De erfarenheter jag haft stämma, såsom ofvan nämndes, fullkomligt öfverens härmed. Gäller pröfningen däremot selen, så inverkar hvarken närvaron af litet salpetersyra, metaller eller annat på reaktionens gång.

Sedan bortåt 20 år har närvaron af tellur i officinella vismutsalter varit känd och påpekad. Dess närvaro är fullt naturligt, då flera vismutrika mineralier äfven äro rika på tellur. Frågan gäller nu, om närvaron af tellur i mindre mängd i officinella vismutpreparater bör tillåtas eller icke. Jag är böjd för det förra, då tellur synes vara så allmänt förekommande däri och väl får betraktas såsom en ofarlig föroening. Om preparaten endast gifva svaga reaktioner med ett så skarpt reagens som tennklorur, t. ex. en svag mörkfärgning men ej fällning inom kortare tid, böra de väl anses användbara såsom läkemedel. Man har visserligen ofta påpekat, att intagningen af tellurhaltiga vismutpreparater (arsenikhaltiga, såsom man först antog) förorsakar lökluktande uppstötningar, men då är väl antagligt, att dessa preparater varit starkt föroenade af tellur.

Till sist vill jag nämna några observationer, som gjordes vid ofvanstående undersökningar.

Då tellur eller dess oxider smältas med cyankalium och smältan börjar stelna, antager den en rödviolett färg. Med tanke på det färgspel, som rodankalium visar vid smältning, gjordes försök dels med cyankalium och litet rodankalium, dels med cyankalium och litet svafvel. I båda fallen erhöles andra färgnyanser och smältan blef icke ofärgad efter fullständig afsvalning, såsom fallet är med den af tellur förorsakade färgningen.

Vidare. Tellur löstes i kungsvatten och afdunstades till torrhet efter tillsats af litet klornatrium. Återstoden upphettades i ett litet glasrör så starkt vid bläster, att glasmassan började

smälta. Därvid trängde innehållet igenom och blandade sig med det smälta glaset. När detta började svalna, blef det först grönt, sedan violett och slutligen vid fullständig afsvälning färglöst. Detta förhållande synes stå i ett visst sammanhang med förutnämnda blåsrörsprof.

Båda reaktionerna, åtminstone den första samt kanske äfven den andra, torde möjligen finna sin förklaring i bildandet af tellurkalium (resp.-natrium). Båda äro emellertid mycket skarpa och karaktäristiska för tellur och kunna, snart sagdt, upprepas huru många gånger som helst med samma prof

Anmärkas bör att smältningen med cyankalium icke utfördes i vätgasström.

Då den fällning af tellur, som erhöles genom utfällning med tennklorur, visade stark metallglans under det att den, som fälldes med sulfiter, var amorf, pröfvades den förra på tenn. Det synes, att döma af de mera flyktiga försök jag gjorde, vara rätt svårt att skilja tellur och tenn från hvarandra.

Då jag såg att tellur vid stark upphettning i porslinsdigel afgaf en hvit rök, men icke fullständigt förflyktigades, utan lemnade en tämligen riklig hvit återstod, som jag antog vara tennoxid, upphettades denna med soda och cyankalium på kol för blåsröret o. s. v. såsom i Fresenii kvalitativa analys finnes föreskrifvet. Massan blef därvid rödviolett, såsom ofvan angifvits, men något tenn kunde ej däri påvisas. Det var tydligt att under det en del tellur förflyktigades, oxiderades och kvarstannade en annan del däraf.

Brist på tid och material hafva hindrat mig att göra vidlyftigare försök i denna riktning, hvilka desutom skulle hafva fört mig alltför långt ifrån det från början utstakade ämnet.

II. Arsenik.

Då, såsom förut påpekats, närvaron af arsenik i vismutpreparater icke kan konstateras direkt vid pröfning enl. Ph. germ., måste något annat sätt utfinnas.

Försök att ur subnitratet genom kokning utfälla vismut med en alkalisk lösning af natriumhyposulfit misslyckades så till vida, att, ehuru vismuten ganska fullständigt afskildes såsom svafvelvismut, i det vidare behandlade filtratet och med användande af silfverniträt för slutreaktionen ingen tydlig arsenikreaktion kunde erhållas vid mindre halt än 1 : 500 vismutarseniat. Gutzeit-

Hagers och Berzelius-Marsh's profver hafva äfven försökts och gifvit mycket ojämna resultat. Gasutvecklingens olika styrka m. fl. faktorer inverka på dessa metoders resultat och göra detta mindre tillförlitligt.

Den gamla metoden, vismutsubnitratets kokning med natronlut och filtratets pröfning på arsenik, har också sin svaga sida, ty om icke ett högst betydligt öfverskott af natronlut användes, erhållas i filtratet blott en mindre del af arseniken. En kombination af Schneiders och Bettendorfs profver har gifvit mig det bästa resultatet.

Destillationsapparaten består af en Erlenmeyers kolf om 150—200 cm³ rymd, försedd med afledningsrör. Det senare är några centimeter ofvanför kolfven utblåst till en kula, hvarigenom lättare undvikes att få stänk med uti destillatet. Vid afledningsrörets bortre del är fogad en pipett om 50 cm³. Denna mynnar ner i en glascylinder, innehållande 5 cm³ 25 proc. salpetersyra. En väl sammanrifven blandning af vismutoxiden efter svag glödgning af 1 gram vismutsubnitrat, 3 gram klornatrium och 1 gram ferrosulfat hälls uti kolfven, och därefter tillfogas 10 cm³ ren konc. svafvelsyra. Cylindern, i hvilken destillatet skall uppsamlas, ställs uti en bägare med kallt vatten. Kolfven värms i början varsamt, sedan starkare, och därmed fortsättes, tills hela kolfven är fylld af en tung hvit rök (vismutklorid?). Om under destillationen sugning inträder, är detta naturligtvis utan fara, då destillatet ej suges längre upp än till pipettens kula. Det vanligen rödgula destillatet (6—6,5 cm³) afdunstas i sand- eller luftbad (med iakttagande af öflig varsamhet) till torrhet och blandas med 3 cm³ tennklorurlösning, värms därmed i profrör i vattenbad 5 minuter, hvarefter profvet får stå vid rumvärme 12 timmar. Att ett spår vismutklorid öfvergått vid destillationen och finnes i afdunstningsresten, utöfvar ingen verkan på profvets känslighet. Vid en halt i profvet af 1 : 5000 vismutarseniat erhålles därvid tämligen stark arsenikreaktion. Vid en halt af 1 : 10,000, hvilken synes vara gränsen för detta prof, behöfver profvet stå några dagar, innan tydlig arsenikreaktion erhålles. Reaktionen framträder tydligare, om det macererade profvet hälls genom ett mycket litet filtrum, som därefter tvättas med saltsyrehaltigt vatten. Om filtret sedan utbredes på ett dubbelt hvitt papper, synes i detsamma vid närvaro af arsenik

en rödbrun sky. Ehuru det visat sig att det icke är omöjligt erhålla vismutpreparater, som uthärda Schneider-Bettendorffs prof i denna dess skarpaste form, torde det dock vara lämpligast att blott fordra 5 min. uppvärmning och därefter 12 timmars maceration såsom ofvan. Har icke profvet antagit brun färg eller brun bottenfärg, torde preparatet få tagas för godt. Äfven om ingen tydlig färgning af profvet förmärkes, visar sig mången gång å filtrum, såsom ofvan nämndes, en brun sky af arsenik.

Vill man undvika subnitratets glödning, så kan man upphetta det med 3 till 4 gånger dess vikt ren, konc. svafvelsyra och när större delen salpetersyra synes hafva bortgått, tillsätta några cm^2 rent filtrerpapper, hvarvid en liflig reaktion inträder, under det att profvet svartnar. Sålunda förberedt prof innehåller inga hårda odekomponerade klumpar af basiskt nitrat och kan direkt användas till den förut nämnda destillationen. Ett kvarvarande spår af salpetersyra synes icke hafva någon menlig inverkan, ty äfven på detta sätt kan en halt af 1:10,000 vismutarseniat (= omkring 1:40,000 arsenikmetall) påvisas. Om man så vill, kan man ju i detta fall taga 2 gram i st. f. 1 gram ferrosulfat till destillationen.

Om icke tillräckligt arsenikfri svafvelsyra finnes att förfoga öfver, kan sådan lätt beredas på följande sätt: 500 gram s. k. ren svafvelsyra uppvärmas i en porslinsskål med 2 gram ferrosulfat. När syran börjar ryka tämligen starkt, tillsätts under ständig omröring 20 gram kloratrium i små portioner, hvarefter uppvärmningen ännu en stund fortsättes. Bäst är att använda kloratrium i bitar, emedan gasutvecklingen då pågår längre.

Det kan löna mödan dels att förskaffa sig en Schneiders apparat (se ofvan), hvilken erhålles hos meteorol. instrumentmakaren G. A. Kahl, Stockholm, Drottninggatan 40, till pris af 2 kr., dels att bereda ofvannämnde svafvelsyra. Med Schneider-Bettendorffs prof kunna äfven andra preparater prövas, t. ex. Ferrum pulveratum eller reductum. 1 gram eller mindre löses i salpetersyra, och ett par droppar konc. svafvelsyra tillsätts. Därefter afdunstras till torrhet o. s. v. Chloras Kalicus dekomponeras med saltsyra o. s. v.

Subgallas bismuthicus (Dermatol) och Subsaliicylas bismuthicus blandas för pröfning på arsenik med koksalt och ferrosulfat, och

blandningen destilleras direkt med svafvelsyra såsom ofvan. I detta fall pöser blandningen något mera vid destillationen än annars. På 6—7 minuter är denna dock vanligen slutförd. Det afdunstade destillatet innehåller nu litet mera svafvelsyra, men detta synes vara utan inflytande på profvet. Den tennklorurlösning, som användes, är beredd genom att lösa 2 delar tennklorur i 1 del s. k. ren konc. saltsyra. När denna lösning stått en månad, afhålles den från afsatt arsenik och är sedan att betrakta såsom arsenikfri och hållbar under lång tid. Förutom det som under rubriken „tellur“ rämmts om Pharm. Germ. arsenikprof, tillkommer äfven, att detta prof besitter alldeles för liten skärpa. Detta beror af att arseniken uteslutande förefinnes i form af arseniat och att reaktionen utföres vid vaulig temperatur. Pharm. Dan. har därför föreskrifvit uppvärmning (tiden ej angifven), och U. S. A. föreskrifver 15 min. uppvärmning. (Ital. föreskrifver pröfning i Marsh's apparat, Helv. Gutzeit-Hagers prof, gjordt med 2 gram af subnitratet, som glödgas).

Tydligt är, att Pharm. Germ. velat vara mild i sin fordran, men att denna mildhet gått för långt är också tydligt, under det att Helv. fordran synes innebära en orimlighet i motsatt riktning.

Man har velat påstå, att beredningsmetoden i Germ. erbjuder ett visst skydd emot större arsenikhalt i vismutsubnitrat. De undersökningar jag gjort konstatera, att så icke är förhållandet, ty om en starkt arsenikhaltig vismut användes till beredningen, vare sig efter Ph. Germ. eller Suec. (den gamle metoden), erhålles alltid ett starkt arsenikhaltigt preparat. Vid måttlig arsenikhalt hos vismutmetallen visade sig resterna efter dess uppösning (i enl. med Pharm. Germ. eller Suec.) oftast innehålla förvånande litet arsenik.

En fördel eger dock Ph. Germ. beredningsmetod framför den gamla däri, att metallens upplösning i salpetersyran försiggår med stor lätthet och under mindre förlust af material (mindre olöst rest) än annars är fallet och kan ur denna synpunkt rekommenderas.

Sammanfattningen af hvad som här anförts är sålunda:

- 1) Att vismutpreparater pröfvas bättre och skarpare på tellur med tennklorur än med svafvelsyrlighet.
- 2) Att pröfningen på arsenik icke kan utföras i

enlighet med Ph. Germ., emedan ofta närvarande tellur därvid fälles jämte arsenik. Att provvet i Germ. är otillräckligt känsligt.

- 3) Att vismutpreparater bäst prövas på arsenik genom destillation i Schneiders apparat med klornatrium, ferrosulfat och svafvelsyra, hvarvid det i salpetersyra uppfångade och sedan afdunstade destillatet lämpligast prövas med stark tennklorurlösning, 5 min. uppvärmning i vattenbad och sedan 12 timmars maceration
- 4) Handelns vismutpreparater uthärda i allmänhet väl detta prof.

