

# Aluminiumacetatdilatation.

Über die Aluminiumacetatlösung.

Dr. N. Veiderpass.



201548458

Alumiiniumatsetaadilahus kuulub sarnaste farmakopöa preparaatide hulka, mille valmistamisviiside, alalhoidmise ja muudatuste üle alalhoidmisel on palju kirjutatud.

Et meil eesti farmakopöa ilmunisel, siis tekkis tarvidus selgitada mõnda mainitud lahuse samastamisreaktsiooni, aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadi hulka, arvesse võttes farmakopöa eeskirja ja erikaalu ning lõpuks leida farmakopöa senise määramismeetodi asemele kergemini läbi viidav.

Vene kodanline kui ka sõjaväe ning saksa VI farmakopöa näeb ette kaks samastamisreaktsiooni: kaaliumsulfaadilahuse lisamist võrdse hulga alumiiniumatsetaadilahusele ning soendamist vesivannil, mille juures aine želatineerub, ja kahekordse mahu 90% alkoholi lisamist, mis ei tohi peale vähese opalestsentsi tekitada tugevat häost ega sadet. Esimese reaktsiooni kohta peab tähendama, et želatineerumine, nagu seda U t z näitas, tekib alumiiniumatsetaadilahustega ilma, et kaaliumsulfaati kui elektroliiti juurdelisada.

Tekkis küsimus, millest on mainitud nähtus tingitud, sest keemiliselt puhtast alumiiniumsulfaadist värskest valmistatud alumiiniumatsetaadilahus kuumutamisel vesivannil ka pikemat aega ei želatineerunud, ega muutunud häoseks. Müügil võetud lahuste uurimisel tehti kindlaks, et need peale sulfaat- ja kloriidiooni sisaldasid veel rauaiooni, mis võisid elektrolüütidena želatineerumisele kaasa aidata. Kui aga keemiliselt puhtast alumiiniumsulfaadist värskest valmistatud alumiiniumatsetaadilahusele NaCl- ja FeCl<sub>3</sub>-lahust (0,2—10 g vees) lisada ja vesivannil soendada, siis ei teki želatineerumist, vaid NaCl-lahuse juuresolekul muutub lahus häoseks ning eraldub valkjas sade, kuna FeCl<sub>3</sub>-lahuse juuresolekul uuritav lahus selgeks jääb.

Arvesse võttes, et meil on tegemist nõrga happe ja nõrga alusega, siis võib soojas kohas aja jooksul kergesti hüdroliis tekkida, mida ka kerge tõestada. Selleks asetati rida preparaate sooja kohta 18—20° C juurde ning jälgiti nende reaktsiooni. Vedelik muutus järkjärgult hapumaks. Mõnedes tekkis juba mõne päeva pärast mahukas alusline  $\frac{1}{3}$ -alumiiniumatsetaadisade. Katsetest selgus, et hüdroliis toimus soojas kohas kiiremini kui jahedas, 4—5° C juures. Aluslise  $\frac{1}{3}$ -soola väljalangemine toimus kiiremini pimedas kohas. Seda arvesse võttes tuleks farmakopöasse üles võtta järgmine lause: „Alumiiniumatsetaadilahuse soendamisel vesivannil elektrolüüdi juuresolekul tekib želatineerumine. Kuid see nähtus võib ka esile tulla elektrolüüdi juuresolekuta. Soendamisel tekkinud želatiinisarnane mass lahustub jahtumisel mõne aja jooksul uuesti ning vedelik muutub selgeks.“

Praegu maksvate farmakopöade teksti võib nii mõista, et želatineerunud mass peab peale jahtumist kohe vedelaks muutuma. Nagu katsetest selgus, tarvitab see vähem ehk rohkem aega ( $\frac{1}{2}$  tundi ja enam); sellepärast oleks soovitatav lisada sõnad „mõne aja jooksul“. Mõned autorid, nagu L e f e l d t ja S c h m a t o l l a <sup>1)</sup>, soovivad sõna „selgeks“

<sup>1)</sup> Ber. D. Ph. Ges. 1917, lk. 172; Ph. Ztg. 1921, lk. 314.

ära jätta, kuna teised soovivad sellele veel sõnu „ehk häoseks“ lisada. Kuid nagu katsetest selgus, jäävad kõik lahused mis le g e a r t i s valmistatud, peale jahtumist selgeks. Nii et sõna „selgeks“ peab püsima jääma ning sõna „häoseks“ lisamine võib ainult segadusi tekitada.

Saksa farmakopöas (lk. 389), samuti ka vene sõjaväe ja kodanlises on tähendatud, kui uuritava lahusele lisada kahekordne maht 90% alkoholi, siis võib ainult nõrk opalestsents tekkida, kuid mitte sade, vastasel korral sisaldab lahus alumiiniumsulfaati, kaltsiumi ja magneesiumi. Peale mainitud soolade võib alumiiniumatsetaadilahus aga sisaldada aluslist  $\frac{1}{3}$ -alumiiniumatsetaati, mis tekib iseäranis kiiresti soojuse mõjul, näiteks soojal ajal (suvel). Kui lahus ülalmainitud ainest vaba on, siis ei teki alkoholi juurdelisamisel sadet. Tuleks ka selle asjaolule tähelepanu pöörata.

Vene kodanlise 1910. a. ja sõjaväe 1913. a. farmakopöa eeskirjade järele valmistatult peab saama vähemalt 140 g alumiiniumatsetaadilahust erikaaluga 1,044—1,048. Kui aga arvesse võtta, et 100 g alumiiniumsulfaati  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  annavad 48,66 g aluslist  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaati  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , siis sisaldaks farmakopöa eeskirja järele valmistatud alumiiniumatsetaadilahus 10,42% aluslist  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaati. Vene kodanline farmakopöa nõuab, et 10 g Al-atsetaadilahust peab sisaldama 0,25—0,3 g ja sõjaväe 0,23—0,26 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esimesel juhul sisaldaks lahus 7,94—9,52% ja teisel 7,30—8,30% aluslist  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaati (1 g  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,179$  g aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadile).

Näeme, et farmakopöa nõuded ei ole kooskõlas valmistamiseeskirjaga, kuna nii valmistatud lahus sisaldab üle 10% aluslist  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaati. Et aga müügil olev alumiiniumsulfaat ei ole alati ühesuguse veesisaldisega, vaid on osa oma kristallveest kaotanud, siis võib aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadi hulk tegelikult veelgi suurem olla.

Ka saksa VI farmakopöa järele valmistatud alumiiniumatsetaadilahus sisaldab üle 10% aluslist  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaati, arvesse võttes, et saadakse 460 g ümber alumiiniumatsetaadilahust. Schmatolla<sup>1)</sup> tähendab, et saksa farmakopöa järele valmistatud alumiiniumatsetaadilahus,  $E = 1,044$ , sisaldas 0,27 g alumiiniumoksüüdi, mis 8,58% aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadile vastab. Sabalitschka<sup>2)</sup> ja tema kaastöölised näitasid, et alumiiniumatsetaadilahused, mis valmistatud saksa V farmakopöa järele erikaaluga 1,044—1,048 sisaldasid mitte alla 9% aluslist  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaati.

Meil maksev vene sõjaväe 1913. a. farmakopöa nõuab, et alumiiniumatsetaadilahus peab omama  $E = 1,044$ —1,048 ja aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadi sisaldise 7,30—8,30%, kuna vene kodanline nõuab sama erikaalu juures veeta alumiiniumoksüüdi 0,25—0,3 g, mis vastab arvutatult aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadi peale 7,94—9,52%.

Kui neid andmeid arvesse võtta, siis on farmakopöa eeskirja ja selle poolt antud erikaalu vahel suur arusaamatus. Farmakopöa eeskirja kohaselt peaks nõuetav aluslise  $\frac{2}{3}$ -alumiiniumatsetaadi hulk olema 9,5—10%.

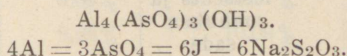
1) Apoth. Ztg. 1925, lk. 238.

2) Pharm. Ztg. 1921, lk. 314.

Alumiiniumi määramiseks alumiiniumatsetaadilahuses on mitmeid meetodeid. Meil maksvas vene kui ka saksa VI farmakopöas on alumiiniumi määramiseks kaaluanalüütiline meetod, milline aga pole kergesti läbiviidav. Kõige pealt tarvitab tekkinud alumiiniumihüdroksüüd põhjalikku pesemist, mis üks tülikatest ja aegaviitvatest operatsioonidest. Teiseks tarvitab saadud sade kauemat kuumutamist tugeval gaasileegil. Nii on see meetod enamiku apteekidele, kus gaas ehk puhumississeade puudub, täiesti läbiviimatu. Ka on tekkinud alumiiniumoksüüd teatud määral hügrokoopiline, mida ka Sabalitschka<sup>1)</sup> tõestas: kuumutatud alumiiniumoksüüd võttis juurde kaltsiumkloriidi eksikaatoris ühe tunni jooksul 2% ja 15 tunni jooksul 3% niiskust.

Käesoleva autor määras alumiiniumi hulka alumiiniumatsetaadilahuses alljärgnevate meetodite järele, võrdlemiseks tarvitades saksa VI farmakopöa meetodit.

Valentin<sup>2)</sup> määrab alumiiniumi aluslise arsenaadina. Selleks sadestatakse alumiinium leelisarsenaadiga, filtritakse ja tiitritakse arseenhappe ülimäär tagasi: lahus hapustatakse tugevasti, lisatakse joodkaaliumi ja eraldunud jood tiitritakse  $\frac{1}{10}$  n. naatriumtiosulfaadilahusega. Alusline alumiiniumatsetaat, mis tekkinud happevaba alumiiniumsoolahuses, leelisarsenaadi ühikulga juuresolekul, on järgmise koostisega:



1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahust = 0,001807 Al ehk 0,0108 g Al(OH)-(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Alumiiniumi määramiseks asetatakse 100 cm<sup>3</sup> mõõdukolvi 20 cm<sup>3</sup> arseenishapukaaliumlahust, 2,5 g naatriumatsetaati ja 10 cm<sup>3</sup> vett. Siis lisatakse büretist jädava nõrga kollase värvusehi  $\frac{1}{10}$  n. joodilahust. Viimase hulk on väga 40 cm<sup>3</sup> lähedal. Siis lisatakse kiiresti ja tugevasti ümberliigutamisel 20 cm<sup>3</sup> alumiiniumatsetaadilahust, mis lahjendatud 1:10, ning lõpuks destillitud vett kuni 100 cm<sup>3</sup> ja filtritakse. 50 cm<sup>3</sup> täiesti selget filtraati asetatakse klaaskorgiga Erlenmeyeri kolvi, lisatakse 1 g KJ ja 40 cm<sup>3</sup> 25% HCl ning lastakse 15—20 minutit seista. Eraldunud jood tiitritakse tagasi  $\frac{1}{10}$  n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahusega, tärgklislahust tarvitamata, milliseks otstarbeks kulub 13,4—15 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahust.

Matthes ja Schütz<sup>3)</sup> määrasid alumiiniumi alumiiniumatsetaadilahuses tiitrimisel, tarvitades selleks oksükinoliini, milline annab metallidega kompleks ühendid.

Määramiseks lahjendatakse 5 g alumiiniumatsetaadilahust mõõdukolvis veega kuni 100 cm<sup>3</sup>. Sellest lahusest asetatakse keeduklaasi 10 cm<sup>3</sup> ja täidetakse veega 100 cm<sup>3</sup>. Saadud lahusele lisatakse 5 g naatriumatsetaati ja 10—12 cm<sup>3</sup> 2% oksükinoliinatsetaadilahust (lahus peab peale sadestumise kollaseks jääma) ning kuumutatakse keemiseni. Siis lastakse mõni minut sadeneda, filtritakse läbi veega niisutatud puuvilla ja pestakse mõnikord veega. Puuvill ühes temal oleva sademega asetatakse teise keeduklaasi, lahustatakse 30 cm<sup>3</sup> soojas lahjendatud soolhappes. Ka lehter pestakse sooja soolhappega ja loputatakse 20 cm<sup>3</sup> veega. Peale jahtumist lisatakse juurde 1 g kaaliumbromiidi ja tiitritakse  $\frac{1}{10}$  n. kaalium-

<sup>1)</sup> Apoth. Ztg. 1925, lk. 238.

<sup>2)</sup> Apoth. Ztg. 1912, lk. 590.

<sup>3)</sup> Pharm. Ztg. 1930, lk. 353.

bromaadilahusega, metüülpunane indikaatoriks. Büretist lastakse algul 2—3 tilka sekundis. Tiitritakse, kuni lahus omab selge kollase värvuse, siis lisatakse veel 2—3 cm<sup>3</sup> <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. kaaliumbromaadilahust ja 0,5 g kaaliumjodiidi, tiitritakse <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. naatriumtiosulfaadilahusega pruuni sademe lahustumiseni, lisatakse siis tärgklislahust ja tiitritakse värvi muutumiseni. Äratarvitatud <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahuse hulka üldiselt äratarvitatud <sup>1</sup>/<sub>10</sub> kaaliumbromaadilahuse hulgest maha arvates saadakse äratarvitatud <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. KBrO<sub>3</sub> lahuse hulk. 1 cm<sup>3</sup> <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n. KBrO<sub>3</sub> lahust 0,000425 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabel 1.

	Erikaal 20° C juures	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,2g+10cm <sup>3</sup> vett)	90% alkoh. (4cm <sup>3</sup> +2cm <sup>3</sup> lahust)	Ilma K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> juures- olekuta	Märkused
1	1,0429	želatineerub	tugev opa- lestsents	želatineerub	želatineerunud lahus muutub peale jahtumise <sup>1</sup> / <sub>2</sub> tunni jooksul täiesti selgeks
2	1,0433	"	"	"	"
3	1,0504	"	tugev opa- lestsents ja mahukas sade	"	želatineerunud la- hus jääb peale jah- tumist häöseks.
4	1,0501	"	täiesti selge	ei želatineeru	jääb peale jahtu- mist selgeks
5	1,0167	"	tugev opa- lestsents	želatineerub	"
6	1,0127	ei želatineeru	tugev opa- lestsents ja mahukas sade	ei želatineeru	želatineerumise asemel tekkis tu- gev häos ja mahu- kas sade
7	1,0447	želatineerub	vähene opalestsents	"	jääb peale jahtu- mise ja seismise selgeks
8	1,0445	"	"	"	"
9	1,0440	"	"	želatineerub	"
10	1,0490	"	"	"	"

Holdermann<sup>1)</sup> soovib järgmist meetodit alumiiniumi määramiseks alumiiniumatsetaadilahuses: kaalutakse 2 g ümber alumiiniumatsetaadilahust, lisatakse 1 cm<sup>3</sup> äädikhapet ja vett kuni 100 cm<sup>3</sup> ning kuumutatakse vesivannil 60—65° C juures, lisades kehtval segamisel 4% oksükinoliinatsetaadilahust vähesel ülimäärani, mida võib kindlaks teha sademel oleva vedeliku kollasest värvusest. Selleks kulub 20—30 cm<sup>3</sup> 4% oksükinoliinilahust. Kuumutatakse veel kord keemiseni ja lisatakse 3—5 g naatriumatsetaati juurde, mis lahustatud 15 g vees. 2—3 minutilise keetmise järele filtritakse läbi kaalutud paberfiltri ehk Goochtiigli. Filtraat peab kollane olema, vastasel korral tuleb veel oksükinoliinilahust

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 1930, lk. 1332.

juurde lisada. Sadet pestakse algul kuuma ja pärast külma veega filtraadi valastumiseni. Saadud sade kuivatatakse 105—110° C juures püsiva kaaluni ja jahutatakse eksikaatoris. 1 g alumiiniumsetaadilahust vastab 0,2124 alumiiniumoksiidile, mis vastavalt ümberarvatult omakord 7,5% aluslise  $2/3$ -alumiiniumsetaadile vastab.

Eelpool mainitud Matthes ja Schütz'i kui ka Holdermann'i meetodi juures tarvilik oksükinoliinatsetaadilahus (2% ja 4%) valmistatakse järgmiselt: 2 g ehk 4 g oksükinoliini lahustatakse 8 cm<sup>3</sup> äädikhappes, lisatakse 70 cm<sup>3</sup> sooja vett, tilgaviisi ammoniumhüdrosüüdilahust püsiva häoseni ja täidetakse veega kuni 100 cm<sup>3</sup>. Peale jahtumist filtritakse.

Uurimiseks tarvitati apteekidest ja suurladudest võetud ning autori poolt valmistatud alumiiniumsetaadilahust, mille juures tehti kindlaks erikaal, samastamisreaktsioonidest želatineerumine kaaliumsulfaadi juu-

Tabel 2.

	J. Valentin'i meetod Al(OH) (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Mathes-Schütz'i meetod Al(OH) (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Holdermann'i meetod Al(OH) (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Saksa VI farmakopöa meetod	
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
1	9,47%	9,49%	9,56%	0,30 g	9,53%
2	9,05%	9,09%	9,17%	0,28 g	9,13%
3	9,94%	9,98%	10,09%	0,316 g	10,07%
4	11,29%	11,31%	11,36%	0,356 g	11,33%
5	4,34%	4,36%	4,41%	0,138 g	4,40%
6	2,76%	2,78%	2,80%	0,087 g	2,79%
7	9,80%	9,82%	9,85%	0,309 g	9,83%
8	9,52%	9,53%	9,55%	0,30 g	9,54%
9	9,56%	9,57%	9,60%	0,302 g	9,59%
10	9,95%	9,96%	9,99%	0,310 g	9,97%

resolekul ja ilma, soendamisel vesivannil ja alkoholi juurdelisamisel ning aluslise  $2/3$ -alumiiniumsetaadi hulk.

Saadud andmed on vastavasis tabelites antud.

Siin peab tähendama, et lahused 7 ja 8 peale teatud aja seismise soojas kohas želatineerusid ka ilma K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> juuresolekuta. See tõendab, et alumiiniumsetaadilahus kergesti alistub hüdrolüüsile ja tihti želatineerub iseenesest ebakohasel alalhoiul. Nagu näha, želatineerusid ilma K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> juuresolekuta kõik müügilt võetud lahused, erandiks 6, mis sugugi ei vastanud farmakopöa nõuetele. Samuti andsid, nagu tabelist näha, kõik müügilt võetud lahused alkoholiga tugeva opalestsentsi ja mahuka sademe, erandiks 4, milline täiesti selgeks jäi, kuid see lahus ei olnud üldse farmakopöa eeskirja järele valmistatud.

Apteekidest võetud lahused 5 ja 6 ei vastanud, nagu tabelist näha, alumiiniumsetaadi sisaldise poolest farmakopöa nõuetele. Samuti on näha, et kõik alumiiniumsetaadilahused sisaldasid alumiiniumsetaati üle 9%.

Saadud andmeid kokku võttes peab tähendama: alumiiniumatsetaadilahus tuleb valmistada tingimata  $t^0$  töstmata. Nii tuleb alumiiniumsulfaat lahustada külmas vees, äädikhappe juurelisamisel tuleb samuti hoiduda temperatuuri tõusust ning lahust filtrida peale 7—8 päeva seismist jahedas kohas, kus temperatuur on umbes 4—5<sup>0</sup> C. Valmis lahust hoida samal temperatuuril valges kohas, kuna, nagu eelpool mainitud, alusline  $\frac{1}{3}$ -alumiiniumatsetaat kiiremini tekib pimedas. Samuti on soovitatav, et lahuse valmistamiseks võetav alumiiniumsulfaat puhas oleks. Alumiiniumi määramiseks tuleks senise farmakopöa meetodi asemel tarvitusele võtta kui lihtsam ja täpsam Mathes ja Schützi meetod.

Tabel 3

Alumiiniumsulfaadi kogus (g)	Alumiiniumsulfaadi kogus (g)	Alumiiniumsulfaadi kogus (g)	Alumiiniumsulfaadi kogus (g)
0,100	0,100	0,100	0,100
0,200	0,200	0,200	0,200
0,300	0,300	0,300	0,300
0,400	0,400	0,400	0,400
0,500	0,500	0,500	0,500
0,600	0,600	0,600	0,600
0,700	0,700	0,700	0,700
0,800	0,800	0,800	0,800
0,900	0,900	0,900	0,900
1,000	1,000	1,000	1,000

Äratrükk „Eesti Rohuteadlasest“ nr. 1, 1931.

K. Mattieseni trükikoda o/ü., Tartus, 1931.