

A-13302

1937: 0213
10568

Blaudipillidest:

Elise Truus.

Töö tehtud Tallinna Ühise Haigekassa apteegis.

Juhataja prov. A. K a e r a.

Blaudipille tarvitatakse ravimina juba 1774. a. saadik¹⁾.

Võrreldes mitmete riikide blaudipillide eeskirju, võib märgata erinevusi. Üldiselt võib jagada blaudipille kahte suurde rühma:

I Glütseriinrühm.

II Vesirühm.

Näitena olgu toodud järgmisi eeskirju:

I Rühm.

Saksa farmak. VI.

Ferri sulfur. sicci 9,0

Kal. carbon. 7,0

Sacchari albi 3,0

Magn. ustae 0,7

Extr. Faecis 1,3

Glycerini 4,0

100 pilli.

Hollandi farmak. IV.

Kal. carbon. plv. 6,5

Sacchari 1,0

Tragacanthae 0,4

Magn. oxyd. 1,0

Glycerini 4,0

Ferri sulfur. sicci 8,0

100 pilli.

Helveetsia farmak. V.

Ferri sulfur. sicci 6,5

Dextrosi 1,5

Amyli tritici 1,0

Bol. alb. 2,5

Natr. carbon. sicci 4,5

Glycerini conc. q. s. (ca 4,5)

100 pilli.

Soome farmak. (taksi ma-
nuaal).

Ferri sulfur. sicci 9,0

Kal. carbon. 9,0

Rad. Liquirit. puri 4,0

Sacchari pulv. 3,0

Glycerini q. s.

100,0

II Rühm.

Norra farmak. IV 1913.

Ferri sulfur. sicci 20,0

Kal. carbon. plv. 16,0

Sacchari albi plv. 10,0

Gummi arab. 7,0

Magn. ustae 2,0

Glycerini et aq. destill. (1+3) q. s.

250 pilli.

¹⁾ Pharmazeutische Chemie, E. Schmidt I, 1919., lk. 987.

Hispaania farmak. VII 1915. Prantsuse farmak. (taksi manuaal).

Sacchari lact. 2,0

Gummi arab. 6,0

Kal. carbon. 8,0

Ferri sulfur 16,0

Glycerini q. s.

100 pilli.

Ferri sulfurici puri 15,0

Kal. carbonici sicci 7,5

Gummi arab. plv. 2,5

Rad. Liquirit. p. 5,0

Aq. destill. 15,0

Sir. spl. 7,5

100 pilli.

Ühendriikide farmak. IX 1916.

Ferri sulfurici 16,0

Kal. carbonici 8,0

Sacchari albi 4,0

Tragacanthae 1,0

Rad. Althaeae 1,0

Glycerini

Aq. dest. ää q. s.

100 pilli.

Ungari farmak. IV.

Kalii carbon. 6,0

Ferri sulfur. cryst. 12,0

Sacchari lact. pulv. 2,0

„ *albi pulv.* 4,0

Mellis depurati q. s.

100 pilli.

Itaalia farmak. IV 1920.

Ferri sulfur. cryst. 15,0

Kal. carbonici 8,0

Melis 8,0

Sacchari lact. 4,0

100 pilli.

Briti farmak. 1932.

Ferri sulfur. sicci 34,0

Natr. carbon. sicci 21,6

Tragac. plv. 2,0

Acacia plv. 8,4

Liquid. glucose 32,0

Aq. destill. 2,0

pilli kaal 0,3.

Rootsi farmak. X 1931.

Ferri sulfurici 10,0

Glycerini 2,5

Kal. bicarbonici 8,5

Sacchari 4,0

Rad. Glycyrrhizae q. s.

100 pilli.

Belgia farmak. IV 1930.

Ferri sulfurici 100,0

Natr. bicarbonici 62,0

Gummi arabici 8,0

Glycerini 3,0

Sir. simpl. 25,0

pilli kaal 0,25.

Ülevaatlikult jälgides toodud blaudipillide eeskirju, võib märgata, et glütseriinrühm sisaldab nimelt kuiva rauasulfaati ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), vesirühm aga ülekaalus kristalset rauasulfaati ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Kui mõned eeskirjad, näit. briti ja norra omad, sisaldavad kuiva rauasulfaati, siis sisaldavad nad samal ajal vett ja kuuluvad vesirühma. Samuti kuuluvad vesirühma kristalset rauasulfaati sisaldavad eeskirjad, kui pole tähendatud mingit vedelikku, või kui vedelikuna esineb glütseriin (rootsi ja hispaania farmak.), sest kristalne rauasulfaat sisaldab vett kristallsatsiooni vee näol.

Vaadeldes kõiki blaudipillide eeskirju, paistab silma, et üheski neist ei puudu suhkur. Igal pool leidub suhkur kas roosuhkru, piimsuhkru, viinamarjasuhkru, siirupi või mee näol. Kui teha katsed valmistada blaudipille ilma suhkruta, selgub otsekohe suhkru tugev kaitsevõime blaudipillis kahevalentse raua hapendumise vastu.

Katse nr. 1.

Norra farmak. IV (suhkruta).

Ferri sulfurici sicci 2,0

Kal. carbon. plv. 1,6

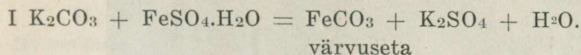
Gummi arabici 0,7

Magn. ustae 0,2

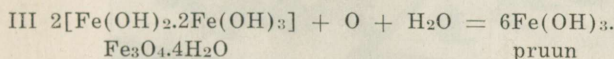
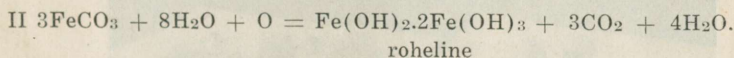
Glycerini et aq. dest. (1+3) q. s.

25 pilli.

Mass muutub alul roheliseks, siis pruuniks, kohedaks ja rabadaks ning kukub rullides tükkideks, nagu näha pildil nr. 1 (parem pool). Massis tekivad muu seas järgmised keemilised reaktsioonid:



Tekkinud FeCO_3 laguneb vee ja õhu hapniku mõjul järgmiselt:



Katses Nr. 1 toimuvad reaktsioonid I, II ja III nii jõuliselt, et tekki CO_2 muudab massi kohedaks kui kerkiva taigna ja rauakarbonaat (FeCO_3) hapendub pruuniks rauahüdroksüüdiks $\text{Fe}(\text{OH})_3$, andes alul rohelise hapendumise vaheprodukti Fe_3O_4 .

Katse Nr. 2.

Norra farmak. IV.

Ferri sulfurici sicci 2,0

Kal. carbon. plv. 1,6

Sacchari albi 1,0

Gummiarabici 0,7

Magn. ustae 0,2

Glycerini et aq. dest. (1+3) q.s.

25 pilli.

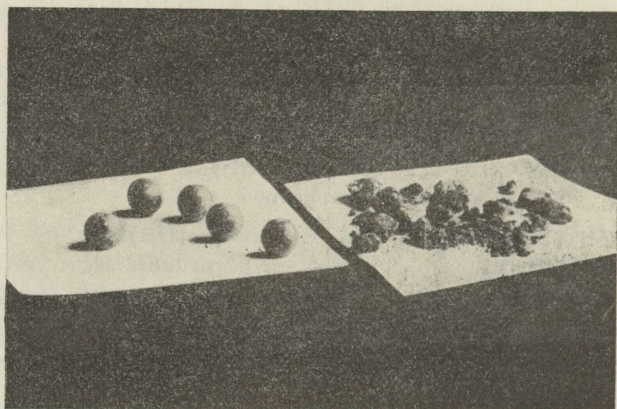
Suhkrusisaldise tõttu on mass eelmisega võrreldes silmatorkavalt parem. On võimalik valmistada pille, nagu näitab pildi Nr. 1 pahem pool. Siin toimub rauakarbonaadi hapendumise protsess suhkruga takistava mõju tõttu hoopis aeglasemalt kui katses Nr. 1.

Blaudipille nimetatakse ka rauakarbonaadi pillideks. Nad peaksid sisaldama rauakarbonaati (FeCO_3), aga mitte selle hapendumisprodukti $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sest FeCO_3 on maomahlas hästi lahustuv, kuna $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lahustub seal väga raskesti. Sel põhjusel jääb suhkur tähtsamaks blaudipilli koostisaineks.

Minnes blaudipillide glütseriinrühma juurde, tuleb nimetada, et see on õhus niiskuv rühm. Glütseriin tõmbab õhust vett juurde. Samuti on kaaliumkarbonaat hügrokoopne. Eriti ka aliumkarbonaadiga valmis-

tatud glütseriinrühma blaudipillid muutuvad õhus ruttu niiskeks, kuna naatriumkarbonaadiga pillid on silmatorkavalt püsivamad õhu niiskuse vastu, sest veevaba naatriumkarbonaat seob vett, andes kristalse naatriumkarbonaadi.

Võrreldes glütseriinrühmas toodud nelja farmakop. eeskirja, nähtub, et kõik nad sisaldavad glütseriinrühma kohaselt kuiva rauasulfaati $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kõik nad sisaldavad suhkrut ja glütseriini. Enamuses on kaaliumkarbonaat, kuna šveitsi farmakop. eeskiri nõuab naatriumkarbonaati. Kõrvalainetes võib märgata mitmekesisust; saksa ja hollandi eeskirjad sisaldavad põletatud magneesiumi, teised mitte. Saksa far-



Pilt Nr. 1.

Pildil paremal pool on Norra farmak. järgi ilma suhkruta valm. pilli mass, mis puruneb. Pildil vasemal pool sama eesk. järgi suhkruga valmist. pilli massist tehtud korralikud pillid.

makop. eeskiri sisaldab pärmieksrakti, šveitsi farmakop. oma tärklis- ja boolust. Hollandi farmakop. eeskirjas leidub traganti, soome omas lagritsajuurt.

Võttes üksikult arutusele kõik näitena toodud glütseriinrühma eeskirjad, selgub nendes leiduvate ainete tähtsus iseenesest.

Enne kui minna massi valmistamise juurde, tuleks pöörduda tähelepanu nähtusele, mis tuleb ette igapäevases elus blaudipillide valmistamisel. Iga assistent on pannud tähele, et kaaliumkarbonaadi ja rauasulfaadi kokkusegamisel, eriti suhkru puudumisel, segu muutub kiiresti pruuniks rauahüdrosüüdi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tekkimise tagajärjel.

Järgmine katse selgitab kahevalentse raua kiire hapendumise põhjuse.

Katse Nr. 3:

Ferri sulfurici sicci 0,9 (hästi kuivatatud)

Sacchari albi 0,3

Kalii carbonici 0,7 (hästi kuivatatud)

Aquae destillatae (mõni tilk).

Segades pulbrid segi, saadakse hapendumiseks tarvilise niiskuse puudumisel värvita pulber. Tilgutades pulbri keskele mõni tilk vett, võib näha mõne minuti pärast, et määrjaks muutunud pulbri keskmine osa jääb roheliseks, kuna niiske kitsas äär on roostepruun.

Sellest võib järeldada, et äärtel, kus niiskus on minimaalne, tekib hapendumisprotsess väga kiiresti, kuna keskel suuremad veehulgad takistavad kiiret hapendumist, jättes massi vaid roheliseks.

Selles katses peitub tähtsam glütseriinrühma blaudipillide valmistamise õpetus: tuleb tarvitada massi valmistamiseks võimalikult kuivi aineid ja loomulikult ka kontsentritud glütseriini, sest just ainetes olev väikene niiskuse hulk on väga soodne blaudipilli kiireks hapendumiseks.

Minnes massi valmistamisele, tuleks esiteks vaatlusele praegu Eestis maksev saksa farmakopöa eeskiri:

Ferri sulfurici sicci 2,25
Kalii carbonici 1,75
Sacchari albi 0,75
Magn. ustae 0,175
Extr. Faecis 0,325
Glycerini 1,0 25 pilli.

Igapäevases elus võetakse eeskirjas nõuetavad ained ilma kuivatamata. Samuti ei tarvitata enamuses mitte veevaba glütseriini. Ainete niiskuse tõttu võidakse tähele panna massi valmistamisel järgmist: glütseriini lisamisel muutub mass alul pehmeks ja roheliseks. Varsti läheb mass kõvaks. Läbi segades ja seisma jättes muutub mass uuesti kõvaks ja alatasa ikka tumedamaks.

Massis tekivad järk-järgult ülalmainitud reaktsioonid I, II ja III (lk. 173). Alul tekiv FeCO_3 laguneb kiiresti rauahüdroksüüdiks $\text{Fe}(\text{OH})_3$ soodsa vähese niiskuse mõjul, andes enne rohelise hapendumisvaheprodukti Fe_3O_4 . Massi kõvaks muutmise põhjusteks võiksid olla:

1) Kaaliumkarbonaadi K_2CO_3 ja raudsulfaadi $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hoopis kergem lahustuvus kui nende ainete reaktsioonproduktidel kaaliumsulfaadil K_2SO_4 ja rauakarbonaadil FeCO_3 ning selle hapendumisproduktil rauahüdroksüüdil $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2) Kuiva raudsulfaadi $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ muutmise kristalseks raudsulfaadiks.

Alul glütseriini lisades lahustub K_2CO_3 ja $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ainetes olevas niiskuses osaliselt. Varsti tekivad massis K_2SO_4 , FeCO_3 ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning sadenevad välja kui halvasti lahustuvad ained. Samal ajal võivad tekkida ka raudsulfaadi hüdraadid, mis massi veel kõvemaks muudavad. (kui tilgutada kuivale raudsulfaadile $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mõni tilk vett, siis muutub segu varsti kivitaoliseks kristalse raudsulfaadi tekkimise põhjusel). Et seesugusest kõvenevast massist siiski on võimalik pille teha, selleks aitab kaasa põletatud magneesium.

Proovides valmistada vaadeldavat massi ilma põletatud magneesiumita, läheb see raskesti korda. Põletatud magneesiumil on massi valmistamisel kaks otstarvet:

- 1) siduda ainetes olevat niiskust ja
- 2) moodustada sitket massi.

Nimelt annab põletat. magn. glütseriiniga väga sitke kleepuva segu, mis hästi seob massis vee ja õhuhapniku mõjul tekkinud rabadaid reaktsiooni produkte. Põletatud magneesium võib aga pilli lahustavust halvendada, millest tuleb juttu allpool.

Nagu eeltoodust nähtub, on ainete niiskus suureks takistuseks glütseriinhüdroksüüdi blaudipillide valmistamisel. Niiskus tõstab blaudipillis ka rauahüdroksüüdi hulka, tehes pillid halvasti seeditavaks.

Hoopis teisiti kujuneb sama massi valmistamine kuivatatud ainetest kontsentritud glütseriiniga.

Kuivade ainete tarvitamisel saadakse pea värvita, pikkamisi hele-roheliseks muutuv mass, mis ei kõvene valmistamisel kordagi. Kuivadest ainetest on kerge valmistada massi ilma mingisuguste sideaineteta. Üksi kuivatatud rauasulfaat ja kaaliumkarbonaat annavad kontsentritud glütseriiniga sitke massi ilma mingi muu lisandita. Mis öeldud saksa farmakop. blaudipillide eeskirja kohta, on peajoontes maksev ka soome ja hollandi farmakop. eeskirjadele, sest saksa, soome ja hollandi eeskirjad ei erine tunduvalt üksteisest.

Hoopis erinev eelmistest on šveitsi farmakopöa eeskiri. (Vaata eeskirja artikli alul!)

Vastandiks eelmistele eeskirjadele tarvitatakse siin kaaliumkarbonaadi asemel naatriumkarbonaati. Pilliroosuhkru asemel viinamarjasuhkru. Ka boolust ja tärglist ei tule ette teistes mainitud eeskirjades. Asudes massi valmistamisele kuivatamata ainetest, ei teki üllatavalt kombel mingit kiiret massi kõvenemist ja mass jääb heleroheliseks. Esimesel momendil tekib arvamuse, et viinamarjasuhkru võiks olla eriti tugev kahevalentse raua hapendamist takistav toime. Kuid valmistades sama massi pilliroosuhkruga, jääb pilt endiseks. Tähendab, suhkru liik ei etenda siin tähtsat osa. Nüüd tuleb juba naatriumkarbonaat vaatlusele. Tõepoolest, valmistades sama massi samal viisil kaaliumkarbonaadiga, tekib otsekohe järk-järguline massi kõvenemine ja mass muutub silmnähtavalt tumedaks. Siit selgub, et oksüdatsiooni takistav toime peitub naatriumkarbonaadi omadustes. See paistab olevat arusaadav, sest kuiv naatriumkarbonaat seob vett, andes kristalse naatriumkarbonaadi. Üks molekuli kuiva naatriumkarbonaati võib siduda 10 molekuli vett. Vesi tarvitatakse ära massis kristallisatsiooni vee moodustamiseks. Samuti seob vett naatriumsulfaat. Kui rauasulfaat ja naatriumkarbonaat reageerides annavad rauakarbonaadi ja naatriumsulfaadi, siis viimane võib kohe siduda vee ja rauakarbonaat ei saa laguneda: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kahevalentse raua hapendumine on massis piiratud naatriumkarbonaadi ja naatriumsulfaadi hüdraatide tekitamise tagajärjel. Ebameeldivaks nähteks käesoleva massi valmistamisel on massi pehmus. Kaaliumkarbonaadiga valmistatud mass omab tugeva skeleti. Sellest massist rullitud pillid tarduvad ruttu ja ei kaota vormi. Naatrium-

karbonaadiga valmistatud blaudipillid ei tardu kiiresti ja kaotavad kergetini vormi.

Järgmised katsed näitavad naatriumkarbonaadiga valmistatud blaudipillide pehme konsistentsi põhjusi:

Katse nr. 4

Natr. carbonici sicci 1,0

Glycerini conc. gtt. 3

Tekib pehme, vajuv ja niiskuv segu.

Katse nr. 5

Kal. carbonici sicci 1,0

Glycerini conc. gtt. 3

Saadakse hea sitke mass.

Katse nr. 6

Natr. sulfuric. sicci 1,0

Glycerini gtt. 3

Saadakse pehme rabe segu.

Katse nr. 7

Kal. sulfurici 1,0

Glycerini gtt. 3

Segu on hoopis sitkem kui nr. 6.

Katsed nr. nr. 4, 5, 6 ja 7 näitavad, et kaaliumkarbonaat ja kaaliumsulfaat annavad glütseriiniga sitke massi. Naatriumkarbonaadi ja naatriumsulfaadi puhul saadakse pehme mass.

Massi konsistentsi parandavad boolus ja tärklis. Boolus annab pillile skeleti, tärklis sitkuse, sest tärklis glütseriiniga moodustab painduva massi.

Ebameeldivaks omaduseks vaadeldavate pillide juures on ka nende lõhkemine. Värskest valmistatud pille õhu kätte seisma jättes võib märgata lõhede tekkimist. Katsudes tekkinud lõhesid kaotada pillide veeretamisel, ei lähe see korda. Nähtavasti tekivad pilli pinnal õhuga kokku puutudes muudatused. Glütseriin tõmbab ahnelt niiskust enesesse. Naatriumkarbonaat seob niiskuse. Pinna konsistents muutub erinevaks pilli sisemuse omast ja tekivad praod.

Tarvitades pillide valmistamiseks kuivatamata aineid, võib pill pragu-
neda ka tärklise paisumise tagajärjel.

Ületades mõnda vähemat takistust on võimalik valmistada šveitsi farmakopöa järgi meeldivaid helerohelisi blaudipille.

Kahjuks muutub ilus heleroheline värvus seistes mustaks. Nagu allpool selgub, ei olene tekkiv tume värvus mitte kahevalentse raua hapendamisest, vaid viinamarjasuhkru söestumisest.

Lõpuks võib öelda, et kuigi naatriumkarbonaadi ja naatriumsulfaadi vett siduva omaduse tõttu saab šveitsi farmakopöa eeskirja kohaselt valmistada helerohelisi pille ka kuivatamata ainetest, siiski on soovitatav ka siin tarvitada kuivatatud aineid ja kontsentr. glütseriini pilli hea lahustumise võimaldamiseks seedetraktis. Nagu allpool selgub, muutub kuivatamata ainetest šveitsi farmak. järgi valmistatud blaudipill seistes halvemini lahustuvaks kui kuivatatud ainetest valmistatud pill. Sedasama võib öelda ka teiste vaadeldud blaudipillide kohta.

Miks on kuivatatud ainetest kerge valmistada glütseriingrupi blaudipille, paistab olevat arusaadav, sest vee puudumisel ei tekigi märgatavalt mingit reaktsiooni massis ja glütseriingrupi blaudipillid osutuvad seega rauasulfaadi ja kaaliumkarbonaadi mehaaniliseks seguks. Rauakarbonaat tekib alles maos veega kokkupuutumisel.

Praktiliselt ei leidu täiesti kuivi aineid, sellep. tekib ka kuivatatud ainetest valmistatud massis õhu hapniku mõjul rohkem või vähem rauakarbonaati, olenedes niiskuse protsendist.

Olles tutvunud glütseriingrupi blaudipillide valmistamisel ettetulevate nähtustega, tuleks tutvuda selle grupi lahustuvusega maomahlas.

Loomulikult pole peatähtsusega blaudipilli juures hõlpus valmistamine ja ilus välimus, vaid pilli hea lahustuvus seedetraktis. Võttes vaatlusele glütseriingrupi lahustuvuse seisukohalt, ei saa õiget pilti lahustuvusest pääliskaudsel eeskirjade võrdlusel. Iga eeskiri erineb teisest ja pillides esinevate ainete rohkus on võrdlemisi suur. Ainult lahustamiskatsed annavad õigeid andmeid iga pilliliigi lahustuvusest ja näitavad, millised ained takistavad ja millised soodustavad blaudipillide lahustuvust.

Asudes pillide lahustamisele tuleb tähendada, et lahustamine sündis ca 37° juures kuivatuskapis kunstlikus maomahlas sisaldisega 1% soolhapet (0,25% HCl gaasi) ja 0,1% pepsini. Temperatuuris tuli kõikumisi 1,5° piirides. Vaatlusaeg iga pilli kohta kestis 1,5 tundi. Iga poole tunni järgi kaaluti lahustusvedelikust võetud ja pehme riide vahel kuivatatud lahustumata pillijääk. Lahustumata pillijäägiks on see pilli osa, mis ei lagune vedeliku sees sõrmede vahel veeretades. Igat lahustamist tehti vähemalt 2 korda ja võeti arvesse pillijääkide keskmine. Andmed kanti tabelisse, kus märk „0“ tähendab, et pill on täiesti lagunenuid või läbi pehmeks muutunud. Märk „—“ näitab katse puudumist.

Järgmisest allpool toodud tabelist selgub, et esimeseks vaenlaseks glütseriingrupi blaudipillide lahustuvusele on ainetes enestes sisalduv niiskus.

Niiskuse mõjul tekib blaudipillides rauahüdroksüüd $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mis ei lahustu maomahlas. Lahustumist halvendavad ka võimalikud vee mõjul tekkivad ainetevahelised lahustuvust takistavad reaktsioonid. Tabelist nr. 1 selgub, et kuivatatud ainetest kontsentritud glütseriiniga valmistatud pillid säilitavad algelise lahustuvuse pikema aja jooksul. Pillid niisketest ainetest omavad kohe alul halva lahustuvuse või muutu-

Tabel nr. 1.

Kuivatatud ja niiskust sisaldavatest ainetest valmistatud glütseriingrup
blaudipillide lahustuvustabel.

Pillide nimetus	Pilli kaal	Pilli vanus	Lahustumata pilli- jäägid gramm. vaat- lusaegade jooksul			Pillide värvus
			1/2 t	1 t	1,5 t	
Saksa farmak. VI kuivat. ained	0,24	15 p.	0,1	0,05	0,02	Rohelised
Saksa farmak. VI kuivat. ained	0,24	2kuud	0,01	0,04	0,03	Pinnalt tume- nenud
Saksa farmak. VI niisked ained	0,24	15 p.	0,18	0,14	0,1	Pruunid
"	0,24	2kuud	0,19	0,16	0,1	"
Soome farmak. (t. m.) kuivat. ained	0,29	15 p.	0,06	0	—	Hele-kollakas- rohelised
"	0,29	5kuud	0,05*)	0	—	"
Soome farmak. (t. m.) niisked ained	0,29	15 p.	0,12	0,01	—	Tumedad
"	0,29	5kuud	0,2	0,17	0,14	"
Hollandi farmak. IV kui- vad ained	0,21	20 p.	0,02	0	—	Helerohelised
"	0,21	5kuud	0,02	0	—	"
Hollandi farmak. IV niis- ked ained	0,2	20 p.	0,09	0,03	—	Tumedad
"	0,2	5kuud	0,13	0,06	—	Pruunid
Šveitsi farmak. V kuivad ained	0,2	20 p.	0,02	0	—	Helerohelised
"	0,2	5kuud	0,02	0	—	Mustad
Šveitsi farmak. V niisked ained	0,21	20 p.	0,02	0	—	Helerohelised
"	0,21	5kuud	0,13	0,08	—	Mustad

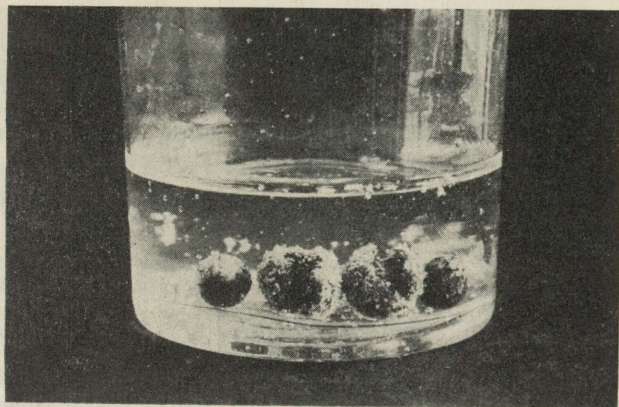
vad halvasti lahustuvateks lühema või pikema aja jooksul. Teistest erinevad šveitsi farmakopöa järgi valmistatud blaudipillid. Siin pole märgata lahustuvuse halvenemist veel 20 päeva vanade pillide juures, mis olid valmistatud niisketest ainetest. Kahjuks muutuvad nad aga seistes mustaks arvatavasti mitte rauahüdroksüüdi tekkimise, vaid viina-
marjasuhkru söestumise tagajärjel, nagu allpool selgub kahevalentse raua määramisel.

Nähes suuri erinevusi blaudipillide lahustuvuses, tekib küsimus, mil-
lised oleksid need teised lahustuvust takistavad tegurid.

Võrreldes saksa farmak. eeskirju soome omaga, näeme, et saksa eeskiri sisaldab põletatud magneesiumi, soome oma aga mitte. Soome eeskirja kohased blaudipillid omavad parema lahustuvuse saksa oma-
dest (v. tabel nr. 1). Sellest võib järeldada, et põletatud magn. võib halvendada blaudipilli lahustuvust. Valmistades nüüd saksa farmakopöa

*) Et 5 kuud vanade pillide jääk vähem on 15-päevastest pillijääki-
dest, võib oleneda töötamise veast, sest pillid pole täpsalt ühesuurused.

järgi pille ilma põletatud magneesiumita, paraneb lahustuvus silmnähtavalt. Pole huvituseta, missugune aine blaudipillid kaotab lahustuvusest põletatud magn. mõjul kõige rohkem. Proovides MgO mõju konts. glütseriini keskkonnas lahustuvuse seisukohalt üksikult pärmiekstrakti, suhkru, kaaliumkarbonaadi ja rauasulfaadile, selgub, et põletatud magneesium glütseriini keskkonnas ei halvenda märgatavalt teiste ainete lahustuvust peale rauasulfaadi, mille lahustuvus halveneb MgO mõjul väga tugevasti.



Keskel tragandiga ja äärtel ilma tragandita hollandi farmak. järgi valm. blaudipillid kunstlikus maomahlas.

Katse nr. 8.

Ferri Sulfuric. sicc. 2,0

Magn. ustae 0,25

Glycerini conc. q. s.

9 pilli, á 0,3

Saab pehme blaudipilli värvi sitke mass.

Katse nr. 9.

Ferri sulfurici sicc. 2,0

Glycerini conc. q. s.

8 pilli à 0,3

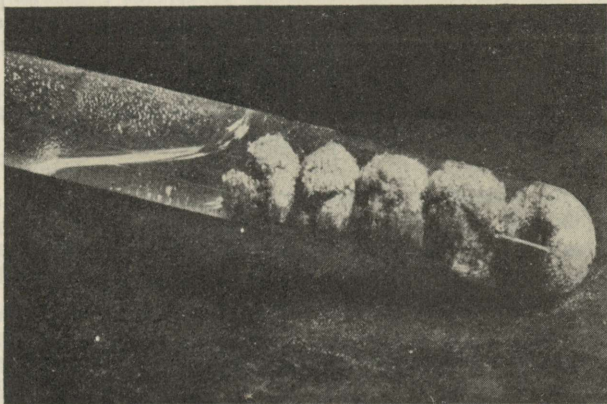
Tekib pea värvita pehme ja rabe mass.

Lahustades 10 päeva pärast pille nr. nr. 8 ja 9 kunstlikus maomahlas eelpool mainitud tingimustes, selgub, et pillid nr. 9 lagunevad juba 15 minuti jooksul täielikult, kuna pillid nr. 8 annavad veel 1,5 tunni pärast 0,16 g raskuse vintske lahustumata jäägi.

Kui nüüd vaatleme hollandi farmak. blaudipillide eeskirja, (v. artikli alul, lk. 171), siis näeme, et ka see sisaldab põletatud magneesiumi veel rohkem saksa omast, kuid lahustuvus nendel pillidel on väga hea (v. tabel nr. 1). Esimesel momendil nagu ei tahaks uskuda, et tragant, mida

sisaldab hollandi farmak. eeskiri, võiks soodustada pillide lahustuvust, kuid valmistades blaudipille sama eeskirja järgi ilma tragandita, saadaksegi väga halva lahustuvusega pillid. Samal ajal kui tragandiga valmistatud pillid pragunevad ja paisuvad kunstlikus maomahlas tugevasti, keerlevad seal oma telje ümber ja liiguvad üles-alla, jääb tragandita pill nagu kivikene põhja.

Samuti parandab tragant ka saksa farmak. blaudipillide lahustuvust, lõhestades neid ja andes seedevedelikule võimaluse tungida kiiremini pilli südamesse.



Saksa farmak. järgi valmistatud pragunenud blaudipillid seedevedelikus.

Eriti suured lõhed tekivad tragandi abil soome farmak. blaudipillidel. Ilma tragandita tekivad neil küll ka pisukesed praod, arvatavasti lagritsa juures leiduva tärklise paisumise tagajärjel, kuid need praoked ilmuvad alles pikema aja jooksul.

Tabelis nr. 2 leiduvad täpsemad andmed tragandi kui blaudipilli lõhkeaine kohta.

Ilma pikema seletuseta selgub tabelist nr. 2 tragandi tugev lahustuvust edendav toime. Tragandi juuresolekul võib blaudipillis tarvitada ka põletatud magneesiumi kui kuivatajat ja sideainet.

Tragandi suhtes erinevad teistest šveitsi farmak. järgi valmistatud blaudipillid. Nende lahustuvus on iseenesest juba nii hea, et tragandi lisamine ei saa avaldada mõju. Pillis olev tärklis paisudes mõjub siin küllaldaselt lahustuvust soodustavalt.

Tekib küsimus, kas on kasulikum blaudipillidele lisada traganti vähem või rohkem. Küsimuse lahendamiseks valmistame hollandi farmak. järgi 4 liiki pille, tehes esimese massi 25 pilli ilma tragandita, võttes teises massis 25 pilli peale 1,0 g traganti, kolmandas massis 25 pilli peale 0,5 g ja neljandas massis sama arvu pillide peale 0,1 g traganti. 10 päeva pärast tehtud pillide lahustamisel saadud andmed leiduvad tabelis nr. 3.

Tabel nr. 2.

Glütseriingrupi blaudipillide lahustuvustabel tragandiga ja ilma.

Pillide nimetus	Tragandi hulk grammides 25 pilli kohta	Pilli vanus	Pilli kaal	Lahustumata pillijäägid grammides lahustusaegade jooksul			Märkused
				1/2 t.	1 t.	1,5 t.	
Saksa farmak. VI .	0,13	10 p.	0,24	0,05	0	—	Suured praod
"	0,0	"	"	0,17	0,1	0,07	Praod puuduvad
Soome farmak. (taksi manuaal)	0,15	7 p.	0,3	0,04	0	—	Väga suured praod
"	0,0	"	"	0,18	0,07	0,01	Väikesed praod
Hollandi farmak. IV . . .	0,1	10 p.	0,2	0,03	0	—	Suured praod
"	0,0	"	"	0,16	0,13	0,1	Praod puuduvad
Šveitsi farmak. V . . .	0,1	18 p.	0,2	0,02	0	—	Suured praod
"	0,0	"	"	0,02	0	—	Praod puuduvad

Tabel nr. 3.

Hollandi farmak. järgi valmistatud blaudipillide lahustuvustabel mitmesuguste tragandi hulkadega.

№	Tragandi hulk grammides 25 pilli kohta	Pilli vanus	Lahustumatud pillide jäägid grammides vaatlusaegade jooksul			Märkused
			1/2 t.	1 t.	1,5 t.	
1	0,0	10 p.	0,16	0,13	0,1	Praod puuduvad
2	1,0	"	0,15	0,1	—	Praod puuduvad
3	0,5	"	0,02	0	—	Suured praod
4	0,1	"	0,03	0	—	" "

Tabelist selgub, et väikesel tragandi hulgal on väga tugev pille lõhkuv toime, tragandi hulka palju suurendades ei suurene märgatavalt lõhkuv toime, kuna suured tragandi hulgad ei tekita pillis üldse pragusid ja koguni võivad vähendada blaudipilli lahustuvust. Sel põhjusel on soovitatav lisada üsna vähe traganti kui pole tehtud kindlaks iga pilli liigi kohta soovitatav tragandi ülemäär.

Lõpetades vaatlusi glütseriingrupi blaudipillide lahustuvusest, asume kahevalentse raua määramisele. Füsioloogilisest seisukohast pole ükskõik, kas blaudipillid sisaldavad rauakarbonaati või rauahüdroksüüdi.

Blauidipille nimetatakse ka rauakarbonaadi pillideks, mis tahab öelda, et nad peaksid sisaldama rauakarbonaati. Tegelikus elus pole pandud rõhku raua määramisele blaudipillides. Lepitakse juba sellega, kui pillide värvus on roheline. Ainult briti ja ühendriikide farmakopöades leiduvad kahevalentse raua määramise eeskirjad blaudipillides. Need on järgmised

Briti farmak. 1932. a. eeskiri.

2,0 g pille lahustatakse 5 sm³ fosforhappes (66%) ja 20 sm³ vees; lisatakse juurde 20 sm³ 25% väävelhapet ja tiitritakse $\frac{1}{10}$ n. kaaliumbikromaadi lahusega, tarvitades indikaatorina difenüülamiini. Iga 1 sm³ $\frac{1}{10}$ n. K₂Cr₂O₇-lahust = 0,01158 g FeCO₃ (0,005584 g Fe'').

Ühendriikide farmak. eeskiri 1916. a.

3 pilli lahustatakse 15 sm³ lahjend. väävelhappes. Lahule lisatakse vett kuni 100 sm³ ja tiitritakse $\frac{1}{10}$ n. K₂Cr₂O₇-lahusega, tarvitades indikaatorina punast weresoola.

Peab tähendama, et briti farmak. eeskiri on lihtsam käsitada ühendriikide omast. Fosforhappesisaldise tõttu saab briti meetodil ka hoopis heledamaid pillilahuseid, mis tiitrimist hõlbustab väga tugevasti oksüdeerunud ja värvaineid sisaldavate blaudipillide puhul. 2,0 g pille katse kohta võib olla väga kohane briti farmak. blaudipillidele, kus puuduvad värvilised sideained. Käesoleva töö juures on võetud 2,0 g asemel 0,5 g, mis võimaldas käsitada briti meetodit igasugustes blaudipillides raua määramise juures.

Kahjuks pole ei briti ega ka ühendriikide farmakopöad võtnud arvesse orgaaniliste ainete takistavat mõju raua määramisel. Samal ajal kui K₂Cr₂O₇-lahus oksüdeerib kahevalentset rauda, oksüdeerib ta ka pillides olevaid orgaanilisi aineid. Nii kulub K₂Cr₂O₇-lahust rohkem kui läheb tarvis raua hapendamiseks. Tagajärjeks on liig kõrge kahevalentse raua protsent.

Proovides K₂Cr₂O₇-lahuse hapendavat mõju üksikutele pillide sideainetele, selgub, et suhkur, tärklis, araabia kummi ja tragant praktiliselt ei sega raua määramist pillides. Selle vastu pärmiekstrakt, lagritsa juur, alteejuur ja glütseriin tõstavad raua protsendi liig kõrgele. Sel põhjusel peab iga pilliliigi juures, mis sisaldavad tiitrimist takistavaid aineid, määrama tegur õige raua hulga leidmiseks, nn. „raua määramise tegur“, millest tuleb juttu allpool. Teiseks suureks paheks tiitrimisel on, et pillide sideained adsorbivad indikaatori värvainet. Sel põhjusel tuleb lisada ka tiitrimise lõpul indikaatorit, et saada kätte värvide üleminekuid õigel ajal. Märgatavalt adsorbivad indikaatorit *extr. Faecis.*, *rad. Liquiritiae* ja *rad. Althaeae*. Kui briti meetodit tarvitades näiteks ei lisa nende ainete juuresolekul tiitrimise lõpul difenüülamiinreagenti, siis võib jääda üsna ära sinise värvi ilmumine ja tiitrimine osutub võimatuks. Eriti tugevasti adsorbib difenüülamiini boolus. Sel põhjusel on üsna võimata tiitrida briti meetodil näiteks boolust sisaldavaid šveitsi farmak. kohaseid blaudipille ilma pillide lahustvedelikku filtrimata.

Ilma raskusteta saab praktiliselt rahuldavaid tagajärgi raua määramisel neis blaudipillides, mis ei sisalda indikaatorit adsorbivaid ja tugevasti oksüdeeruvaid pillide sideaineid. Siia kuuluvad näiteks briti, ungari ja itaalia farmak. eeskirjad. Teiste eeskirjade puhul tuleb arvestada „raua määramise tegurit“.

Nimetatud teguri leidmiseks tuleb esiteks määrata, kui palju $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahust kulub ära teatud hulga puhta rauasulfaadi tiitrimisel briti meetodil.

Olgu tiitrimisel saadud $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahuse sm^3 arv a. Siis tuleb määrata, kui palju $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahust kulub ära sama hulga rauasulfaadi tiitrimisel briti meetodil pillis olevate tiitrimist takistavate ainete juuresolekul samades suhetes rauasulfaadiga, kui nad leiduvad pillis.

Olgu tiitrimisel saadud $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahuse sm^3 arv b. a ja b suhe annabki raua määramise teguri c. ($a : b = c$). Olgu näitena ülesandeks määrata, kui palju kahevalentset rauda sisaldavad 2 kuud vanad kuivatatud ainetest saksa farmakopöa järgi valmistatud blaudipillid, millede lahustuvus on antud tabelis nr. 1.

Et mainitud pillid sisaldavad tiitrimist takistavaid orgaanilisi aineid, siis tuleb määrata esiteks raua määramise tegur. Selleks tuleks valmistada 2 lahust:

Lahus I.

*Ferri sulfurici sicci 2,0**Acidi sulfurici 25% 10 sm***Aq. destill. ad 100 sm*

Lahus II.

*Sacchari albi 0,66 **)**Extr. Faecis 0,29**Glycerini conc. 0,9**Aq. dest. ad 100 sm*

Lahuses II on sama palju sideaineid, kui vastab saksa farmak. kohaselt 2,0 rauasulfaadile.

Tiitrides alul $10 sm^3$ lahust I briti meetodil, kulub $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahust $11,2 sm^3$ ***) = a; siis tiitrides $10 sm^3$ lahust I + $10 sm^3$ lahust II samal meetodil, kulub $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahust $12,9 sm^3$ = b; $11,2 : 12,9 = 0,868$ = c; saksa farmakopöa blaudipillide raua määramise tegur on seega 0,868.

Olles määranud raua määramise teguri, võib asuda pillides raua määramisele. Selleks lahustati 0,5 g pille $5 sm^3$ 66% fosforhappes ja $20 sm^3$ vee segus harilikul temperatuuril, lahusele lisati $25 sm^3$ 25% väävelhapet ja 6 tilka difenüülamiinreagenti (Hager) ning tiitriti $K_2Cr_2O_7$ $1/10$ n. lahusega. Tiitrimise lõpul lisati veel 6 tilka difenüülamiinreagenti $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahust kulus $10,7 sm^3$. Korrutades seda tegelikult saadud arvu raua määramise teguriga, saadakse tööle lähedal seisev $1/10$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahuse sm^3 arv.

$$10,7 sm^3 \times 0,868 = 9,29 sm^3.$$

$$0,005584 g \times 9,29 = 0,05185 g Fe'.$$

*) Hape kaitseb rauasulfaati hapendumise vastu.

**) MgO ja K_2CO_3 ei muuda katse tulemusi, sellep. võivad nad jääda ära.

***) Tiitrimisel saadud arvud on vähemalt kolme tiitrimise keskmised.

0,5 g kuivatatud ainetest valmist. saksa f. kohaseid blaudipille sisaldab 0,05185 g kahevalentset rauda, s. o. 10,37%. Pillikaal oli 0,24 g. 1 pilli kohta tuleb $(0,05185 \cdot 0,24) : 0,5 = 0,0248$ g kahevalentset rauda. Teoreetiliselt sisaldab 1 pill 0,028 g Fe. Tähendab, kahe kuu jooksul hapendus ca 11,5% rauda uuritavas blaudipillis $(0,028 - 0,248 = 0,0032; (0,0032 \cdot 100) : 0,028 = 11,5)$.

Ei ole huvituseta näidata kui suurt hapendavat toimet avaldab väike ainetes olev niiskuse hulk glütseriingrupi blaudipillidele. Selleks tiitriti briti meetodil hollandi eeskirja kohaselt valmistatud kuivatamata ja kuivatatud ainetest blaudipille. 0,5 g kuivatamata ainetest pillidele kulus tegelikult 5,6 sm^3 ja 0,5 g kuivatatud ainetest pillidele 9,6 sm^3 $^{1/10}$ n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Võrreldes tiitrimisel saadud andmeid, selgub, et kuivatatud aineist valmistatud blaudipillides on kahevalentse raua hulk ligi 2 korda suurem kuivatamata ainetest valmistatud blaudipillides. Sama laadi pilti näitavad ka saksa ja soome farmak. eeskirjade kohased blaudipillid. Rauahüdroksüüdi tekkimise tagajärjel suuremalt osalt ongi tingitud kuivatamata ainetest blaudipillide halb lahustuvus (v. tabel 1).

Erandina teistest on šveitsi farmakopöa blaudipillid. Nagu tabelist 1 nähtub, kaotavad need pillid küll sarnaselt teistele kuivatamata ainetest valmistatud blaudipillidele aja jooksul oma lahustuvusest, kuid kahevalentse raua protsent püsib samal tasemel.

Selle tõenduseks on tiitritud briti meetodil kuivatamata ja kuivatatud ainetest valmistatud nimetatud farmak. eeskirja kohaseid pille. Andmed olid järgmised:

0,5 g pille kuivatatud ainetest tarvitab 9,6 sm^3 $^{1/10}$ n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -lahu
0,5 g pille kuivatamata ainetest tarvitab 9,8 *) sm^3 $^{1/10}$ n. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -lahu

Siit nähtub, et 5 kuu jooksul pole raua hapendumine läinud edasi. Et pillide lahustuvus aja jooksul on halvenenud, peaks olema tingitud pillis olevate ainete muutumisest vee mõjul. Nagu ülal mainitud, muutuvad šveitsi farmak. järgi valmistatud blaudipillid seistes tumedaks. Et see mitte raua hapendumise tagajärjel ei sünni, näitab asjaolu, et nendes pillides $\text{Fe}(\text{OH})_3$ samal ajal juurde ei tulnud, kui värv tumenes. Tumenemist tuleb seada viinamarjasuhkru lagunemise arvele. Ka saksa farmak. järgi valmistatud blaudipillid viinamarjasuhkruga muutuvad seistes mustaks. Sellest võib järeldada, et blaudipillis viinamarjasuhkur laguneb kergemini harilikust suhkrust. Lõpuks tuleks tähendada, et blaudipillid tuleksid valmistada alati täpsete eeskirjade järele püsiva lahustuvusega pillide saamiseks ja raua määramise hõlbustamiseks. Teisiti oleks võimata praegu tarvitusel olevatel meetoditel määrata enam-vähem tõenäoliselt kahevalentse raua hulka, sest lisaainete iseloomust ja hulgast oleneb iga pilliliigi raua määramise tegur.

Kõigist ülaltoodust selgub iseenesest, et glütseriingrupi blaudipille tuleb väljastada tingimata purgis, aga mitte karbis. Öhu käes tõmbavad konts. glütseriin ja kaaliumkarbonaat

kiiresti niiskust juurde. Pillid niiskudes muutuvad samuti, kui oleksid nad valmistatud kuivatamata ainetest. Kaaliumkarbonaadiga pillid niiskuvad juba mõne tunni jooksul, naatriumkarbonaadiga valmistatud pillid mõne päeva jooksul.

Vesirühma blaudipillid erinevad glütseriinrühma omadest tunduvalt. Nagu nähtub eeskirjadest (v. E. R. nr. 6, lk. 171), valmistatakse vesirühma blaudipille peamiselt kristalsest rauasulfaadist $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kui mõnes vesirühma eeskirjas tarvitatakse kuiva rauasulfaati $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, siis juba koos veega või vett sisaldava vedelikuga (v. norra ja briti farmak. eeskirjad). Vesi võimaldab sooladel dissotsieeruda ja rauakarbonaat tekib kindlasti kas suuremal või vähemal määral, olenedes eeskirjast ja valmistamisviisist. Nagu glütseriinrühma blaudipillide vaatlusel selgus katsest nr. 3, võib vee hulk takistada kiiret rauakarbonaadi hapendumist. Vesirühma blaudipillide valmistamisel võibki panna tähele, et rauakarbonaadi hapendumine rohkema vee juuresolekul läheb hoopis aeglasemalt, kui seda võis märgata glütseriinrühma juures vähese vee puhul. Glütseriinrühma juures pole massi soojendamist. Vesirühmal aga tarvitatakse sageli kõrgendatud temperatuuri, nagu näiteks belgia, itaalia, rootsi ja prantsuse farmakopöade kohaselt.

Kõrgendatud temperatuur soodustab kiiremat rauakarbonaadi teket ja ühtlasi kõrvaldab üleauruse vee.

Tähelepanu väärrib asjaolu, et rauakarbonaat oksüdeerub kergesti just tekkimise momendil, pärast toimub hapendumine aeglaselt. Hoides ära rauakarbonaadi hapendumise massi valmistamise ajal ja kõrvaldades massist vee pärast rauakarbonaadi teket, püsivad säärasesst massist valmistatud blaudipillid pikemat aega omas algelises väärtuses. Rauakarbonaadi hapendumise vältimiseks tekkimise momendil on loomulikult tähtis kõrvaldada massist õhk ja lisada massile vett parajal määral. Liig vähe vett kiirendab rauakarbonaadi hapendumist selle tekkimise momendil, liig palju vett nõuab pikemat aega massist vee väljaaurutamiseks. Mida kiiremini saab tekkinud rauakarbonaadist aurutada välja vee, seda vähem on võimalust hapendumiseks, sest vee puudumisel ei saa tekkida rauakarbonaadi hapendumist. Vesi on hädatarvilik rauakarbonaadi tekkimiseks blaudipillid. Rauakarbonaadi säilitamiseks blaudipilles peab kõrvaldama vee. Kui palju tarvitada massi valmistamisel vett, oleneb blaudipillide eeskirjast ja massi valmistamise viisist. Kui vesirühma blaudipille valmistatakse kõrgemal temperatuuril, siis võib lisada vett või vett sisaldavat vedelikku suuremal määral, sest vähese vee puhul tekib kõrgemal temperatuuril rauakarbonaadi oksüdatsioon väga kiiresti. Massi valmistamisel külmal teel ei teki rauakarbonaadi hapendumine vähese vee tõttu nii kiiresti. Et hapendumine oleks võimalikult väikene, välditakse koguni mõnes eeskirjas vett, nagu näiteks hispaania farmakopöa eeskirjas (lk. 1), kus vedelikuna tarvitatakse glütseriini. Massi valmistamisel on ka tähtsusega ainete lisamise järjekord. Näit. tuleks oksüdatsiooni vältimiseks lisada suhkur enne rauasulfaadi ja kaalium- või naatriumkarbonaadi kokkusegamist. Üldiselt on kohane vesirühma blaudipillide valmistamiseks kristalne rauasulfaat, sest kuiv rauasulfaat on harilikult

tublisti oksüdeerunud ja oksüdeerub massi valmistamise ajal veel edasi. Kristalne rauasulfaat on oksüdatsiooni vastu tunduvalt püsivam. Heaks näiteks sellele, kuidas ei peaks valmistama blaudipille, on norra farmakopöa blaudipillide eeskiri (lk. 1). Siin on kristalse rauasulfaadi asemel kuiv rauasulfaat, mil põhjusel vett sisaldava vedeliku lisamisel tekib tugev oksüdatsioon ja mass muutub otse pruuniks. Teiste ülalmainitud vesirühma blaudipillide valmistamisel pole märgata nii jõulist hapendumist. Ka sisaldab norra farmakop. eeskiri põletatud magneesiumi, mis muudab massi vee juuresolekul halvasti seeditavaks kuni koguni seedimatuks.

Kõige vähem oksüdeerunud ja väga heleda värvusega kõige püsivamaid blaudipille saab valmistada naatriumkarbonaadi või naatriumbikarbonaadi abil. Põhjuseks on nii naatriumkarbonaadi kui ka naatriumsulfaadi võime tekitada hüdraate ja sel viisil eemaldada massist liigset vett. 1. mol. Na_2SO_4 , mis tekib vaheproduktina blaudipillis rauakarbonaadi kõrval, võib siduda kuni 10 mol. vett, andes kristalse $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ei K_2CO_3 ega K_2SO_4 ei moodusta hüdraate ja blaudipillis olev vesi kulub hapniku juuresolekul järgmiseks reaktsiooniks: $4. \text{FeCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2$, missugusel põhjusel kaaliumkarbonaadiga valmistatud blaudipillid oksüdeeruvad hoopis kergemini naatriumkarbonaadiga valmistatud pillidest. Vesirühma blaudipillide hulgast saab belgia farmakopöa eeskirja järgi kõige heledama värvusega ja kõige püsivamaid blaudipille. Belgia farmakop. IV eeskiri:

Ferri sulfurici cryst. 100,0

Natr. bicarbonici 62,0

Gummi arabici 8,0

Glycerini 3,0

Sirup. spl. 25,0

Belgia farmakopöa kohaselt valmistatakse massi järgmiselt:

„Araabiakummipulber, glütseriin ja siirup soojendatakse vesivannil kuni araabiakummi lahustamiseni, siis lisatakse rauasulfaat ja viimaks naatriumkarbonaat ning segatakse vahetpidamata kuni kõva massi konsistentsini. Pillid kuivatatakse madalal temperatuuril ja hõbetatakse.“

Belgia farmakopöa eeskiri ja valmistusviisi võimaldavad ära hoida rauakarbonaadi hapendumise tekkimise momendil. Ka edaspidine rauakarbonaadi hapendumine on takistatud üleliigse vee kõrvaldamisega pillide kuivatamisel. Ka massi väga tihe konsistents takistab õhu juurdepääsu. Samuti kaitseb hõbekiht pilli väliste mõjude eest. Sisemiselt kaitseb pilli hapendumise vastu Na_2SO_4 , mis seob viimase niiskuse tungist tekitada hüdraate. Kuidas on takistatud massi valmistamisel tekkiva rauakarbonaadi hapendumine tekkimise momendil, näitab tegelik massi valmistamine. Kuni naatriumbikarbonaadi lisamiseni pole märgata midagi tähelepanuväärset. Naatriumbikarbonaati lisades hakkab korruga tekkima värvita rauakarbonaat ja massisegu kerkib süsihappugaasi tekkimise tõttu valge vahuna üles. Toimub järgmine reaktsioon. FeSO_4 .

$7\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{FeCO}_3 + \text{CO}_2$. Tekkinud süsihappugaas tõrjub välja massist õhu. Varsti jääb süsihappugaasi teke nõrgemaks ja valge vaht muutub heleroheliseks õhu hapniku mõjul, sest tekkinud rauakarbonaat hakkab õhu hapniku mõjul hapenduma. Kuid hapendumine pole intensiivne, sest vesivannil alatasa massi segades aurab välja kiiresti üleliigne vesi. Järelejäänud vesi seotakse tekkinud naatriumsulfaadi poolt hüdraatide tekitamisel ja kuigi reaktsiooni lõpul väheks jäänud süsihappugaas ei takista õhu juurdepääsu massile, ei saa õhk mõjuda rauakarbonaadile hapendavalt vee puuduse tõttu. Lõpuks saadakse ikkagi hele hallikasroheline mass, millest valmistatud pillid on väga püsivad ka ilma katmata. Seesugune belgia farmakopöa eeskirja järgi valmistatud pillimassi konsistentsiga mass püsib kinnises purgis muutuseta pika aja jooksul ja teda võiks kasutada blaudipillide valmistamiseks.

Hoopis teisiti kujuneb sama belgia farmakopöa järgi blaudipillide valmistamine ekvivalentse hulga kaaliumbikarbonaadiga. Muidu samastes tingimustes valmistatult muutub mass kaaliumbikarbonaati lisades ühekorruga mustjasroheliseks, peaaegu päris mustaks, mis on oleb tekkiva rauakarbonaadi kiirest oksüdatsioonist. Äge rauakarbonaadi hapendumine on oleb mitte üksi kaaliumbikarbonaadist, vaid ka vee hulgast. Suurendades veehulka näiteks kahekordseks, ei teki enam nii ägedat rauakarbonaadi hapendumist kui vähema vee puhul, kuid kaaliumbikarbonaadiga ei saa ka optimum-veehulga puhul nii heledat, peaaegu valkjasarohelist massi, kui saadakse naatriumbikarbonaadiga.

Et siin peapõhjuseks on naatriumsulfaadi võime siduda vett, seda näitab katse valmistada sama belgia eeskirja järgi massi rohkema veehulgaga, kui on tähendatud eeskirjas. Sel juhul ei jõua rauakarbonaadi kõrval massis tekkinud Na_2SO_4 siduda auramisest ülejäänud vett ja mass oksüdeerub sama intensiivselt kui kaaliumbikarbonaadi puhul, kus K_2SO_4 puuduvad vett siduvad omadused.

Katsetest belgia farmakopöa eeskirjaga selgub ühtlasi, et iga vesirühma blaudipillide eeskiri nõuab ühte optimum-veehulka rauakarbonaadi tekkimiseks ja selle säilitamiseks. Kui rauakarbonaadi hapendumist saadakse takistada tekkimise ajal, siis toimub pärast hapendumine pikema aja jooksul ikkagi vee ja õhuhapniku toimel. Sel põhjusel on vesirühma blaudipille tarvis kohe kuivatada ja katta õhuniiskuse ja hapniku kaitseseks, nagu seda kirjutavad ette näiteks ungari ja belgia farmakopöade eeskirjad. Ka ühes meie kodumaa apteegis on müügil blaudipillid kaetult tiheda suhkrukattega pakitult õhukindlalt purki, kus nad säilitavad rohelise värvi ja algelise oleku pika aja jooksul.

Kui suur tähtsus on blaudipillist vee kõrvaldamisel, näitavad katsetes vesirühma blaudipillidega, mis on hoitud alal purgis ja karbis. Kui värskest valmistatud vesirühma blaudipille asetada ilma eelkuivatamata purki ja karpi, siis purgis pole veel võimalust aurata välja, karbis aga eemaldub vesi auramise teel. Mõne aja pärast võrreldes pille purgis ja karbis võib märgata, et pillid purgis muutuvad mustaks, pillid karbis aga säilitavad rohelise värvuse. Tehes lahustuskatseid, lahustuvad karbis

Tabel nr. 4.

Pillide nimetus ja pakkimisviis	Pilli vanus	Tiitrimiseks tarvitatud pilli kaal	Briti meetodil tiitrimisel tarvitatud $\frac{1}{10}$ n. $K_2Cr_2O_7$ — l. sm^3	Märkused
Hispaania farmak. VII purgis	5 kuud	0,5	1,7	Pillid karbis sisaldavad ligi 6 korda rohkem kahevalentset rauda kui pillid purgis
Hispaania farmak. VII karbis	"	"	9,8	

olevad kõvaks muutunud pillid kunstlikus maomahlas hoopis kiiremini kui rabadaks ja pehmeks muutunud blaudipillid purgis, kus vee toimel on tekkinud halvasti lahustuv rauhahüdroksüüd $Fe(OH)_2$.

Kui tugevasti võib hapenduda niiskust sisaldav vesirühma blaudipill, näitab järgmine katse hispaania eeskirja järgi valmistatud vesi-

Tabel nr. 5.

Pillide nimetus ja pakkimisviis	Pilli vanus	Tiitrimiseks tarvitatud pilli kaal	Briti meetodil tiitrimisel tarvitatud $\frac{1}{10}$ n. $K_2Cr_2O_7$ — l. sm^3	Oksüdatsiooni % 5 kuu jooksul
Belgia farmak. VII	1 tund	0,5	14,6	
Belgia farmak. VII purgis	5 kuud	"	14,4	1,3 %
Belgia farmak. VII karbis	"	"	14,4	1,3 %

Purgis ja karbis alalhoitud vesirühma blaudipillide lahustuvustabel.

rühma blaudipillidega, mis hoiti alal purgis ja karbis. Viie kuu möödumisel võeti 0,5 g nimetatud pille nii purgist kui karbist ja määrati briti meetodil tiitrimisel tarvitatud $\frac{1}{10}$ n. $K_2Cr_2O_7$ -lahuse hulk. Saadud andmed leiduvad järgmises tabelis nr. 4.

Sarnaselt hispaania farmakopöa järgi valmistatud blaudipillidele oksüdeeruvad kõik vesirühma blaudipillid purgis rohkem või vähem — kuivatamata olekus. Erandiks on samades tingimustes belgia farmakopöa eeskirja järgi naatriumbikarbonaadiga valmistatud blaudipillid, mis hoiuduvad alal ühtviisi nii purgis kui karbis (katsetati katmata pillidega), nagu näitab tabel nr. 5.

Tabel nr. 6.

Pillide nimetus ja pakkimisviis	Pilli kaal	Pilli vanus	Lahustumata pilli jäägid grammides lahustusaegade jooksul			Pilli värvus
			1/2 t	1 t	1 1/2 t	
Hispaania farm. VII purgis	0,35	1 kuu	0,21	0,2	0,21	Pruun
Hispaania farm. VII karbis	"	"	0,1	0,02	0	Roheline
Ühendriikide farmak. IX purgis	0,3	"	0,2	0,19	—	Pruun
Ühendriikide farmak. IX karbis	"	"	0,06	0	—	Roheline
Belgia farmak. IV purgis	0,25	5 kuud	0,02	0	—	Roheline
Belgia farmak. IV karbis	"	"	0,02	0	—	Roheline

Kuivõrd halvasti mõjub lahustuvusele oksüdatsiooni tagajärjel tekkinud rauahüdroksüüd $\text{Fe}(\text{OH})_3$, näitab järgmine tabel nr. 6.

Tabelitest 4, 5 ja 6 selgub, kui tähtis on vee kõrvaldamine vesirühma blaudipillidest, eriti kaaliumkarbonaadiga valmistatud pillidest, kus puudub vett siduv element Na_2SO_4 . Kui ei kõrvaldata vesirühma blaudipillidest niiskust, siis peab neid pille asetama vähemalt karpi, aga mitte purki.

Kui küsida, kas tuleb eelistada glütseriin- või vesirühma blaudipille, siis ei või küsimusele õieti vastata tehtud ühekülgsete katsete põhjal. Vesirühma blaudipillid sisaldavad rohkem rauakarbonaati, glütseriinrühma omad on aga peamiselt rauasulfaadi ja kaaliumkarbonaadi või naatriumkarbonaadi mehaaniline segu. Kui füsioloogiliselt oleks tehtud kindlaks, et seesugune mehaaniline segu annaks maos igal juhul rauakarbonaadi, siis ei võiks pidada glütseriinrühma blaudipille halvemaks vesirühma omadest. Vastasel korral tuleks eelistada vesirühma blaudipille, kus rauakarbonaat oleks juba kindlasti tekkinud. Kui katsete varal tehtaks kindlaks, et rauakarbonaati sisaldavad vesirühma blaudipillid oleksid parimad ja et rauakarbonaati ei saa asendada temast paremate preparaatidega, siis tuleks ka viia aja kõrgusele blaudipillide valmistamisviisi ja kahevalentse raua määramise meetodid pillides. Juba 100 aastat valmistatakse blaudipille väga primitiivsel viisil, kaitsmata õhu otsesest mõjust. Praegusel tehniliselt arenenud ajajärgul ei oleks raske valmistada blaudimassi kas või süsihapugaasi atmosfääris või mõnel teisel ajakohasel viisil. Ei tohiks enam leppida sellega, et blaudi-

pillid oleksid rohelised, vaid nad peaksid olema vabad raua oksüdatsiooniproduktidest ja omama päris valge värvuse, kui pillid ei sisalda mõnda värvilist sideainet. Keemiliselt ja lahustuvuse mõttes õieti koostatud ning ajakohaselt valmistatud puhast rauakarbonaati sisaldavad blaudipillid oleksid püsivad määramata aja. Neid võiks hoida kindlates purkides tagavaraks suuremal hulgal ja kaoks tarvidus blaudipille valmistada „ex tempore“.

Katsed näitavad, et õieti koostatud rauahüdroksüüdivabad blaudipillid lahustuvad hästi ka juhul, kui nad on kivikõvad, missugune asjaolu kergendab blaudipillide katmist. Katmise suhtes on meil jäänud ajast maha 100 aastat. Dr. Blaud nõudis oma pillide katmist hõbedaga, nagu nähtub alljärgnevast artiklist:

„Zum 75jährigen Jubiläum der Blaudschen Pillen. Von Dr. L. Fürst.

Im Jahre 1831 veröffentlichte der französische Arzt I. Blaud in der „Revue médicale“ eine Studie unter der Aufschrift „Memoires sur les maladies chlorotiques“, in der er eine Vorschrift zu „Pilules ferrigineses“, den später nach ihm benannten Blaudschen Pillen gab. Blaud, geboren 1774 zu Nimes, war zuerst in Blaucaire, dann in Paris Arzt. Die Originalvorschrift zu den Pillen lautete:

Rp. Gummi arabici 5,0

Solve calore baln. vapor. in aquae destillatae 30,5

Sirupi simplicis 15,0

Ferri sulfurici sicci 30,0

Quibus Caute mixtis adde Kalii carbonici 30,0

et inter agitationem ope spatulae ferriae in balneo vaporis evaporando ad massam pillularum redige, e qua forma pilulas nr. 120. Obducentur argento foliato (Fortschr. d. Med. 1906, S. 639).“

Nagu dr. Blaud'i originaalretseptist selgub, kuulub see eeskiri vesirühma. Võrreldes Blaud'i originaaleeskirja teiste praegu tarvitusel olevate vesirühma blaudipillide eeskirjadega, selgub, et Blaud'i eeskirja on saja aasta jooksul siiski täiendatud. Nimelt on kuiv rauasulfaat enamuses asendatud kristlase rauasulfaadiga, mis oksüdeerub massi valmistamisel hoopis vähem kuivast rauasulfaadist. Ka kaaliumkarbonaadi hulka on vähendatud. Blaud'i originaalretsepti järgi olid blaudipillid tugevasti leelised. Nüüdsed eeskirjad sisaldavad rauasulfaati ja kaaliumkarbonaati ekvivalentsetes hulkades, nii et mõlemad soolad kuuluvad rauakarbonaadi tekkimiseks. Sammuks tagasi Blaud'i originaalretseptist tuleks pidada katmata vesirühma blaudipillide valmistamist.

Ehk küll juba üle saja aasta blaudipille tarvitatakse, ei ole siiski võetud vaevaks neid põhjalikult uurida. Enamasti igas riigis on ise eeskirjad, mis erinevad väga suurel määral üksteisest. Paistab, nagu oleksid blaudipillid juba vananenud, sest viimase aja kirjanduses kõneldakse nendest ainult nagu möödaminnes ja arstid kirjutavad blaudipille haigetele harva. Kui ajakohaselt valmistatud blaudipillid võiksid siiski olla suureks abiks verevaestele, oleks kahju blaudipillide kadumisest ravimite

hulgast. Sel põhjusel oleks soovitav uurida neid pille ja nende mõju haigetele põhjalikult. Kui uurimuste tulemused osutuksid negatiivseteks haigete ravimise suhtes, võiks blaudipille pidada õigusega vananenuks. Vastasel korral algaks alles blaudipillide arenemise ajajärk.

Lõpuks pean omaks kohuseks siinkohal mainida, et käesoleva töö teema andis Tallinna ühise haigekassa apteegi juhataja hra prov. A. Kaera, kelle korraldusel oli võimalus katsetada blaudipillide alal, tarvitades katseteks tasuta apteegi vahendeid, aega, laboratooriumi aparatuuri ja raamatukogu, mille eest võlgnen tänu hra prov. A. Kaerale. Ka haigekassa apteegi laborandile hra I. Ibius'ele avaldan tänu tema poolt valmistatud normaallahuste ja reaktiivide eest.

Blaudsche Pillen.

E. T r u u s.

In der neuen Literatur sind die Blaudschen Pillen sehr wenig behandelt worden. In letzter Zeit werden die B.-P. immer seltener von den Ärzten verordnet. Trotzdem aber finden sich in fast allen Pharmakopoeen Vorschriften über dieselben, die voneinander mehr oder weniger abweichen.

Um einen genaueren Überblick über die Verschiedenheit der Vorschriften der B.-Pillen zu gewinnen, wäre es angebracht, dieselben in zwei Hauptgruppen einzuteilen, in:

1. d. Wasser- oder Ferrokarbonatgruppe;
2. d. Glycerin- oder Ferrosulfatgruppe.

Die Vorschriften der ersten Gruppe enthalten entweder kristallinisches Ferrosulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, irgendeine wasserhaltige Flüssigkeit, oder aber einfach Wasser. Die Vorschriften der zweiten Gruppe enthalten aber trockenes Ferrosulfat $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und meistens Glycerin, jedoch kein Wasser oder wasserhaltige Stoffe. Zur Wassergruppe gehören z. B. die Vorschriften folgender Pharmakopoeen: D. A. B. VI, Holländ. Ph. IV, Schweizer Ph. IV, Finnland. Ph. Zur Glycerin-Gruppe gehören: d. Belgische Ph. IV, die Spanische Ph. VII, d. Italienische Ph. IV, d. Schwedische Ph. X, d. Norwegische Ph. IV, d. Britische Ph. und d. Amerikanische Ph. (U. S. A. X) u. a.

Das Ergebnis meiner Untersuchungen hat, kurz gefasst, folgendes Bild ergeben: da das Ferrokarbonat leicht oxydierbar ist, besonders in statu nascendi, so ist bei der Darstellung die grösste Sorgfalt geboten, um die Oxydation des Eisens zu verhindern. Eine grosse Rolle dabei spielt der Zucker. Nicht weniger wichtig ist die Wassermenge, denn zu wenig oder zu viel Wasser können die Oxydation beschleunigen. Eine jede Vorschrift der Wassergruppe müsste ein Optimum Wasser enthalten, bei dem sich durch Dissociation der Salze das Ferrokarbonat bilden kann. Es ist von Wichtigkeit, nach der Bildung des Ferrokarbonats das in der Masse enthaltene Wasser zu entfernen, um eine weitere Oxydation

des Eisens zu vermeiden. Wenn die B.-P. nach der Bereitung nicht getrocknet werden, müssten sie wenigstens in einer Schachtel (nicht im Glase) abgelassen werden, damit das Wasser die Möglichkeit hätte zu verdunsten. Haltbare, gegen Oxydation gesicherte B.-P. lassen sich mit Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat darstellen. Es ist anzunehmen, dass der Grund dieses Vorganges darin zu bestehen scheint, dass wie Natriumkarbonat, so auch Natriumsulfat (welches sich in der Masse als Nebenprodukt bildet) die Neigung haben Hydrate zu bilden. 1. Mol. Na_2SO_4 kann schon 10. Mol. H_2O binden und kristallinisches Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bilden. Weder K_2CO_3 noch K_2SO_4 können Hydrate geben. Die in den mit Kaliumkarbonat angefertigten B.-P. enthaltene Feuchtigkeit wird daher zur Oxydation des Ferrokarbonats nach folgender Reaktion benutzt: $4\text{FeCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2$. Das sich bildende Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ macht die Pillen unverdaulich und daher unbrauchbar.

Was die Glycerin- oder Ferrosulfatgruppe anbelangt, so kann hier im Falle der Anwendung trockener Substanzen sich Ferrokarbonat überhaupt nicht bilden, sondern Ferrosulfat bleibt neben Kalium- oder Natriumkarbonat unverändert bestehen. Bei Bereitung der Glyceringruppen-Masse aus den Feuchtigkeit enthaltenden Substanzen, bildet sich wohl etwas Ferrokarbonat, das sich aber bei Luftzutritt momentan oxydiert. Aus diesem Grunde ist es von Wichtigkeit, die B.-Pillen der Glyceringruppe aus gutgetrockneten Substanzen mit konzent. Glycerin zu bereiten. Wie die Versuche gezeigt haben, kann die Löslichkeit der B.-P. durch Zusatz von MgO sehr leiden. MgO könnte man als Trocken- und Bindemittel zusammen mit etwas Tragacanth anwenden, da Trag. als Sprengstoff für die Masse der B.-P. dient. Im Gegensatz zu den B.-P. der Wassergruppe werden die B.-P. der Glyceringruppe an der Luft feucht, was die Oxydation der Pillen hervorruft. Zur Verhinderung der Oxydation müssten die Pillen der Glyceringruppe bestimmt in gutverschlossenen Gefäßen abgelassen werden.

Wie gesagt, sind die B.-P. in jeder Hinsicht wenig erforscht worden und noch, sozusagen, in den Kinderschuhen stecken geblieben. Auch ist die Darstellungsweise genannter Pillen sehr primitiv und veraltet. Jetzt, in der Blütezeit der Wissenschaft und Technik, wäre es nicht schwer, die B.-P. bei Abwesenheit von Luft ganz ohne Oxydationsprodukte des Ferrokarbonats herzustellen. Die grüne Farbe der B.-P. dürfte nicht mehr zugelassen werden, da sie deutlich auf die Oxydationsprodukte des Ferrokarbonats hinweist. Hinsichtlich der Methoden bei der Bestimmung des zweiwertigen Eisens in B.-P. dürfte man bemerken, dass auch diese verbessert werden könnten, da die Bindemittel der Pillen sehr viel an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und K_2MgO_4 auf ihre Oxydation verbrauchen und dadurch d. Prozentsatz des Fe viel zu hoch zeigen lassen. Sehr viel von der Filtrierflüssigkeit verbrauchen Glycerin, Rad. Liquiritiae, Rad. Althaeae und Extr. Faecis. Weniger Saccharum, Gummi Arab. und Tragacanth.

hulgast. Sel põhjusel oleks soovitav uurida neid pille ja nende mõju haigetele põhjalikult. Kui uurimuste tulemused osutuksid negatiivseteks haigete ravimise suhtes, võiks blaudipille pidada õigusega vananenuks. Vastasel korral algaks alles blaudipillide arenemise ajajärk.

Lõpuks pean omaks kohuseks siinkohal mainida, et käesoleva töö teema andis Tallinna ühise haigekassa apteegi juhataja hra prov. A. Kaera, kelle korraldusel oli võimalus katsetada blaudipillide alal, tarvitades katseteks tasuta apteegi vahendeid, aega, laboratooriumi aparatuuri ja raamatukogu, mille eest võlgnen tänu hra prov. A. Kaerale. Ka haigekassa apteegi laborandile hra I. Ibius'ele avaldan tänu tema poolt valmistatud normaallahuste ja reaktiivide eest.

Blaudsche Pillen.

E. T r u u s.

In der neuen Literatur sind die Blaudschen Pillen sehr wenig behandelt worden. In letzter Zeit werden die B.-P. immer seltener von den Ärzten verordnet. Trotzdem aber finden sich in fast allen Pharmakopoeen Vorschriften über dieselben, die voneinander mehr oder weniger abweichen.

Um einen genaueren Überblick über die Verschiedenheit der Vorschriften der B.-Pillen zu gewinnen, wäre es angebracht, dieselben in zwei Hauptgruppen einzuteilen, in:

1. d. Wasser- oder Ferrokarbonatgruppe;
2. d. Glycerin- oder Ferrosulfatgruppe.

Die Vorschriften der ersten Gruppe enthalten entweder kristallinisches Ferrosulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, irgendeine wasserhaltige Flüssigkeit, oder aber einfach Wasser. Die Vorschriften der zweiten Gruppe enthalten aber trockenes Ferrosulfat $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und meistens Glycerin, jedoch kein Wasser oder wasserhaltige Stoffe. Zur Wassergruppe gehören z. B. die Vorschriften folgender Pharmakopoeen: D. A. B. VI, Holländ. Ph. IV, Schweizer Ph. IV, Finnland. Ph. Zur Glycerin-Gruppe gehören: d. Belgische Ph. IV, die Spanische Ph. VII, d. Italienische Ph. IV, d. Schwedische Ph. X, d. Norwegische Ph. IV, d. Britische Ph. und d. Amerikanische Ph. (U. S. A. X) u. a.

Das Ergebnis meiner Untersuchungen hat, kurz gefasst, folgendes Bild ergeben: da das Ferrokarbonat leicht oxydierbar ist, besonders in statu nascendi, so ist bei der Darstellung die grösste Sorgfalt geboten, um die Oxydation des Eisens zu verhindern. Eine grosse Rolle dabei spielt der Zucker. Nicht weniger wichtig ist die Wassermenge, denn zu wenig oder zu viel Wasser können die Oxydation beschleunigen. Eine jede Vorschrift der Wassergruppe müsste ein Optimum Wasser enthalten, bei dem sich durch Dissociation der Salze das Ferrokarbonat bilden kann. Es ist von Wichtigkeit, nach der Bildung des Ferrokarbonats das in der Masse enthaltene Wasser zu entfernen, um eine weitere Oxydation

des Eisens zu vermeiden. Wenn die B.-P. nach der Bereitung nicht getrocknet werden, müssten sie wenigstens in einer Schachtel (nicht im Glase) abgelassen werden, damit das Wasser die Möglichkeit hätte zu verdunsten. Haltbare, gegen Oxydation gesicherte B.-P. lassen sich mit Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat darstellen. Es ist anzunehmen, dass der Grund dieses Vorganges darin zu bestehen scheint, dass wie Natriumkarbonat, so auch Natriumsulfat (welches sich in der Masse als Nebenprodukt bildet) die Neigung haben Hydrate zu bilden. 1. Mol. Na_2SO_4 kann schon 10. Mol. H_2O binden und kristallinisches Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bilden. Weder K_2CO_3 noch K_2SO_4 können Hydrate geben. Die in den mit Kaliumkarbonat angefertigten B.-P. enthaltene Feuchtigkeit wird daher zur Oxydation des Ferrokarbonats nach folgender Reaktion benutzt: $4\text{FeCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2$. Das sich bildende Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ macht die Pillen unverdaulich und daher unbrauchbar.

Was die Glycerin- oder Ferrosulfatgruppe anbelangt, so kann hier im Falle der Anwendung trockener Substanzen sich Ferrokarbonat überhaupt nicht bilden, sondern Ferrosulfat bleibt neben Kalium- oder Natriumkarbonat unverändert bestehen. Bei Bereitung der Glyceringruppen-Masse aus den Feuchtigkeit enthaltenden Substanzen, bildet sich wohl etwas Ferrokarbonat, das sich aber bei Luftzutritt momentan oxydiert. Aus diesem Grunde ist es von Wichtigkeit, die B.-Pillen der Glyceringruppe aus gutgetrockneten Substanzen mit konzentrierter Glycerin zu bereiten. Wie die Versuche gezeigt haben, kann die Löslichkeit der B.-P. durch Zusatz von MgO sehr leiden. MgO könnte man als Trocken- und Bindemittel zusammen mit etwas Tragacanth anwenden, da Trag. als Sprengstoff für die Masse der B.-P. dient. Im Gegensatz zu den B.-P. der Wassergruppe werden die B.-P. der Glyceringruppe an der Luft feucht, was die Oxydation der Pillen hervorruft. Zur Verhinderung der Oxydation müssten die Pillen der Glyceringruppe bestimmt in gutverschlossenen Gefäßen abgelassen werden.

Wie gesagt, sind die B.-P. in jeder Hinsicht wenig erforscht worden und noch, sozusagen, in den Kinderschuhen stecken geblieben. Auch ist die Darstellungsweise genannter Pillen sehr primitiv und veraltet. Jetzt, in der Blütezeit der Wissenschaft und Technik, wäre es nicht schwer, die B.-P. bei Abwesenheit von Luft ganz ohne Oxydationsprodukte des Ferrokarbonats herzustellen. Die grüne Farbe der B.-P. dürfte nicht mehr zugelassen werden, da sie deutlich auf die Oxydationsprodukte des Ferrokarbonats hinweist. Hinsichtlich der Methoden bei der Bestimmung des zweiwertigen Eisens in B.-P. dürfte man bemerken, dass auch diese verbessert werden könnten, da die Bindemittel der Pillen sehr viel an $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und K_2MgO_4 auf ihre Oxydation verbrauchen und dadurch d. Prozentsatz des Fe viel zu hoch zeigen lassen. Sehr viel von der Filtrierflüssigkeit verbrauchen Glycerin, Rad. Liquiritiae, Rad. Althaeae und Extr. Faecis. Weniger Saccharum, Gummi Arab. und Tragacanth.

Vielleicht würden meine Untersuchungen dazu beitragen, die Frage zu entscheiden, ob die B.-Pillen mit Recht als veraltet betrachtet und aus d. offiziellen Vorschriften verschwinden müssten, oder aber dem heutigen Stande der Wissenschaft gemäss durch entsprechende Verbesserung des Herstellungsverfahrens den von ihrem Erfinder gedachten Zweck in neuer, verbesserter Form erfüllen helfen zum Wohle der leidenden Menschheit.

N. B. Zum obengesagten wäre zu bemerken, dass wohl in erster Linie die Vorschriften der Deutschen (D. A. B. VI.) sowie die Norwegischen Ph. IV einer Korrektur unterzogen werden müssten.

A-13302

Äratrük „Eesti Rohuteadlasest“ 1936, nr. 6, 7 ja 8.

K. Mattieseni trükikoda o.-ü., Tartu 1937.