



Tartu Ülikooli Rohuteaduslise Keemia Instituut.

Juhataja: prof. dr. H. P a r t s .

Uuemad bismuti orgaanilised
preparaadid.

Magister pharmaciae astme omandamiseks Tartu Ülikooli
Arstiteaduskonnale esitanud

Johannes W o d j a .

Tartu,
1927 a.

S I S U .

	Lk.
1. Essõna	1.
2. Bismuti orgaanilised ühendid. Nende omadused ja koosseis.....	4.
3. Valmistusviisidest.....	41.
4. Ajaloost.....	95.
5. Farmakopeade nõuded ja puhtusekatsed.....	99.
6. Farmakoloogia ja terapia.....	112.
7. Bismutiühendid süsivesikute ja alkoholidega.....	139.
8. Uuemad uurimised bismuti orgaaniliste ühendite üle.....	194.
9. Katseline osa	219.
10. Kokkuvõte	268.
11. Kirjandus	271.

E e s s õ n a .

Üks keemoterapia lootustäratavaist lastest on bismut , mille väär -
tuslised antilueetilised omadused avastati 1921 a. S a z e r a c ja
L e v a d i t i poolt . Ehk küll leidusest alles mõni aasta möödu -
nud , on meie arstimate tagavara selle võrdlemisi lühikese aja jook -
sul suure hulga bismutpreparaatide võrra rikastunud .

Huvi bismutterapia vastu on nii suur , et viimaste aastate kestel
sadanded (ligi 600) kirjatööd bismutiühendite farmakoloogilise ja
kliinilise mõju üle on ilmunud , nii et bismut praegusel ajal insulii -
ni ja vitamiinide kõrval kirjanduses kõige rohkem ruumi võtab . Te -
masse puutuva literatuuriga tutvumine nõuaks eristuudiumi .

L y o n n e t¹⁶⁾ järele on Prantsusmaal 45 mitmesugust bismutpreparaa -
ti kaubanduses ilmunud , Saksamaal N a g e l i järele 17 . Need ar -
vud on suured küllalt , et näidata , missuguse õhinaga industria uute
antisüfiliitiliste arstimate produtseerimisele on asunud . Kaubandu -

ses olevate preparaatide hulgas on anorgaanilisi ühendeid , puhtor -
gaanilisi bismutühendeid ; orgaanilisi ühendeid , mis veel halogee -
ne ja väävelt sisaldavad , sooli üheväärtuslise bismutüül - BiO -jää -
giga ja kõrgemolekulaarseid ühendeid tundmata koosseisuga .

Ainult väikese hulga preparaatidega on eksperimente ja katseid teh -
tud ; kuna kaugelt suurema osa juures igasugused eksaktsed teaduslised
järeluurimised täielikult puuduvad . Iseäranis peab seda kompleks
bismutüülalkalitartraatide kohta ütleva . Ometi on nende tarvitamine
mõeldav ainult peale keemilise konstitutsiooni ja farmakoloogilise mõju
määramist .

Selle töö eesmärgiks oli anda kokkuvõtlik ülevaade kirjanduses lei -
duvate andmete üle unemate bismutpreparaatide , iseäranis bismutüül -
alkalitartraatide kohta ja võimaluse järele keemiliselt uurida meil enam
tarvitatavaid uuemaid bismutpreparaate .

Et aga uute preparaatide hulgas ; uute nimede all ; väga tihti va -
nemad arstimid peituvad (bismogenool ja bisuspen = aluslise bismut -

salitsülaadi õlisuspensioon , bismodiin = Bismutum subgallicum oxy -
jodatumi , airooli õliemulsioon j.n.e.) , siis tuli teoreetilises
osas möödapääsmatult ka vanemaid preparaate käsitleda .

1. Bismuti orgaanilised ühendid.

Nende omadused ja koosseis.

Bismut tuleb looduses harva ette ja nimelt puhtal kujul enamasti graaniidis ja galësis . Ta pealeiukoht Euroopas on Saksi Erzgebirge , Annabergi ja Schneebergi ümbruses . Viimasel ajal on teada ka Kaliforniast , Mehhikost ja Lõuna-Ameerikast palju kaubandusesse ilmunud . Harva leidub looduses ka bismutookrit : Bi_2O_3 , bismutiläiget : Bi_2S_3 ja tetradümiiti : $2\text{Bi}_2\text{Fe}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$. Veel harvemini , kui viimastes mineraalides , tuleb bismuti bismutiidis ehk bismutspaadis $3(\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 2\text{BiO}\cdot\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$; tinabismutiidis $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$; vasebismutlâikes $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_7$ j.n.e. ette . Vähesel määral saadakse teda ka tina ja hõbeda ümbertöötamisel .

Bismut on hallikasvalge , punaka lâikega , rabe metall , kristalliseerub kergesti vürflitaolistes romboedrites . Sulab 271° ; keeb 1420° juures (Greenwood) ja lendub vesinikuvoolus (Kahlbaum) veel kõrgema temperatuuri juures . Erikaal on 9,7814 (vesi = 1) . Bismutiäuru

erikaal on 1600^g ja 1700^g vahel 10,125 - 11,983 (õhk = 1) , ta molekulaarsuurus on sellepärast Bi ja Bi_λ vahel . 2100^g juures on bismutiaurus ainult üheaatomilised molekulid (H. B i l t z , W. M e y e r).⁶⁰⁾

Bismut annab anorgaanilisi ja orgaanilisi ühendeid . Meid huvitavad siinkohal ainult viimased . Et suurem jagu vanemaid orgaanilisi bismutiühendeid viimaste aastate jooksul uute nimede all kaubanduses on ilmunud , siis toome järgnevas lühikese ülevaate vanematest bismuti orgaanilistest ühenditest ja läheme siis uemate preparaatide käsitlemisele üle .

F r ä n k e l i ¹²⁾ järele võib sünteetiliselt saadud bismutpreparaate kolme rühma jagada :

1. Aluslised bismutiühendid orgaaniliste hapetega . Siia rühma kuuluvad näit. : Bismutum subsalicylicum ja B. subgallicum.
2. Orgaanilised üendid bismutoksüjodiidiga , näit. airoom .
3. Üendid aromaatsete fenoolidega , näit. kseroform .

F r ä n k e l i jaotusest ongi käesolevas töös peajoontes kinni pee-

tud .

Alusline gallushapu bismut ; dermatool , $C_6H_4(OH)_3-COO(BiO) + H_2O$; mis jodoformi aseainena tarvitusele võeti ; leidis suurt poolehoidu . Seda mitte sellepärast ; et tal just nii palju häid omadusi võrreldes vanemate bismutpreparaatidega oleks olnud ; vaid põhjus oli see ; et arstid väga vastu tahtmist arstimeid , mida aastasadandeid on teists otstarveteks prungitud , hoopis uueks otstarbeks tarvitama hakkavad . Ongi siis päris loomulik , et see uus preparaat , millele pealegi vabrikantide poolt suurt reklaami tehti , vana tuttava Magisterium bismuti üle pidi võitu saama ; mida reklameerida kellelgi ei teaduslist ega majanduslist huvi polnud . Peale selle oli dermatoolil ka see hea omadus ; et ta oli lõhnata ja kollasevärviline . Et arstid kollase jodoformiga olid harjunud ; siis on arusaadav ; et nad , kui teised tingimused võrdsed ; kollast substantsi eelistasid .

Alusline gallushapu bismut on väävelkollane ; raske ; lõhnata ja peaaegu ilma maitseta pulber ; ei lahustu vees ; piirituses ega lahjen -

datud hapetes . Konts. soolhappes lahustub ta juba külmas , BiCl_3 : i andes ; lahjendatud väävelhappes soendusel ; kusjuures bismutsulfaat tekib . Koondatud väävel- ja salpeeterhapped lagundavad ühendi külmas aegapidi ; soendades kiiremalt . Leelistest mõjub NH_4OH külmas vähe . NaOH lahustab teda kergesti kollase värviga , hapniku mõjul muutub lahus varsti punaseks , et aga ühendil fenoolitaoline iseloom , ei eraldu sellejuures bismuthüdroksüüd mitte . Väävelvesiniku mõjul laguneb ühend , eraldades bismutsulfiidi . Valgus ja õhk ei mõju ta peale , ka kannatab ta 100% soendust , tähendab , teda võib sterili - seerida . Pulber ei ole hügrooskoopiline . Preparaat sisaldab $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$: 39,18% , Bi_2O_3 : 56,44% ja H_2O : 4,38% .

Bismuti kolmest valentsist on üks gallushappega (trioksübensoe - hape $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{COOH}$) , kaks valentsi aga mõlema hüdroksüülrühmaga seotud .

Dermatool ei ole kihvtine , ei ärrita , on , nagu juba öeldud , lõhnata , ei lagune ; on steriliseerit^u , lühidalt , ta on süüta puiste-

pulbri ideaal . Mõju on tal rohkem mehaaniline kui keemiline .

Konkurendina ilmus talle alusline gallussulfohapu bismut selle pre-
tensiooniga ; nagu mõjuks gallussulfohape sisemise tarvitamise puhul
tugevamini antiseptiliselt kui gallushape . Sel pretensioonil ei olnud
aga mingisugust alust ; sest et sooltes ainult gallussulfohapu naat -
riumi mõjust võib jutt olla , mis kindlasti gallushapu naatriumi mõ -
just väiksem on , sest et siin rohkem adstringeerivad kui antisepti -
lised omadused mõjule pääsevad .

Preparaat ei leidnud praktilist tarvitamist .

Dibroomgallushapu bismut $C_6Br_2(OH)_3-CO_2OBiO + H_2O$ ja dijoodgal -
lushapu bismut $C_6J_2(OH)_3-CO_2OBiO + H_2O$ on ka arstiteaduses tarvitatavad .
Suurt kasu aga orgaaniliste hapete halogeniseerimisest ei ole . Esime-
ne on oliivivärvi , teine tumekollane pulber .

Gallushappe asemel hakati nüüd metüleendigallushapet bismutiga kom -
bineerima , et sel viisil substantsi saada , mis gallushappe , for -
maldehüüdi ja aluslise bismuti soola mõjusid ühendaks . Ilmus metü -

leendiga lühapu bismut; bismool;
 $4 C_{15}H_{14}O_{10} + 3 Bi(OH)_3$. Ta koosseis näitab, et neli happemolekuli kolme bismutumolekuliga ühendusesse on astunud. Hallikassinine (Arends'i järele hallikaspruun), voluminoosne pulber, ei lahustu vees, lahustub leelistes kollakaspunase värviga (E.M e r c k). Sisaldab 30% bismuti. Ta hallikassinine värv avaldas ta laiemalt tarvituselevõtmise peale halvavat mõju.

Eelpooltoodud preparaatidega on suguluses veel

a) B i s m u t u m b i t a n n i c u m , t a n n i s m u u t

$OH-Bi \begin{matrix} OC_{14}H_9O_8 \\ OC_{14}H_9O_8 \end{matrix}$. See on hallikaskollane, hapukasmõru maitsega pulber, ei lahustu vees, lahustub 4% NaOH ja lahj. salpeeterhappes. Sisaldab ümber 20% Bi_2O_3 . Bismuti sisaldus kõigub mõne protsendi võrra, olenedes vee sisaldusest, mis 100 - 110g juures ära aurab. Nii kuivatatud preparaat sisaldab 24,7% Bi_2O_3 , läheneb järjekulult ülevalpooltoodud ditannaadi vormelile, kus 26,8% Bi_2O_3 olemas. Z e r -

n i k leidis aga kaubanduses olevates preparaatides ainult 19,35%

Bi_2O_3 ;

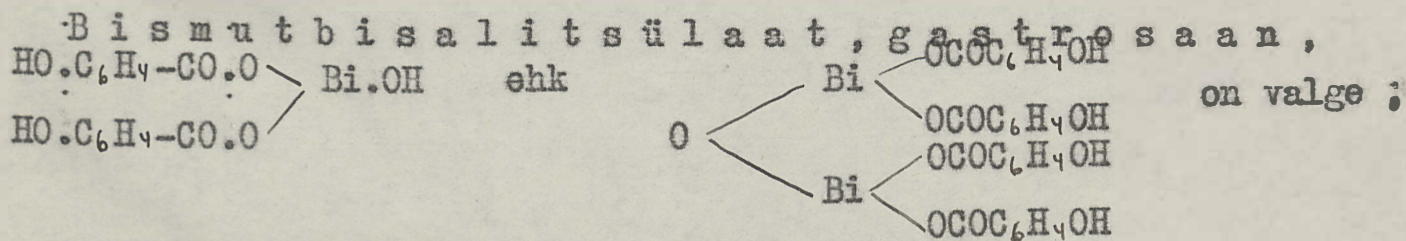
ja b) B i s m u t u m t a n n i c u m $\left. \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{Bi} \cdot \text{OC}_{14}\text{H}_9\text{O}_8$ (?) . Vormel ei ole veel täiesti kindlaks tehtud . Ta_2 on kollane pulber , lõhnata ja maitseta , ei lahustu vees , alkoholis ega eetris . Sisaldab 40% Bi_2O_3 .

Bismutiühenditest salitsüülhappega seisab esimesel kohal a l u s -
l i n e b i s m u t s a l i t s ü l a a t , $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{O}(\text{BiO}) \end{array} \right.$ ehk
 $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{COO} \end{array} \right\} \text{Bi-OH}$, mis uemate preparaatide hulgas b i s u s p e e -
n i ja b i s m o g e n o o l i nimede all figureerib . Ta on valge
kristalliline pulber , lõhnata ja maitseta . Ei lahustu külmas vees ,
keevas vees lahustub ainult vähesel määral . Sinine lakmuspaber vär-
vub ta mõjul aegamööda punaseks . Rauakloriid värvib teda violetiks .
Sisaldab 64% bismutoksüüdi ja 36% salitsüülhapet . W. Z i m m e r -
m a n n on aluslises bismutsalitsüülhappes (1921 - 1922 a.) ainult
53,89% bismuti leidnud , G o l d m a n n leidis 6 proovis , mida ta

uuris ; bismutoksüüdi sisalduse 57,8 ja 72,3% vahel kõikuvat .

Uuemate B i s m u t u m s u b s a l i c y l i c u m'i preparaa - tide üle vaata lk. 32, 33, 34 .

N e u t r a a l n e b i s m u t s a l i t s ü l a a t $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COO} \end{cases} \right]_3 \cdot \text{Bi}$ ei ole eluvõimeline , laganeb ruttu . Bismutisoola - de reageerimisel salitsüülhapu naatriumiga ei saada keemiavabrik H e y - d e n'i andmete järele mitte tri- , vaid bismutdisalitsülaat (1 aato - mi bismuti peale 2 mol. salitsüülhapet) ja vaba salitsüülhape , mi - da indifferentsete lahustusainetega külmas ehk ettevaatlikult neut - raliseerides väljalahustada võib . Kui aga katsutakse keetmise teel salitsüülhapet eemaldada ; siis ei saada disalitsülaati , vaid alusli - ne monosalitsülaat .



maitseta pulber . Veesuspensioon annab rauakloriidiga violeti värvi . Keetmisel veega või kuumma lahj. alkoholiga käsitades läheb ta salitsüülhapet eraldades alasliseks salitsülaadiks $C_6H_4(OH)CO.O(BiO)$ üle.

Külmale veele ei anna ta salitsüülhapet ära . Kui teda lahj.NaOH:ga keeta , filtreerida ja filtraadile soolhapet juurde lisada , siis eraldub salitsüülhape . Maos eraldub temast pool salitsüülhapet . Sisaldab 48 - 50% bismutoksüüdi ja 50 - 52% salitsüülhapet . Z e r - n i k'i katsete järele on kaubanduses olev disalitsülaat alusliste sooladega segatud .

Kas on teised bismutsalitsülaadid tõesti eksisteerivad , nagu näit. T h i b a u l t' ¹³⁾ valmistatud ühend $(C_7H_6O_3)_3 Bi_2O_2$ (?) , on küsimus.

Sama mõtteta , kui on bismuti ja salitsüülhappe kombineerimine soolte antiseptikumi saamiseks (sest et salitsüülhappel alkalisoolana sooltes mingisugust lokaalset mõju ei ole) ; on ka bismuti kombineerimine ditiosalitsüülhappega .

Alusline b i s m u t d i t i o s a l i t s ü l a a t , t i o -

f o r m $S-C_6H_3(OH)(COO)_2BiO-Bi(OBiO)_2 + H_2O$, mis sel teel saa -
dud , on hallikaskollane pulber , lõhnata ja maitseta , ei lahustu
vees , laguneb leelistega keetes . Sisaldab 72% Bi_2O_3 . Jodoformi
aseainena on tal sama mõju kui igal teisel bismutpreparaadil . Teda
tarvitatakse veterinaarias .

J o o d s a l i t s ü ü l h a p u b i s m u t nimetatakse J o -
d y b i n'iks . Ta on helehall pulber joodi lõhnaga , tarvitatakse
jodoformi aseainena .

Alusliste happe-bismutiühendite hulka kuulub ka l o r e t i i n -
b i s m u t , m - j o o d - o - o k s ü h i n o l i i n - a n a -
s u l f o h a p u b i s m u t , uemate preparaatide hulgas s o l -
v i t r e e n i nime all müügil , kollane pulber . Ei lahustu vees,
alkoholis ega eetris . Oli lühikest aega jodoformi aseainena tarvi -
tusel , mille pärast teda teistest bismutiühenditest peaks eelis -
tama .

Et hoiduda , et soolte antiseptikumina tarvitavad bismutisoolad

maos kihvtist kloorbismuti ei tekitaks, kombineeriti jälle uued ühendid. Nimelt on bismuti topeltsoolad, näit. piimahappega ja tanniiniga või gallushappega palju vastupidavamad lahjendatud hapete mõjule kui lihtsad aluslised soolad. Need vahendid on näit. b i s m u t m o n o l a k t o d i t a n n a a d i d ja d i l a k t o m o n o t a n n a a d i d, samuti nende aluslised soolad.

Bismut dilaktomonotannaat nimetatakse l a k t a n i i n i k s.

Nimetada oleks veel h e t o f o r m i, k a n e e l h a p u t b i s m u t i järgmise koosseisuga $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Bi_2O_3 . Valge, kaneeli-lõhnaga pulber.

Järgnevate bismutpreparaatide peale tuleb ka kui orgaaniliste hapete ja bismuti alusliste soolade peale vaadata. Need on substatsioonid, milledes metallhüdrosüüdi vesiniku asemel jood olemas on, et preparaadile ka joodi mõju, mis näit. jodoformi juures nii mõjukalt ilmsiks tuleb, külge pookida. Tähtsam preparaat sellest rühmast ja ka esimesena valmistatud on a l u s l i n e g a l l u s h a p u b i s m u t o k s ü -

j o d i i d $C_6H_7(OH)_3.CO.OBi$ $\left\langle \begin{array}{l} OH \\ y \end{array} \right.$, millele a i r o o l i nime all väga suurt reklaami tehti , ehk ta küll põrmugi parem ega pahem ei ole kui teisedki jodoformi aseainetena tarvitataavad bismutpreparaadid . Ta vormeli üle ollakse mitmel arvamisel ja kaheldakse , kas teda üldse kui bismutoksüjodiidgallati tuleb võtta . T h i b a u l t ' i järele on ta aluslise gallushapu bismuti ja ~~gallushapu~~ bismutjodiidi segu .

Airool on hallikasroheline , antiseptiliselt mõjuv , vees lahustu - matu pulber , mis niiske õhu käes punaseks värvub . Mineraalhapetes ja leelistes (NaOH ja KOH) on ta kergesti lahustuv . Keemiliselt tuleb ta peale kui dermatooli peale vaadata , kuhu üks halogeeniaatom ja nimelt jood , on sisse astunud . Ta on palju vähem kihvtine kui jodoform , kihvtisem aga kui dermatool , mis vististi joodi arvele tuleb panna . Seesama preparaat on ka a i r o f o r m i nime all kaubanduses .

Uuemal ajal on b i s m u t o k s ü j o o d g a l l a a t b i s -

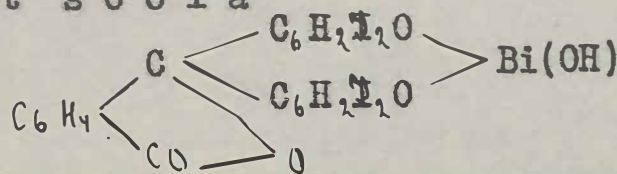
g a r o o l i n i m e a l l t u r u l e i l m a n u d , s a m a t i b i s m o d i i n ,
m i s o n a i r o l i 10% õ l i s u s p e n s i o o n (v t . l k . 34) .

B i s m u t u m o x y j o d a t u m t a n n i c u m , I b i t o n
a i r o l i l e v ä g a l ä h e d a l s e i s e v ü h e n d . E i l a h u s t u h a r i l i k k u d e s l a h u s t u s -
a i n e t e s .

Et tetrajoodefencolftaleiinil ehk nosofeenil ; $C_{20}H_{10}O_4I_4$.
 $C_6H_4COOC(C_6H_2I_2OH)_2$ kaks vaba hüdroksüüli olemas ; siis ei ole see
raske ; ta naatriumisoolade reageerimisel raskete metallidega lahus -
tuvate sooladega tetrajoodefencolftaleiin - metallühendid valmistada ;
milledes hüdroksüülrühmade vesinikuaatomid metalliga on asendatud .
Nendest ühenditest oleks tsink - ; raua- , elavhõbeda- ja bismutisoola -
sid nimetada . Viimaseid on võimalik kahes modifikatsioonis saada ;

kui neutraalset bismutisoola $\left(\begin{array}{c} C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} C_6H_2I_2O \\ C_6H_2I_2O \end{cases} \\ CO \end{cases} \end{array} \right)_3 \cdot Bi_2$ ja

kui aluslist soola



Viimast hakati *e u d o k s i i n i* nime all terapias tarvitama ; tal ei olnud aga edu ; ehk tal küll ; nagu kõikidel aluslistel bismutiühenditel ; olid vastavad terapeutilised omadused . Ka mõjus ta kõrge hind selleks kaasa ; samuti see asjaolu ; et turg sarnaste preparaatidega oli üle ujutatud .

Endoksiin on punakaspruun pulber ; ei lahustu vees ; alkoholis ega teistes lahustusainetes . Ta on lõhnata ja maitseta .

Kõigi nende ühendite terapeutilised omadused olenevad bismatist ; oksüjodiidühendite juures aga ka joodikomponentidest .

Kuna orgaanilistel hapetel bismatiühendites nende antiseptilise mõju mõttes sooltes sel põhjusel tähtsust ei ole ; et need happed leelises lahuses käärimistakistavalt ei mõju ; on lugu hoopis teisiti kui meie bismuti fenoolidega kombineerime , mis ka leelises lahuses antiseptiliselt mõjuvad .

Fenooli väljavalimisel ; mida bismatiga tahetakse kombineerida ; on peale ta antiseptiliste omaduste tähtis ka ta kihvtisus . Bismutfe -

nolaadid ei tapa in vitro roiskumisbaktereid ; nad takistavad ainult vähe nende tegevust (samad omadused on ka jodoformil) . Maomahla läbi eraldub ainult väike osa bismutist kloorbismuti näol ; nii et need ühendid peaaegu lagunemata peensooltesse pääsevad , kus nad aegamööda oma mõlemisse komponentidesse lagunevad . Kõik need ühendid on väga mõjukad akuutsete ja krooniliste mao- ja sooltehaiguste puhul . Sellest rühmast on valmistatud :

B i s m u t u m p h e n o l i c u m ; $C_6H_5O-Bi(OH)_2$ hallikasvalge ; neutraalne pulber ; peaaegu ilma lõhnata ja maitseta ; vees ja alko - holis lahustub väga vähe . Soolhappe abil purustatakse ta bismutklo - riidiks ja fenooliks . Salpeeterhape mõjub samuti ; kuna siinjuures fenooliga kollased nitroproduktid tekivad .

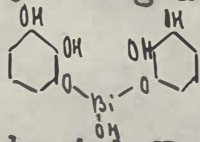
B i s m u t u m s u l f o p h e n o l i c u m on punakas pulber ; osalt lahustuv vees . Et fenüülväävelhapul alkalil sooltes mingisu - gust antiseptilist mõju ei ole ; pole põhjust teda B i s m u t u m s u b n i t r i c u m'ile eelistada . Ta eluiga on sellepärast üüri-

ke olnud .

m - k r e s o o l b i s m u t on hallikasvalge pulber , kõigis suhteis Bismutum phenolicum'i sarnane .

β - n a f t o o l b i s m u t ; o r f o o l $\left[(C_{10}H_7O)_3Bi \right]_2 + Bi_2O_3$ ehk $Bi_2O_2(OH)C_{10}H_7O$ (A r e n d s) on helepruun pulber ; ei lahustu vees . Sisaldab ca. 50% bismutoksüüdi (F r ä n k e l ²⁵) , teiste andmete järele aga 72% bismuti ja 23% β - naftooli (R a b o w ⁵⁵) . Tarvitati lühikest aega antiseptikumina ja adstringensina . Nagu kõik selle rea substantsid , on ta maitseta .

Ka pürogallooliga ; millel teatavasti leelises lahuses tugevad taandava omadused ; on saadud bismutiühendeid , nimelt B i s m u t u m p y r o g a l l i c u m ; h e l k o s a a l $\left[C_6H_3(OH)_2O \right]_2Bi.OH$ ehk



See on kollane amorfne pulber ; lõhnata ja maitseta ; lahustub NaOH ; sisaldab 50 - 60% bismuti ; antiseptiline aine mao - ja sooltehaiguste puhul ; väliselt nahahaiguste ravitsemiseks .

Pürogallooli oksüdatsiooniproducti , o k s ü p ü r o g a l l o o l i , on bismutoksüjodiidühendi saamiseks tarvitatud . Praktiliselt ei ole teda aga kunagi tarvitusele võetud . B i s m u t u m o x y i o d o - p y r o g a l l i c u m on peenike ; amorfne ; kollakaspunane pulber ; ei lahustu vees ega harilikkudes lahustusainetes ; ei lagune õhu ega valguse mõjul . Antiseptikum .

B i s m u t u m r e s o r c i n i c u m $\left[(C_6H_4O_2)_3Bi \right]_3 + Bi_2O_3$ on kollakaspruun pulber ; sisaldab ca 40% bismutoksüüdi . Ei lahustu vees .

Halogeenide sisseviimine orgaanilistesse hapetesse ; mis bismutiga kombineeritud ; on sellepärast kasuta ; et halogeensubstitueeritud orgaanilised happed nende alkalisoolahena niisama vähe antiseptiliselt mõjuvad kui halogeenvabadki soolad . Hoopis teine lugu on fenoolide tarvitamisel ; et need ka leelise lahuses antiputriidset mõju avaldavad , siis mõjuvad ühendid veel tugevamalt ; kui halogeene fenoolisse substitueerime ; sest et fenooli antiseptiline mõju tuumavesiniku asetamisel halogeeniga suureneb . See oligi põhjuseks ; miks tribroomfenoo-

li $C_6H_2Br_3OH$, mis palju suurema mõjuga kui fenool , bismutiga kombinēeriti .

Bismutum tribromphenolicum ; kseroform ; $(C_6H_2Br_3O)_2 \cdot BiOH + Bi_2O_3$ on kollane ; neutraalse reaktsiooniga pulber ; lõhnata ja maitseta , sisaldab ligi 60% bismutoksüüdi ; ei lahustu harilikkudes lahustusainetes . Teda tarvitati varemalt ainult soolteantiseptikumina . Lühikest aega hoiti teda saladuses , suure Hamburgi kooleraepideemia ajal prooviti ta mõju . Alles hiljemini hakati teda kseroformi nime all haavaantiseptikumina tarvitama . Uuemate preparaatide hulgas figureerib kseroform bismulsiini nime all (vt. lk. 39) .

Veel võiks nimetada hinoliinrodanaadi bismutiühendit ; kruriiniks nimetatud $(C_4H_2N_2HSCN)_3 \cdot Bi(SCN)_3$. Ta on punakaskollane pulber ; nõrga hinoliinitaolise lõhnaga ; ei lahustu vees , alkoholis ega eetris . Kaubanduses on ta Crurinum purum ja 50% puistepulbrina (tärklis + kruriin) . Kuna bismuti-

ühendid harilikult ei ärrita ; sünnitab see preparaat peale appli -
katsiooni valusid .

Sisemiseks tarvitamiseks kombineeriti bismuti munavalgeainetega .
Seesugustest preparaatidest oleks nimetada :

B i s m u t u m a l b u m i n a t u m , mida b i s m u t o o -
s i k s ristiti , on valge , lõhnata ja maitseta pulber ; ei lahus -
tu vees ega alkoholis ; lahustub leelistes . Sisaldab 22% bismuti ja
ca 66% munavalget . Õhus värvub tamedaks ; kasjuures bismutoksüduul
eraldub ;

ja b i s m u t p e p t o n a a t i , mis on kollakashall , nõrgalt
hapu pulber . Koosneb ühe veeslahustuva bismuti-topeltsoola segust
peptooniga . Lahustub kergesti vees ; ei lahustu kanges alkoholis .
Sisaldab 4,5% Bi_2O_3 .

Vähem tähtsatest bismutühenditest orgaaniliste hapetega oleks veel
nimetada :

B i s m u t u m v a l e r i a n i c u m $\text{C}_5\text{H}_9(\text{BiO})\text{O}_2$ ehk

$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{Bi}(\text{OH})_3$ on valge, palderjani lõhnaga, vees lahustumatu pulber. Sool- ja salpeeterhapes lahustub ta täiesti, eraldab seejuures aga õlitaolist palderjanhapet hapete pinnale. Salpeeterhapu lahus, mis AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ega ka lahj. H_2SO_4 :ga ei tohi sogaseks minna, annab vee juurdelisanisel valge sademe, mis väävelvesinikuga mustaks värvub. Samuti reageerib ka soolhappe lahus.

B i s m u t u m a c e t i c u m $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{Bi}$ ehk $(\text{CH}_3\text{-CO.O})_3 \cdot \text{Bi}$ on atlasläikega lehekesed ehk tahvlid, mis õhus viibides läbipaistmatusks muutuvad.

B i s m u t u m c a m p h o r i c u m $\text{Bi}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4)_3$ on valge pulber, mis vees ei lahustu.

Bismutiühenditest orgaaniliste hapetega, millede kompleksühendid süüfilisterapias nii suurt osa mängivad, oleks nimetada:

B i s m u t u m l a c t i c u m'i (lk. 27) $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COO} \cdot \text{BiO} \end{cases}$, mis on valge, vees raskesti lahustav pulber.

B i s m u t u m c i t r i c u m (lk. 32) $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COO} \\ \text{C.OH.CO} \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{Bi} \text{ on}$

valge pulber ; lahustub ammoniaagis . Sisaldab 56 - 58% Bi_2O_3 .

B i s m u t u m t a r t a r i c u m (lk. 27) $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
on valge pulber ; lahustub leelistes ja soolhappes .

B i s m u t u m b e n z o i c u m (lk. 32) $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$;
valge pulber ; lõhnata ja maitseta ; vaevalt lahustuv , tarvitatakse
jodoformi ja salitsüülhappu bismuti asemel . Koosseis ei ole päris kons-
tantne . Sisaldab 65 - 70% Bi_2O_3 . T r i b i s m u t b e n s o a a t
on uuemate preparaatide keskel b e n s o b i s m u t i nime all tun-
tud (lk. 40) .

Peale bismuti tarvituselevõtmist süüfiliseterapias S a z e r a c ja
L e v a d i t i poolt on lähikese aja jooksul suur hulk bismutpre-
paraate turule ilmunud . Praegusel ajal on arstil ja apteekril raske
kõigi nende imelikkude nimede hulgas ; mida uned sünteetilised arsti-
mid omavad , orienteeruda .

Uute bismuti orgaaniliste preparaatide sõjavägi on väga suureks kas-
vanud ja kõiki neid loendada viiks meid liiga kaugemale ja oleks ka või-

matu . Pealegi on täielise ülevaate saamine veel sellepärast raskendatud , et neid valmistavad firmad kaupmeheliku konkureerimise mõttes aine keemilise koosseisu kohta mingisuguseid või väga puudulikke andmeid annavad . Teiselt küljest ei ole ka , nagu juba öeldud , bismutiühendite kemism sugugi lõplikult selgitatud .

Nimetame sellepärast ainult enam tuttavaid ja kliiniliselt rohkem järeleproovitud preparaate .

Süüfilise ravimiseks tarvitataavaid preparaate võib 3 suurde rühma jaotada :

1. Preparaadid , mis metallilist bismuti ehk bismuthüdroksüüdi sisaldavad ;
2. bismutiühendid alifaatsete ja aromaatiliste oksühapetega (iseäranis tähtsad selles rühmas on vees lahustuvad bismutiülalkalitartraadid) ; ja
3. kiniinbismutjodiidühendid .

Meid huvitavad ainult kaks viimast rühma .

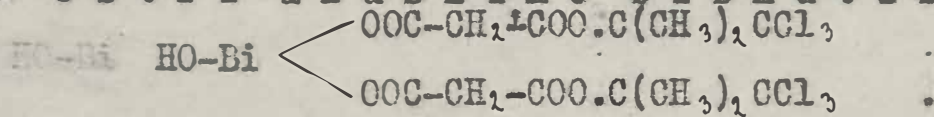
Enne kui bismutühendite oksühapete vaatlemisele asuda ; heidame pilgu ta ühendite peale rasvahapetega . Preparaadid , mis siia kuuluvad , on järgmised :

Oleo - Roche , on bismutoleaadi $(C_{17}H_{33}COO)_2 \cdot Bi$ õlisuspensioon . $1 \text{ sm}^3 = 0,25 \text{ g Bi}$;

ertsepalmiin on bismutpalmiitaadi õlisuspensioon ;

treposaan on bismutsuktsinaadi õlisuspensioon . $1 \text{ sm}^3 = 0,1 \text{ g Bismutum succinicum}$ 'i ;

milanool , mis on trikloorbutüülmaloonha-
puestri alusline bismutisool . Ta vormel on:



Kaubanduses 20% õlisuspensiooni näol . $1 \text{ sm}^3 = 0,06 \text{ g Bi}$. Valmistaja firma on Athenstadt ja Redeker .

Bismutühendid oksühaptega.

A. Alifaatsed.

1. Piimahape.

Bilueen on bismutlaktadi suspensioon oliiviõlis . $1 \text{ sm}^3 = 0,05 \text{ g Bi}$. Teda valmistab Byk - Goldenwerk, Berliin .

2. Viinahape.

Bismoluoool on dikaaliumbismutüültartarikumi 10% suspensioon oliiviõlis . $1 \text{ sm}^3 = 0,02 \text{ g Bi}$. Valmistaja Gedeon Richter , Budapest .

Bismubraam on neutraalselt reageeriv bismutüülviinahapunaatrium , mille veelahus ampullides 1 sm^3 0,03 g bismuti sisaldab .

Nadisaan , Kalle & Co Bibrichis , on bismutüülviinahappe kaaliumisool , mis kolloidalse bismuthüdroksüüdiga küllastatud on . Sisaldab ca 25% bismuti . Teis-

te andmete järele on aga 1 sm³ 0,05 g bismuti .

B i s m o s o o l on steriliseeritud lahus 10 g K-Na-b i s m u t o -
t a r t r a a d i s t ja 0,3 g p i p e r a t s i i n i s t glükoo -
silahuses ad 100 sm³ . Mitte ära vahetada b i s m o s a a l i g a ,
mis on salooli ja bismuthüdroksüüdi kombinatsioon .

B i s m u t i i n on b i s m u t ü ü l k a a l i u m t a r t r a a -
d i veelahus . 1 sm³ = 0,3 g Bi .

N a t r o o l , Brasiilia preparaat , on k a a l i u m b i s m u -
t ü ü l t a r t r a a t dinaatriumtartraadi ülihulgaga , teiste and-
mete järele aga n a a t r i u m b i s m u t ü ü l t a r t r a a t . Si-
saldab 12,5% Bi (?) . Valmistaja teadmata .

T a r t r o - B i R o c h e on b i s m u t ü ü l n a a t r i u m -
b i t a r t r a a d i 10% veelahus . Saldab 35% BI . Valmistaja
H o f f m a n n - L a R o c h e ; Baasel .

P a l l i t s i d i nime all laseb firma B o e h r i n g e r uue
preparaadi turule . See on naatriumtribismutüültartraadi 10% õlisus -

pensioon ehk 5% veelahus , mis siameani Bi_5 nime all teaduslises kirjanduses figureeris . Vormel on : $\text{COONa} \cdot \text{CHO} \cdot \text{BiO} \cdot \text{CHO} \cdot \text{BiO} \cdot \text{COOBiO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Pallitsiid on valge pulber , nõrgalt magusa maitsega , lahustub vees neutraalse ehk nõrgalt leelise reaktsiooniga . Sisaldavat 71,1% bismuti .

1,0 g pallitsiidi lahustub 16,0 g vees , kusjuures ta läbipaistva lahuse annab . Kui sellele lahusele vett , milles natuke ammoonium - kloriidi olemas on , juurde lisada , ilmub bismuthüdroksüüdi valge sade .

Kui veelahus lahj. soolhappega hapustada ja väävelvesinikku sisse juhtida , sadestub must bismutsulfiid .

Kaltsiumkloriidilahus annab pallitsiidi veelahusega valge sademe (tribismutüülviinahapu kaltsiumi) .

B i s m u t o - g w i , Vene preparaat , on " b i s m u t ü ü l - t a r t r a a t " . Bismuti sisaldus ei ole teada .

N a a t r i u m - k a a l i u m t a r t r o - b i s m u t a a t t u -

leb ca. 50% , teiste andmete järele aga 64% bismuti sisaldusega t r e -
p o o l i nime all 10% õliemulsioonina kaubandusesse . Peab tähen -
dama , et 64% ühelegi võimalikale teoreetilisele vormelile ei vasta .
Valmistaja on Lab. C h é n a l & D o u i h o t , Pariis . Kas meil tre-
pooli juures kompleks bismutüül-viinahapu soolaga või lihtsa viina -
hapu bismutiga tegemist on , ei ole veel kindlaks tehtud . B o c a g e
arvab , et nimi naatriumkaaliumbismuttartraat õige ei ole ja et ta
Na - K - tartraadi monobismutüüleeter on .

L u a t o o l on trepooli lahustuv vorm , tuleb 15% glükoosilahuse-
na 1,5% fenoolilisandiga müügile .

T a r b i s o o l i (T a r b i s) on kahesuguse koosseisuga olemas:

1) B i s m u t ü ü l - K - N a - tartraat ja

11) d i e t ü ü l a m i i n b i s m u t t a r t r a a t .

Lähemat nende üle ei ole teada , ei ole teada ka neid produtseeriv
firma .

S p i r o b i s m o o l on ka a l i u m - n a a t r i u m - b i s -

muttartraadi ($C_{12}H_{12}O_{10}K_2Na_2Bi_2$) ja bismutkiniin-
joodiidi ($C_{20}H_{15}N_2O_2I_4Bi$) kombinatsioon suspendeeritult kampri-
õlis. Alkalitartraadi bismutüülühend on kergesti lahustuv, kuna bis-
muti kompleksühend joodi ja kiniiniga lahustumatu on. $1 \text{ sm}^3 = 0,03 \text{ g}$
Bi, 0,015 g kiniini ja 0,025 g joodi.

Sigmat on bismutüül-K-Na-tartraadi ja
naatriummetüülarsenaadi veelahus, teiste
andmete järele aga As-vaba, "in geschwefeltem Vehikel gelöst".
 $2 \text{ sm}^3 = 0,05 \text{ g Bi}$.

Bismok süül, prantsuse preparaat, on bismutumuna-
valge ühend, mis bismutüülkaaliumnaatrium-tartraadiga organite
(näit. maksast saadud) ekstraktide peale mõjudes valmistatakse.

Bismokoraal on firma andmete järele oksüübismut-
tartramiid $C_4H_7KBi_2H_2N$. Valmistaja keemiavabrik M. Hahn,
Berliin. Kaubanduses ei ole teda enam olemas.

Neonadisaah on bismutüülviinahapu Na-

soola veelahus . Ei ole enam kaubanduses olemas . Bismutisisaldus teadmata . Teda valmistas K a l l e & Co .

3. S i d r u n h a p e .

V i s m u l e e n on kompleks ammonium-bismutiühend sidrunhappega .
Ta vormel oleks : $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-COO.NH}_4 \\ \text{C.OH.COO} \\ | \\ \text{CH}_3\text{-COO} \end{array} \text{Bi.OH}$. Kuiv substants ei vastavat aga
selle koos- seisule . Teiste andmete jä-
rele on ta ammonium-bismuti ühend oksütrikarballüülhappega ; valge
vees lahustav sool .

A s p i r - n a a t r o n , Brasiilia preparaat , on t r i n a a t -
r i u m t s i t r a a d i ja b i s m u t h ü d r o k s ü ü d i mole-
kulaarne ühend veelahuse näol . Bismuti sisaldus ja firma on teadmata .

B. A r o m a a t i l i s e d .

1. M o n o o k s ü b e n s o e h a p e .

B i s m o g e n o o l on oksübensoehapu b i s m u -
t ü ü l ü h e n d ehk aluslise b i s m u t s a l i t s ü l a a
d i 10% õlisuspensioon . See on vanem saksa antilueetiline preparaat .

Sisaldab 59 - 60% bismuti (lk. 10) .

Teda ei pea mitte ära vahetama b i s m o g e n o o l i g a , mis sisaldab tanniini , bismuti ja munavalget . B i s m o g e n o o l - n a a t r i u m i ja b i s m o g e n o o l - m a g n e e s i u m sisaldavad peale ülevalnimetatud ainete veel Natr. Bicarbonicum'i ehk Magn. peroxyd'i .

B i s u s p e e n on arvatavasti aluslise bismutsalitsülaadi õli - suspensioon (vt. ka lk. 10) . Sisaldavat 60% bismuti . Alusline bismutsalitsülaad on peenike kohev pulber , mis ka peale pikema-ajalist õlis seismist loksutamisel jälle suspendeerub . $1 \text{ sm}^3 = 0,06 \text{ g Bi}$, seega 6% Bi . Selle kontsentratsiooni puhul ei ole suspensioon paks .

B i s o o l , ungari preparaad , on aluslise b i s m u t - s a l i t s ü l a a d i õlisuspensioon . $1 \text{ sm}^3 = 0,075 \text{ g Bi}$.

Ä s b i s a a n (varemalt b i m a r s a a n) on aluslise b i s m u t s a l i t s ü l a a d i ja C a l e . a r s e n i c o - s u m'i maddliõli suspensioon . $1 \text{ sm}^3 = 0,075 \text{ g Bi}$ ja $0,005 \text{ g As}$.

Valmistaja S t e l l a , Hamburg .

O l e s a a l C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ NH \cdot C_3H_5(OH)_2 \\ OBi(OH)_2 \end{array} \right.$ + H_2O on bismut üüldi-
o k s ü p r o p ü ü l a m i n o - b e n s o e h a p p e 5% õlisus-
p e n s i o o n c a 40% Bi-sisaldusega . Ta on kollakasvalge pulber , ei la-
h u s t a v e e s , a l k o h o l i s e g a e e t r i s ; l a h u s t u b l a h j . HCl , CH_3COOH , $NaOH$;
 NH_4OH / OH / ja Na_2CO_3 lahustes .

2. D i o k s ü b e n s o e h a p e .

M e s u r o o l C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ COOBiO \end{array} \right.$ on d i o k s ü b e n s o e -
h a p p e - m o n o m e t ü ü l e e t r i b i s m u t i s o o l a 20%
õ l i s u s p e n s i o o n . S i s a l d a b 55% b i s m u t i .

3. T r i o k s ü b e n s o e h a p e .

G a l l i s m u u t , p r a n t s u s e p r e p a r a a t , o n e t ü l e e n d i -
a m i i n b i s m u t s u b g a l l a a d i v e e l a h u s . V a l m i s t a j a j a
b i s m u t i s i s a l d u s e i o l e t e a d a .

B i s m o d i i n o n b i s m u t e k s ü j o d i i d g a l l a a d i
õ l i e m u l s i o o n . 1 cm^3 = 0,04 g Bi ja 0,03 g I (vt. lk. 15) .

N a a t r i u m t r i o k s ü b i s m u t o b e n s o a a t i kir -
jeldatakse kui aromaatilist ühendit , aga ta koosseis ei ole veel
kindlaks tehtud . Ta on kollane pulber ca 50% bismutisisaldusega , ei
ole toksiline , lahustub kergesti vees , millega ta leelise , munaval -
get mitte koaguleeriva lahuse annab . Tarvitatakse 20% lahust .

4. O k s ü h i n o l i i n s u l f o h a p e .

K u t r e e n , $(C_9H_5N.O.SO_3)_2Bi_2$, on alusline 8-oksü -
h i n o l i i n s u l f o h a p u b i s m u t i 10% suspensioon
Paraffinum liquidum'i . Kollane , lahustumatu pulber , sisaldab 38%
bismuti . Kaubanduses ei ole teda enam olemas .

S o l v i t r e e n on vase läbi aktiveeritud 7- j o o d - 8 -
- oksühinoliin - 5 - s u l f o h a p p e b i s m u t i s o o l . Si -
saldab 5 sm³ = 0,084 g bismuti ja 0,0027 g vaske . Ei ole enam müü -
gil .

N e o - k u t r e e n (b i g a t r e e n) on vase läbi aktivee -
ritud s a l i t s ü ü l - j a j o o d o k s ü h i n o l i i n s u l -

f o h a p e t e b i s m u t i s o o l (v t . l k . 13) .

B i s m u t o j a t r e e n , Behringwerke , on süüfilisearstim , mis kahel kujul : intramuskulaarseks ja intravenoosseks süstimiseks kaubanduses olemas on .

B i s m u t o j a t r e e n A (intravenoosne) on b i s m u t üül - 7 - j o o d o k s ü h i n o l i i n - 5 - s u l f o h a p u n a a t - r i u m i veelahus . $1 \text{ sm}^3 = 0,01 \text{ g Bi}$.

B i s m u t o j a t r e e n B (intramuskulaarne) on b i s m u t üül - 7 - j o o d - 8 - o k s ü h i n o l i i n s u l f o h a p - p e k i n i i n i ü h e n d i õlisuspensioon . $1 \text{ sm}^3 = 0,036 \text{ g Bi}$.

Bismutojatreenis on bismutüülijääk tuuma sisse astunud . A juures on ühend sulfohappe neutraliseerimise teel naatriumiga veeslahustu - vaks tehtud , B juures B on ühend kiniinsoolaks muudetud .

5. B i s m u t i ü h e n d i d t e i s t e h a p e t e g a .

B i s m o k u t a a n on valge salv , mis " ehtsat bismutisoola " pidavat sisaldama , keha mitte ei pidavat määrima ja mida olevat ker-

ge maha pesta . Pidavat 5% Bi sisaldama . Ta on bismuti uuematest preparaatidest ainus , mida perkutaanselt tarvitatakse . Valmistaja Saksi seerumivabrik , Dresden .

B i s m o f a a n o n f e n ü ü l t s i n h o n i i n h a p u b i s -
m u t i 10% suspensioon Paraffinum liquidum'is . Valmistaja I. R i e -
d e l , Berliin . Nimi bismofaan ristiti tehnilistel põhjustel b i s -
m o f a n o o l i k s ü m b e r . See preparaat sisaldab 26% Bi . 1 sm³ =
= 0,02 g Bi . Ta on peenike kollane pulber , ei lahustu harilikudes
lahustusainetes ; emulgeerub kergesti õliga .

E m b i a a l , senini M/B30 nime all tuntud , M e r c k'i prepa -
raat , on müügil õlilahuse näol 8% bismutisisaldusega . Ta on ainus
lipoidelahustav ühend . 1 sm³ = 0,07 g Bi . Koesseis hoitakse saladuses .

S p i r o n a a l , itaalia preparaat , on o r g a a n i l i s t e
b i s m u t i ü h e n d i t e õlispensioon .

Kolmandasse , bismutjoodkiniini (" Bi \downarrow Ch ") rühma kuulub juba
vähem preparaate . Nendest oleks nimetada :

B i q u i n y l , inglise preparaat , sisaldab 50% Bi .

B i s m i i n W i t t k o p on j o o d - b i s m u t - k i n i i -
n i suspensioon letsitineeritud ja holesterineeritud õlis . 3 sm³ =
= 0,18 g BiCl₃ .

B i s m o s a l v a a n $CH_3O.C_9H_5C_{10}H_{15}N(OH)BiCl_3$ on j o o d o k i -
n i i n b i s m u t i 10% õlisuspensioon .

B i j o c h i n o l , B i s m u x e l , Q u i n i m u t h o l ;
V i j o c h i n ja E r y t h r o l u e s i kohta on vaid teada ;
et nad BiCl₃ sisaldavad .

Q u i n b i ehk Q u i n i o b i s m u t h on k i n i i n j o o d -
b i s m u t a a d i 10% õlisuspensioon . Sisaldab 30% bismuti .

R u b y l sisaldab BiCl₃ õlisuspensioonis . 3 sm³ = 1 g BiCl₃ .
Valmistaja P o u l e n c F r è r e s , Pariis .

Bismutarseeni kombinatsioonidest on tähele panna :

T s ü t a r s a a n sisaldab 0,18 g B i s m u t u m k a k o d y -
l i c . (23% Bi) ja 6,2 g N a t r . k a k o d y l i c u m ' i i s o -

toonilises subkruulahuses ad 5 sm³ .

Ercédylate, Robert & Carrière Pariis on
Bismutum kakodylicum'i glükoosilahus . 1 sm³ = 0,04 g
Bismutum kakodylicum'i -

Neobiool on bismutarseeniühend 5% Bi ja
18% As sisaldusega . Lahustub vees nõrgalt leelise reaktsiooniga ja
pruunika värviga .

Bimetaal on kollakas amorfne pulber , ei lahustu vees , küll
aga leelistes . Koosseis vastab hästi defineeritud aluslisele atse -
tüüloksüamiinofenüülarsiinhapule bismutile ; milles 41% Bi ja 15% As .
Teiste andmete järele on ta metalline bismut ja oksüatsetüülamiinofe -
nüülarsiinhape (Stovarsol) õliemulsioonis .

Muudest uuematest bismuti orgaanilistest preparaatidest võiks veel
nimetada :

Bimulsiini , haavasalvi , mis Bismutum tribromphenylicum'i
sisaldab (lk. 21) ;

b e n s o b i s m u t i , m i s t r i b i s m u t b e n s o a a t o n
ja vees lahustub , ja

B i s m u t u m a c e t y l o s a l i c y l i c u m ' i , m i s v a l g e
lahustumatu pulber on . Läheb haavade ravitsemiseks .

Siinkohal peab ütlema ; et senikaua , kuni täpsad uurimised uute
bismuti orgaaniliste ühendite üle veel puuduvad , andmeid nende koos -
seisu kohta tuleb ettevaatlikult võtta . Vabrikute poolt väljalastud
literatuur on vähese väärtusega , sest et ta asja väga ühekülgselt
valgustab .

2. Valmistamisviisidest.

Vanasti sulatati bismut ta segust mullaga ja teiste metallidega lihtsalt välja, missugune protsess "Aussaigern" nimetati. Bismuti mullasegu kuumutati kallukil olevates malmtorudes ja lasti vedel bismut välja joosta.

Saksi värvitehastes O b e r s c h l e m m a ja P f a n n e n s t i e l mis bismuti peaproduktendid on, saadakse ta teisel teel. Bismutimulla segu kuumutatakse alguses ja sulatatakse siis tulekindlates savinõudes söe, raua ja teiste lisanditega. Taandatud mass eraldub šlaki all kahes kihis; milledest alumine bismutist, ülemine n.n. "Kobaltspeisest" (As, Co, Ni, Fe) koosneb. Niipea, kui ülemine kiht on tardunud, lastakse ta all olev bismut välja joosta. Siis järgneb raffinatsiooniprotsess; kusjuures bismut ta kaasas olevatest väikestest hulkadest rauast, kobaltist, niklist, tinast j. n. e. vabaneb ja arseenik lendub.

Aastane bismutiproduktioon on ca 30 000 kg; millest Saksi tehaste

peale ainuüksi juba 20 000 kg langeb .

Bismut tuleb kaubanduses suuremalt jaolt niivõrt puhastatult ette ; et teda preparaatide valmistamiseks tarvitada võib .

Orgaanilised ühendid valmistatakse harilikult vastavate hapete (ehk fenoolide) soendamisel bismuthüdraadiga .

Puhast bismuthüdraati , mida orgaanilised happed atakeerima hakkavad ; on raske valmistada ja see on väga delikaatne töö . Teda ei peaks mitte nii valmistama , et lihtsalt bismutisoola lahusega sadestatakse ; sest et sel kombel saadud sade sisaldab alati aluslist soola .

Aluslistest sooladest vaba bismuthüdraati saadakse soola leelist lahust happega sadestades . Utiliseeritakse siin bismutoksüüdi omadust kaaliumkarbonaadi , glütseriini ehk manniidi juuresolekul lahustada . Kristalliline bismutnitraat lahustatakse vees ; millele glütseriini juurde lisatud ; lahuse valatakse kaalileelisesse , lisatakse lahj. väävelhapet ettevaatlikult juurde ; nii et vedelik ikkagi leeliselt

reageeriks , Nii saadakse valge bismuthüdraadi sade . Ta sisaldab na-
tuke leelist , mis aga mitte suurt häda ei tee , sest et bismuti or-
gaanilised soolad , mis tema abil valmistatakse , suuremalt jaolt la-
hustumatud , vastavad kaaliumisoolad aga lahustuvad on (C h a b r i e)¹⁰⁾.

Praktikas valmistatakse bismuthüdraati järgmiselt :

484,5 j. bismutnitraadi $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 1200 j. 30% äädik-
happes lahjendatakse kolmekordse mahu veega ja valatakse siis see lä-
bipaistev segu peenikese joana võimalikult temperatuuri juures madalal
alatas liigutades , koha 1550 j. 10% ammoniaagi sisse , mis enne
4 - kordse mahu veega lahjendatud oli . Peale seismist eraldatakse
leeline vedelik sademest , viimast pestakse filtri peal senikaua , ku-
ni filtraadis enam väävelhappe ja rauavitriooli lahusega salpeeter -
hapet tõestada ei või .

Et offits. aluslisest bismutnitraadist ülemalnimetatud otstarbeks
tarvitavat bismuthüdroksüüdi saada , lahustatakse temast 290 j .
(vastavalt 484,5 j. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) võimalikult väheses hulgas

salpeeterhappes, lahjendatakse lahus veega ja valatakse täiesti läpaistev lahus lahjendatud ammoniaaki.

Välispidiselt tarvitatavad bismuti lahustumatud ühendid on igasuguste tingimuste juures head puistepulbrid, sest et nad ärritavalt ei mõju. Muidugi mõista võiks kombinatsioon e igasuguste fenoolide ja hapetega määrata hulk valmistada, ilma et nende mõjus haavade peale mingisuguseid muudatusi sünniks, sest et orgaaniliste komponentide vabanemine haavade peal vähesel määral sünnib.

Halvalõhnalise kollase, tihti ektseemi põhjustava jodoformi asemel on katsutud aineid loida. Need pidid lõhnata olema. Neilt nõuti ka, et nad mahukad oleksid kokkuvõtmise mõttes tarvitamise juures ja et orgaanilised komponendid ärritavalt ei mõjuks. Üks peanõuetest oli, et nad steriliseeritavad oleksid, s.o. et neid kuni 110° soendada võiks, ilma et nad selle juures laguneksid. Lahustumatute substantsidena ei ole neil enestel ju mingisugust antiseptilist mõju. Pärast naeruväärt nõue on see, et bismutiühendid, mida

Haavade ravitsemiseks tarvitatakse ,peetksid kollasevärvilised olema. Aga just oma kollase värvi tõttu on mõned nendest nii laialdast tarvitust arstilises praktikas leidnud (vt. lk. 6) .

Kuna välispidisel tarvitamisel on orgaanilised komponendid tähtsusega , on asjaolud sisemise tarvitamise puhul hoopis teised . Kõigepealt saab loelise reaktsiooniga sooltemahla läbi bismut ta ühenditest vabaks , teisest küljest lagunevad bismutiühendid ka väävelvesiniku mõjul , mis iseäranis soolte katarride ajal tekib , niiet mõlemal juhusel orgaaniline komponent vabaneb ja mõjule pääseb . Kuna välispidisel tarvitamisel orgaanilisel komponendil ainult niipalju tähtsust on ,kui palju ta lõpuprodukti füüsikaalsete omaduste peale mõju avaldab , peab nende bismutpreparaatide valmistamisel , mis sisemiseks tarvitamiseks on määratud , selle peale rõhku panema , et võimalikult ilmsüütuid happeid ja fenole tugevate antiseptiliste omadustega nende alkaliühendite näol saada . Teisest küljest on seespidisel tarvitamisel väga tähtis saada sääraseid bismutiühendeid , mis hapule mao-

mahlale bismuti ära ei anna .

Tutvume nüüd bismuti orgaaniliste ühendite valmistamisviisidega üksikasjalisemalt .

Valmistamisviisid sarnanevad väga üksteisega . Et bismuti uuemate orgaaniliste preparaatide valmistamisviiside üle väga vähe teada on , siis annavad meile analoogia tõttu valmistamisviisides vanemad preparaadid siin nii mõnegi kasuliku näpunäite . Sellepärast vaatleme lühidalt , möödaminnes paari - kolme vanema bismuti orgaanilise ühendi valmistamisviise ja läheme siis järk - järgult uuemate ühendite juurde üle .

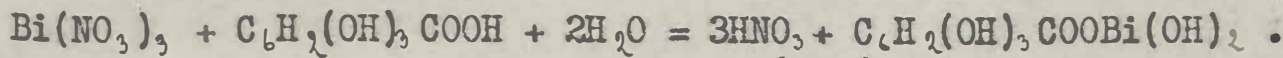
Et käesoleva töö katseline osa alusliste bismutsalitsülaatide ja alkalibismutüültartraatidega korraldatud on , siis tutvume nende valmistamisega veidi põhjalikumalt .

A l u s l i s e g a l l u s h a p u b i s m u t i (vt. lk. 6) valmistamiseks

a) Lahustatakse 48,4 j. neutraalset bismutititraati $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ 150 jaos 30% äädikhappes , lahjendatakse seda lahust 3 - 4-kordse hul-

ga 40 - 50g veega ja lisatakse talle siis 19 jao galluhappe lahust 500 jaos 60 - 70 g vees juurde . Sadet pestakse leige veega senikaua; kuni filtraat enam hapult ei reageeri ja väävelhape ja rauasulfaat enam salpeeterhappe reaktsiooni ei näita . Sadet kuivatatakse parajas soojuses .

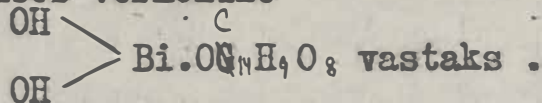
b) 484 jaost neutraalsest bismutnitraadist valmistatud bismuthüdrosüüdile (valmistamise kohta vaata lk. 43) pannakse 188 jagu gallushapet , mis soojas alkoholis lahustatud ; juurde ja soendatakse segu niikaua , kuni mass ühetaoliselt kollane on ja vedelik vaevalt hapult reageerib . Siis pestakse sadet leige veega ja kuivatatakse paraja temperatuuri juures (B. F i s c h e r , B. G r ü t z n e r) . Reaktsiooni käik on järgmine :



B i s m u t u m t a n n i c u m (vt. lk. 10) saadakse nii , et 12 jagu bismutnitraadist värskelt sadestatud bismuthüdrosüüdi 15 jao tanniini veelahusega veevannil aurutatakse . Nii saadud 110g juures kui-

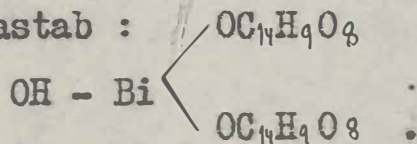
vatatud preparaat peab tuhastusel 40% Bi_2O_3 järele jääki andma, mis

umbes vormelile



Nagu keemiavabrik Heyden oma patendis nr. 172 933 14.VII.1905

kirjeldab, tekib sama alusline bismutmonotannaat ka siis, kui bismutnitraadi lahust 3-kordse ekvimolekulaarse hulga parkhapu naatriumiga keedetakse. Kui aga selle reaktsiooni puhul soojusest hoiduda, saadakse tanniinirikkam bismuttannaat, mille koosseis bismutbitannaadile (vt. lk. 9) vastab:



Bismutum bisalicylicum, gastrosaan (vt. lk. 11) saadakse (Amer. Pat. 809 583) normaalse bismutisoola ja normaalse salitsüülhappe soola reageerimisel, mille viimase alus bismutisoola happega lahustuvad soolad annab, kusjuures peab kõrge temperatuuri eest hoiduma, mis tekkinud disalitsülaadi lagunemist esile kutseks. Disalitsülaadiga ühel ajal tekkinud vaba salitsüülhape eemal-

datakse indifferentse lahustusainega .

B i s m u t u m p h e n o l i c u m (lk. 18 ¶ saadakse bismuti salpeeterhapu lahuse segamisel fenooli leelise lahusega .

Selle fenolaatidele üldise meetodiga valmistatakse ka B i s m u -
t u m t r i b r o m p h e n y l i c u m , B.β-n a p h t o l i c u m ;
B. p y r o g a l l c u m ja B. r e s o r c i n i c u m .

Bismuti munaalgeühendit b i s m u t o o s i valmistatakse nii ,
et 242 g kristallilist bismutnitraati 1200 sm³ konts. keedusoolalahu-
ses lahustatakse ja teda peene joana 500 g munaalbumiini lahuse juur-
de 5 liitris vees valatakse , kusjuures koagulatsioon aset leiab .
Väljasadestunud massile lisatakse võrdne hulk kuuma vett juurde , kee-
detakse ja pestakse senikaua veega , kuni pesuveosi on happe- ja bis-
mutivaba . Siis pressitakse saadud bismutmunaalgeühend välja , kui-
vatatakse ja jahvatatakse peeneks .

B i s m u t u m b e n z o i c u m saadakse värskelt valmistatud
bismuthüdroksüüdi digereerimisel bensoehappega . Seks otstarbeks pan-

nakse bismuthüdroksüüd veel määrjalt portselankaussi , lisatakse 122j. bensoehapet juurde ja digereeritakse niikaua , kuni vedelik ainult nõrgalt hapult reageerib . Tekkinud bismutbensoaati pestakse ja kuivatatakse paraja temperatuuri juures .

Vaatleme nüüd uuemate , süüfiliseterapias tarvitataivate bismutpreparaatide valmistamist veidi lähemalt .

B i s m u t u m l a c t i c u m (vt. lk. 23 ja 27) saamiseks soendatakse 10j. Bismutum nitricum basic. 10 tunni kestel järgmise seguga: Liq. Ammon. caust. 10 j. ja Aqu. destill. 10 j. , pestakse tekkinud bismutoksüüdi hüdraati veega ja pannakse ta niiskelt järgmisesse sekku : Acid. lacticum (erik. 1,21) 10 j. Aqu. destill. 10 j. , soendatakse veevannil kuni hüdraadi lahustumiseni , filtreeritakse ja valatakse niipalju 90% alkoholi juurde , kui palju bismutlaktaadi täieliseks eraldamiseks tarvis on . Sadet kuivatatakse parajas soojuses .

B i s m u t u m c i t r i c u m (lk. 23 ja 32) valmistatakse nii :

Aluslist bismutnitraati 10 j. soendatakse *Ac. citricum*'i 7 j. lahu -
sega 40 j. destilleeritud vees niikaua, kuni tilk segu enam lahjenda -
tud ammoniaagiga segadust ei tekita . Kristallilist sadet kuivatatakse
peale pesemist paraja temperatuuri juures ;

F.W.A d a m s¹⁴⁾ valmistas 1924 a. bismuttsitraati mitmesuguste mee -
toditega ja määras nende koosseisu . Ka tegi ta katseid selle soola
reageerimisega leelistega .

Ta leidis ; et bismuttsitraat ; mis on harilikult meetodiga saadud ,
ei ole mitte normaalne sool , mis vormelile $\text{Bi} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ vastab , vaid
ta on enam-vähem puhas monobismutüülsitraathape , mille vormel
D u n c a n 'i järele $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 (\text{BiO})$ on . Kui ta vähem hapust lahusest
sadestatakse ; sisaldab ta suurema proportsiooni bismuti ; ja on kind-
laks tehtud , et sel puhul dibismutüülsitraathape $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7 (\text{BiO})_2$ te -
kib , mis kui ühealusline hape funktsioneerib . Puhtal kujul ei ole
teda veel saadud . Nende substantside happesus ei olene sidrunhappes/
hüdrosüülidest , nagu seda C o w l e y arvab ja nagu see on näit.

substantsidega ; mis on saadud merivaigu ja trikarboksüülhapetega ; vaid vabast karboksüülist ära .

Endiste autorite oletus naatrium - $[(Na)_2C_6H_5O_7(BiO)]$ ja ammoo - nium - $[(NH_4)_2C_6H_5O_7(BiO)]$ soolade olemasolu üle lahuses sel juhul ; kui bismuttsitraat on vastavas leelises lahustatud , ei ole autori arvates tõenäoline . Vaade , et ammoniaagis lahustuse juures bismut - hüdroksüüd ja ammoniumtsitraat tekivad , ei ole õige . Katsed frakt - sioneeritud pretsipitatsiooniga alkoholi abil näitavad , et leelise mõju selles seisab, et ta enam kompleks alkalibismuttsitraate sünni - tab , mis reaktsiooni kestel ilmuva lihtsa alkalitsitraadi juures - olekul lahustuvad .

Bismuttsitraatide - ja - tartraatide valmistamist on uuemal ajal ka F a b r e g e ¹⁹³⁷⁾ uurinud . Ta valmistas bismuttsitraati järgmiselt :

100 g neutraalset bismutnitraati lahustatakse 200 g Ac. acetic. glac . lahjendatakse 500 g veega ja filtreeritakse , mille peale kohe 67 g naatriumtsitraati , mis 600 g vees lahustatud , juurde lisatakse .

Lestakse tekkinud valge sade põhja vajuda , pestakse teda 90° alkoholi-
liga senikaua , kuni pesuvesi peale väljaaurutamist enam jääki ei jä-
ta , ja kuivatatakse siis 60° juures . Preparaat sisaldab 58,43% bis-
mutoksüüdi ehk 52,39% bismuti .

Nii valmistatud preparaadi identifitseerimiseks töestatakse bismutok-
süüdi ehk -sulfiidi näol ; sidrunhappe D e n i g ` e s' i reaktiiviga . Pre-
paraat peab lahj. ammoniaagis kergesti lahustuma ja ei tohi mingisu-
gust sadet anda (bismutioksüüdid ja -soolad) . Kui 6 osa offits. vää-
velhapet juurde lisatakse , ei tohi difenüülamiin siniseks muutuda
(nitraadid) . Arseeni peale proovitakse peale orgaanilise aine purus-
tamist B o n g a u l t' i reaktiiviga . Sisalduse määramiseks tuhasta-
takse 1 g portselantiiglid , oksüdeeritakse jääk salpeeterhappega ,
kuumutatakse ja korratakse seda operatsiooni mitu korda . Jääk , mis
veevabast Bi O koosneb , peab 0,5843 g kaaluma .

Bismuttsitraat annab ammoniaagiga , NaOH , KOH ja alkalikarbonaati -
dega topeltsooli . Ammoonium - ehk naatriumühendite valmistamiseks

neutraliseeritakse vees suspendeeritud bismuttsitraat ammoniakaalse vee abil ehk NaOH- või Na_2CO_3 - lahusega . Sääraste lahuste väljaaurutamisel saadakse enam-vähem bismutisisaldavaidprodukte .

Autor soovib sellepärast bismuttsitraati ammoniakaalses vees lahustatuna tarvitada . Seks otstarbeks lahustab ta 0,5 g bismuttsitraati steriliseeritud kolvis sel kombel , et ta temale tilgaviisi 10% steriliseeritud ammoniaagilahust juurde lisab , üleliigse ammoniaagi väljatõrjumiseks keedab , filtreerib ja steriliseeritud vett kuni 10 cm^3 juurde lisab . Nõnda saadud lahus ei lagune ja sisaldab 1 cm^3 5 cg ammoniumbismuttsitraati .

Samal viisil võib ka naatriumbismuttsitraadi - lahuseid valmistada , kui NaOH- või Na_2CO_3 - lahuseid tarvitada , aga neid lahuseid peab kohe tarvitusele võtma , sest et nad lagunevad ja , nagu kõik bismutisoolad , kergesti aluslisi sademeid annavad . Lagunemist võib glütseriiniga mõneks ajaks takistada , aga mitte kõrvaldada .

Bismuttsitraati tarvitatakse intramuskulaarselt süüfilise vastu .

analoogiliselt kaalium- ja naatriumbismuttartraadilahustele . Nendel on tartraadilahustega võrreldes see hea omadus , et nad enam bismuti sisaldavad ja topeltsooladena enam lahustuvad .

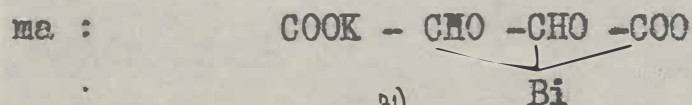
B i s m u t t a r t r a a t i (vt. lk. 24) valmistas autor ana - loogiliselt , ülevalpooltoodud eeskirjas võttes naatriumtsitraadi asemel 97 g naatriumtartraati ja lahustades 600 g vees . Preparaat sisaldab 45,99% Bi_2O_3 ehk 41,24 % bismuti . Ta on samuti valkjās , mikrokristalliiniline pulber , bismuttsitraadiga identiliste omadustega .

Ka pahtuse proovimine on identiline . 1 g tartraati annab ca 0,4599 g veevaba bismutoksüüdi .

Meie teadmised bismutiühendite üle viinahappega on tänu A. R o - s e n h e i m i ja W. V o g e l s a n g i ²¹⁾ töödele tublisti arenenud . Allpool käsitleme nende uurimisi detailsenalt .

E. S c h e i d e r ²¹⁾ sai bismutoksüüdi salpeeterhappe lahusest , millele umbes 3 mol. viinahapet juurde oli lisatud , neutraalset bismuttartraati $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 6H_2O$, mis läikivate kristallidena eraldus .

A. S c h w a r z e n b e r g⁷¹⁾ sai värskelt sadestatud bismuthüdrosüüdi ja viinahappe lahusest valge kristallpulbri ; millele ta järgmise vormeli andis : $C_4H_4O_6KBi$. Ta arvab ; et see ühend Sb-K-tartaricum'ile vastab ja ta struktuurvormel sellepärast järgmine peaks olema :



G. B a u d r a n⁷¹⁾ on tartraate palju uurinud . Ta tööd ei ole aga usaldusväärilised . Tal olevat korda läinud ilma suurema vaevata mitmesuguseid bismuttartraate valmistada . R o s e n h e i m ja V o g e l s a n g'i katsed on aga tõendanud ; et Baudran'i arvurikkaid andmeid suure ettevaatusega tuleb võtta . Baudran räägib , et tal kergesti on korda läinud Sb - K tartaricum'iga sarnanevaid boori - , rauda - , alumiiniumi - ja kroomiühendeid valmistada . Ta kirjeldab ka pikalt ja laialt nende ühendite omadusi . Selle peale vaatamata , et Rosenheim ja Vogelsang katseid mitut moodi modifitseerisid , ei ole nendel korda läinud mitte üht nendest ühenditest valmistada .

Bismuthüdraadi peale ; mis bismutisoolalahuse valamise teel leelise ülihulga sisse valmistatud ; 1 mol. viinahappega mõjudes sai Baudran vaba bismutviinahappe $\text{BiO} \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ väikeste prismaatiliste nõelakeste näol , mis leelises lahustuvad . Sellele ühendile väljaarvutatud hulka KOH juurde lisades sai Baudran Sb - K - tartaricum'ile vastava bismutiühendi $\text{K}(\text{BiO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; kristallides , mis harilikult Sb - K - tartaricum'i kristallidega sarnastuvad . Kui aga bismuthüdraadile , mis leelise juurdelisisamise teel ülihulgas oleva bismutisoolalahusele saadud , viinahappega mõjuda ; siis sai ta kristallilise ühendi $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

V o g e l s a n g ja R o s e n h e i m i uurimiste kokkuvõtte oleks järgmine :

Kui vastavalt S c h e i d e r'i andmetele bismutnitraadi salpeeterhapule lahusele 3 mol. viinahappe kontsentreeritud lahust juurde lisati (tarvitati 96 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ja 90 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ; siis eraldusid peale lühikesoajalist seismist läbipaisvast lahusest valged

prismaatilised kristallid . Sool pressiti ja kuivatati õhus . Vee mõjul laguneb ta , aluslist soola eraldades , lahustub läbipaist - valt leelises ja annab kõik bismutiioonide reaktsioonid . Ühend on nähtavasti seesama , mis Scheiderni valmistas , sisaldab aga peale selle veel salpeeterhapet , mida tol ajal ei märgatud . Analüüs näi - tas , et bismuttartraatnitraadiga tegemist oli : $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Väljaarvutatud :

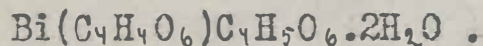
Leitud :

Bi	41,0 %	40,71% ; 40,85 %
C	9,43%	9,70 %
H	2,76%	2,86% ; 2,79%
N	2,76%	2,70%
O	44,05%	

Katsed , teisi bismutihappetartraate , näit. kloriidtartraati või sulfaattartraati valmistada , ei õnnestunud : analoogiliste tingimus - te juures langesid tarvitatud komponendid , näit. viinahape ja bis - mutkloriid , eraldi lahusest välja .

Kui ülmaltoodud soola väikestes portsjonites keeva kontsentree - ritud viinahappelahusesse viidi , siis lahustus ta aegamööda ja jah - tumisel lahgevad ilusad läikivad nõelakesed välja , mis salpeeterhap - pest vabaks bismuttartraadiks osutusid . Väikeste hulcade bismutnit - raattartraatide peale keeva viinahappe lahusega mõjudes , tartraate eraldades ja jälle uut hulka bismutnitraattartraati viinahappelahu - sesse viies võib väikese hulga viinahappelahusega suuremat hulka pu - hast tartraati valmistada .

Nii saadud ühend lahustub leelise läbipaistvalt ja laguneb vee mõjul , aluslist soola eraldades .



Väljaarvutatud :

Leitud :

Bi 38,52%

38,04% ; 38,23%

C 17,78%

17,52% ; 17,46%

H 2,40%

2,76% ; 2,64%

O 41,30%

Selle bismuttartraadi koosseis vastab täielikult tuntud bismutbisul-

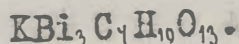
faadile $\text{BiSO}_4 \cdot \text{SO}_4 \text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ühendid säärase koosseisuga ; nagu seda Schneider ja Baudran kirjeldasid ; ei ole korda läinud valmistada .

Ka alkalibismuttartraatide valmistamise juures ei leidnud vanemate autorite tööd tõendust . Alkalibitartraadid lahustusid niihästi soe-
dades kui ka hariliku te juures ; bismutkarbonaat ja bismuthüdraat --
värskest sadestatud hüdraat valmistati Baudrani eeskirjade järele --
lahustasid vähesel määral . Nendest lahustest sadestusid tarvituse -
levõetud bitartraadid 3 - 7 % bismuti lisandiga , nagu seda katsed
umbes kümne valmistusviisiga näitasid . Schwarzenberg'i ja Baudran'i
andmetele vastavat bismutkaaliumtartarikumi ei läinud Rosenheimil ja
Vogelsangil korda valmistada .

Sellevastu lahustasid tugevasti leelised viinahappe lahused bismuti-
sooli suurel määral ; andes , asjaolu , mida in praxi viinamarjasuhk-
ru tõestamiseks tarvitamineva " N y l a n d e r ' i " r e a k t i i v i "
valmistamisel on kasutatud .

Kui 2 mol. viinahappe ja ca 12 mol. KOH lahusele ca viiekordses hul-

gas vees 3 mol. kristallilist bismutnitraati väikestes portsjonites soendades juurde lisada, siis sadestub algases läbipaistvast lahus- sest mikrokristalliiniline, vees kergesti lahustuv pulber. Filtraadist saadakse peale jahtumist veel sedasama substantsi. Sedasama ühen- dit on parem nii valmistada; et harilikult juures 1 mol. ülemalni - tatud bismuttartraati $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ 6 mol. KOH konts. la- husesse lastakse, kus ta läbipaistvalt lahustub. Ka siin sadestub K kristallpulber lahusest välja. Ohus kuivatatud preparaadid annavad analüüsi resultate; mis lubavad oletada järgmist vormelit:



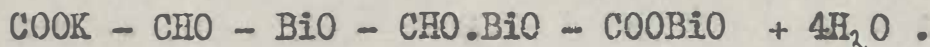
Väljaarvatatud :

Leitud :

		I	II	III	IV
K	4,19%	4,60%	4,87%	4,85%	4,89%
Bi	67,22%	66,86%	66,55%	66,38%	66,46%
C	5,18%	5,77%	5,40%	5,22%	4,87%
H	1,08%	1,28%	1,01%	0,94%	0,90%
O	22,33%	21,49%	22,17%	22,61%	22,88%

Tulp I on analüüsi resultaadid preparaatidest , mis otsekohe bismutnitraadist , viinahappest ja KOH oli saadud . Preparaat II saadi $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, III kristalliseeriti lahjendatud leelisest ümber ja IV valmistati Bismuttartraatnitraadist $\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ühend lahustub kergesti vees ja leelistes , kristalliseerub prismatilistes , mikroskoopilistes kristallikestes . Soolalahused annavad metallsooladega amorfseid sademeid ja ammoonkloriidi juurdelisamisel langeb bismuthüdraat välja . Ülalmainitud bruttovormeli järele peaks ühendi struktuur järgmine olema :



Dr. H . G r o s s m a n n määras Lippich - Landolti polarisatsiooniparaadi abil selle ühendi veelahuse pööramise , seejuures naatriumileeki tarvitades . Ta sai järgmised arvud , mida väga kõrgeks tuleb lugeda :

100 cm^3 lahust sisaldas 6,120 vettsisaldavat soola = 5,75 veevaba soola = 0,987 viinahapet . Toru pikkus oli = 2dm ; $t_0 = 20^\circ$.

Veevaba substant- si 100 sm ³ lahu - ses grammides	$[\alpha]_D$ kraadides	$[\alpha]_D$ Veevaba soola pea- learvutatud kraadides	$[\alpha]_D$ viina - happe peale arvutatud	$[M]_D$
5,750	+ 4,52	39,2	230,4	345,6
2,875	+ 2,26	39,2	230,4	345,6
1,488	+ 1,16	40,2	236,5	354,8
0,744	+ 0,60	41,6	244,7	367,0
0,372	+ 0,31	43,0	252,9	372,3

See arvurida näitab ,et veelahuses olev kompleks - bismuttartraat - enioon ka suureneva lahjenduse puhul ei lagune . Pööramisvõime pikal- dane kasvamine kõneleb komplekselektrolüüdi suureneva dissotsiatsioo- ni poolt . Väga huvitav on Grossmanni tähelepanud asjaolu , et lee - lise juurdelisamisel soolalahusele paremale pöörduvus kahaneb ja suu- re leelise ülihulgas olemise puhul pahemalepöörduvuseks üle läheb :

Veevaba substants 100 sm ³ lahuses grammides	NaOH 100 ³ sm lahuses	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ C ₄ H ₆ O ₆ peale arvutatud
1,488		+ 1,16	+ 236,5
1,488	0,820	+ 1,12	228,2
1,488	1,640	+ 1,00	203,6
1,488	3,280	+ 0,54	110,2
1,488	4,920	- 0,06	-12,2

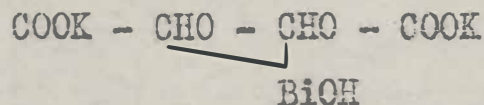
Leeliste mõju optiliselt aktiivsete substantside pööramisvõime peale on juba varemalt tähele pandud ; siin tuleb ta aga iseäranis selgesti nähtavale .

Peale kirjeldatud ühendi läks veel korda üht teist kaaliumisoola valmistada , ehk küll saak alati väiksem oli kui esimese juures . 1 mol. viinahappe , 1 mol. bismutnitraadi ja 5 mol. KOH lahusest kristalliseerus lahuse koondamisel alguses kaaliuminitraat . Siis

eraldusid siirupikonsistentsini koondatud lahusest läikivad kristallsoomused, mis vees lahustades ümber kristalliseeriti. Nende analüüs andis järgmise vormeli: $K_2BiC_4H_3O_7$.

Välja arvatatud :		Leitud :	
K	17,37%	16,28% ;	16,93%
Bi	46,44%	46,66% ;	46,29%
C	10,69%	10,46%	
H	0,66%	1,50%	
O	24,94%		

Saadud andmete põhjal võib ühendile järgmise struktuuri anda :



On väga tõenäoline, et peale nende mõlemi kompleks-kaaliumbis-muttarraadi veel teisigi ühendeid eksisteerib, mida võib järelda ka nendest omapärastest muudatustest, mida viinahappe optiline pöördumisvõime bismutisoolade ja leeliste juurdelisamisel näitab.

Ka siin pani dr. Grossmann terve rea katseid toime .

Tarvitati : I viinahappelahus , mis 100 sm³ 15 g C₄H₆O₆ sisaldas ;
 II bismutnitraatlahus , mis 100 sm³ 16,1 g Bi(NO₃)₃ · 5H₂O ja 30,45 g
 glütseriini sisaldas , ja III NaOH-lahus , mis 100 sm³ 9,84 g NaOH si-
 saldas .

Tarvitati // Järgnevas tabelis tulpades I ,II ja III olev arv kuup-
 sentimeetreid segati ja lahjendati 20 sm³:ni veega . Siis polariseeri-
 ti 2 dm torus naatriumileegiga 18% juures . Tulp IV ja V sisaldavad
 α_D all leitud nurka ja $[\alpha]_D$ all viinahappe sisalduse peale väljaarvu-
 tatud spetsiifilist pöörduvust ; tulp VI näitab polariseeritud lahu -
 se reaktsiooni (hapu või leeline) .

Katse nr.nr.	I sm ³	II sm ³	III sm ³	α_D kraadid	α_D kraadid	Reaktsioon
1	1	1		+ 0,61	+ 40,7	Hapu
2	1	2,5		+ 0,60	40,0	"

Katse nr.,nr.	I sm ³	II sm ³	III sm ³	α_D kraadid	α_D kraadid	Reaktsioon
3	1	5		+0,59	+ 39,7	Hapu
4	1	10		0,56	37,9	"
5	1	19		0,48	32,0	"
6	1	1	0,7	0,69	46,0	"
7	1	1	1,0	0,42	28,0	"
8	1	1	1,1	-0,92	-61,3	"
9	1	1	1,2	+0,82	+ 54,7	Leeline
10	1	1	1,5	0,52	34,0	"
11	1	1	1,75	0,42	28,0	"
12	1	1	2,50	-0,08	- 5,3	"
13	1	1	5,0	0,48	32,0	"
14	1	1	10,0	0,53	35,3	"
15	1	2	1,25	2,98	198,7	Hapu

Katse nr.nr.	I sm ³	II sm ³	III sm ³	α_D kraadid	α_D kraadid	Reaktsioon
16	1	2	1,30	- 4,40	- 296,7	Hapu
17	1	2	1,40	1,23	82,0	"
18	1	2	1,50	+ 1,02	+ 66,8	Leeline
19	1	2	1,75	0,77	51,3	"
20	1	2	2,0 0,81	2,0 0,61 40,7	40,7	"
21	1	2	3,0	0,00	0,0	"
22	1	2	5,0	- 0,74	- 49,3	"
23	1	2	10,0	1,09	72,7	"
24	1	2	15,0	1,23	82,0	"
25	1	3	1,55	6,48	432,0	Hapu
26	1	3	1,60	4,48	298,7	"
27	1	3	1,70	1,03	68,7	"
28	1	3	1,80	+ 0,97	+ 64,7	Leeline

Katse nr.nr.	I sm ³	II sm ³	III sm ³	α_D kraadid	α_D kraadid	Reaktsioon
29	1	3	2,00	+ 1,04	+ 69,3	Leeline
30	1	3	2,50	0,54	36,0	"
31	1	3	5,00	- 0,78	- 52,0	"
32	1	3	10,00	1,23	82,0	"
33	1	3	15,00	1,46	97,3	"
34	1	4	2,00	+ 1,40	+ 93,3	"
35	1	4	2,50	0,90	60,0	"
36	1	4	5,00	- 0,56	- 37,3	"
37	1	4	10,00	1,24	82,7	"
38	1	4	15,00	1,48	98,7	"
39	1	6	3,00	+ 1,12	+ 74,7	"
40	1	6	3,50	0,80	53,3	"
41	1	6	5,00	0,02	1,3	"

Katse nr.nr.	I sm ³	II sm ³	III sm ³	$[\alpha]_D$ kraadid	$[\alpha]_D$ kraadid	Reaktsioon
42	1	6	12,50	- 1,48	- 98,7	Leeline
43	1	9	4,50	+ 1,10	+ 73,3	"
44	1	9	5,00	1,02	68,0	"
45	1	9	10,00	- 0,90	- 65,3	"

d - viinahappelahused näitavad selles tabelis bismutnitraadi suu -
reoval juurdelisel tugevat paremale pöörduvuse kahanemist , mis
lõpuks leelise juurdelisel , senikaua kuni segu reaktsioon veel
hapu on , tugevaks pahemale pöörduvuseks üle läheb . See pahemale -
pöörduvus liigub , nagu katsed 8 , 16 ja 25 näitavad , kasvava bismu-
tisisaldusega väga kõrge maksimumi suunas . Katses 25 on tarvitatud
substantside molekulaarvahekorda $1C_4H_4O_6 \cdot 1Bi(NO_3)_3 \cdot 8NaOH$, aga
nendest arvudest ei või mingisuguseid järeldusi lahustes asetleidvate
reaktsioonide kohta teha , sest et bismutilahuse glütseriinisaldus ,

mida alusliste soolade väljalangemise takistuseks juurde lisati, arvatavasti reaktsiooni peale mõju avaldamata ei jäta. Lahuste hapu reaktsiooni puhul on aga enam kui tõenäoline; et säärase konstitutsiooniga bismutviinahappe-kompleksid, nagu seda on ülalnimetatud bismutnitraattartraat ja bismutbitartraat, pahemalepöörduvust esile kutsuvad. Neid ühendeid endid ei saanud järele uurida, sest et nad ei lahustu ei puhtas ega ka glütseriinisaldavas vees ilma lagunemata.

Niipea kui edaspidise leelise juurdelisamisel viinahappe bismutnitraatsegud leeliseks muutuvad, kargab pahemalepöörduvus jälle tugevaks paremalepöörduvuseks tagasi (katsed 9, 18, 28); mis ka kasvava bismutisisaldusega maksimumi suunas liigub (katsed 9, 29, 34). See maksimum jääb aga kaugemale ülentalmõõdetud soola $\text{KBi}_3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{13}$ -lahuste pöördumissnurkadest maha; aga nagu sealgi, läheb kasvava leelisesisaldusega lahuste paremalepöörduvus tugevaks pahemalepöörduvuseks üle (katsed 14, 24, 33, 38 ja 42).

Katsed naatriumbismuttartraati kõvas kristallilises vormis valmistada ; mis eelpooltoodud kaaliumiühenditele analoogilised oleksid olnud ; ei õnnestunud ; sest et saadud läbipaistvad leelised lahused siirupitaoliseks vedelikkudeks muutusid , ilma et kristallid oleksid eraldunud .

Kui aga bismutbitartraati ammoniaagi ülihulgas lahustada ja alati ammoniaaki juurde lisades (et lahus leelise reaktsiooniga oleks) välja aurutada , siis saadakse prismadest koosnev kristallpulber . Analüüsid lasevad järgmist vormelit oletada : $\text{BiC}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{N}$.

Välja arvatatud :		Leitud :	
Bi	56,0%	56,55%	; 56,44%
C	12,9%	12,73%	; 12,40%
H	1,6%	1,87%	; 1,73%
N	3,8%	4,06%	; 3,60%
O	25,7%		

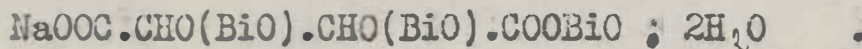
Nende andmete põhjal peaks ühendi struktuurvormel järgmine olema :

E. M a s c h m a n n⁵⁾ pani pikemat aega tähele ; et bismutnitraadi ja viinahappe lahusest (molekulaarsed kvantumid) lahjendatud NaOH seismise juures peenikesed kristallehekesed nõu põhja ja seintele lahgevad , millede analüüs järgmise vormeli andis :



Mitte kõik lahused ei andnud kristalle . Tingimused selleks olid õige kitsastes raamides ja kristallehekeste eraldumine olenes iseäranis lahuse leelisusest . Suure hüdrosüülioonide kontsentratsiooni puhul ei olnud kristallisatsiooni , vähese leelisuse korral saadi kristalliline sade bismutisisaldusega , mis dibismutüülviinahapet lubas oletada .

Bruttovormelit $C_4H_2O_9Bi_3Na \cdot 2H_2O$ võib , nagu seda Rosenheim ja Vogelsang vastava kaaliumühendiga on teinud , järgmisesse struktuurvormelisse üle viia :



Selle vormeli juures on tähelepanuväärt , et karboksüülrühma bisma -

tüülijääk leelise läbi ei eraldu .

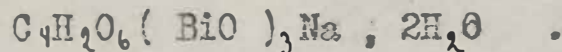
Ühendit ennast valmistas E . Maschmann järgmiselt :

30 g viinahappelahusele 40 sm³ N/10 NaOH:s ja 60 sm³ vees lisati lahust 96 g bismutnitraadist 30 sm³ salpeeterhappes (D 1,4) ja 45 sm³ vees juurde ; kusjuures alati loksutati . Alguses tekkiv sade lahustus uuesti . Nüüd lisati jahutades niipalju N/10 NaOH juurde , et tugevasti loksutades tekkiv sade kohe lahustus . Lahus jäeti toatemperatuuri juures seisma ; kusjuures mõne aja pärast kristallid eralduma hakkasid . Kui näha on, et kristallid alguses mitte puhtad ei ole , siis dekanteeritakse . 5 - 8 päeva pärast pesti sadet vähese jääveega . Kristallid lahustusid vees neutraalse reaktsiooniga , lahus kannatas keetmist ja jäi leelise juurdelisamisel läbipaistvaks . Väävelammooniumiga tekkis silmapilkselt bismutsulfiid . Lahjendatud happed sadestasid tribismutüülviinahapet välja , mis soodalahuses uuesti lahustus .

2,1461 subst. : 0,0815 kaalu kadu

(P₂O₅ juuresolekul)

1,5320 subst. : 0,0621 kaalu kadu
(110g juures)

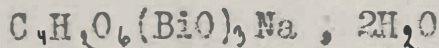


Välja arvatatud: 4,09% vett . Leitud: 3,80% ; 4,05% .

0,3530 subst. : 0,0659 g CO₂ ja 0,0210 H₂O .

0,2720 " 0,2372 Bi₂S₃ .

0,2490 " 0,2186 "

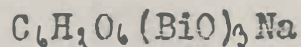


Välja arvatatud : C 18,96% ; H 5,82% ; Bi 71,25%

Leitud : C 18,67% ; H 5,95% ; Bi 70,89 ; 71,3%

0,2594 subst. (P₂O₅juuresolekul) : 0,2371 Bi₂S₃ .

0,2881 " (110g juures) : 0,2647 Bi₂S₃ .



Välja arvatatud : Bi 74,29%

Leitud : Bi 74,31 ; 74,69%

Dr. H. B a u e r⁽⁶⁾ on tribismutüülviinahappe alkaalisoolade valmista -
mist laiemaulatusliselt uurinud , nii et praegusel ajal võimalik on

alati ühetaolist preparaati saavutada .

H . B a u e r kirjutas oma katsete üle järgmist :

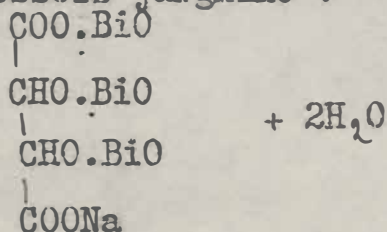
" Võrreldes arseeni ja antimooniga on bismutil rohkem metalliline iseloom . Meie ei leia ta juures variatsioonivõimet ; mida meie süsinikuga seotud As ja vähemal määral ka Sb juures näeme . Monoarüülbismutiühendit on raske valmistada ; kolneväärtuslisel bismutil ei ole kalduvust viieväärtusliseks üle minna . See variatsioonivõime puudumine takistab bismutiühendite valmistamist samas ulatuses ; nagu see näit. As juures võimalik on".

" Bismuti omadus komplekssooli moodustada teeb siiski ta arvurikaste derivaatide valmistamise võimalikuks . Hüdroksüüle sisaldavad orgaanilised ühendid võivad bismuti komplekssoola näol siduda , mis leelistes lahustub . "

" Peale seda ; kui S a z e r a c ja L e v a d i t i " Trepcli " süüfiliseterapias tarvitusele võtsid ; valmistas W. K o l l w Georg - Speieri Majas suure hulga bismutiühendeid ja uuris neid bioloogi -

liselt . "

" Siinkohal tahaksin ma tundmata bismutiühenditest rääkida , mida E. M a s c h m a n n Georg - Speieri Maja keemilises osakonnas on valmistanud . S a z e r a c ja L e v a d i t i poolt viinahapu bismutkaaliumnaatriumina kirjeldatud trepool ei ole ühtlane substants . Meie valmistamine sellepärast bioloogilisteks uurimisteks A.R o s e n h e i m'i ja W.V o g e l s a n g'i poolt tribismutüülviinahapu kaaliumina kirjeldatud soola ja tegime katseid ka naatriumiühendit valmistada , mis mainitud uurijatel omal ajal ei õnnestunud . M a s c h m a n n'i järele saadakse Na - sool sel moel , et viinahapu bismuti täpsalt tarvisminevas hulgas NaOH lahustatakse ja teatud kontsentratsiooni juures kristalliseerida lastakse (D.R.P.) . Õhus kuivatatult on soola koosseis järgmine :



G. G i e m s a ja W. W e i s o poolt lühidalt kirjeldatud prepara-
raat Bi 5 on arvatavasti meie preparaadiga identiline . "

" Samuti kui viinahapet võib ka suhkru - ja limahapet kompleks -
- bismutiühenditesse üle viia . Need siisamaani kirjeldamata ühen-
did on kihvtisemad kui bismutüültartraadid , ilma et nende terapeuti-
line mõju suurem oleks . "

C.E.C o r f i e l d ja F.W. A d a m s kirjeldavad eksperimente
mitmesuguste bismuttartraatide valmistamisega ja jõuavad otsusele ,
et bismuttartraatide mitmekesine koosseis oleneb nende mitmesugusest
valmistusviisist . Niihästi neutraalset kui ka haput bismutalkalitart-
raati võib valmistada lahustades leelistes , kuna produkti koosseis
varieerub vastavalt tarvitatud bismuttartraadi iseloomule .

Nad tegid ka kindlaks , et sadestamise teel saadud bismuttartraa-
did ei ole hästi defineeritud ühendid , vaid oksütartraatide segu .
Neid oksütartraate viinahappega digereerides võib kindlamaid substant-
se hapede omadustega saada . Alkalibismuttartraatide valmistamisel

peab vahet tegema hapude ja neutraalsete substantside vahel, et arusaamatustest hoiduda. Kaubandusproduktide koosseis on lahkuminev, suuremalt jaolt on nad enam - vähem kompleks - bismutühendite segud. Ühendit, mis Sb - K - tartaricum'ile vastaks, ei läinud autoritel korraldada valmistada.

Prof. G. G i e m s a ja dr. W. Weise^{1b)} kirjutavad Bi₅-lahuse valmistamisest järgmist:

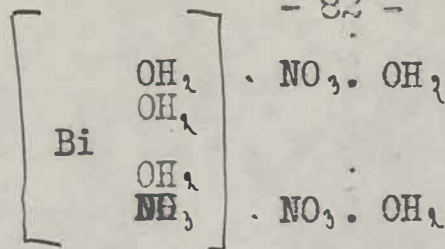
" Katsetel süfiliseeritud kodujänestega peab preparaadi keemiliste omaduste peale rõhku panema, sest vastasel korral võib juhtuda, et preparaat lagunemine on ja talt värske preparaadi mõju odada ei võigi. Nimelt on Bi₅ kalduvus suure lahjenduse puhul hüdrolüütiliselt laguneda. Kuna kliinikutes tarvitatakse 0,5% ja tugevamad lahused kaemat aega stabiilsed on ja läbipaistvaks jäävad, lähevad 0,001% lahused varsti sogaseks, kusjuures bismutoksüüd ehk bismuthüdroksüüd sadestub. Säärane lagunemine leiab peaaegu silmapilkselt aset, kui tarvitatakse vesi, nagu see harilikult laboratooriumides destilleeritud

veega on , süsihaput gaasi sisaldab . Alles peale põhjalikku keetmist saame meie vee , mis rahuldavad lähipaistvad lahused annab . Sogaste Bi_5 - lahuste väike mõju laseb ennast kergesti selle läbi seletada , et nad lahustuviibiva , kompleksühendina seotud bismuti asemel kolli - daalselt suspendeeritud , järjekult lahustumatut bismutoksüüdi si - saldavad , millest meie K o l l e katsete põhjal teame , et kui te - da isegi maksimaaldoosis (0,005 g pro Kg kodujänest) vereringjooksu süstida , ta vähematki mõju Spir. pallida peale ei avalda . "

" Korduvalt destilleeritud vesi nagu seda prof. K o l l e oma kat - sete juures tarvitab , ei kõlba , sest et vees olemasolev CO_2 destil - leerinisel destillaati üle läheb . "

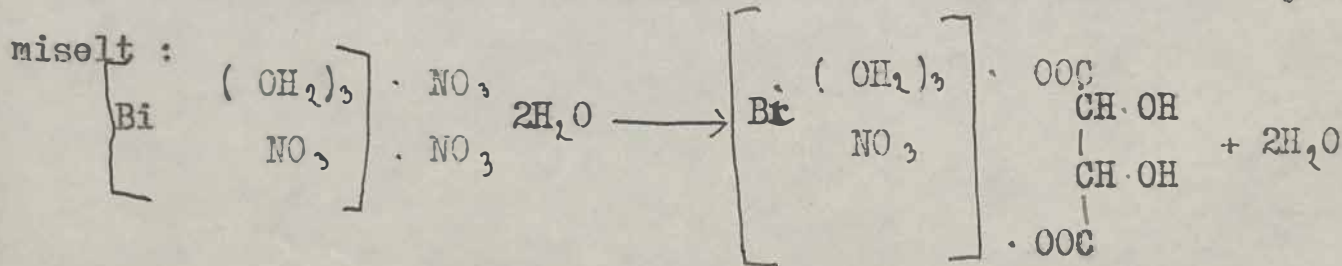
Varsaavi riiklises rohuteaduse - instituudis uurisid alkalibismu - tüültartrate B. H e p n e r ja A. L i k i e r n i k . Autorid sel - gitasid bismutnitraadi vormelt . Nad jõuavad otsusele , (vt. ka lk.

) , et selle ühendi vormel peaks järgmine olema :

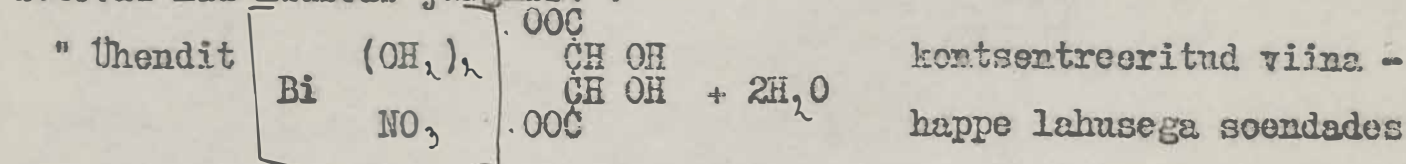


Nad arvasid , et nende bismutnitraadi vormuleerimisega kooskõlas peaks kahe ionogeenselt seotud salpeeterhappe jäägi asetamise või -malust teiste rühmade läbi ootama . Kõige kohasemaks selleks ümberasetamiseks osutus viinahape .

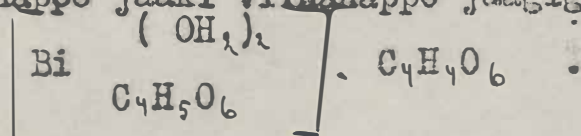
Nagu see meile eelpool öeldust teada , näitasid juba R o s e n - h e i m'i ja V o g e l s a n g'i tööd (lk. 57) , mis hiljemini ka T e l l e poolt tõendust leidsid , et viinahappe mõjul alati üks molekul NO ühe molekuli Bi kohta alal hoidub . H e p n e r ja L i - k i e r n i k tegid kindlaks , et ka viinahappe ülihulga mõjul külmas reaktsioon samas suunas läheb . Nad vormuleerivad seda järg-



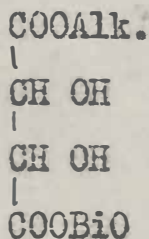
Oma ettekandes Poola keemikute ühingu koosolekul septembris 1924 ütlevad nad muuseas järgmist :



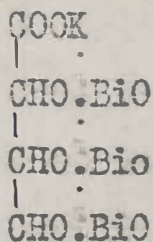
võib salpeeterhappe jääki viinahappe jäägiga asendada :



" See ühend on heaks materjaliks alkalibismuttartraatide valmistamisel . Nagu vormelist näha , on siin iseäranis suured võimalused järgmise happederivaadi tekkimiseks :

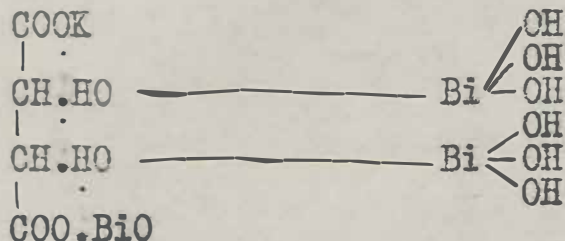


Tõesti on ka R o s e n h e i m ja V o g e l s a n g KOH:ga mõju - des ühendi saanud , millele nad järgmise vormeli andsid :



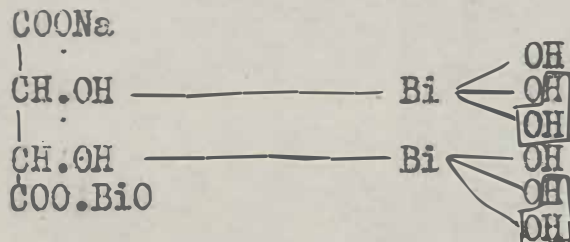
" Vastavat Na - ühendit ei ole nimetatud uurijatel teatavasti mitte korda läinud valmistada . Katsed ; millede sihiks on olnud Na - ühendite saamine ; on näidanud ; et võimalik on teda valmistada ; peab aga täpsaid eksperimentaalseid tingimusi punktipealt täitma ; sest et vastasel korral , näit. vähese NaOH ülihulgas olemise puhul ; $\text{Bi}(\text{OH})_3$ tekib . Ka CO_2 olemasolu puhul lahustusvees ehk suure lahjenduse puhul järgneb lagunemine , mis meie vormelitega täiesti koos - kõlas on . Tribismutüülhappe Na - ja K - soolad võtavad õhusseismisel onessesse CO_2 . Kõik need omadused juhtisid meid mõtte peale , et alkalibismutüültartraadid on $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ja tartraatide additsioonühendid ; nagu seda on W e r n e r'i hüdroksüsoolad . Sellega oleks nende ühendite tundlikkus õhu CO_2 vastu , nagu seda M o s e r ka bismuthüdrok-

süüdi juures tähele on pandud ; ja nende lagunemine lahjendatud la -
hustes selgitatud . Järjekult oleks R o s e n h e i m'i kaaliumbis-
mutüültartraadi vormel järgmine :



" Soola empiiriline koosseis vastab sellele vormelile . "

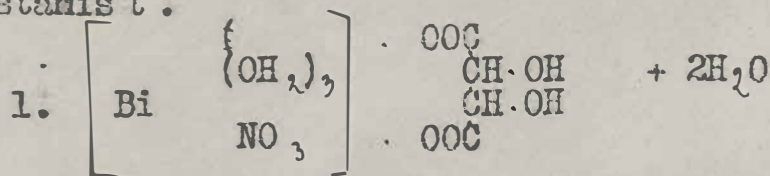
" Na - sool eraldub selle poolest eelmisest , et ta 2 veemolekuli
kaotab , millega ka mõlemate soolade mitmesugused omadused seletatavad .
Na - soolal on nimelt järgmine konstitutsioon :



" See vormuleerimine seletab ka mono - , di - ja tribismutüülhapete
olemasolu võimalust , samuti ka neutraalsete tartraatide bismutüül -

ühendite ; millede peale kui additsioonühendite peale vaadata tuleb , olemasolu . Siit selgub ka see asjaolu , et alkalibismutüülatsetaate valmistamise katsed siiani ei ole tagajärgi andnud . Siin peab märkima suurt sarnasust , mis nende ühendite ja vasetartraatide vahel olemas on . "

Oma töö eksperimentaalses osas (Alex. R o s e n b e r g'i kaastöötamisel) kirjeldavad autorid mitme bismuttartraadi ja alkalibismuttartraadi valmistamis t .



48,5 g bismutnitraati lahustatakse 66 sm³ lahjendatud salpeeterhappes (5 sm³ HNO₃ 1,4 ja 35 sm³ vett) . Saadud lahusele lisatakse juurde 45 g viinahappe lahust 60 sm³ vees . Mõne aja pärast eralduvad läbi - paistvast lahusest valged prismaatilised kristallid . Sool pressitakse veest vabaks ja kuivatatakse õhus .

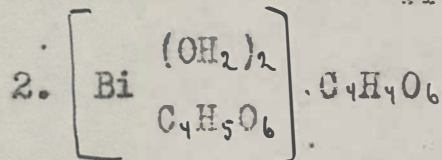
0,2463 g subst.: 0,1464 g BiPO₄

0,1794 g " 0,1066 " "

25,17 mg subst. : 0,608 sm N(19: 727 mm)
Välja arv. : Bi 41,06% N 2,75%
Leitud : Bi 40,85% N 3,09%

Sool annab raudsulfaadiga ja väävelhappega selgesti salpeeterhappe reaktsiooni . Veega hüdrolyseerub ta ; mida kristallvee olemasolu esimeses sfääris põhjustab . Leelistes lahustub ta ; alkalibismutüül - tartraate tekidades . Lapitsal kuumutades annab ta helekollase sulatise , mis edaspidisel kuumutamisel ikka tumedamaks muutub ja lõpuks söestudes ära põleb .

Katsed ; NO₃- rühma külmas teiste happejääkidega asendada , ei õnnestunud .



NO₃ sisaldavat substantsi konts. viinahappelahusega keetes võib NO₃ viinahappe jäägiga asendada . H e p n e r 'i ja L i k i e r n i k'i poolt on see reaktsioon järgmiselt läbi viidud :

45 g viinahappe konts. lahusele 60 sm³ vees , mis keemiseni soenda-

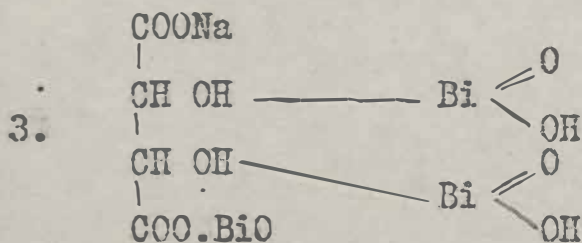
takse , lisatakse portsjoniviisi 25,5 g nitroühendit juurde . Erlen -
 meyeri kolb kaetakse lehtliga ja soendatakse 2 - 3 tundi keemiseni .
 Lenduvates aurudes võib selgesti salpeeterhapet tõestada . Peale seda
 filtreeritakse , pestakse küllastatud viinahappelahusega ja kuivata -
 takse õhus .

0,2513 g subst.: 0,1303 g BiPO₄

0,2261 g " 0,1263 g "

Välja arv.: Bi : 38,38%

Leitud : Bi : 38,22% ; 38,40% .



Seda huvitavat ühendit võib nii valmistada , et bismuttartraat täp -
 salt välja arvatud NaOH-lahuses lahustatakse ja vastavalt kristal -
 liseeritakse . See ühend näitab selgesti additsioonühendi omadusi . Ku -
 ni 0,5% lahustes on ta stabiilne ; edaspidisel lahjendusel lagunevad

aga lahused , bismuthüdroksüüdi eraldades . Kooskõlas autorite poolt ülesseatud vormelitega , on see ühend CO_2 -tundlik . Kui lahustusvesi CO_2 sisaldab , siis tekivad suuremgi kontsentratsiooni juures lahustumatud sademed , mis bismuthüdroksüüdi suure tundlikkusega süsihappe vastu põhjustatud . Nõrkade hapete juurdelisamisel ilmub sade , mis uuesti leelistes lahustub .

0,2186 g subst . : 0,2257 g BiPO_4

0,1784 g " 0,1850 g "

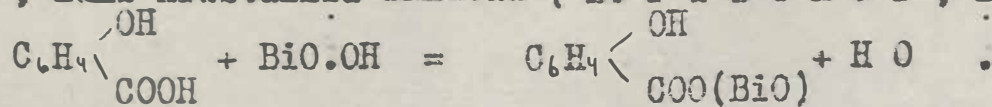
0,1861 g " 0,0358 g CO_2 ja 0,00681 g H_2O

Välja arvut. : Bi 71,25% ; C 5,45% ; H_2O 68% .

Leitud : Bi 70,98% ; 71,29% ; C 5,24% ; H_2O 41% .

Bismuti aromaatilistest ühenditest saadakse alusline bismutsalitsülaat (lk. 10 ja 32) sel kombel , et 484 jaost neutraalsest bismutnitraadist saadud bismuthüdroksüüd (ta valmistamise üle vt. lk.43) ära pestakse ja talle 138 jagu salitsüülhapet juurde lisatakse . Segu soendatakse veevannil , väljaaurutatud vae asemel uut juurde lisa-

des , kuni kristallid ilmuvad (B. F i s c h e r , B. G r ü t z n e r) :



Tekkinud sadet pestakse veega ja kuivatatakse 70 - 75° juures .

P i e o n⁽¹⁾ valmistab uuemal ajal aluslisi bismutsalitsülaate ja -bensoaati kollase oksüüdi 6 - tunnilise keetmise teel ülihulgas oleva salitsüül - ehk bensoehappe veelahusega . Soolade koosseis on (hape)₆ . Bi₄O₃ . Ta valmistas ka neutraalset kristallinilist bismutsalitsülaati bismatnitraadist ja salitsüülnaatriumist glütseriini juuresolekul ; nagu näeb G. o d f r i n i poolt bensoaadi valmistamiseks tarvitu - sele oli võetud .

Bismutoksüüdijodiidgallaat , airool , bismutiühend trioksubensoehap - pega , mis uuemate preparaatide hulgas bismodiini nime all tuntud (lk. 15 ja 34) valmistatakse dermatooli ja HJ-happe soendusel . Soendamist jätkatakse senikaua ; kuni kollane värv täiesti hallikasrohelisteks muutub ; Saadakse ka värskelt sadestatud bismutoksüjodiidi (BiOJ) gallushappegaga digereerides (L u d y) .

B a u e r⁽⁶⁹⁾ sai polühüdrosüülbismutiühendi tarvitamisel ühe 7-jood-
- 8 - oksühinoliin - 5 - sulfohapu bismutiühendi , mis teistest samal
viisil saadud bismutiühenditest selle poolest eraldub , et ta saami -
sel neutraalse naatriumisoolana lahusesse jääb , tähendab , teda mitte
leelise ülihulgas lahustama ei pea . See preparaat resorbeerub K o l -
l e katsete põhjal ruttu ja näitab head indeksit kodujäneste süüfili-
se ravitsenise .

Kiniin-bismutjodiid-preparaadid (lk. 38) saadakse kiniinisoolade
veelahuste sadestamise teel kaaliumbismutjodiid - lahusega punaste
sademete näol . Sademete koosseis näitab aga suuri kõikumisi , mis
sadestamise ajal aset leidnud kvalitatiivseist ja kvantitatiivseist
tingimustest oleneb . Kaubanduses on olemas " BiCHJ " - preparaate
22,8% , 30% ja 50% bismutisisaldusega .

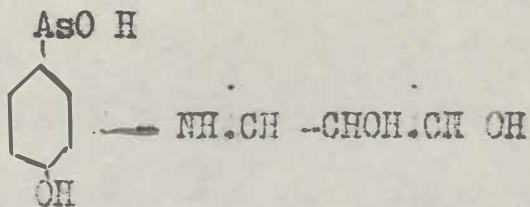
Bismutarseeni kombinatsiooni binetaali (lk.39) valmistasid paar
aastat tagasi L e v a d i t i , F o u r n i e r ja S c h w a r t z⁽⁴⁸⁾ .

Nad said teda stovarsooli peale , mis 27% As sisaldas ; naatrium-

kaaliumbismuttartraadiga (30% bismuti) mõjudes . Saadud valge sade muutus peale pesemist ja kuivatamist kollaseks .

Ka B a u e r⁽⁶⁾ on bismutarseeni ja bismutelavhõbeda kombinatsioonide valmistamist uurinud . Anorgaaniliste bismutisooladega nõrgalt hapus lahuses salvarsaani peale mõjudes sai ta pruuni lahuse , millel metallisalvarsaani omadused . Leelistega tekib pruun sade , mis leelise ülihulgas tumepruuni värviga lahustab . Anorgaaniliste bismutisoolade asemel võib ka kompleks-bismutüülhapete alkalisoolasid tarvitada (D. R. P.) .

Arsiinhape bismutisoolad ei ole lahustuvad . Kui aga arsiinhap - peid tarvitada , mis ühtlasi ka hüdroksüülrühma sisaldavad , siis saadakse ühendid , mida võib lahustuvateks alkalisooladeks üle viia , kus bismut kompleksilt sootud on . Isäärasis väärtuslik ühend tuletatakse 3 - amiino - 4 - oksüfenüülarsiinhappest . Kui amiinorühma dioksü - propüüljääk sisse viia , siis annab nii saadud diksüpropüül - 3 - amiino - 4 - oksüfenüülarsiinhape

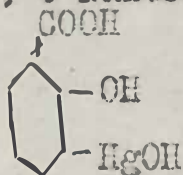


ühe bismutiühendi , mis neutraalseid lahustuvaid
alkalisooli tekitab ja millel kõrgeväärtusline antilueetiline mõju on.

Ühendid , mis bismuti ja elavhõbedat sisaldavad *lasevad/endid/bis/*
mitisooladeks , valmistas Bauer kahel viisil . Elavhõbeda orgaanilised

ühendid , mis ühelajal ka happejääki sisaldavad , lasevad endid bis -
mutisooladeks üle viia (D: R. P.) . Näiteks nimetatagu merkuurisa -

litsüülhappe bismutisoolad



samuti merkuuribensoehappe - ja merkuuriantraniilhappe soolad .

Teine meetod seisab kompleks - bismatüülhapete merkuuro - ja mer -
kuurisoolade valmistamises (D.R.P.) näit. bismatüülviinahappe , bis -
matüülgallushape . Mõlemad viimased seovad niihästi bismuti kui ka Hg
maskeeritult .

Mitteantilueetilistest uuematest bismutpreparaatidest valmistatakse

Bismutum acetylosalicylicum (lk. 40) bismutisoola manniidilahuse ja naatriumatssetüülsalitsülaadilahuse segamisel (vt. ka lk. 139) .

Sumaroma jao uuemate bismutpreparaatide valmistamisviiside üle puuduvad aga igasugused andmed , sest et produtseerijad seda saladuses hoiavad .

3. Ajaloolist.

B a s i l i u s V a l e n t i n u s räägib XV aastasajal bismutist. Vanematel autoritel leiduv nimi M a r c a s i t a tarvitati ka mitmesuguste teiste metallide ja metallimuldade kohta. XVI aastasajal nimetas P a r a c e l s u s bismuti " V i s m a t " ja liigitas teda poolmetallide hulka. A g r i c o l a nimetab teda " B i s e m u - t u m ". L e m e r y vahetab teda 1675 a. veel tsingiga ära ja jutustab, et teda arseenisisaldavast Sn:st viinahappe ja salpeetriga sulatades kunstliselt valmistatakse. Seda valmistusviisi kirjeldab hiljemini (1754 a.) ka J u s t i . Bismuti omadusi uuris 1739 a. P o t t ; ta reaktsioone 1779 a. B e r g m a n n . Bismutiühendid on B e r z e l i u s ; L a g e r h j e l m , J a c q u e l i n ; S t r o m e y e r ja hiljemini H e i n t z , A r p p e ; F r e m y ja S c h e i d e r uurinud .

Kaua aega oli alusline bismutnitraat ainuke bismutpreparaat . 1786 a.

tarvitas O d i e r nitraate maokrampide vastu , 1830 a. hakkas teda R e e a m e i r sooltekatarrri puhul tarvitama . Siis võeti bismutisoolad tuloahaavade arstinitena tarvitusele ja röntgenodiagnoosis kont - rastainena . Alusline karbonaat ja valerianaat leidsid ainult piira - tud arvul tarvitamist .

Tõsisemad konkurendid ilmuvad aluslisele nitraadile alles mineva aastaja 80:tel aastatel aluslise bismutisaltsülaadi ja 90:tel aastatel aluslise bismutgallaadi näol . Sel ajal tärkav ja pärast alatasa ning ühtepuhku suurenev " uute arstimite " produktsioon ei jätnud ka bismu - tiühendid puutumata .

Aluslist gallushaput bismutit valmistas esmakordselt 1841 a. B l e y, terapis hakkas teda R. H e i n t z ja teised 1895 a. kui lõhnata jodoformi aseainet tarvitama .

1893 aastast peale vabritseeritakse bismutfenooliühendeid dr. v. H e y d e n'i järeletulijate poolt patenteeritud valmistusviisi järe - le ja tarvitatakse soolte antiseptikumina ja jodoformi aseainena .

1895 a. soovitasid V e i e l ja teised bismutoksüjodiidi terapias tarvitusele võtta .

Mineva aastasaja lõpul ilmusid müügile ka bismutoos , gastrosaan ; tannismuut , airool , kseroform ja noviform (Tetrabrombrenzkatechin - bismut) . Siiski oli bismutpreparaatide arv tol ajal võrdlemisi väike .

1889 a. soovitas prantslane B a l z e r esimesena bismutpreparaate süüfilise ravitsemiseks võtta . Ta pidi aga oma uurimised katkestama ; sest et bismuttsitraat , millega ta katseid tegi , talle väga kihvti - ne paistis olevat . B a l z e r'i uurimised unusid ja nii möödus 30 üle 30 aasta .

Ka U h l e n h u t h (1908) , K o l e ja R i t z (1909) ja E h r l i c h ja K a r r e r (1913) tegid katseid tarvitada bismuti spiroheetide infektsioonide puhul , aga katsed ebaõnnestusid ja K o l l e ja R i t z jõudsid koguni ervamisele (1919) , et koloidaalne bismut mingisugust mõju süfiliseeritud kodujänese spirohee-

tide ja schankri peale ei avalda .

S a u t o n ja R o b e r t'il oli alguses rohkem õnne . S a u t o n tõestas 1914 a. , et bismutil on takistav mõju TBC - batsillide peale. Mõlemad uurijad näitasid ühiselt 1916 a. , et bismutkealiunaaatriumtartraat in vivo ja in vitro spirille ja trüpanosoome tapab . Nad lootsid seda ka inimese süüfilise juures tõendada võida ja võib - olla oleks see neil ka õnnestunud , aga sõda tõmbas nende kavatsusest kriipsu läbi . S a u t o n langes ilmasõjas ...

Allos S a z e r a c ja L e v a d i t i uurimised 1921 a. naatrim - kaaliumbismuttartraadiga aitasid seks kaasa , et bismutiühenditele rohkem tähelepanu kingiti ja neid uurima hakati .

Prantsusmaal ilmus esimene süüfilise ravimiseks määratud uus bismutpreparaat , trepool , 1922 a. Samal aastal ilmus ka esimene saksa bismutpreparaat bismogeenool müügile . Sellest ajast peale , iseäranis aga 1923 ja 1924 a. leiab elav bismutpreparaatide tootmine aset ; suu - rem tootseeria on Saksamaal . Praegu võiks siiski ütelda , et tootseerimise on mõõna märgata .

4. Farmakopöade nõuded ja puhtuse- katsed.

Et katselise osas farmakopöade nõuete ja puhtusekatsete juurde nii mõnikord mõnigi kord tagasi peab pöörduma, siis on huvitav jälgida, mis üks või teine arstirohtude raamat bismuti orgaaniliste ühendite kohta lausub. Vaatluse alla tulevad ainult need preparaadid, milledega käesolevas töös katseid on tehtud.

Aluslise bismutsalitsülaadi juures on võrdluseks mitme farmakopöa nõuded ette toodud.

Äsjailmunud Saksafarmakopöa VI, 1926, ütleb aluslise bismutsalitsülaadi kohta järgmist:

Bismutum subsalicylicum, $C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ CO_2BiO & (2) \end{cases}$.

Sisaldab 56,5 - 58,5% bismuti.

Bismutnitraati 5 jagu;

lahjendatud äädikhapet 12 jagu;

ammoniaagilahust ca 17 jagu;

salitsüülhapet 1,45 jagu ;
ja vett tarviduse järele .

Bismutnitraat lahustatakse lahjendatud äädikhappes , lahusele lisa -
takse 40 j. vett juurde , kui tarvis , filtreeritakse ja valatakse siis
17 j. ammoniaagi ja 65 j. vee sekku . Vedelik peab lakmuspaberit si -
niseks värvina . Kui tarvis , lisatakse veel natuke ammoniaaki juurde .
Sadet pestakse niikaua dekanteerinisel veega , kuni pesuvesi enam vää -
velhappe ja raudsulfaadiga värvilist tsooni ei anna . Siis asetatakse
sade portselankaussi , hõõrutakse sooja veega piimataoliseks seguks ja
soendatakse salitsüülhappe juurdelisamisel niikaua veevannil , kuni
filtraat jahtumisel läbipaistvaks jääb . Sade korjatakse siis märja li -
nase rätiku peale , pestakse sooja veega ; kuni pesuvesi enam lakmust
punaseks ei värvi , ja kuivatatakse 70° juures .

Alusline bismutisool on valge pulber , lõhnata ja maitseta , ei la -
hustu vees ega alkoholis . Kuumutamisel söestub ja jätab kollase jäägi
järele .

Kui aluslisele bismutsalitsülaadile lahjendatud rauakloriidi (1+19) juurde valada, värvub sega violetiks. 0,5 aluslist bismutsalitsülaati värvub peale loksutamist 5 sm³ veega ja mõne tilga naatriumsulfiidi lahuse juurdelisanisel pruunikasmustaks.

Kui 0,5 aluslist bismutsalitsülaati 5 sm³ veega loksutada, siis ei pea filtraat mitte silmapilkselt punaseks värvima (vaba salitsüülhape). 1,5 g aluslist bismutsalitsülaati tuhastatakse portselaantiiglis; jääk lahustatakse soendades 10 sm³ salpeeterhappes ja lahus lahjendatakse kuni 30 sm³:ni. See lahus ei tohi ühe tilga baariumnitraadilahusega (H₂SO₄) ega 10 sm³ lahjendatud väiavelhappega (Pb-, Ba-soolad) muutuda; ei ka ühe tilga hõbedanitraatilahusega (HCl) enam kui opalitseerivalt sogaseks minna. Ammoniaagi juurdelisanisel peab ta värvi tunduvalt andma (vasesoolad). Kui 2 sm³ sama lahust 5 sm³ veega lahjendada ja 1 sm³ naatriumsulfiidi lahusega tugevasti läbi loksutada, siis tohib filtraat peale üleküllastamist 2 sm³ ammoniaagiga ammonoksalatlahusega ainult nõrgalt sogaseks muutuda (kaltsiumisoolad).

6 sm³ sama lahust segatakse 20 sm³ veega ja lisatakse kahe grammi ammoniumkarbonaadilahust 20 sm³ vees juurde ; segu keedetakse lühikest aega ja aluslist bismutkarbonaadi sadet filtreeritakse kuumalt . Filtraadi aurutusel saadud jääk ei tohi peale niisutamist 1 tilga väävelhappega ja kuumutamist mitte rohkem kui 0,003 g kaaluda (magneesiumi-, alkalisoolad) . Kui 0,5 g aluslist bismutsalitsülaati 5 sm³ NaOH-lahusega soendada , ei tohi ammoniak eralduda (ammoniumisoolad) ; kui segu 0,5 g ~~aluslist~~ tsingipuru ja raua juurdelisanisel soendada , siis tohib niisutatud lakuspaber , mida segu kohal hoitakse , ainult nõrgalt siniseks muutuda .

S i s a l d u s e m ä ä r a m i n e :

0,5 g aluslist bismutsalitsülaati tuhastatakse portselantiiglis . Kui jääki väheses hulgas salpeeterhappes lahustada , lahus välja aurutada ja jääki kuumutada , siis peab 0,315 - 0,326 g bismutoksüüdi järele jääma , mis 56,5 - 58,5% bismutile vastab .

Kui sada jääki 5 sm³ soolhappes soendades lahustada ja lahust 5 sm³

naatriumhüpfosfiitlahusega uuriklaasiga kaetud tiiglis tundi vee -
vannil soendada , siis ei tohi segu tumedat värvingut omandada (ar -
seeniühendid) .

Vahtguse eest hoida .

Samasugused põhjalikud eeskirjad toob saksa farmapöö ka B i s m u -
t u m b i t a n n i c u m ' i , B i s m u t u m t r i b r o m p h e -
n y l i c u m ' i , a i r o o l i ja B i s m u t u m s u b g a l l i -
c u m ' i kohta .

P õ h j a - A m e e r i k a Ü h e n d r i i k i d e f a r m a k o -
p ö a V I I I , 1905 , seab aluslise bismutsalitsülaadi kohta järgmised
nõuded üles :

B i s m u t u m s u b s a l i c y l i c u m ei pea mitte vähem
kui 62% ja mitte rohkem kui 64% puhast bismutoksüüdi andma .

Valge või peaaegu valge , amorfne või kristalliline pulber , lõh -
nata ja maitseta , ei muutu õhu mõjul . Peaaegu lahustumata külmas
vees ; pikemaajalisel keetmisel läheb osa salitsüülhapet lahusesse ,
kusjuures enam alusline bismutsalitsülaad järele jääb . Ta lahustub

osaliselt ning lagunedes sool- ja salpeeterhappes, kusjuures valge räitsakane salitsüülhappe eraldub.

Kui aluslist bismutsalitsüülaati 120°C (248°F) kuumutada, ei tohi ta rohkem kui 1% vett kaotada; edasi kuumutades söestub ta, 15-puks kollast jääki andes, mis sool- ja salpeeterhappes lahustub ja mida ammoniumsulfiid mustaks värvib.

Kui aluslist bismutsalitsüülaati 5 tilga rauakloriidi lahusega 10 cm^3 vees loksutada, ilmub sügav violet - sinine värv.

Kui 1 g aluslist bismutsalitsüülaati 10 cm^3 lahjendatud soolhappega loksutada ja filtreerida, siis annab pestud ja kuivatatud järelejääk salitsüülhappe reaktsioonid. Kui filtraati vee ülihulka valada, ilmub raske valge sade, mis aluslisest bismutkloriidist koosneb.

Kui 1 g soola 5 cm^3 kloroformiga loksutada, vedelik läbi kahekordse filtreerida ja teda siis 5 cm^3 vette valada, mis 3 tilka rauakloriidi sisaldab, ei tohi kahe vedeliku kokkupuntumiskohal 5min. jooksul violet tsoon ilmuda (vaba salitsüülhappe puudumine).

Kui 3 g aluslist bismutsalitsülaati portselantiiglis kuumutada ja peale ~~ja peale~~ jahtumist temale salpeeterhapet peale valada, siis peab peale nõrka soendust lahustus täielik olema; kui seda lahust ca 4 sm³: ni kontsentreerida ja 100 sm³ vette valada; filtreerida, filtraat 5 sm³ portsjonitesse jagada, siis peab igaüks nendest B i s m u t u m s u b c a r b o n i c u m'i all kirjeldatud puhtusenõuetele vastama (Pb, Cu; Ag, sulfaatiooni peandumine; mida harilikkuude reaktiividega tõestatakse).

Kui 0,2 g aluslist bismutsalitsülaati 3 g salitsüülhapu naatriumiga ja 5 sm³ destilleeritud veega ära hõõruda, siis ettevaatlikult 5 sm salpeeterhappesaba väävelhappe peale valada, mis katseklaasi asetatud; siis ei tohi silmapilkselt punast või pruunikaspunast tsooni ilmuda (nitraadid).

Jääk; mis 2 g soola kuumutusest ja vastavast käsitlesest (vt. allpool) järele jäänud; ei tohi B e t t e n d o r f f'i reaktiiviga As näidata.

Kui 1 g aluslist bismutsalitsülaati 120° C (248° F) kuivatada , siis portselantiiglis ära põletada ja peale jahtumist 5 sm³ salpeeterhapet tilgaviisi jäägile juurde lisada , soendades kuni täielise lahustusenä , siis kuivaks aurutada , ja kuumutada , siis ei tohi bismutoksüüdi järelejääk mitte vähem kui 0,62 g ega rohkem kui 0,64 g kaaluda .

B e t t e n d o r f f 'i As - proov tehakse nii :Ettekirjutatud $\frac{1}{2}$ kvantum substantsi lahustatakse 5 sm³ kontsentreeritud soolhappes ; valatakse puhtasse katseklaasi , lisatakse 5 sm³ värskelt valmistatud SnCl₂:ga küllastatud soolhappelahust juurde , keedetakse 15 min. keevas veevannis ja lastakse katseklaasis 1 tund seista . Kui As on lubamatul määral olemas , siis on vedelik pruunikas ; kui katseklaasi valge aluse peale asetada ja lahuse peale ülevalt vaadata .

Bismutammoonitsitraadi kohta ütleb sama farmakopöa järgmist :

B i s m u t u m - A m m o n i u m c i t r i c u m peab mitte vähem kui 48% bismutoksüüdi andma .

Bismuttsitraati 100 g^m

ammoniaaki ja

destilleeritud vett kuni tarvisminev hakk .

Bismuttsitraat segatakse 200 sm³ destilleeritud veega ja hõõrutakse ta peeneks ; soendatakse sega veevannil ja lisatakse vähehaaval ammoniaaki juurde , kuni sool täielikult on lahustunud ja vedelik neutraalselt või vähe leeliselt reageerib . Siis filtreeritakse , enrutatakse veevannil kuni siirupikonsistentsini ja laotatakse klaasplaatide peale nii laiadi , et sool peale kuivanist soomuseid moodustaks . Valguse eest hoida .

Läikivad , läbipaistvad soomused , lõhnata ; metallilise maitsega , õhus muutuvad ammoniaagi kaotuse tagajärjel läbipaistmatuks .

Lahustub hästi vees , vähe alkoholis .

Tugevasti kuumutades suitseb sool ja jätab musta kollasepinnalise jäägi järele ; mis soojas salpeeterhappes lahustub . Kui seda hap - polahust vee ülihulga sisse valada ; ilmub valge sogadus .

Soola veelahus on lahuse suhtes neutraalne või nõrgalt leeline .

Kui teda NaOH keeta ; siis eraldub ammoniak . Ta veelahus annab H_2S musta sademe .

Kui viimase filtraati keetmise teel H_2S vabastada ja jahutada , siis annab üks osa temast lubjaveega keetes valge sademe .

Kui jahutatud filtraadi teist osa võrdse mahu konts. salpeeterhap - pevaba väävelhappega segada , uuesti jahutada , rauasulfaadi kristall - sega sisse lasta , siis ei tohi kristalli ümber pruuni või pruunikas - musta värvi ilmuda (nitraadi puudumine) .

Kui 3 g soola ära põletada ; jääki tarvilises hulgas soojas salpee - terhappes lahustada ja lahus 100 cm^3 vette valada , siis peab valge sade tekkima . Kui sega filtreerida , filtraati veevannil 30 cm^3 :ni aurutada ; uuesti filtreerida ja nat filtraati 5 cm^3 portsjoniteks ja - gada ; siis peavad need jaotatud osad vastavate reaktiividega Pb , Cu ; Ag ja SO_4 puudumist näitama .

3 g preparaati ei tohi B e t t e n d o r f f'i reaktiiviga As näi - data (vt. lk. 106) .

Kui 1 g soola portselantiiglis kuumutada ; jahutada , 5 cm³ salpee -
tergapet tilgaviisi juurde lisada ; soendada kuni jäägi lahustuseni ;
kuivaks aurutada ja uuesti kuumutada , siis ei tohi bismutoksüüd vä -
hem kui 0,48 g kaaluda .

Põhja - Ameerika Ühendriikide farmako -
pöa käsitleb ka Bismutum subgallicum'i ja Bis -
mutum citricum'i .

Briti farmakopöa 1898 nõuab alusliselt bismutsalit -
sülaadilt järgmist :

Bismutsalitsülaat ehk oksüsalitsülaat
 $C_6H_4OH.COOC.BiO$ valmistatakse bismutnitraadi ja salitsüülhappu naatriumi
reageerimisel . Valge või peaaegu valge amorfne pulber , ei lahustu
vees . Ta annab bismutile iseloomulikke reaktsioone . Rauakloriidilahus
värvub bismutsalitsülaadi juurdelisamisega violetiks . Ta tohib ainult
nõrga reaktsiooni vaseprooviga nitraatide peale anda ; 90% alkohol ,
mida bismutsalitsülaadiga loksutati , ei tohi rauakloriidiga violetti

värvi anda (vaba salitsüülhappe puudumine) . Na - karbonaadilahu -
sega scendades peab segu vedel osa uraaninitraadi juurdelisamisel ;
kui ta mitte alla 1% salitsülaati ei sisalda , kollakaspruuni sademe
andma . Iga gramm bismutsalitsülaati peab 0,7 g bismutsulfiidi and -
ma . Kui kuumutada , lendub salitsüülhape ja 62 - 64% bismutoksüüdi
peab järele jääma . Ta ei tohi Ag , Pb , Cu , As , Fe , Zn , Ca , Mg ,
Se , Te , -kloriide ega -sulfaate sisaldada .

H e n r y S t o u t ⁷⁶⁾ uuris 1921 a. suure hulga bismutoksüükarbonaadi,
b. tsitraadi , b. salitsülaadi ja b. subgallaadi proove läbi ja leidis
igalpool kaltsiumi jälgi , mida B r i t i f a r m a k o p ö a ei lu -
ba ; A m e e r i k a ja J a a p a n i f a r m a k o p ö a d luba -
vad soolades kuni 0,3% kõrvalaineid . Autor loodab , et järgmine Briti
farmakopöa väljaande kuni 0,3% kaltsiumi lubab .

C o r f i e l d ja B o y e s ⁷⁶⁾ (Chem. & Drug . 1921) juhivad selle -
le tähelepanu , et sellest hoolimata , et Briti rohut. koodeks nõuab,
et bismutfenolaat peab 69,28% Bi₂O₃ ja 27,89% fenooli sisaldama ; kau -

banduseproduktid teda kunagi niipalju ei sisalda. Seitsmest proovist leidsid nad ainult ühest 11,4% fenooli, teistest aga vähem. Bismut-oksüüdisisaldus kõikus 84,18 - 86,55% vahel. Autorid tunnistavad, et nendel ei ole korda läinud bismutfenolaati valmistada; mis rohkem kui 14,76% fenooli sisaldaks.

Pallitsiidi bismutisisalduse kindlaksmääramist toimetatakse järgniselt (vt. "Archiv d. Pharmacie" 1925 a.):

Arakaalutud kvartskausikeses kuumutatakse 1,0 pallitsiidi sel kombel, et väike leek oleks 6 - 8 sm allpool kausi põhja. Kuumutuse kestel peab kausi uuriklaasiga kaetud olema. Kui kausi sisaldus on mustaks muutunud, eemaldatakse leek ja õhutatakse uuriklaasi üles tõstes. Siis pannakse uuriklaas vaheldavalt kausi peale ja tõstetakse jälle üles. Lõpuks kuumutatakse väheses hulgas salpeeterhappes; lahustatakse knivaks ja saadud jääki kuumutatakse uuesti. Bi_2O_3 peab 0,793g olema; mis 71,1% bismutisisaldusele vastab.

5. Farmakoloogia ja teraapia.

Väga huvitav on nähtus ; et nende elementide hulgas ; mis perioodilises süsteemis lämmastiku ritta kuuluvad ; palju niisuguseid leidub ; millel teatud infektsiooniliste haiguste puhul arstivad omadused on. Kuna selle rea 8 esitaja hulgas 5 sarnast elementi leidub ; nimelt As ; Sb ; Bi , Ta ja vanadium ; on ülejäänud 75 elemendi hulgast ainult kaks ; nimelt Hg ja Ag ; mis eelmistega teatud määral võiksid võistelda . Sellest on näha ; et mõnede põhiainetes keemiline sugulus ka bioloogilistes omadustes ~~pärast~~ / juba avaldub . Elementide hulka ; mida nende kuratiivsete omaduste pärast juba vanast ajast saadik tarvitatakse ; kuuluvad As ; Sb ja Bi.

Bismut on juba kauemat aega teraapias tarvitusel . Niihästi lokaalselt kui ka per os on ta mitmesuguste infektsiooniliste protsesside puhul heäd mõju avaldanud . Tähelepanu väärt on see asjaolu ; et alles uuemal ajal on leitud ; et bismutiühendid süüfilise puhul hästi mõ -

juvad (R. S a z e r a c ja E. L e v a d i t i) . Viimaste aastate kestel on see leidus ka Saksa arstide poolt tõendust leidnud . On kindlaks tehtud , et bismutelavhõbedaga enam-vähem analoogiliselt mõjub , aga et tal see paremus on , et vähemad intoksikatsiooninähtused temaga seltsivad .

Per os sissevõetult muutub bismut sooltes väävelvesinikumõjul bismutsulfiidiks , mis ei resorbeeru ja kehast faeces'iga eraldub .

Kogemused on näidanud , et lahustumatute bismutiühendite veesuspensioonid , samuti ka bismutisoolade veelahused subkutaansel ja intramuskulaarsel tarvitamisel tugevaid kohalikke valusid esile kutsusid , kuna lahustumatutel bismutiühendite õlisuspensioonidel seda halba omandust ei olnud .

Intramuskulaarsel süstimisel sadestub bismut kudedes niihästi lahustuvate kui ka lahustumatute preparaatide puhul .

L e v a d i t i ²⁹⁾ vaatab bismuti resorptsiooni kui bioloogilis - keemilise nähtuse peale . " Ükskõik , missugust soola ka organismie süs-

tita ; tõenäoline on see , et tsellulaarsed ja humoraalsed reaktsioonid teda dissotsieerivad ja metall kolloidina vabaneb. Sellel kujul viiakse ta rändurrakkude kaasabil kudedeaga tihedasse kontakti ; seal punitub ta spiroheetidega kokku ja hävitab neid . " Autori arvamise järele on ; tähendab ; leukotsüüdid need ; kes resorptsiooni kindlustavad ; missugust osa siin fagotsütoos mängib ei ole veel suudetud kindlaks teha .

Kui kauaks jääb intramuskulaarselt injitseeritud bismut injektsioonikohale püsima ? Selle üle annab röntgenipilt selatust ; sest et bismutisooladest röntgeni kiired läbi ei tungi . Uurimistest sel alal on selgunud ; et intramuskulaarsete bismutidepoode totaalresorptsioon väga pikkamisi edeneb ; kuna 1 - 3 kuud peale injitseerimist bismuti veel muskulatuuris leidub (B e r n a r d , V i a l a r d , V e i l l e t , W o l f f e r ²⁹⁾) . Depoo sisaldab järjekindlalt bismutiga üli - määrat ; mis organismi järjekindlalt bismutiga varustab ka siis ; kui ravimisperiood on möödunud .

Paljud uurijad on enne veel, kui bismuti süüfilisterapias tarvitama hakati, ta saatust organismis uurinud. Annu on teada, et bismuti maksas, neerudes, veres, südames, ajus, põrnas, lümfinaärmetes, kontides ja kopsus võib leida.

Bismuti võib kuses, faeces'es, sapis, süljes, higis ja pisarates tõestada. Suurem jagu temast eritub aga neerude ja süljenäärmete kaudu, millega ka albuminuuria ja stomatitise e sagedus seletatav.

Mida rutemini preparaat resorbeerub, seda rutemini ilmub bismut uriinis. Sellepärast võib ka mitmesuguste preparaatide eraldamiskii- ruse järele ta tarvituselevõtmise üle otsustada.

L a c a p è r e ja L a u r e n t⁽¹⁾ leidsid, et kui lahustuvaid bismutisooli ja kolloidaalset bismuti intravenoosselt süstida, siis ju- ba ¼ tunni pärast bismuti kuses võib leida. Nelja päeva pärast on bismuti eritumine lõppenud. Intramuskulaarsel süstimisel on bismuti uriinis alles teisel päeval leida ja 5 päeva pärast lõpeb ta eritumine.

Lahustumatud soolad näitavad järgmist :

Joodkiniinbismut ilmab neljandal või viiendal päeval uriinis ; teiste uurimiste järele aga juba 12 - 18 tunni pärast (H e r r m a n n ja N a t h a n) . Bismuttartraat tarvitab palju rohkem aega . Eraldanne algab alles 15 - 20 päeva peale injektsiooni .

Inimene on palju tundlikum bismuti vastu kui näit. katseloomad . Eitavate nähtuste hulka , mida bismutiga ravimine põhjustab , kuuluvad . :

1. Hambavalu ; 2. bismutikord igemetel , mis on organismi bismutiga küllastamise tundemärk ; 3. bismuti stomatitis ; 4. neerude vigastused ja 5. nahavigastused - nahk värvub pruuniks ; eksanteemid .

Et bismutiga ravimiseks eitavad nähtused on väga mitmekesised , siis võidakse arvata , et bismut on üldse kahtlane arstim , temaga ravimine kahe teraga mõök ; siiski ei ole sel antisüfilitikumil ühtegi nii halba omadust , mis pärast ta tarvitamist peaks loobuma . Suurem hulk ravitsusi möödub praegusel ajal ilma mingisuguste vahejuhtumusteta ja bismuti suurenev poolehoidjate arv näitab , et ta luesiterapias

kindla koha on kätte võitnud .

M e n d e l e j e v i tabelist järele vaadates leiame ; et Bi koht on Hg - horisontaali ja As - vertikaali kokkupuutekohal . Teoreetiliselt võiks nüüd järeldada ; et kombineeritud Hg - As ravimist bismutiga võiks asendada (A . K o g u t o v a ¹⁹⁾) . Kas see vaade õigustatud on , näitab tulevik .

Varemalt em osatud bismuti tervendavat mõju kuidagi seletada , praegusel ajal teame meie aga , et see nähtus haiguse tekitajate tapmises või nende nõrgendamises ; n.n. "Sisenises desinfektsioonis " seisab .

Varemalt tarvitatud substantsidel olid nende parasitotroopsete omaduste kõrval ka veel tugevad orgaanotroopsed omadused ; s.o. nad mõjusid ; näit. As ja Hg , mitte ainult parasiitide ; vaid ka parasiitide kandja enese rakkude peale tapvalt ning nende tarvitamine oli varemalt raskete komplikatsioonidega seotud ; mis ravimise peale halvalt mõjusid . Peale selle ; kui empiirilisel teel oli leitud , et Sb ja As teatud orgaanilistes ühendites (Sb - K -tartaricum , Atoxyl)

orgeanotroopia parasitotroopia kasuks nõrgendatud on ja võimalus on sünteesi teel veel mõjuvamaid ühendeid valmistada, hakkas teatavasti P. Ehrlich nende probleemide juures süstemaatiliselt tööta - ma ja pani aluse uuele teadusele, eksperimentaalsele kemoterapiale.

Bismuti antiparasitaarsed omadused olid kuni uuema ajani tundmatud. Alles 1914 a. läks Robert ja Sauton'il korda seda kindlaks teha, et bismutkaaliummaatriintartraat lindude spirohetoosi peale head mõju avaldab.

Bismuti mõju trüpanosoomide peale näis aga ka juba Ehrlich'ile tuttav olevat, sest juba 1909 a. juhib ta oma töös trüpanosoomide parandatava resistentsi peale bismuti suhtes tähelepanu, ehk ta küll oma katsete juures tarvitatud preparaate ei nimeta.

Age huvi bismuti vastu tärkas alles siis, kui Sazera ja Levaditi 1921 a. samasuguse tartraadiga kodujänose süüfilise ravimisel häid tagajärgi saavutasid ja kui nad - ühiselt Fournier ja Guónot'ga - häid tagajärgi ka inimese süüfilise

juures tähele panid . Nad valmistasid ka antilueetilise bismutpreparaadi , mis trepooli nime all kaubandusesse ilmus .

Sellest ajast peale ujutati arstimitoturg antilueetiliste bismutpreparaatidega otse üle . Igaüks aga , kes P. E h r l i c h'i töid on jälginud ja teab , kui palju aega ja vaeva kemoterapeutilised uurimised süfiliseeritud kodujänestega nõuavad , igaühel nendest jääb mulje , et preparaate valmistamisel ja väljavahikul mitte alati loomadeeksperimentide andmed mõõduandvad ei ole olnud . Selle poolt kõneleb ka asjaolu , et andmed antilueetilise indoksi üle suuremal osal preparaatidest puuduvad .

N a v a r r o - M a r t i n , L e v a d i t i , K n a f f e , von L e n z ⁵⁹⁾ ja teised tõestasid oma uurimistega , et antimooni- ja bismutiderivaadid , mida tarvitati heede tagajärgedega trüpanosoonide ja spiroheetide poolt esilekutsutud infektsioonide ravimiseks omavad parasitotsiidse toime ainult pärast seda , kui nad modifitseeruvad enam-vähem põhjalikult organismis .

Nii kui juba teada, avaldavad mitmekesised bismutisoolad ja ka bismutimetall peene pulbri näol head terapeutilist toimet süüfilise ja teiste spiroheetide infektsioonide puhul. Leivaditi ja Nicola⁵⁹⁾ näitasid, et samad substantsid avaldavad õige nõrka surmavat toimet in vitro. Kui aga segada neid substantsi kas rakkudest või maksatükkidega ja lasta seista 37° soojuses, siis omandavad nad suure spiroheete surmava jõu. Autorid oletavad, et organite ekstraktid sisaldavad isesugust ollust - bismogeeni, mis bismutiderivaadid bismoksüülis transformeerib. Bismoksüül toimib surmavalt trüpanosoomide ja spiroheetide peale. Ta ei filtreeru, ei dialüseeru, 100% soendaamine hävitab teda. Leivaditi ja Nicola seletavad, et bismogeeni ja bismutiderivaatide segus tekib proteiiniliste kolloidide flokulatsioon. Bismoksüül ei ole nähtavasti muud kui sadestunud proteiinid, mis kauema aja jooksul (kuni 125 päeva) kuivanud olekus oma spiroheete surmava toime alal hoiavad. Me näeme, et bismutiderivaatide parasitotsiidne toime ei olene ainult nende ainete parasi-

totroopsest omadusest , vaid neil on ka teatud organotroopne omadus, mis on nende aktiivsuse tekkimise oluliseks tingimuseks .

Bismut + veri ei anna bismoksüüli ja sel segul ei ole parasitotroopseid omadusi .

Sollevastu bismut + maks ehk bismut + kops ehk + aju ehk + neer ehk + capsulae suprarenalis ehk + ovarium ehk + põrn ehk + musklid annavad bismoksüüli .

Bismut + maks , bismut + aju ehk bismut + neer annavad kõige rohkem bismoksüüli (üldse kõik lipoidirikkad organid) .

Bismut + muskel annab pahemad resultaadid , bismut + veri on pea-aegu täiesti mõjuta .

Organismis toimuvad peale bismuti-injektsiooni arvatavasti samad reaktsioonid kui in vitro . Bismutpreparaat dissotsieerub valgetest verelibledest ja metall vabaneb , veretsirkulatsioon võtab ta kaasa ja viib teda kontakti organismi muuvalge-ainetega , milledega ta väga suure spiroheete surmava mõjuga ühendid annab . Kui bismut spiril-

lidega ja trüpanosoomidega kokku puutub, siis assimileerivad nad kahtlemata bismuttoksalbumiini, mille tagajärjel nad ka hukkuvad. Täieline spiroheetide hukkumine järgneb 3:dal või 4:dal päeval intensiivse lüütilise protsessi abil. Seejuures ei ole võimalik süfiloomides bismuti jälgegi tõestada, ehk küll meetod isegi 0,03 mg tõestada lubab. Spiroheetide tapmine sünnib järjekalt nii vähese hulga bismutiga, mida meie keemiliselt üldse tõestada ei saa.

B a u e r⁶⁹⁾ sai luuesi ravimisel häid resultate ka aromaatilise rea bismuti-süsiniku ühendiga, trifenüülbismutiga (C_6H_5)₃Bi.

Suurt huvi pakuvad selle ühendi suhtes Ehrlichi arstimõju teooriaga. P. Ehrlichi arvamise järele on teatavasti arstimõju terapeutiline mõju ainult siis mõeldav, kui ta parasiidis on "oma ankru kinnitanud". Ja see omakorda siis mõeldav, kui arstimõle molekulis teatavad soolamoodustajad rühmad (n.a. haptoforsed), näit. amiino- ehk hüdroksüülrühmad olemas on, mis parasiidiraku retseptoritega keemiliselt ühineda võivad. Trifenüülbismut ei oma ühtegi säärastest rühmadest, tapab aga

sellegi pärast trüpanosoome ja spirocheete elusas organismis . Meie näeme , et Ehrlichi teooria meid siin , nagu seda ennegi on juhtunud , hätta jätab . Olgu meelde tuletatud siin ainult kolloidalse Bi , Ag ja metallilise Hg spirilitsiidsed omadused , samuti ka Schullermanni õigustatud vastuväited .

S c h u l m a n n ⁶⁸⁾ uuris vitealvärvainaid ja ta arvurikaste katsete tulemused räägivad Ehrlichi teooria kahjuks .

Uusi väljavaateid Bi , As ja Sb mõjumehhanismi üle tõivad Levaditi ja ta kaaslaste uurimised . Kui nad trüpanosoomide ja spirocheetide suspensioone 1% K - Na + Bi - tartraat lahusesse lasid , jäid parasiiidid kauaks ajaks ellu, samuti ei olnud ekstraktidel , mis maksast, neerudest ja põrnast saadud , nende peale mingisugust mõju . Kui neid aga segudesse asetada , mis ekstraktidest ja tartraatlahustest olid valmistatud , hukkusid nad kiiresti .

Edasi selgus , nagu meie juba eespool nägime , et kihvtise mõjuga värskelt tekkinud bismutisisaldavad munavalgeühendid olid ja et neid

substantse dialüsaatoris korduvalt füsioloogilise Na-lahusega pesta võiks ; ilma et nende mõju kahanenud oleks , kuna dialüsaatidel igasugune mõju puudus .

Saanti kui bismuttartraat , reageerisid ka Sb - K - tartaricum ja Atoxyl .

Nende katsete põhjal on väga tõenäoline , et Bi - , Sb- ja As-rea komotorapeutikad mitte otsekoheselt , s.o. mitte algainena , ei mõju, vaid alles pärast seda , kui nad tundmatuteks proteiinühenditeks on muutunud .

Levaditi järele on ainult teatud organite ekstraktidel see omadus , bismoksuüli ehituseks tarvitaminevat ehitusmaterjali (bismogeenõ) valmistada , kuna teistel kehavedelikkudel , näit. vereserumil , see omadus puudub . Bauer⁶⁸⁾ arvab , et need ka elusas organismis samasugast aktiveerivat rolli mängivad . Ja tõesti on uusmal ajal L e v a d i t i bismoksuüliga ka in vivo häid tagajärgesid saavutanud .

" Meil on tõendus selleks , et organismirakud isegi trifenüülbis -

muti vähemalt osaliselt lagundavad , kusjuures bismatisisaldavad proteiinid tekivad , mis metalli nõrgemalt kinni hoiavad kui algaine , " kirjutab B a u e r ⁽⁶⁾ .

Järjekult leiavad siseise desinfektsiooni juures väga komplitseeritud nähtused aset , mida meie võrdlemisi primitiivsed ettekujutused , ükskõik kas nad keemiliselt või füüsikaalselt orienteeritud on , selgitada ei suuda .

" Kuigi see probleem praegu tundub näib olevat küll kunagi enne , on siiski piirjooned aetud , mis võimaldavad uutest vaatepunktidest välja minnes eksperimentaalselt selle küsimuse lahendamisele asuda , ja me julgeme loota , et uurinised kord vilja kannavad , mida terapeutiline praksis kasutada võib , " lõpetab B a u e r .

Bismuti mõju üle ei ole veel praegugi täiele selgusele jõutud ; niipalju on aga selge , et siin mitte otsekoohese spirohetotsiidse , vaid kaadse mõjuga tegemist on . Otsekoohese mõjuga preparaadi saame siis , kui meil kõnda lähed salvarsaani taolist preparaati valmistada , kus

bismut aromaatilise amiiniga on seotud . Sääraseid preparaate katsus E h r l i e h valmistada . Tema poolt kirjeldatud preparaadid on aga vähe püsivad ja sellepärast terapeutiliseks tarvituseks kõlbmatud . Siisamaani tarvitatud bismutpreparaatidel on see halb omadus , et nad head kemoterapeutilist indeksit ei oma . Tulevikus peaks ka selle asjaolu peale rohkem rõhku pandama .

On kindlaks tehtud , et terapeutiline mõju ja lahustuvus mitte suguluses ei ole (H.B au e r) . Näit. on kaneelhapu bismut ja bismuthüppuraat lahustumatud ühendid , kuid väga suure mõjuga . Nagu elavhõbeda , samuti ka bismuti juures ei olene kemoterapeutiline efekt molekulide konstitutsioonist ega mittemetalliliste komponentide ise loomust , vaid ainult absorptsioonist ja ekskretsioonist . Suurendatud mõju oodati Bi ja As ehk Bi ja Hg kombinatsioonidest . On valmistatud aromaatilisi preparaate , mis mõlemaid metalle sisaldavad (nende hulgas salvarsaani bismutiderivaat) ja leitud nad rahuldavad olevat .

Bismutisooli toksikoloogilisest küljest vaadeldes tuleb lahustuvate

ja lahustumatute ühendite vahel vahet teha .

1. L a h u t u v a d b i s m u t i s o o l a d .

B a l z e r ja P o r t e s 'i ¹⁹⁾ katsetest selgus , et bismut väga kihv-
tine on . Juba 0,028 g ammoniakaalset bismuttsitraati pro kg kaalu koh-
ta subkutaanselt injitseeritult on keerale sarnav . S a z e r a c ja
L e v a ä i t i t sõttasid Bi - K - Na - tartraadiga ja tegid selgeks,
et lahustuvad bismutisoolad 10 korda kihvtisemalt mõjusid , kui neid
üldisesse vereringjooksu juhtida , kui siis kui neid intramuskulaar -
selt ehk subkutaanselt injitseerida . Põhjus on uurijate arvamise järe-
le see , et viimase meetodi puhul raha - aluses koos bismutisade , de-
poo tekib , mis keha oma kohal püsib ja väga aegamööda rakulementide
ja vedelikkude poolt assimileeritakse .

Ka bismutisoolade lahustusainel on oma tähtsus , sest on ju paljud
bismutiühendid veelahuses palju kahjulikumad kui õlilahuses .

*Ka /bismuti/soolade /lahustusainel/ on /oma/ tähtsus /, /sest/ on /ju/ paljud/
/bismuti/ühendid /veelahuses/*

Edasi selgus , et bismuttsitraadi - ühendid kihvtisemad on kui bis -

muttartraadiühendid .

2. Lahustumatud bismutiühendid .

Steinfeld ja Meyer'i²⁹⁾ järele on 0,014 g bismutoksüüdi 1 kg koera jaoks surmav .

Per og on niihästi lahustuvad kui ka lahustumatud bismutiühendid kahjutud .

Arvurikkad uurimised on näidanud , et lahustumatud bismutisoolad sama kihvtiselt mõjuvad kui lahustuvad . Mõlemate juures on K - soolad toksilisemad kui Na - soolad .

Joodkiniinbismutiühendid avaldavad kõige kiiremat mõju süüfilise manifestatsioonide peale , nad on toksilisemad kui teised ühendid sama bismutisisaldusega ja nende mõju ei ole vähem kestev .

Paistab , et lotsitiini juurdelisamine bismutiühendite spiroheetesurmasvat mõju suurendab .

Herrmann ja Nathan tõendavad , et BiCl₃ (Quinby)+ lotsitiin 4 - 6 korda aktiivsem on kui sool ilma lotsitiinikisandita .

Bismutoksüjodiidi ja milanooli mõju tõuseb letsitiini juurdelisamise läbi kolmekordseks .

Bismutpreparaatide arv , mis enamasti tarvitusvalmis olekus müügile lastakse , on mõne viinase aasta jooksul väga suureks kasvanud ja suureneb iga päevaga . Kas nad ka tõesti seda väärt on , mis nendest kirjutatakse , on kahtlane . Missuguseid nendest eelistada ja kas üldse neist mõnda eelistada , selle üle ei või veel otsustada , sest et seegi küsimus veel lahtine on , kas lahustuvad või lahustumatud soolad mõjukanad on . Nii arvab näit. P o m a r e t , et lahustuvaid , U d e l o aga , et lahustumataid ühendeid peaks eelistama . Arvatavasti hakatakse nagu see ka elavhõbe - preparaatide juures on , mõlemaid tarvitama , peale seda kui nende head ja vead on avalikaks tehtud . Esiolgu on aga uuematest preparaatidest nende paremad väljaväsed , mis peene suspensioonina müügil olemas on .

Toome ainult mõned väljavõtted arvurikkast kirjendusest uuemate bismutpreparaatide üle . On ju need preparaadid alles katsete ajajärgus

ja tuleb sellepärast siin nii mõndagi väga ettevaatlikult võtta .

G i r o u x ja D e g l a u d e ²²⁾ toovad ülevaate eksperimentidest , mis tehtud bismutiühenditega süüfilise arstimisel . Lahused injektsioonideks olid valmistatud bismatilaktaatidest ja - taitraatidest ja kaalium - ja naatriumbismuttarttraatidest . Viimane on leitud kõige rahuldavam olevat , sest et ta mingisugust valu injektsiooni kohal ei sünnitanud . Kaaliumtartrobismutaati tarvitati õlisuspensioonina . Ta kutsuab aga sageli valusid injektsiooni kohal esile ja sünnitab tihti stomatitist . Ka lahustamatut kiniinjodobismutaati on proovitud . Injektsioonid on valutud ja stomatitist tuleb harva ette .

S. S e i ja W. W e i s e ¹¹⁾ injitseerisid kodujünestele tribismutüül - viinahaputõ kaaliumi 15 -20 mg intravenoosselt . Bismutiühend kaob vereringjooksust kiiresti , võrdlemisi palju eritub , aga kõigis organites . iseäranis põrnas , vähem musklites ja ajus , võib bismuti tõestada . See bismut tapab spirochete täielikult alles mitme päeva kestel . Organismi enesekaitse on sel ajal suurenenud ja aitab bismutpreparaati -

dele nende hävitustöös kassa .

Naatriumtribismutüültartraadi kohta võiks ütelda , et ta vähem kihv -
tine on kui naatriummono - ja dibismutüültartraadid , mida järgmine ta-
bel näitab :

Dosis maxima bene tolerata intravenoosse tarvituse puhul (bismuti ja
1 kg kodujänese poole välja arvatatud) on :

Naatriummonobismutüültartraat	0,0007
- " - dibismutüültartraat	0,00063
- " - tribismutüültartraat	0,0031 .

Tähendab , pallitsiidiga on võimalik 4,5 korda rohkem bismuti orga -
nismi süstida kui mõlema teise ühendiga . Ka on teised bismutpreparaa-
did kihvtisemad kui pallitsiid , nii näit. (S a z o r a c ja L e -
v a d i t i) kaaliumnaatriumbismutüültartraat .

Kemoterapeutiline indeks näitab suuri võnkumisi . Paremal korral oli
ta 1 : 40 , keskmiselt 1 : 20 , s.c. ehk osaga dosis tolerata võib
juba paranemist saavutada .

S e i järele , kelle omad ülaltoodud andmed , oleneb pallitsiidi väike toksiditeet ta suurest muuavalgesidumise omadusest , nii et ta ruttu molekulaarlahustunud olekust kolloidaalsesse olekusse üle läheb.

Pallitsiidi hea mõju inimeste süüfilise juures on prof. Hahn ja M u c h a kliinikutes tõestatud .

Praegusel ajal valitseb arvamine , et kõige parem viis süüfilise ravitsemiseks oleks intramuskulaarse ja intravenoosse injektsiooni ühendus . Et pallitsiid vees kergesti lahustub , võib teda väga hästi 1% veelahusena intravenoosselt tarvitada , samuti võib teda 10% glütsiinpensioonina intramuskulaarselt tarvitada .

Niipalju pallitsiidi üle .

Et bismutisooladega süüfilise ravitsemine häid tagajärgi annab , seda tõendavad ka Pariisi dermatoloogide kongressi aruanded . G r e n e t , D r o u i n ja R i c h o n⁽⁴⁾ soovivad oma kirjatööde , mille nad A c a d é m i e m é d i c i n e'ile saatsid , naatriumtrioksubismutobensoikumi tarvitada . See on kollane pulber 50% bismutisisaldusega , mi-

da 2% lahustena subkutaanselt injitseeritakse .

Peale selle soovivad prof. F o u r n i e r ja L e v a d i t i ⁴²⁾ kaali-
liumtartrovanadiinikumi kui kindlasti mõjuvat arstikit ka sekundaarse
ja tertsiaarse süüfilise juures .

Uue bismutterapia tähtsus silmas pidades on H e y d e n'i vabrik ,
kes juba kauemat aega bismutpreparaate valmistab , mitmesuguste bismu-
tiühenditega katseid teinud . Ta soovitab aluslist bismutsalitsülaati ,
nida ta bisuspeeni nime all on turule lasknud .

Viimasel ajal soovitatakse bismutiga ravitsust kahes jaos läbi viia ,
nii et mõlema süstimisseries vahel , mis igaüks 4 - 5 pritsi sisaldab ,
oleks vaheajaga umbes 2 nädalat . Sel kombel oleks neerude vigastamise
hädakoht kõrvaldatud .

Kui bismutiga ravitsemine on salvarsaaniga kombineeritud , peab mi-
dugi bismuti doseerimine väiksem olema .

Bismofaan - Riedeli kohta kirjutab dr. med. R o l l i n ⁵⁶⁾ , Berliin .

Et lahustumatud elavhõbedasoolad valusid tekitasid , põhjustas see

omal ajal lahustuvate soolade tarvitamiselevõtmist luuesi puhul . Nende soolade mõju ei olnud aga küllalt püsiv ja ilma salvarsaani kaasaabita väga väike . Bismuti tarvituselevõtmisega on luuesi ravitsemine kindlamaks muutunud . Bismofaani juures võin ma sama mõju konstateerida , kui lahustumatute elavhõbedapreparaatide juures , aga selle vahega , et ta valusid ei tekita , patsienti järjekulult edasiravimisest ei kohuta . "

Mõnelt poolt hoiatatakse bismofaani tarvitamise eest primaarse luuesi puhul .

Lõpuks veel paar sõna bismogeenooli kohta .

Erlangeni ülikooli nahakliiniku assistent dr. F. D i e t e l³⁹⁾ kirjutab "Münchener mediz. Wochenschrift " 1923 nr. 40 järgmist :

" Kui uued preparaadid turule ilmuvad , mis teadusliselt hästi põhjendatud ja nende toksilisuse suhtes katsetega loomade juures on järele prooviitud , siis kuulub see kliiniku ülesannete hulka , kliinilise materjali juures arstini mõju järele proovida ja praktiseerivale

arstile teatavaks teha, kas preparaat^{id} üldisele tarvitusele võtmiseks kõlvalised on või mitte. Sellest vaatepunktist välja minnes prooviti ka Erlangeni ülikooli nahakliinikus mõningaid uued bismutpreparaadid järele ja esimeseks järjekorras bismogenool (T o s s e) " .

Seronegatiivsete primaaraffektide puhul kombineeriti bismut salvar -
saaniga . See ettevaatuse- abinõu ei ole praegu mitte enam tarvilik ,
ehk küll salvarsaani ja neosalvarsaani kombinatsioon bismutiga kõige
energilisemalt antisüfiliitiliselt mõjub . "Wochenschrift Dermatolog."
1923 nr. 36 , et tal korda on läinud seronegatiivse primaarse luuesi
juures ainult bismogenooliga ravides eitavat seroreaktsiooni ja sekun -
daarsete sümptomite mitteilmumist saavutada . "

" Seropositiivse luuesi puhul tarvitati ainult bismuti , et ta mõju
kindlaks teha . Bismogenool mõjus hästi . Sekundaarsete ja tertsiarsete
te protsesside juures järgnes paranemine . Bismuti arstiv mõju on suu -
rem kui elavhõbedal . "

" Väärnähtusi bismutiga ravides on vähe tähele pandud . Maksavigas -

tusi ette ei tulnud . Neerudes tulid möödaminevad epiteelideskvaamat -
sioonid ette , millel aga tõsist tähendust ei olnud ja mis bismuti-
ga ravimise katkestamist ei nõudnud . Kuses oli üksikutel juhtumustel
munavalget leida , ilma et nefroos ehk nefriitis sellega kaasas oleks
käinud . Igemetel oli must bismutikord näha , stomatitist ei ole tä-
hele pandud . "

" Üldiselt kokku võttes peab ütleva , et katsed bismutiterapiaga ,
iseäranis mis puutub bismogenooli tarvitamisesse , lootustärata-
tagajärgi on andnud , niihästi üldise mõju suhtes lueesi peale kui ka
komplikatatsioonide mõttes . Bismutterapia on nii suure tähtsuse omanda-
nud , et ta võitluses lueesi vastu meie sõjariistade hulgast puududa
ei tohiks . "

Ka V ö h l , D e s e l a e r s ja P l o e g e r⁷²⁾ on kõiki lueesi staa-
diime bismogenooliga ravinud ja leidnud , et ta head mõju haiguse pea-
le avaldab . Wa R. oli juba 10 sm³ bismogenooli süstimise järel ne-
gatiivne . Komplikatatsioonid ei ole tähele pandud . Autorid tunnevad

ennast bismogeenooliga ravimiseks õigustatud , isegi kohastatud olevat.

Dr. N a g e l¹⁾, Merseburgi politseiarst , leiab , et bismogeenool parem on kui prantsuse trepool .

Prof. Neuber tegi katseid 5 preparaadiga 120 inimise juures . Preparaadid olid : trepool , neotrepool , bismogeenool , bismulnool ja milanool . Autor arvab , et bismogeenool võrreldes teiste preparaatidega hästi mõjub ja kahjatu on .

Dr. G r i n n e²⁾ kirjutab " Fortschritte d. Medizin " 1923 :

" Missugune arvurikastest bismutiühenditest on kõige mõjuvam ja vaba kihvtisusest ja komplikatsioonidest ? Katsete põhjal on terapeutiliselt väärtuslik bismutiülrühm , kuhu kuuluvad natrool , trepool , luatool ja bismogeenool . Ja ka siin oleneb mõju bismutisisaldusest . Esikohal seisab siin bismogeenool oma 61,1% bismutisisaldusega , kuna natrool 54,7% , trepool 53,5% ja luatool 53,5% bismuti sisaldavad . Ja tõesti ongi bismogeenool vastavalt oma kõrgemale bismutisisaldusele leitud olevat kõige mõjuvam ülemalnimetatud preparaatidest . "

" Veel üks hea omadus on sel preparaadil ja see on absoluutne pisi - laste puudumine temas , mis ka siis püsib , kui meie klaasi bismoge - nooliga 3 nädalat lihtsalt seista laseme . Seda on oma katsetega Ham - burgi psühiatria - ülikooli kliiniku bakterioloogilis - seroloogilise jaoskonna eradotsent dr. K a f k a tõestanud . "

Ka dr. G r i m m e pani tähele , et trepooli injektsioonikohal är - ritavaid nähtusi esile kutsub .

Uute preparaatidega ravimisel on siiani ainult üks surmajuhtumus ette tulnud (vismuleeni intravenoosse injektsiooni puhul) , mida bis - muti mõju arvele tuleb kirjutada .

Seda kiitvat arvustust lugedes ja silmas pidades , et uute bismutpre - paraatide eitavate külgede üle siiani veel väga vähe teada on , võiks arvata , nagu oleks bismutis radikaalne abinõu luuesi vastu leitud .

Väga palju ei maksa aga bismutpreparaatidest siiski oodata , As ja Hg ei tõrjuta bismuti läbi süüfiliseterapias arvatavasti ikkagi mitte väl - ja .

6. Bismutiühendid alkoholidega ja
süsi vesikutega.

Bismutisoolade valmistamisel seisis pearaskus teatavasti selles , et ilma happe ülihulgata bismutisoolade lahuseid valmistada ei saa , sest et nad vee mõjul hüdrolüütiliselt lagunevad . Et sellest hädast üle saada , võtsid L. V a n i n o ja O. H a u s e r omal ajal manniidi tarvitusele . Nagi

Nagu manniit , annavad ka suhkur , äseäranis mannoos , fruktoos ja ksüloos , kompleks- bismutiühendid , mis on suure mõjuga kodujärese süüfilise ravimisel (D.R.P.) .

Substantsist , kus bismut suhkruga on seotud , võib head resorptiooni ja relatiivset anatoksilisust oodata , sest et suhkur kergesti organismis assimileerub ja sama kergesti temas laguneb . Ka mõjub ta kihvtide , näit. arseenobensoolide peale neutraliseerivalt .

L. V a n i n o ja O. H a u s e r⁽⁹⁾ uurisid neid ühendeid . Enne neid oli bismutoksüüdi ühend alkoholidega peaaegu täiesti tundmata . Tead-

nised sääraste substantside ja bismutisoolade suhete üle olid väga väikesed ja piirdusid ainult mõnede märkustega üksikute bismutisoolade lahustuvuse üle. Nii oli literatuuri andmete järele metüülalkohol hea lahustusvahend bismutikloriidi jaoks, glütseriin bismutnitraadi jaoks.

Kordagi ei tõusnud aga küsimus, kas lahustumisega ka mingisugune keemiline reaktsioon on seotud, ehk see küll näit. glütseriini ja bismutnitraadi puhul väga tõenäoline oli, sest et kaalium- ja naatriumleeliste ülihulk nendes lahustes sademeid ei tekitanud. Üldse on alkoholidel ja fenoolidel kalduvus Al, Fe^{III}, Cr ja Bi - soolade lahuste sadestuvust leeliste läbi takistada. Analoogiliselt ülalmainitud soolale on ka bismutsubgallaat ja bismutsalitsüülhapud ja kampverhapud soolad leelises lahustuvad. Herzfeld ja Schneider leidsid, et bismutnitraat konts. d - fruktoosilahuses kergesti ja ilma lagunemata lahustub. Alkoholiga annavad need lahused sademeid, mis bismutoksüüdi - ja d - fruktoosi - ühenditeks osutusid. Aga ühtlase koosseisuga substantsi ei leidnud Herzfeld'il ja Schneideri -

der'il siiski korda valmistada .

Neil et väga huvitav oli , ühe kõrgema alkoholi mõju bismutnitraadi peale jälgida . Iseäranis kohane selleks paistis manniit olema , millel suur kalduvus on bismutnitraadiga reageerida .

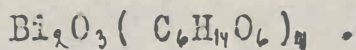
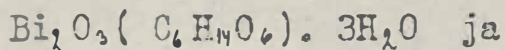
L. V a n i n o ja O. H a u s e r uurimiste tähtsamad tulemused oleksid :

1. Bismutnitraat annab , kui teda küllaldase hulga manniidiga hõõruda , läbipaistvad veelahused , mida veega igas vahekorras võib segada, ilma et ta laguneks .

2. Nendes lahustes leiavad aeglaselt jooksvad reaktsioonid aset , mis on sihitud järkjärgulise salpeeterhappe asendamise poole manniidiga .

3. Nende reaktsioonide kesk- ja lõpp-produktid on isoleeritavad veel bismutiga keemiliselt seotud salpeeterhapet , viimased on täiesti vabad temast . Kõik need substantsid lahustuvad kergesti NaOH:s ja KOH:s, mõned ka vees .

Fuhtal kujul läks neil korda järgmisi ühendeid valmistada :



Et bismutnitraadi lahust manniidi veelahuses valmistada ; teiniseid autorid järgmiselt : hõõruti krist . bismutnitraati manniidiga vahekorras 2,6 : 1 , s.o. niipalju manniiti ; kui palju molekulaarvahekorrale 1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 1 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ vastab . Varsti muutub mass kleepu- vaks ja vedelaks . Kohe valatakse siis vett (ca 300 sm³ 100 g bismutnitraadi kohta) peale ja asetatakse segu kolvi . Lühikese loksutuse järel saadakse läbipaistev lahus ; millele vett võib igas vahekorras juurde lisada ; ilma et segu sogaseks läheks . Autorite arvanise järel võib tarvitatud manniidi hulk ka väiksem olla . Siis mõjub aga vesi lagundavalt lahuse peale . Molekulaarvahekorras $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $1\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ saadakse veel läbipaistvad lahused . Nad eraldavad aga peale ~~aga~~ lühikeseajalist seismist aluslist soola ; mis täiesti vaba manniidist . Suureneva manniidisisaldusega kasvab ka nende vastupidavus hüdroolüüsi mõttes . Manniit reageerib siin samuti kui vaba hape . "

Ka teistes suhetes on lahused suurema manniidisisaldusega vastupidavamad . Seismisel hakkavad lahused vähese manniidisisaldusega juba mõne päeva pärast hariliku temperatuuri juures lämmastikku ja nitroosgaase eraldama ja värvuvad kollasoks , roheliseks , tumepruuniks ja lõpuks mustaks ; ilma et sadet ilruks . Ülaltoodud vahekorras 1 Binitraat : 1 Manniit ja lahustes , kus veel rohkem manniiti oli , ei olnud sääraseid nähtusi isegi mitmekuuse seismise järel märgata .

Need lahused on , nagu edaspidi näha saame , väga heaks väljaminekumaterjaliks bismutisoolade valmistamisel .

Mineraalhapete mõjul sadestuvad nendest silmapilkselt vastavad alusliised soolad . Metalliline tsink ja nimelt tsinkteln sadestab lahusest termilise reaktsiooniga metallilise bismuti ; samuti , kuigi nõrgemalt , reageerivad Sn ja Fe . Vask sellevastu lahustub pikkemisi gaase eraldades ; ilma et bismut sadestuks . Tähendab ; bismut on osalt manniidiga seotud ja salpeeterhape on vabanenud . See arvamine leiab toetust ka lahuste reageerimisel nende väljaarutuse puhul .

Kui kausikeses veevannil lahustada, siis reageerib vabanunud salpeeterhappe osa manniidiga, kuna selle juures hulk N ja N-di-
ksooksiidi vabaneb, ilma et lahusest midagi sadestuks. Alles kui lahust
peaaegu täiesti on välja aurutatud, laguneb ühend tornilise reaktsioo-
niga täiesti, kusjuures valge lahustumatu pulber sadestub. Ka pikal-
dane väljaaurutamine konts. vävelhappe juuresolekul ei anna kristal-
lisatsiooniproducti. Peale seda kui vedelik peaaegu täiesti välja au-
rutatud langes tumepruun kummitaoline mass korraka täiesti, seejuures
tugevasti vahutades. Nagu eelmise ühendis, ei sisaldanud ta enam
veeslahustavaid bismutiühendeid.

Ei ole mingisugust kahtlust, et kohe alguses manniit bismutnitraa-
diga reageerib ja osaliselt salpeeterhappe välja tõrjub. Seismisel
teevad need lahused tähelepanemisväärt muutusi läbi, mida nende kva-
litatiivse iseloomu suhtes kerge on jälgida. Värske lahust, millele
KOH ehk NaOH juurde on lisatud, eraldab bismutmetahüdraati, mis sades-
tusaine üliühulgas ei lahustu. Pealolev loeline lahust annab vävelam -

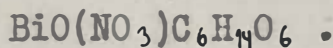
mooniumiga tugeva bismutireaktsiooni . Ühe nädala seismise pärast värvub lahus kollakaks ; siis annavad NaOH ja KOH valged sademed ; mis sadestusaine ülihulgas kergesti lahustuvad . Sellest värskest lahusest sadestab alkohol umbes $\frac{1}{5}$ tarvitatud manniidist iseloomulikkude valgete moolakeste mõel bismutvabana välja . Pealolev lahus sisaldab aga kõik bismuti . Lahustest ; mis pikemat aega seisnud ; ei sadesta alkohol harilikult mitte manniiti ; vaid valgeid sademeid ; mis osalt vees, KOH ja NaOH aga hästi lahustuvad ja mis bismuti ja manniiti peaainetena sisaldavad .

Tehti katseid reaktsioonikäiku vaba salpeeterhappe titreerimisega mõõta . Katse ei õnnestunud sellepärast ; et täpsat lõpupunkti oli võimatu määrata . Selgus siiski ; et kõigil kordadel vähemalt $\frac{2}{3}$ olemasolevast salpeeterhapest $\frac{1}{x}$ - normaal KOH:ga neutraliseerida võis ; enne kui fenoolftaleiiniga ilmus selgesti punane värv . Umbes ühel ajal punase värvi ilmnemisega sadestusid KOH mõjul ka lahustumatud produktid .

Nagu edaspidisest selgub ; on siiski korda läinud lahustest ; mis pi-

keemat aega seisnud ; salpeeterhapuvabu bismutmanniidiühendeid eral -
dada . Vaheproduktidena figureerisid kristallilised substantsid ; mis
manniidi ja bismuti kõrval ka salpeeterhapet olulise komponendina si -
saldavad . Nagu juba mainitud ; sadestab alkohol (kahekordne maht)
lahusest ; mis lühikest aega seisnud ; osa manniiti muutmatult ; kui
pealolevat läbipaistvat lahust eetriga sadestada ; siis saadakse sa -
demed , mis manniiti ; salpeeterhapet ja bismuti sisaldavad . Need
ei lahustu vees ; lahustuvad aga erandita juba külmas kergesti ja
jäägita KOH ja NaOH . Viimasest omadusest järgneb ; et nad oma sal -
peeterhappesisaldust mitte muutumatule bismutnitraadile ei võlgne .
Salpeeterhapet võib soenduse teel ranakloriidiga ja soolhappega eral -
dada . Ta on järjekult bismutiga seotud . Ei ole õnnestunud katsete
tingimusi nii fikseerida ; et kindla koosseisuga produkte võiks saa -
da . Siiski peab analüüside põhjal järeldama ; et siin bismuti alus -
liste nitraatide ja manniidiühenditega tegemist on . Olgu siin ühe
ülemaltoodud meetodiga valmistatud produkti koosseis toodud . Teda

pesti alkoholiga ja kuivatati väävelhappe juuresolekul . Võrdluseks on paremal pool arvud toodud ; mis ühendist väljaarvutuse teel saadud.



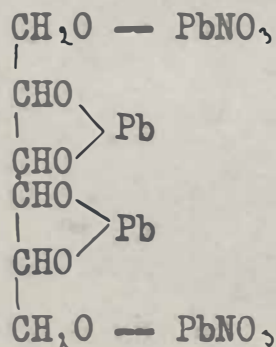
Leitud :

C	14,4% ;	14,2%
H	2,8% ;	2,7%
N	3,06%	
Bi	25,1%	

Välja arvutatud :

15,3%
2,98%
2,98%
24,5%

S m o l k a'l õnnestus omal ajal salpeeterhaput manniittina valmistada , millele ta järgmise vormeli andis :



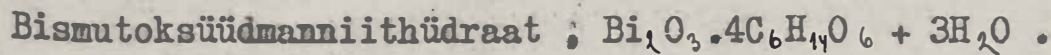
Kui bismutnitraatmanniidi lahusele ; mis enam kui 3 kuud seis -

nud oli ; 5 - kordne hulk alkoholi juurde lisati , langes valge sade välja , mis peale pesemist mingisugust salpeeterhappe reaktsiooni enam ei andnud . Peale kuivatamist väävelhappe juuresolekul koosnes ta kol- lakasvalgetest kristallinielistest terakestest . Suures hulgas külmas vees lahustub see substants sogadusega . KOH läbi muutub lahus läbi - paistvamaks , sogadus ei kõrvaldu aga mitte täiesti . Sadestamisel alkoholiga sadestatakse järjekulult ühtlasi väike hulk bismutmetahüd- raati . Korduv vees lahustamine ja sadestamine ei võimalda substant - si puhastamist ; sest et ta vee mõjul osalt laguneb . Analüüs näitab , et produkti põhiaine on $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_x$. Üldnimetatud põhjustel ei ole seda keha mitte puhtal kujul korra läinud kätte saada . Siit selgub ka ta liiga suur bismutisisaldus .

	Bi	C	H
Välja arvatatud :	50,3%	17,3%	3,4%
Leitud :	51,3%;	16,2%;	3,2%
	51,2%;	15,6%	3,0%

Mõnes produktis oli süsinikusisaldus veel väiksem ja langes kuni 14% . Paistab võimatu olevat sel teel valmistada bismutoksüühendeid manniidiga molekulaarvahekorras 1:1 .

Substants lahustub NaOH , KOH , mitte aga ammoniaagis ja barüütvees . Kuumutades põleb ta aeglaselt , osalt bismutiks redutseerides .



Ülalpool analüüsitud substantsi filtraadist sadestus ühepäevase seismise järel kristalliline substants ; absoluutse alkoholiga pestes moodustab ta valge pulbri , mis vees kergesti ja läbipaistvalt lahustub .

Väävelhappe juuresolekul kuivatatud analüüs andis järgmise koosseisu:

$$\text{Bi}_2\text{O}_3 (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

	Bi	C	H	H O
Välja arv. :	33,4%	23,09%	4,8%	4,4%
Leitud :	33,3%; 33,4%	22,9%	4,3%	3,9%; 4,1%

Veekadu leidis 120° ja 130° vahel aset . Õhu käes seismisel , näit. juba kaalu peal olles , võtab substants ruttu kaalu juurde . Selle -

Substantsil on just samad omadused ja sama koosseis kui ülalnimetatud
al.

	C.	H.	H ₂ O.
Välja arvut.	23,09%	4,80%	4,40%.
Leitud.	23,04%	4,98%	4,10%.

pärast hoiti kaalutud kvantumit mitu päeva vee lähedal .

Seda ühendit saadakse kõige lihtsamalt lahustest ; mis 1 mol. bismut-
nitraadi kohta 2 mol. manniiti sisaldavad . Kui sääraseid lahuseid
pinnet aega kasnud 4-5 - kordse raskusega sadestada, sademete ilmsel krist. soolainud
mis rääksakate massidena kuhjuvad .

Lahustest ; mis mitte just kaua seisnud ei ole (ca 3 nädalat) ;
saadakse sademed ; mis vees sooadusega lahustuvad ja suuremalt jaolt
kirjeldatud substantsidest koosnevad , neid on aga nende salpeeterha-
pet sisaldavatest kaaslastest raske eraldada . Ka korduval lahustusel
ja sadestamisel ei ole salpeeterhappe reaktsioon mitte täiesti .

Selles ühendis on manniidi magus maitse täiesti kaduma läinud . Ka
veelahus on täiesti ~~kadunud~~ / ~~lähend~~ maitseta . Alalhoidmisel laguneb ta .
Üks proov oli peale kolmekuulist seismist kinnises nõus täiesti oma
vees - ja leeliseslahustuvuse kaotanud . Kui veelahusele natuke lahj.
happeid juurde lisada ; sadestuvad aluslised soolad .

Lahuse elektrolüütiline vooluedasiviimine vees on väga väike , nii
et täiesti puhtal substantsil teda arvatavasti hoopis olemas ei ole .

1% lahusest sadestasid 0,1 - 0,2 Amperi voolud aegamööda väikesi kvantumeid metalli, millele bismutmetahüdraat juurde segatud. Sademetel on säärastele ühenditele omane sinikashall värv. Järkjärgult suureneb protsessi kestel voolu edasiviimine, sest et manniit oksüdeerub, millega ka metahüdraadi väljalangemine seletatav on.

Leelisest lahusest sadestatakse bismut täielikult puhta metallina katoodi peale.

Bismutoksüüdmanniit $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_4$.

See substants tekib keelmisest teda 130° kuumutades. Ta on peenike kollakas pulber, mis vees ei lahustu, küll aga KOH ja NaOH soendades; lahustub isegi keevas leelises manniidilahuses ainult osaliselt. Siin ei ole meil järjekult mitte bismutoksüüdi- ja manniidiseguga tegemist, nagu see vettsisaldava substantsi kuumutamisel peaks tekkima, vaid kindla keemilise ühendiga: $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)$.

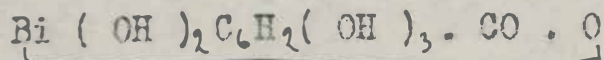
Välja arvutatud: Bi 34,94%. Leitud: Bi 34,8%.

Kõige suurem raskus bismutiseolade valmistusel on harilikult vasta-

va bismutilahuse leidmine . Lihtsad veelahuseid , mis ekvivalentseid hulki bismuti ja happeid sisaldaksid , ei tunta veel . Vee hüdroolüütilise mõju pärast bismutisoolade peale on nende veelahused ainult happe ülihulga juuresolekul eluvõimalised . See happe ülihulk takistab aga pärast soovitava produkti väljalangenist täiesti , igatahes avaldab ta suurt mõju produkti saagi ja puhtuse peale . Vee asemel on glütseriini lahustusainena tarvitama hakatud . Ja tõesti lahustab glütseriin suured hulgad bismutnitraati , aga ainult soendusel . Rääkimata sellest , et juba vähese hulga vee juurdelisamisest sellest lahusest alusline nitraat välja langeb ja sellepärast siin hädaoht varitseb , et väljalangeva reaktsiooniproducti puhtus selle läbi kannatab , on glütseriinil ka see halb omadus , et ta soendusel taandavalt bismutnitraadi peale mõjub . V a n i n o ja H e u s e r'i katsete põhjal läheb see taandamine soodsatel tingimustel kuni metallilise bismutini; alati eralduvad aga pikemaajalisel soendusel bismutnitraatglütseriini lahusest valged sademed , mis suurema osa olevast bismutist eneses si-

saldavad ; Teised lahustused ei või selle otstarbe jaoks praktiliselt kõnege alla tulla .

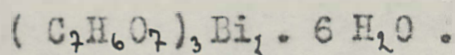
Kõik need halvad omadused puuduvad täiesti bismutnitraatmanniidi~~il~~ veelahusel . Kõigi katsete juures reageeris värskelt valmistatud bismutnitraatmanniit lahuse alkaalisooladega nii , nagu oleks ta ainult bismutnitraati sisaldanud . Juuresolev manniit ei seganud reaktsiooni mingil viisil . Et need lahused ainult bismutile vastava ekvivalentse hulga hapet sisaldasid ; siis on soolade valmistamine palju kergendatud . Paljudel juhustel viib lihtne sadestamine vastava happega juba sihile . Nii sadestab oblikhappe bismutoksalaadi valge kristallilise pulbrina ; samuti sidrunhappe tsitraadi valge kristallilise pulbrina . Gallushappega langeb alusline bismutgallaat kollase amorfse pulbrina välja . Ta on salpeeterhappevaba ja lahustub ilusa punase värviga NaOH:s . Koosseis on järgmine :



Välja arvutatud : Bi 56,66% ; leitud : Bi 56,1% .

Tanninilahusega langeb amorfne pruun pulber välja ; kaaliunkromaat ja kaaliumdikromaat annavad ^ltuttavad kollased topeltsoolad . KJ ~~III~~ / + sadestab mitte just lahjendatud lahustest tumepruuni trijodiidi , mis KJ ülihulgas ja eetris lahustub . Lahjendatud lahustest sadestab ta telliskivi karva oksüjodiidi . Salitsüülhapud ja kampverhapud naatriumsoolad sadestavad vastavaid bismutisooli valgete kristalliliste pulbrite näol ; mis värskelt sadestatuna KOH ja NaOH korgesti lahustuvad on . Boraksilahus annab valge amorfse sademe . Peale ülaltoodud soolade valmistasid autorid veel mitu soola , milledest mõned on terapeutiliselt tarvitusele võetud . Nendest oleks nimetada :

Anhüdrometüleensidrunhappu bismut :



5 g tsitariini (mis anhüdrometüleensidrunhappu naatrium on) veelahusele 6,5 g bismutnitraati sisaldavat bismutmanniidilahust juurde lisades ilmub valge sade . Sool on lõhnata ; soendades teda leelistega langeb metalliline bismut välja . Sisaldab ca 37% bismuti .

D i e t ü ü l m a l o o n h a p u b i s m u t $(C_7H_{10}O_3)_3Bi_2$, saadakse 4 g dietüülmaloonhapest neutraliseerimiseks tarvitatavast hulgast naatriumkarbonaadist ja 8,6 g bismutnitraati sisaldavast bismutmanniidilahusest . Sisaldab ca 46,5% bismuti .

M a n d e l h a p u b i s m u t $(C_8H_7O_3)_3Bi$.

Saadakse nii , et konts. bismutnitraatimanniidilahusele , mis 26 g bismutnitraati sisaldab , lisatakse 20 g mandlihappelahust 120 g vees juurde . Sisaldab ca 33% bismuti ja ei lahustu peaaegu sugugi vees .

K a n e e l h a p u b i s m u t $(C_9H_7O_2)_3Bi \cdot 3H_2O$.

4,8 g bismutnitraati sisaldavale bismutmanniidilahusele lisatakse 5,1 g vees lahustatud kaneelhaput naatriumi juurde . Sisaldab ca 30% bismuti .

L. V a n i n o ja F. H a r t l³²⁾ kordasid neid katseid ka dultsiidi ja sorbiidiga , samuti proovisidnad ka teisi sadestusaineid , näit . atsetooni , eetrit j.n.e. Nende uurimiste juures tulid veel mõned asjaolud ilmsiks , mida nende üldise tähtsuse pärast siin ninetanata

ei tohiks jätta . Nii annab kaalium - ja naatriumnitriit niihästi lahjendatud kui ka kontsentreeritud lahustest kohe kollakas-valge ku-
ni kollase sademe , mis alüsilisest bismutnitriidist koosneb , kuna
salpeeterhapud soolad mingisuguse kontsentratsiooni puhul ei reageeri.
Ferrotsüaankaalium annab niihästi lahj. kui ka konts. lahustest rohe-
kaskollase sademe , ferritsüaankaalium aga ainult konts. lahustest .
Naatriumisilikaadi voelahus annab silmapikkselt paksu valge sademe ,
 H_2SiF_6 ja ta soolad ei sadesta aga mingisugust bismutisoola . Halo -
geenid reageerivad järgmiselt : fluoornaatrium ja kloorkaalium anna -
vad valge , broomkaalium kollase , joodkaalium pruuni sademe , mis
keeva vee mõjul punaseks oksüjodiidiks muutub . Tsüaankaalium annab
paksud , mudakarva kollased räitsakad . Edasi reageerivad naatrium-
sulfiit, - tiosulfaat , - karbonaat , - atsetaat , - pikraat , kaa -
liumrodaniid , ammoniummelüüdaat j. n. e. Orgaaniliste hapete bismuti-
sooladest oleks nimetada iseäranis normaalne salitsüülhapu bismut ,
mida mingil teisel viisil siiani ei ole korda läinud valmistada .

Kuni siiamani on bismutmanniidilahuse abil , peale eelpooltoodute (vt. lk. 153 ja 154) järgmised osalt täiesti uued soolad valmistatud, kusjuures valmistusviis kerge ja saak rikkalik oli :

Salitsüülhapu bismut		Fosforishapu bismut	
Ftaalhapu	"	Fosforhapu	"
Bensoehapu	"	Boorhapu	"
Sidrunhapu	"	Ferrotsüaanhapu	"
Viinahapu	"	Arseenishapu	"
Oblikhapu	"	Arseenhapu	"
Salpeetrishapu	"		
Kampverhapu	"		

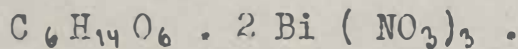
L. V a n i n o ja F. H a r t l uurisid bismutnitraadi mõju manniidi , sorbiidi ja dultsiidi peale ja valmistasid ka mitmesuguseid bismutisooli .

48,4 g krist. bismutnitraati hõõruti kausikases 18,2 g manniidiga ; niipea kui mass hakkas kompaktseks muutuma , sõtkuti teda senikaua ;

kuni ta kleepuvaks muutus . Lasti siis mõne aja seista , kusjuures ta väga ruttu vett jurde tõmbas ja vedelamaks muutus . Niipea , kui pistilliga temas võis vabalt ümber liigutada , kihiti temale 100 - 300 sm³ vett peale . Kauemaajalisel veeta seismisel lagunes mass korruga , siit ja sealt NO₂ eraldades . Kergesti pistilliga massi segades tundus temas selgesti kaks kihti , mis aga mõlemad kergesti ja läbipaistvalt vees lahustusid . Lahus filtreeriti ja teda võis nüüd soovi järele lahjendada . Võib aga ka ainult 15 - 20 sm³ veega kõike 48,4 bismutnitraati lahustada . Säärased konts. lahused lagunesid aga juba nõrgal soendamisel , siin ja seal tormiliselt NO₂ eraldades . Eralduv soojushulk oli nii suur , et manniit täiesti söestus . Lahjendatud lahused , kui nad olid hästi kinni korgitud , ei muutunud , õhu juurdepääsemisel eraldus aga aegamööda sade . Nendest lahustest läks V a n i n o ja H a u s e r'il omal ajal korda alkoholi juurdelisamisel kord juba mainitud ühendid

$\text{BiO}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6)_4$ saada , ja

seada sellejärel , kas nad värskeid lahuseid või jälle mõni nädal seis-
muid tarvitavad . V a n i n o ja H a r t l'i katsed näitasid , et ka
atsetooniga võib bismuti mitmesuguseid ühendeid manniidiga sadestada ,
kuna eeter selleks nähtavasti mitte ei kõlba . Kõik need sademed la-
hustuvad kergesti vees , mispärast ka nende sadestamiseks väga palju
atsetooni tarvitama peab . Kui bismutnitraatmanniidi lahusele atsetoo-
ni juurde lisada , siis eraldub alguses kleepuv sade , korduva lahus-
tuse läbi vees ja sadestamisel atsetooniga saadakse lõpuks kõva kristal-
liline keha , millel peale kuivatamist savil on järgmine koosseis :



Välja arvatatud :

Leitud :

C 7,42%

7,66%

H 1,44%

1,58%

Sorbiidi mõju bismutnitraadi peale on analoogiline . Segu on ka siin
alguses kleepuv , lahustub vees kergesti ja jäägita . Soolade ja hape-
te juurdelisel järgneb sama kiiresti ja kindlasti reaktsioon bismut-

nitraadiga . See lahus näib olevat püsivam kui manniidilahus , vähemalt ei olnud peale 4-nädalast seismist veel sadet märgata . Atsetoon sadestab värskest lahusest silmapilkselt ilusa valge kristallilise sademe , mis vees kergesti lahustub . Peale savi peal kuivatamist on ta koosseis järgmine : $C_6H_{14}O_6 \cdot Bi(NO_3)_3$.

Välja arvatatud :		Leitud :
C	12,50%	12,38%
H	2,43%	2,20% .

Dultsiidi mõju on natuke teissugune bismutnitraadi peale , kui ta isomeeridel . Mass ei ole siin kleepuv ja vee juurdelisamisel jääb üks osa temast lahustumatuks , vastavalt sellele laguneb lahus alalhoidmisel kergesti ja atsetooni juurdelisamisel eraldub temast alusline bismutdultsiit . Reaktsioon näib dultsiidi puhul kõige visam ja aeglasem olevat . Atsetooniga saadud sade on valge , kristalliline ja ta koosseis on $BiO \cdot NO_3 \cdot C_6H_{14}O_6$, järjekult on ta analoogiline Vanino ja Haueri'i poolt manniidilahusest alkoholi abil saadud

substantsiga .

Välja arvatatud :

C 15,38%

H 2,98%

Leitud :

15,55%

2,87%

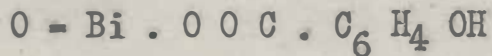
Kõige kolme substantsi veelahus muutub H_2S mõjul mustjaspruuniks ,
KOH ei eralda hüdroksüüli . Sellevastu reageerib aga KJ silmapilkselt
punakaskollast oksüjodiidi tekitades .

Mis bismutisoolade valmistamisesse bismutnitraatmanniidilahuse abil
puutub , siis tarvitati allpooltoodud soolade valmistamiseks alati
niipalju bismutmanniidilahust ja vastavat hapet ehk ta naatriumisoola,
et reageerivate kehade hulgas stöhiomeetrilise valemile vastasid . Sa-
demeid pesti veega kuni hapu reaktsiooni kaduni ja kuivatati savi peal.
Bismuti määramiseks lahustati sool soolhappes , sadestati väävelvesini-
kuga ja kaaluti tekkinud bismuttrisulfiid Gooch'i tiiglis ; vee mää-
ramiseks lasti soolad mitu tundi vaakuum ekssikaatoris seista .

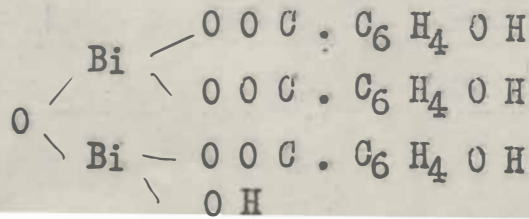
1. B i s m u t s a l i t s ü l , a a t .

Bismutiühendid salitsüülhappega, millel ligikaudu konstantne koosseis oleks, saadakse ainult teatud tingimustel. Iga kõrvalekaldumise järelduks on F i s c h e r 'i järele see, et mitmesuguse koosseisuga preparaate saadakse.

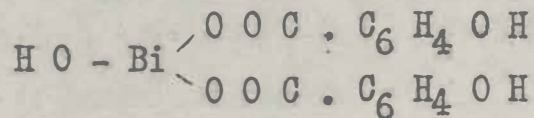
J a i l l e t ja R a g o u z i l on kahe bismutsalitsülaadi, n.n. "hapu bismutsalitsülaadi" $\text{Bi} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3 \text{Bi} (\text{OH})_3$ ja "aluslise bismtusalitsülaadi" $\text{Bi} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3 \text{Bi}_2\text{O}_3$ valmistamiseks eeskirjad olemas. Keemilise vabriku v. H e y d e n'i patendi järele on kaubanduses bismutsalitsülaadi nime all kaks preparaati: üks B i s m u t u m s a l i c y l i c u m ehk B i s m u t u m s u b s a l i c y l i c u m vastab keemilisele vormelile:



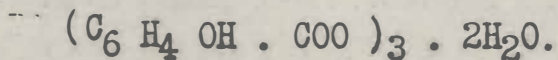
ja teine, n.n. neutraalne bismutisool, peaks neutraalse soola vormelile $\text{Bi} = (\text{O O C} . \text{C}_6 \text{H}_4 \text{O H})_3$ vastama. T h i e b a u l t valmistas soola, mis 1 mol. salitsüülhapet 1 aatomi bismuti kohta sisaldas:



Keemiavabrik v. H e y d e n sai patendi disalitsülaadi valmistamiseks, mille vormel on

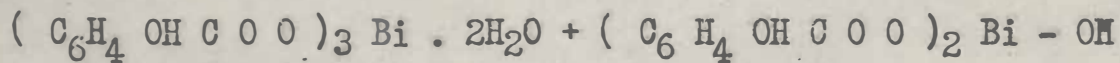


Patendis nimetatakse ülemalmainitud trisalitsülaadi seguks, mis peasjalikult suurest hulgast salitsüülhapest ja bismutsalitsülaadist koosneb (vaata ka lk.11), kuna trisalitsülaad üldse eluvõimeline ei olevat. Bismutmannitlahuse tarvituselevõtmisega on V a n i n o ja H a r t l 'il korda läinud seda bismuttrisalitsülaadi valmistada. Et vaba hape ise külmas vees raskesti lahustub (1:500) ja et kuum lahus bismutmanniidilahusega määrduva, vaigutise välimusega sademe annab, siis tarvitati salitsüülhapet naatriumi, mis vees kergesti lahustub. Külma bismutmanniitlahus valati konts. salitsüülhappu naatriumi lahusele juurde, nii et stöhiomeetriline vahekord $\text{Bi} (\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COO Na}$ olemas oleks, silmapilkselt sadestub paks valge kristallpuder, mida lühikest aega pestakse ja savi peal kuivatatakse. Substantsi koos-



	Välja arvatatud:	Leitud:	
		I	II
Bi	31,75%	31,58%	31,60%
C	38,47%	38,66%	38,61%
H	2,90%	2,94%	2,97%

Kui aga pesemist kauemat aega jätkata, siis laguneb substants, kusjuures tekib bismutirikkam alusline sool, mille koosseis vist aluslise bismutnitraadi koosseisule vastab, või koosneb ta võrdsete osade normaalse ja aluslise soola segust. Vähemalt näitab bismuti määramine, et siin säärase ühendiga tegemist on.

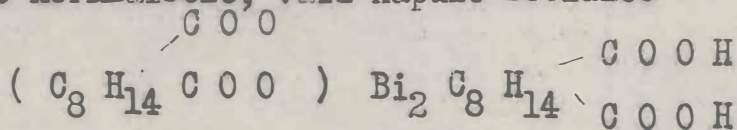


Välja arvut.: Bi 36,04%. Leitud: Bi 36,36%.

Tekkinud normaalne salitsüülhapu bismut on täiesti valge, kristalliline ja maitseta pulber. Vees ei lahustu ta, annab aga loksutades ja keetmisel salitsüülhapet ära. Alkoholis lahustub ta raskesti, konts. soolhappes aga kergesti. H₂S annab kohe musta värvi, KOH mõjul laguneb ta, KJ annab kollase, soendusel punakaskollase sademe.

2. Kampverhapu bismut.

30 g kampverhapet lahustatakse võimalikult väheses hulgas vees ja lisatakse bismutnitraatmanniiti juurde, mis 48,4 g krist. bismutnitraate sisaldab. Tekib valge paks kristallpuder, mida savi peal kuivatatakse. Ta koosseis ei vasta mitte normaalsele, vaid hapule soolale.



Välja arvutatud:

Bi 34,68%

C 39,67%

H 4,79%

Leitud:

34,38%

39,86%

4,94%

Väavelvesinikuga värvub ta silmapilkselt mustaks, KOH läbi laguneb ta, KJ lahu läbi värvub sade kollakaks.

3. Ftaalhapu bismut.

Ftaalhape - (25 g) lahus annab bismutnitraatmanniitlahusega (48,4 g)

valge kristallilise sademe, mis hapu ftaalhapu bismut on $(C_6H_4 \begin{matrix} -COOH \\ | \\ COO \end{matrix})_3 Bi$

Välja arvutatud:

Leitud:

Bi 29,51%

29,77%

C 40,96%

40,69%

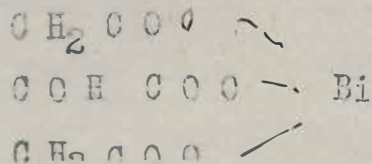
H 2,13%

2,32%

Sade koosneb ilusatest neljanurgekistest tahvlikestest, ei lahustu vees, lahustub kergesti konts. soolhappes, KOH mõjul ei lagune ta, KJ tekitab silma pilkselt oksüjodiidi, H₂S trisulfiidi.

4. Sidrunhapu bismut .

Sidrunhappe konts. lahus (57,2 g) annab bismutnitraatmanniitlahusega (48,4 g) väga ilusa valge kristallilise sademe, mis normaalsest sidrunhapust bismutist koosneb



Valja arvatatud:

Bi 52,39%

N 18,13%

H 1,26%

Leitud:

51,98%

18,34%

1,41%

Lahustuvus on sama kui eelmistelgi sooladel, KOH, H₂S ja KJ reageerivad temaga kergesti, viimane seejuures kollast soola andes.

5. Kaneelhapu bismut.

Konts. kaneelhappelahus (36,6 g) annab bismutnitraatmanniidilahusega valge, pikradest nõelakeetost koosneva sademe, mis normaalne kaneelhapu bismut ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$)₃ Bi on.

Valja arvatatud:

Bi 36,55%

C 44,14%

H 2,62%

Leitud:

	I	II
Bi	36,69%	36,68%
C	44,35%	-
H	2,65%	-

6. Oblikhapa bismut.

Oblikhapa annab, ükskõik missuguses vahekorras tarvitatult, valge kristal-

lilise bismutoksaalaadi sademe $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_3 \text{Bi}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Valja arvatud:		Leitud:	
		I	II
Bi	59,74%	59,83%	-
O	10,31%	10,21%	10,20%
H	0,29%	0,27%	0,34%

7. Salpeetrishapa bismut.

Salpeetrishapa maatrium annab igas kontsentratsioonis bismutnitraatmanniidilahusega paksu kristallilise sademe. Väga lahjendatud lahuse puhul on ta kollakasvalge, natuke enam kontsentreeritud lahuste puhul aga juba täiesti kollane; kuivatatud sade on ilusat kollakasvalget karva. Üle 60° kuumutades eraldub NO₂, ilma et soola välimus seejuures kannataks. Soolhappes lahustub ta kergesti ja veega lahjendamisel langeb alusline sool välja, mida orgaani-

liste bismutisoolade juures kunagi varemini tähele ei ole pandud. Vesi aurab vakuumekssikaatoris kontsentr. väävelhappega seismisel ära. Koosseis on järgmine: NO_2 Bi O . $1/2$ H_2 O

Valja arvat.: Bi 74,55% . Leitud: Bi 74,40%.

KOH mõjul eraldub Bi (OH)₃, KJ ei avalda külmas mingisugust mõju, soendusel tekib kollane jodiid, H₂S eraldab silmapilkselt musta sulfiidi.

8. Fosforishapu bismut .

Fosforishape annab silmapilkselt valge, neljamurgelistest nööelakestest koosneva sademe, mis fosforishapu bismut (PO_3H)₃ Bi₂ . $3\text{H}_2\text{O}$ on

Valja arvatatud: Leitud:

	I	II
Bi 58,59%	58,50%	58,74%

Sade ei lagune KOH mõjul, KJ reageerib ta aeglaselt, H₂S aga silmapilkselt.

9. F o s f o r h a p u b i s m u t .

$H_3 PO_4$ ja ta soolad annavad valge sademe $PO_4 Bi \cdot 3H_2O$.

Valja arvatat.:

Leitud:

Bi 58,26%

I
58,52%

II
58,50%

KOH mõjul laguneb ta kergesti, KJ:ga ei reageeri ta ka soendusel mitte ,
 $H_2 S$ sadestab silmapilk bismutsulfiidi.

10. B o o r h a p u b i s m u t .

Boraadid annavad ka siis, kui neid polüboraatide naol tarvitada, valge
peeneteralise sademe, mis normaalsest boorhapust bismutist koosneb: $BO_3 Bi \cdot 2H_2O$.

Valja arvatatud:

Leitud:

Bi 68,64%

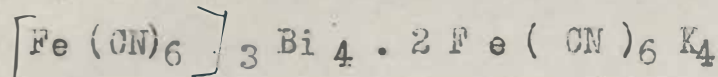
I
68,72%

II
68,84%

Sool ei reageeri KOH ja KJ:ga, $H_2 S$ sadestab silmapilkselt bismuti.

11. Ferrotsuaanhapu bismut .

Ferrotsuaankaalium annab bismutnitraatmanniidiga igas konts. kollase, amorfse sademe. Kuivatusel muutub ta roheliseks ja kristalliliseks. Reaktsioon ei ole täielik; et sool ka kaaliumi sisaldab, on juba ta põletamisel Bunseni leegis platiintraadil näha. Koosseis on



Valja arvutatud:

Leitud:

Bi 38,19%

I
38,16%

II
38,20%

KOH ja KJ:-ga ei reageeri ta ja ka H_2S reageerib ta väga aeglaselt.

Varsavi riiklises rohuteaduse-instituudis uurisid B. H e p n e r ja A. L i k i e r n i k 1924 a. käsikäes bismutnitraadi konstitutsiooni selgitamisega ka bismutiühendeid alkoholidega.

Mitmesuguste bismutiühendite uurimine viis neid mõttele, et harilikult bismutiühendite valmistamiseks tarvitatava tppresaine bismutnitraadi konsti-

tutsioon küllalt selgitatud ei ole.

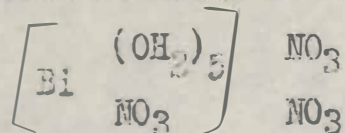
Bismutnitraadi empiirilise vormel avastati 1848 a. H e i n t z ja I l a d s t o n i poolt, 1865 a. R u g e poolt. Need uurijad leidsid koosseisu, mis moodsa vormuleerimise järele $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oleks. J a n s e n ja I v o n leidsid teissugust vee sisaldust.

Need andmed näitasid ainult bismutnitraadi empiirilist koosseisu, mitte aga ta keemilisi omadusi. Konstitutsiooni määramiseks oli tarvis kindlaks teha, missugusel kujul salpeeterhappe jäägid ja veemolekulid metalliga seotud on.

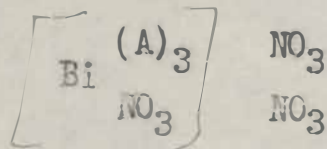
Lähemad uurimused näitasid, et ainult kaks salpeeterhappejääki ioonidena reageerisid, kuna kolmas, mis otsekohe bismuti külge liidetud, oma aeglase reageerimisega orgaaniliselt seotud lämmastikule, nagu see näit. orgaaniliste nitrorühmade juures on, sarnastub. See happejääkide mitmesugune ulalpidamine on väga iseloomustav ja avaldub sel moel, et funktsionaalselt mitmesugused happeradikaalid hoopis isesuguselt reageerivad.

Seda teooriat võiks W e r n e r'i järele järgmiselt väljendada, kui

bismuti jaoks koordinatsiooni arvuks 6 võtta:

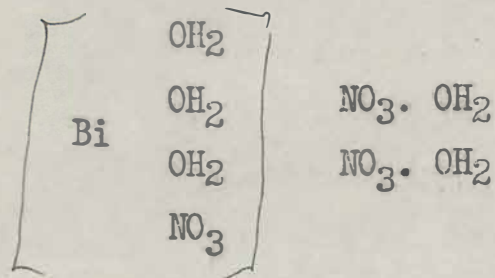


Kui aga viie veemolekuli ja normaalse bismutnitraadiühendite suhteid lähemalt vaadelda, tuleme teise otsuse juurde. Kuivatamine, mida ekssikaatoris hariliku temperatuuri juures toimetati, näitas, et 2 bismutnitraadi veemolekuli ennast hoopis teissuguselt üial pidasid, kui ülejäänud 3. Selgus nimelt, et 2 molekuli kergemini, 3 järgmist aga raskemini eralduvad, kuna nad osalise lagunemise salpeeterhappe eraldamisega esile kutsuvad, mis täiesti kooskõlas H e p n e r' i ja L i k i e r n i k' i uurimistega bismutnitraadi hüdrolüüsi üle on. Ka leidsid autorid terve rea ühendeid, mis järgmisele tüübile vastavad:



Kõik need asjaolud kõnelevad selle poolt, et 2 veemolekuli teises sfääris asetsevad ja sellepärast kergemini seotud on kui esimese sfääri veemole-

kuli teises sfääris asetsevad ja sellepärast kergemini seotud on kui esimese sfääri veemolekulid. See viis autorid arvamisele, et normaalsel bismutnitraadil järgmine konstitutsioonivalem olema peab:



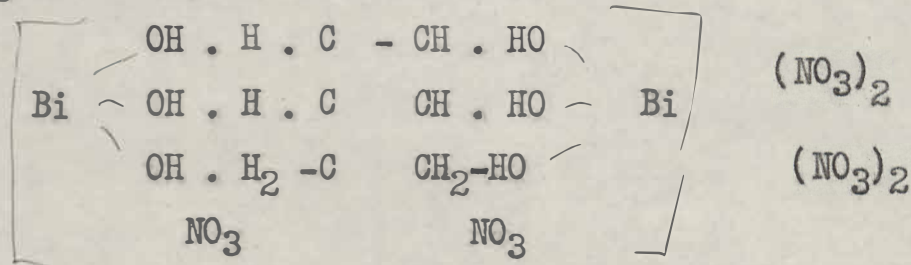
Et veemolekulide arv teises sfääris happeradikaalide arvele selles sfääris vastab, selle peale on A. W e r n e r tihti tähelepanu juhtinud.

Mis bismutnitraadiühenditesse puutub, siis uurisid autorid esimeses järjekorras ta sooli mitmeväärtusliste alkoholidega.

Juba S q u i r e juhtis selle peale tähelepanu, et teatud asjaolude juures bismutnitraat glutseriinilahuses ilma hüdrolüüsita lahustuv on. T h i b a u l t tõendas seda tähelepanu. H. W i n t e r valmistas bismutnitraadilahuseid mitmesugustes suhkrulahustes. Aga et bismutnitraat manniidi-

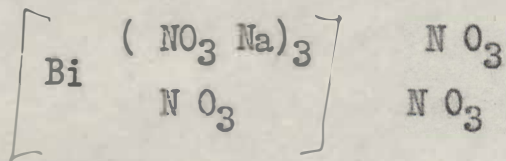
ga läbipaistvad veelahused annab, mis veega igas vahekorras segatavad on, seda näitasid alles L. V a n i n o ja O. H a u s e r. L. V a n i n o ja H a r t l isoleerisid ühendid $2 \text{ Bi} (\text{NO}_3)_3$ manniit ja $\text{Bi} (\text{NO}_3)_3$ sorbiit. Need kristallilised ühendid, mis vees lagunemata lahustused, moodustasid suurepärase materjali bismutnitraadi konstitutsiooni uurimiseks.

Kõigi nende ühendite peale tuleb kui bismutnitraadi siseasüühendite (Einlagerungsverbindungen) vaadata, kus esimese sfääri veemolekulid mitmeväärtulise alkoholi OH rühmadega on asendatud. Vastavalt sellel peaks ühendil $2 \text{ Bi} (\text{NO}_3)_3$ manniit järgmine valem olema:

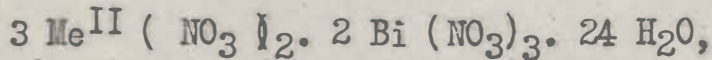


Sama ehitus on ühendil $\text{Bi} (\text{NO}_3)_3$ -sorbiit; $2 \text{ Bi} (\text{NO}_3)_3$ -dultsiit ei lase ennast isoleerida, alati tekib $\text{Bi} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$ -dultsiit. Ülalpool juba nimetatud glütseriiniühend on lahuses kaunis püsiv. Kõik need siseasüühendid näitavad

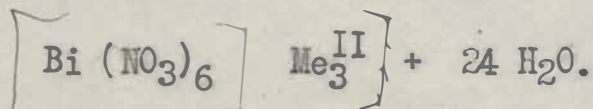
binaarsete dektrolüütide omadusi. Edasi läks autoritel korda tööeks teha, et bismutnitraat kontsentreeritud neutraalsoolade lahustes ilma hüdrolüüsita lahustub selle nähtuse põhjuseks arvavad autorid siseasuühendile tekkimist nende neutraalsooladega, mida nad järgmiselt kujutavad:



Ühenduses nendega seisavad G. U r b a i n ja H. L a c o m b e'i poolt valmistatud bismutnitraadi topeltnitraadid kaheväärtusliste metallidega, mille üldine vormel oleks

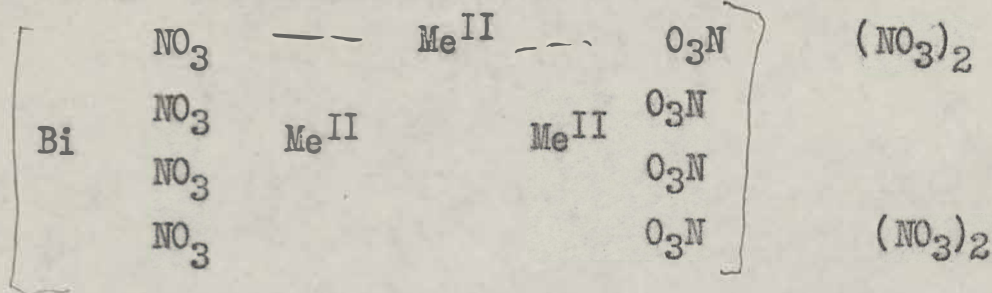


kus Me^{II} - Mg, Zn, Ni, Co, Mn tähendab. Nende soolade peale vaadatakse (C. J a n t s c h , A. W e r n e r) kui järgmise koosseisuga nitratosoolade peal:

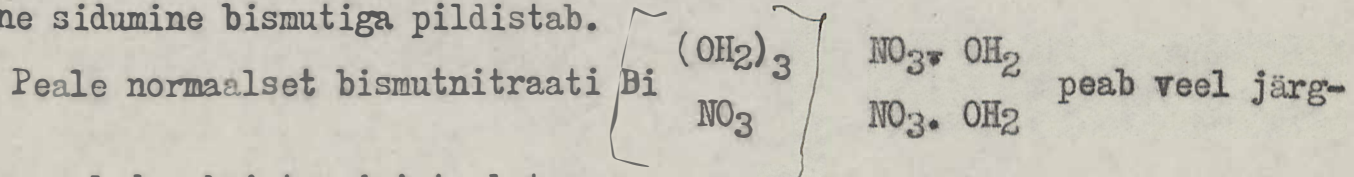


Tuleks otsustada, kas nende ühendite peale mitte parem ei oleks kui

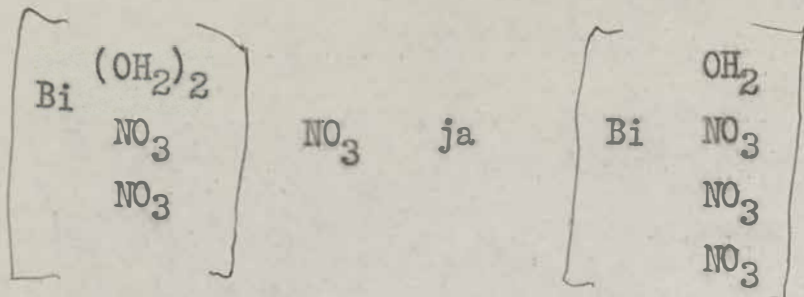
järgmise valemiga siseasuühendite peale vaadata:



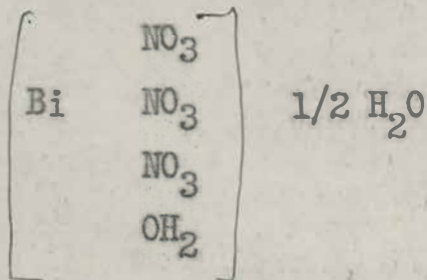
Peale nende siseasuühendite tuntakse veel terve rida bismutnitraadi esimese lagunemisprodukti juurdeasuprodukte (Anlagerungsprodukte) hüdro-
 lüüsi mõjul. Nende ühendite hulka kuulub V a n i n o ja H a r t l'i poolt
 sadestamise teel saadud dultsiitühend $\text{Bi}^{\overset{\text{O}}{\parallel}}_{\text{NO}_3}$ - dultsiit ja V a n i n o ja
 H a u s e r 'i poolt vähem puhtal kujul saadud ühend $\text{Bi}^{\overset{\text{O}}{\parallel}}_{\text{NO}_3}$ - manniit. Need
 ühendid ei ole praktiliselt mitte ioniseeritud ja veelahuses ei vii nad
 elektrit edasi, mida ka selgesti salpeeterhappe jäägi otsekohene mitteiono-
 geenne sidumine bismutiga pildistab.



miste soolade eksisteerimist oletama:

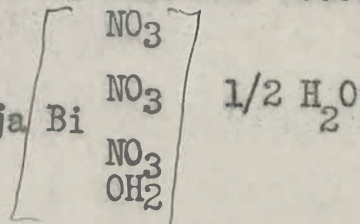


Mõlemaid sooli kirjeldas R u t t e n. Viimane sool saadakse veevaba salpeeterhappega $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ peale mõjudes. Ta kristalliseerub ilusates rhombilistes dodekaudrites, mis kuubi mulje jätavad. Soola empiiriline koosseis on $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, mis H e p n e r 'i ja L i k i e r n i k i poolt ülesseatud vormelitele vastab:



Sellega ühenduses on ka asjaolu, et see sool normaalse nitraadi veest vabastamise puhul mitte ei teki.

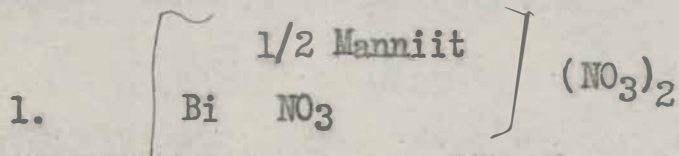
Esimene sool tekib siis, kui meie $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ja



kokku sulatame. Mõlemad soolad on äärmiselt ebapüsivad ja lähevad õhu käes ruttu stabiilseks $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ üle.

Bismutnitraadi lahused hüdroksüüle sisaldavate ainetega lagunevad soendamisel tormiliselt, kontsentreeritud lahustes koguni plahvatades. Nõnda laguneb bismutnitraat, mis väikeses hulgas glütseriinis lahustatud on, juba soendusel veevannil; ka bismutnitraatmanniitlahus laguneb väljaaurutamisel ja koguni ekssikaatoris väavelhappe juuresolekul. Siin on meil tegemist ioniseeritud salpeeterhappejääkide mõjuga manniidi peale, mis ka H e p n e r 'i ja L i - k i e r n i k'i vormuleerimisest näha on.

Oma töö eksperimentaalses osas valmistasid autorid mitte siseasu- ja additsioonühendit. Esimestest valmistasid nad:

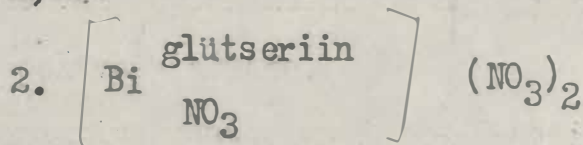


Nad valmistasid seda ühendit V a n i n o ja H a r t l 'i eeskirjade järele. Selleks hõõruti 4,84 g bismutnitraati uhmris 1,82 g manniidiga peeneks, lahustati ta ca 30 cm^3 vees ja lisati küllaldane hulk atsetooni juurde.

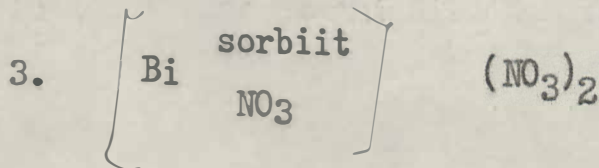
Kleepuv sade lahustati väheses hulgas vees ja lisati jälle atsetooni juurde. Korduvalt sadestades ja lahustades saadi kõvad kristallid, mis savitaldriku kuivatati.

0,2418 subst.: 0,0679 g C O₂ ; 0,0328 g H₂O

Välja arvatatud:	Leitud:
C 7,39%	7,65%
H 1,64%	1,50%



Selle ühendi olemasolu lahuses tõestati. Bismutnitraadilahus glütseriinis ei ole mitte keemiliselt puhtast produktist saadud. Kui aga kaubanduse nitraadi tarvitada, näit. niisugust, mis natuke emalahust eneses sisaldab, siis võib 1 g soola 2 g glütseriinis lahustada. Sellele lahusele võib 15 sm³ vett juurde lisada, ilma et sogadust ilmuks.



4,84 g bismutnitraati hõõruti kausis 1,82 g sorbiidiga peeneks. Varsti muutus mass kleepuvaks. Ta lahustati siis väheses hulgas vees ja sadestati atsetooniga. Valget kristallilist sadet kuivatati savi peal.

Bi $\begin{matrix} \leftarrow O \\ \diagdown \\ NO_3 \end{matrix}$ additsioonühenditest valmistati järgmised:

1. Bi $\begin{matrix} \leftarrow O \\ \diagdown \\ NO_3 \end{matrix}$ - dultsiit.

Hõõruti V a n n i k o ja H a r t l 'i eeskirjade järele 1 mol. bismutnitraati 1 mol. dultsiidiga. Võrdlemisi raskesti lahustuv mass lahustati vees ja sadestati atsetooniga. Kristallid kuivatati savil.

0,2783 g subst.: 0,0158 g CO₂ ; 0,0713 g H₂O.

Välja arvatud:

C 15,35%

H 2,96%

Leitud:

2 15,44%

2,84%

2. Bi $\begin{matrix} \leftarrow O \\ \diagdown \\ NO_3 \end{matrix}$ - manniit.

Seda ühendit oli raskem valmistada kui vastavat dultsiidi ühendit. Hõõru-

ti 1 mol. bismutnitraati ja 1 mol. manniiti peeneks ning lahustati väheses hulgas vees. Mõne päeva pärast sadestati muutumatu manniit alkoholiga ja lisati läbipaistvale lahusele eetrit juurde, kusjuures ühend $\text{Bi} \begin{matrix} \diagup 0 \\ \diagdown \text{NO}_3 \end{matrix}$ -manniit eraldus. See ühend on vees raskesti lahustuv, lahustus aga isegi külmas KOH ja NaOH. Salpeeterhappe jääk ei ole bismuti külge mitte ionogeenselt seotud, ta eraldub soendusel rauakloriidi ja soolhappega.

Ernst M a s c h m a n n ⁵⁾ Georg-Speieri maja keemilisest osakonnast (Frankfurt M/ä) uuris 1925 a. bismutisoolade ja bismuthüdrosküüdi reageerimist pentoosidega, heksoosidega ja disahhariididega ja leidis, et bismutkloriid suhkrulahustes hüdrolüütiliselt laguneb, bismuthüdrosküüd ainult leelistes suhkrulahustes osaliselt lahustub, sellevastu aga bismutnitraat ksüloosi-, manniit- ja fruktoosilahustes ruttu ja läbipaistvalt lahustub.

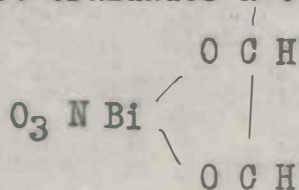
Kirjandusest on leida, et H. W i n t e r ⁵⁾ juba 1888 a. fruktoosilahuse omadust bismutnitraati lahustada oli tähele pannud ja et ta "mitmepäevase digereerimise, teel bismutnitraadist ja levuloosilahusest saadud vedelikust"

kollakaid produkte 47,25 - 54,32% bismutisisaldusega oli isoleerinud. Kuumas vees lahustub see ühend natuke ja langeb lahuse jahtumisel välja.

M a s c h m a n n 'i uurimiste tulemused oleksid lühidalt järgmised:

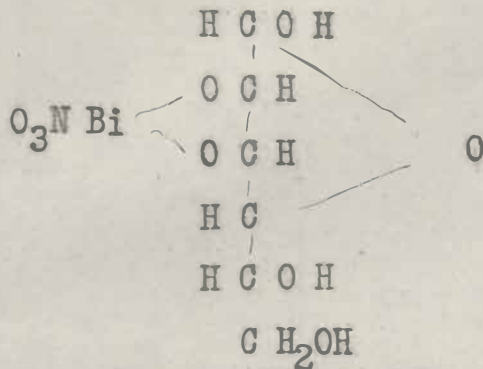
Kuna fruktoosibismutnitraatlahus, samuti kui mannosilahus, komponentidest 2 - 3 min, jooksul tekib, värvub ta mõne tunni pärast kollaseks, mõne päeva pärast tumepruuniks ja omab karamelli lõhna, mannoosbismutnitraatlahus sellevastu on toatemperatuuris nädalateviisi alalhoitav ja värvitu. Kui labiilsem heksoos lagundub fruktoosleeliste ja salpeeterhappe läbi.

Bismutnitraadi lahustamine on seotud keemilise reaktsiooniga ja nimelt võib mannoosist ütelda, et ta selle juures oksüdatsiooni läbi palju ei muutu. 2 mol. salpeeterhapet eraldades astub bismut hüdroksüülrühmadesse



Ei ole korda läinud salpeeterhapet titrimeetriliselt määrata. Missuguse C - aatomi juurde bismutnitraadi jääk kinnitub, ei ole korda läinud eksperim-

mentaalselt kindlaks teha. Siiski võib arvata, et side mannoosiga teise või kolmanda C- aatomi juures asub, nii et meie järgmise struktuurvalemi saame:



Võimalik, et see õnnelik hüdroksüülide 2,3 asend ongi ühendi kerge tekkimise põhjuseks, sest et teised aldoheksoosid, kel see konfiguratsioon puudub, ainult vähe bismutnitraati lahustavad.

Leelistega mõjudes ilmub alguses mahukas sade, mis kergesti leelise ülihulgas lahustub. Sellest, kui ka alglahusest, sadestab väävelammoonium silmapilkselt bismutsulfoidi.

Tekkinud produktide isoleerimine niihästi leelisest kui ka hapust lahusest sünnib alkoholiga sadestamise teel. Kuna kohe peale lahustamist sadesta-

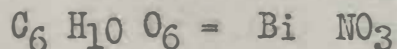
tud substantsid valged on, on sademed fruktoosilahustest, mis mõne aja seisnud, helepruunid.

Ksüloos-, mannoos- ja fruktoosbismutnitraat on vees nõrgalt hapu reaktsiooniga lahustuvad, kuna näit. arabinoosbismutnitraat ja sahharoosbesmutnitraat läbipaistvaid lahuseid ainult vastavate suhkrulahustega annavad.

Alkaliühendid on vees kergesti lahustuvad, kusjuures leeline reaktsioon tekib.

Kuidas ka vahetõrge bismutnitraadi- ja suhkrukvantumite vahel ei oleks, ikka saadakse substantsid, mis 1 mol. suhkru peale 1 aatom bismuti sisaldavad.

Bismuti- ja lämmastikusisaldus ühendites kõigub kitsastes piirides, mis õigustab ühendile järgmist vormelit anda:



Mannoosbismutnitraadi lahustele, mis kauemat aega, näit. 8 või 30 päeva seisnud, läheb alati korda ülaltoodud vormeliga kooskõlas olevaid arvusid Bi ja N jaoks saada.

Tähelepanuväärt on leidus, et fruktoosbismutnitraat ~~ka~~ kõva kehana ise-
ärnis püsiv ei ole. Preparaadi valge värv läheb kollaseks ja pärast helepruu-
niks, kuna ta lahustumatuks muutub. Käsikäes lagunemisega käib ka terapeutili-
se mõju kahanemine. Need lagunemistähtused tulevad alkaliühendite juures palju
suuremal määral esile, nii et isegi metall eraldub.

1. M a n n o s b i s m u t n i t r a a t .

18 g mannoosi lahustatakse 30 sm³ vees, lisatakse 16 g bismutnitraati
juurde ja loksutatakse tugevasti. Kristallid lahustuvad 3 - 5 min. jooksul.
Lahus valatakse 15 min. pärast peenikese jaona 10-kordse mahu absoluutse alko-
holi sisse. Räitsakataolist valget sadet pestakse vähese alkoholiga. See sade
lahustub peale kuivatamist vees nõrgalt hapu reaktsiooniga. Kui veelahule lee-
list juurde lisada, eraldub sade, mis sadestusaines kergesti lahustub. Mõle-
mad lahused annavad väävelammooniumiga silmapilkselt bismutsulfiidi.

0,2067 g subst.: 0,1191 g Bi₂ S₃

0,2745 g subst.: 0,1547 g Bi₂ S₃

C₆ H₁₀O₆ (Bi NO₃).

Välja arvutatud:	Leitud:	
	I	II
Bi 46,55%	45,82%	46,84%

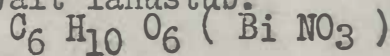
Kui aga lahust selle asemel et kohe sadestada, 8 kuni 30 päeva seista lasta ja siis sadestada, siis saadakse järgmise bismuti- ja lämmastikusisaldusega produkt

$C_6 H_{10} O_6 (Bi NO_3) :$
0,2666 g subst.: 0,1536 g $Bi_2 S_3$
0,3103 g subst.: 0,1786 g $Bi_2 S_3$
0,2543 g subst.: 7,54 sm^3 N (15°, 763 mm)
0,2450 g subst.: 5,70 sm^3 N (18°, 736 mm).

Välja arvutatud:	Leitud:	
	I	II
Bi 46,55%	46,84%	46,97%
N 3,13%	3,35%	2,64%

2. Fruktoosbismutnitraat.

18 g fruktoosi lahustatakse 30 sm³ vees, lisatakse 16 g bismutnitraati juurde ja loksutatakse tugevasti kristallid lahustuvad ruttu. Lahus valatakse peale lühikeseajalist seismist peene joana 10-kordse mahu absoluutse alkoholi sisse. Räätsakataolist valget sadet pestakse vähese alkoholiga. Peale kuivatamist lahustub ta vees nõrgalt hapu reaktsiooniga; see lahus annab leelistega sademe, mis sadestusaines läbipaistvalt lahustub.



0,2450 g subst.: 0,1389 g Bi₂ S₃

0,2830 g subst.: 0,1639 g Bi₂ S₃

Välja arvut.: Bi 46,55% Leitud: 46,10% ; 47,00%

3. Mannosbismutnitraadi naatriumi- sool.

18 g mannoosi ja 16 g bismutnitraadi lahusele 30 sm³ vees lisatakse 18 sm³ N/10 NaOH lahust jahutades ja loksutades juurde. Paks sülditaoline sade annab

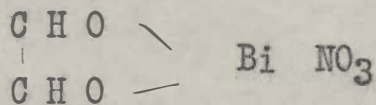
edaspidise 4 sm³ juurdekisatud leelisega tugeval loksutusel läbipaistva lahuse. See valatakse aegamööda 750 sm³ alkoholi sisse. Sadet pestakse alkoholiga ja peale kuivatamist lahustub ta kergesti vees. Et isoleerimisel palju anorgaanilisi sooli ühes välja langeb ja et puhastamine võimatu, eraldub leitud bismuti hulk suuresti väljaarvutuse teel saadud bismuti hulgast.

4. M a l t o o s i b i s m u t n i t r a a t.

32 g maltoosi lahustatakse 50 sm³ vees, lisatakse 16 g bismutnitraati juurde ja loksutatakse 3 tundi. Filtreeritud lahus valatakse loksutades 10-kordse hulga absoluutse alkoholi sisse. Valge sade on vees vähe lahustuv, sellevastu lahustub ta aga maltoosilahuses läbipaistvalt. Disahhariidiühendite bismutisisaldus kõigub väga, nii et nende peale mitte kui konstantse substantsi peale vaadata ei saa.

Kõrgeväärtuslised alkoholid, nagu glütseriin ja manniit ja, nagu M a s c h m a n n 'il korda läks kindlaks teha, ka 4-väärtusline erütriit, 5-väärtusline arabiit ja 6-väärtuslised alkoholid sorbiit ja dultsiit annavad bismut-

nitraadiga veeslahustuvaid mittehüdrolüseeruvaid ühendeid. L. V a n i n o ja O. H a u s e r 'i järele hõõrutakse , nagu meie juba nägime, manniit natuke suurema kui kahekordse kaaluhulga bismutnitraadiga peeneks ja lastakse õhu käes seista, kuni mass kleepuvaks muutub. Lihtsamalt ja kiire~~mal~~lt saadakse alkoholbismutnitraatlahuseid, kui meie bismutnitraati alkoholi veelahustega tugevasti läbi loksutame. Alkoholiga sadestamisel saame kristallilised sademed, millede analüüsid, sest et puhastamine võimatu, ühenditega, milledes jääk Bi NO₃ hüdrosüüluga seotud (2HNO₃-jääki eralduvad), ainult ligikaudu kooskõlastuvad.



Alkoholiga pestes saame bismutirikkamaid preparaate, sest et alkoholid selle juures lahustuvad.

Niihästi lahustest leeliste läbi saadud sademed kui ka lahustest alkoholiga sadestamise teel isoleeritud produktid lahustuvad leelistes läbipaistvalt. Ka V a n i n o meetodi järele saadud värsketest lahustest leeliste läbi

sadestatud sademed on, vastandina V a n i n o ja H a u s e r'i arvamisele, sadestusaine ülihulgas kergesti lahustuvad.

Alkalibismutaoksüüdalkoholid on valged püsivad substantsid vastandina ülaltoodud alkalisuhkrühenditele, mis leelise reaktsiooniga vees kergesti lahustuvad ja väavelammooniumiga silmapilkselt bismutsulfiidi annavad. Suure hulga alkoholiga võib leelist peaaegu täiesti välja pesta, nähtus, mida meie ka alkalisüivesikute juures tunneme. Et puhastamine võimatu, ei anna analüüsid arvasid stöhiomeetrilise ühendi jaoks, sest et isoleerimisel ka anorgaanilised soolad, iseäranis naatriumnitrat ühes välja kukub.

1. E r ü t r i i t - b i s m u t n i t r a a t .

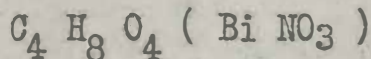
12 g (1/10 mol.) erütriiti lahustatakse 25 sm³ vees ja lisatakse 16 g (1/30 mol.) bismutnitraati juurde; peale lühikeseajalist loksutamist lahustuvad ained vees, mispeale 1 tunni pärast 300 sm³ alkoholi juurde lisatakse. Kristalliline sade on peale kuivatamist vees kergesti lahustuv. Ühend lahustub kergesti ka leelises, sellest lahusest sadestab alkohol naatriumiühendi.

Veelahus kannatab keetmist, ta annab väavelammooniumiga silmapilkselt

Bi₂ S₃.

0,2549 g subst.: 0,1694 g Bi₂ S₃

0,2510 g subst.: 7,8 sm³ N (17°, 758 mm).



Välja arvatud:

Leitud:

Bi 53,45%

54,01%

N 3,58%

3,65%

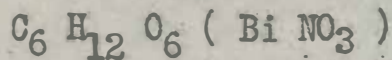
2. Manniit - bismutnitraat.

18 g manniiti lahustatakse 30 sm³ vees ja loksutatakse 16 g bismutnitraadi-

ga lahustumiseni. 300 sm³ alkoholi sisse valades sadestub ühend kristallide

naol. Peale alkoholiga pesemist ja kuivatamist on ta vees ja alkoholis lahustuv.

0,2060 g subst.: 0,1191 g Bi₂ S₃



Välja arvut.: Bi 46,34%.

Leitud: Bi 47,00%.

3. N a a t r i u m m a n n i i t b i s m u t h ü d r o k s ü ü d .

13 g manniiti lahustatakse 25 sm³ vees ja loksutatakse 24 g bismutnitraadiga lahustumiseni. Siis lisatakse loksutades NaOH kuni läbipaistva lahuse saamiseni juurde. 10-kordse hulga alkoholi sisse valades saadakse ühend valgete räitsakate näol. Vees lahustub ta kergesti, ammooniumsulfiid annab silmapilkselt bismutsulfiidi sademe.

Et isoleerimisel anorgaanilised soolad ühes välja langevad ja puhastamine võimatu, siis on välja arvatatud ja leitud bismutihulga vahel suur vahe.

Väljaarvutatud: Bi : 51,73%. Leitud Bi 37,57%.

Manniidilahuse abil on ka paljud uuemad bismuti orgaanilised ühendid näit. Bismutum citricum (lk. 36), Bismutum acetylosalicylicum (lk. 290) j.m.t. valmistatud.

7. Uuemad uurimised bismuti orgaaniliste ühendite üle.

A. Robert 'i, B. Sauton 'i, A. Sazerac ja C. Levaditi uurimised selle üle, et bismutiühenditel ja metallilisel bismutil preventiivne ja osalt ka kuratiivne mõju kanade spirilloosi juures ja hea terapeutiline mõju eksperimentaalse süüfilise puhul on, oli tõukejõuks bismutiühendite valmistamiseks terapeutiliseks otstarbeks ja nende uurimiseks.

Siiamaani sel alal tehtud bioloogilised uurimised, iseäranis W. Kollle⁵⁾ tööd, näitavad, et orgaanilise jäägi läbi, millega bismut ühenduses, olgu siis alusena happe jäägiga või kompleksühendina hüdroksüüluga, samuti ka orgaaniliste komponentide läbi, mis molekulühendites olemas, bismuti parasiititsiidne mõju ei suurene, vaid et nad ainult depoodetekkimise ja resorptsiooni peale enam-vähem head mõju avaldavad.

Edasi on bioloogiline uurimine näidanud, et bismuti terapeutiliseks ots-

tarveteks tarvitamise puhul see mõtteta on, orgaanilisi bismutiühendeid valmistada ja neid " haptofoorsete " rühmadega varustada, s.t. P. E h r l i c h'i eeskujul neile parasitotroopilisi omadusi külge pookida. Kuna orgaaniline sidumine ja haptofoorsete rühmad arseeni juures otsustavad on, on sellevastu bismutil juba elementaarsel kujul niisugused terapeutiliselt tähtsad omadused, mis orgaanilise sidumise puhul enam väheneksid kui suurenekseksid. Selles sarnastub bismut elavhõbedaga.

Siinkohal oleks kohane meelde tuletada, kui vähe väärtuslisi elavhõbeda preparaate on korda läinud siinamaani valmistada. Ja saadudki preparaatidega võistlevad edukalt elementaarne Hg ja kalomel.

Bismut järgneb perioodilise süsteemi V rühmas As ja Sb ja ta on sellepärast peaaegu puhas metallikarakter. Oli oodata, et keemiliste omaduste muutumisega ka ta parasititsiidsete omaduste muutumine käsikäes käib ja et bismutil sellepärast teised bioloogilised omadused pidid olema kui arseenil.

Ja tõesti näitasid bioloogilised uurimised, et bismut kõige paremaid terapeutilisi tagajärgi siis annab, kui teda niisugusel kujul organismi juhti-

da, kus ta metalliloomus rohkem esiplaanile pääseb. Nii allub ka bismut oma bioloogilisis omadusis reeglipärasusele, mille kõrgeim avaldus on elementide perioodiline süsteem.

As ja Sb keemiliste ja bioloogiliste omaduste lühike ülevaade selgitab ülevaltoodut.

As- hapnikuühendite omadus niihästi 3- kui ka 5-väärtuslisel kujul happeid tekitada, võimaldab temale orgaanilisi ühendeid anda, kus need omadused on alal hoidunud. Vähemal määral avaldub see omadus Sb juures, sest et tõusev aatomi-kaal ta hapnikuühendite happeiseloomu nõrgestab. Aromaatiliste arsiinhapete ja arseeniühendite süntees on kergem ja annab häid tagajärgi; orgaanilised arsiinhapped on arseenhappe derivaadid, on monomolekulaarsed substantsed, kristalliseeruvad hästi ja on püsivad. Sellevastu on vastavad stibiinhapped mitte antömonhappe, vaid polümeersete happete (H. S c h m i d t 'i järele trimolekulaarsete) derivaadid ja kolloidid; stibiinühendid, iseäranis need, mis salvarsaanile järele aimatud, ei ole püsivad.

Selle Sb ja ta ühendite keemiliste omaduste muutumisega käsikäes käib ka

ta bioloogiliste omaduste muutmine organismis. Selle poolt räägib ka asjaolu, et kuni tänapäevani paljude sünteetiliste katsete peale vaatamata korda ei ole läinud terapeutiliselt paremaid ühendeid valmistada, kui seda on vanast ajast tuttav Sb-K- tartaricum ja et salvarsaanile ja ta derivaatidele järeleaimatud stibiinühendid terapeutiliselt palju pakkuda ei või. Vaated, mis Ehrlich ta arseenkeemia ülesehitamisel juhtisid, ei kõlba Sb piirkonnas. Praktiliselt kättesaadav maksimaalne mõju on Sb-kompleksühendi näol.

Järeldused, mida võib bismuti jaoks As ja Sb võrdlusest teha, on peatüki alguses ette töödud.

Berliini Rohuteaduse Instituudis uuris A. P e r l i n g ³¹⁾ 1921 a. fenoolkarbonhapete eraldumist nende bismutisooladest hüdrolüüsi mõjul.

Bismutisoolade veesuspensioonid kalduvad iseäranis kergesti hüdrolüütilisele lagunemisele. Valispidise tarvituse seisukohast vaadates ei ole lagunemiskraad tähtis, sest et peaeffekt siis oleneb metallikomponentidest ja soola füsikaalseist omadusist. Kui aga bismutipreparaate seestpidiselt tarvitatakse, siis on hüdrolüüsil suur tähtsus, sest et sel juhusel happeosa mõjule pääseb.

Ühendid fenoolkarbonhapetega on kõige kohasemad sooltes antiseptilist ja adstringeerivat mõju avaldama, sest et nad võrdlemisi vähe kihvtised on.

Sellepärast tegi prof. dr. T h o m s A. P e r l i n g'ile ülesandeks neutraalseid ja aluslisi bensoe-, salitsüül-, protokatehu-, gallus- ja kaneelhaput bismuti valmistada ja määrata, missugusel määral nad mitmesugustes tingimustes hüdrolüseeruvad. Katsed olid nii korraldatud, et alati ca 1 g substantsi ära kaaluti ja tema peale 50 sm³ veega järgmisel viisil mõjuti:

1. Loksutis jäeti 1 tunniks 18° juures seisma, vahete-vahel ümber segades;
2. seesama sündis 50° juures;
3. suspensiooni loksutati 1 tund loksutusaparaadis;
4. teda soendati 1 tund 100°-ni;
5. kahe tunni jooksul;
6. soendati 3 tunni jooksul 100°-ni;
7. sedasama substantsi vahetati 4 korda järgemööda iga kord 2 / tundi 3 korda 50 sm³ veega, tähendab soendati üldse 200 sm³ veega 10 tundi

100°:ni; selle järel määrati eraldunud happe üldhulk.

Soolad valmistati võimalikult ühetaoliste meetodite järele. Igas soolas määrati Bi % tuhastamise teel, hape määrati peale ta vabastamist kaalumise või titreerimise läbi.

Eraldunud happe hulk kasvas, nagu seda ette võis näha, sessamas järjekorras, nagu katsed olid korraldatud. Ta oli neutraalsooladel alguses ca 40 -50% üldhapest, aluslistel 8 - 11% ja viimaste katsete juures oli ta kõige suurem (võrdle edaspidise kokkuvõttega).

Happete määramised viidi niiviisi läbi, et bensoe-, salitsüül- ja kaneelhapud soolad eetriga läbi loksutati, filtraat eralduslehtreis eraldati ja eetri- lahus kaalutud kolvis välja aurutati; peale ettevaatlikku kuivatamist kaaluti jääk. Protokatehuhapude soolade suspensioon filtreeriti ja filtraat titreeriti N/10 või N/50 NaOH (fenooltaleiin indikaatorina), gallushapud soolad määrati JKJ lahuse ja tärklispaberiga.

1. Neutraalne bismutbensoaat (C_6H_5COO)₃Bi saadakse J o d f r i n'i järele suurte kristallidena naatriumbensoadi ja neutraalse

bismutnitraadi reageerimisel lahjendatud glütseriini juuresolekul ja mitme-päevase seismise järel küllastatud bensoehape lahusega.

0,1682 subst.: 0,2726 g CO₂ ; 0,0419 g H₂O

0,5019 subst.: 0,2032 g Bi₂O₃

Välja arvutatud:		Leitud:
C	44,12%	44,20%
H	2,65%	2,79%
Bi ₂ O ₃	40,62%	40,49%

2. Alusline bismutbensoaat (C₆H₅COO Bi O)₆ Bi₂O₃ saadakse sellesama autori järele neutraalsoolast, mõjudes ta peale keeva 95° alkoholiga.

0,1740 g subst.: 0,1258 g CO₂ ; 0,0182 g H₂O

0,5676 g subst.: 0,4149 g Bi₂ O₃

Välja arvutatud:		Leitud:
C	19,89%	19,72%
H	1,19%	1,17%
Bi ₂ O ₃	73,24%	73,09%

3. Neutraalne bismutsalitsülaad (C_6H_4OHCOO)₃Bi tekib H. Beckurts'i järele väikestes kristallides (prismades) nõrgalt leelise naatriumsalitsülaadilahuse reageerimisel bismutnitraadi salpeterhappu lahusega.

0,1570 g subst.: 0,2334 g CO₂ ; 0,0320 g H₂O

0,9844 g subst.: 0,3672 g Bi₂O₃

Välja arvatud:	Leitud:
C : 40,70%	40,55%
H : 2,44%	2,28%
Bi ₂ O ₃ : 37,48%	37,3%

4. Alusline bismutsalitsülaad C_6H_4OHCOO Bi (OH)₂ saadakse B. Fischer'i ja Grütznere'i järele, kui meie bismutnitraadi äädikhappu lahuse lahj. NaOH ülihulka valame ja tekkinud bismuthüdrosüüdi teoreetilise hulga salitsüülhappega ettevaatlikult kuni kristalliseerumiseni soendame.

0,1672 g subst.: 0,1290 CO₂ ; 0,0323 g H₂O

0,9980 g subst.: 0,5766 g Bi₂O₃

Välja arvatatud:		Leitud:
C	21,16%	21,04%
H	2,23%	2,16%
Bi ₂ O ₃	58,43%	58,36%

5. Neutraalne protokatehuhapu bismut
(C₆H₃OH₂COO)₃Bi saadakse analoogiliselt neutraalsele bensoaadi-
le.

0,1613 g subst.: 0,2226 CO₂ ; 0,0324 g H₂O

0,5111 g subst.: 0,1778 g Bi₂O₃

Välja arvatatud:		Leitud:
C	37,77%	37,64%
H	2,27%	2,25%
Bi ₂ O ₃	34,78%	34,79%

6. Aluslise protokatehuhapu bismut $C_6 H_3 (OH)_2 COO Bi(OH)$ saadi analoogiliselt aluslise salitsülaadile.

0,1440¹/₂ subst.: 0,1122 g CO_2 ; 0,0227 g $H_2 O$

0,1758 g subst.: 0,1030 g $Bi_2 O_3$

Välja arvatud:

C 21,26%

H 1,79%

$Bi_2 O_3$ 58,72%

Leitud:

21,25%

1,76%

58,59%

7. Neutraalne bismutgallat $C_6 H_2 (OH)_3 COO_3 Bi$ tekib Buchner'i järele nii, et naatriumgallaadilahus bismutnitraadi- lahusega kokku valatakse. Hallikaskollased tetraeedrid näitasid järgmist koos- seisu:

0,1718 g subst.: 0,2215 g CO_2 ; 0,0317 g $H_2 O$

0,5034 g subst.: 0,1607 g $Bi_2 O_3$

Välja arvatatud:	Leitud:
C 35,24%	35,06%
H 2,11%	2,06%
Bi ₂ O ₃ 32,44%	32,32%

8. Aluslise bismutgalladi $C_6H_2(OH)_3COO Bi(OH)_2$ valmistas autor S.F.V. eeskirjade järele:

0,1488 g subst.: 0,1120 g CO₂ ; 0,0325 g H₂O.

0,6458 g subst.: 0,3636 g Bi₂O₃.

Välja arvatatud:	Leitud:
C 20,44%	20,53%
H 1,72%	1,76%
Bi ₂ O ₃ 56,44%	56,3%

9. Neutraalne kaneelhapu bismut $(C_6H_5CH-CHCOO)_3$ Bi saadakse samuti kui teised neutraalsed soolad. Näitab järgmist koosseisu:

0,1620 g subst.: 0,2957 g CO₂ ; 0,0469 g H₂O ja 0,0578 g Bi₂O₃

Välja arvatatud:		Leitud:
C	49,91%	49,78%
H	3,26%	3,24%
Bi ₂ O ₃	35,74%	35,68%

10. Alusline kaneelhapu bismut $C_6H_5CH=CHCOO Bi(OH)_2$

valmistatakse samuti kui eelmisedki aluslised soolad.

0,1402 g subst.: 0,1420 g CO₂ ; 0,0150 g H₂O

0,5038 g subst.: 0,2998 g Bi₂O₃.

Välja arvatatud:		Leitud:
C	27,76%	27,62%
H	2,33%	2,20%
Bi ₂ O ₃	59,63%	59,50%

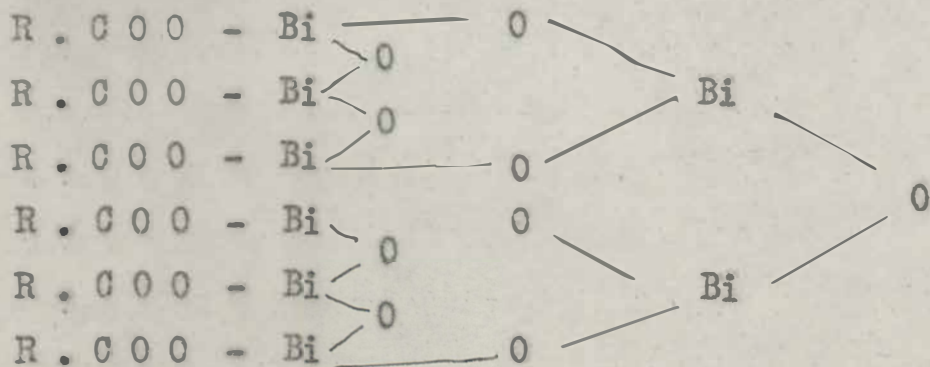
Järgnev tabel annab ülevaate esimeses tulbas selle üle, kui suur on happesisaldus soolas, teises tulbas, kui palju sellest, kui üldhape 100 on, lõpuks eraldati; kolmas tulp näitab happe hulka, mis peale seda metalli külge, 100 osa

Bi₂O₃ peale välja arvutatud, seotuks on jäamud:

Nr.Nr.	A i n e :	. Happe % las	soo-.	Sellest eraldunud %%	. 100 osa Bi ₂ O ₃ külge seotuks jää- mud %%
1.	Neutr. bensoehapu bismut	64,11		74,87	39,66
2.	Alusline " "	28,89		0,116	39,41
3.	Neutr. salitsüülhapu bismut	66,88		74,18	46,08
4.	Alusline " "	34,77		24,75	44,79
5.	Neutr. protokatehuhapu bismut	69,27		74,76	50,26
6.	Alusline " "	38,99		25,14	49,71
7.	Neutr. gallushapu bismut	73,34		74,83	55,36
8.	Alusline " "	41,38		25,14	54,89
9.	Neutr. kaneelhapu bismut	68,42		75,63	47,31
10.	Alusl. " "	38,06		24,22	48,37

Ka mitmepäevaline veesuspensiooni soendamine 100° ei annud suuremaid arvusid.

Iga paari jaoks saadi järjeklikult mitteeraldunud happe jäägi jaoks peaaegu samad arvud, nii et arvata tuleb, et hüdrolyseerumine ainult kuni teatud punktini läheb, et siis seisma jääda ja et mõlemal juhusel ühesuguse koosseisuga ühendid tekivad, mis antud tingimuste juures enam ei lagune. Töösse võetud sooladest kaldus ainult alusline bensoaat oma koosseisu poolest teistest kõrvale. See kõige suuremal määral alusline sool saadi J o d f r i n'i eeskirja järele, kes talle järgmise vormeli andis:



Kui siia mitmesugused happesüsiidid sisse asetada, siis tuleb 100 j. Bi_2O_3 peale:

Bensoehapet	Salitsülhap.	Protokatehuh.	Gallushap.	Kancelhap.
39,45%	44,63%	49,80%	54,97%	47,87%

Need arvud lähevad katsetest saadud arvudega hästi ühte, nii et ülemal-
toodud vormel niisugustele aluslistele sooladele, millede koosseis enam-vähem
konstantne ja vee mõjul enam suurt ei muutu, aluseks olla võib.

Et soolasid sarnastesse tingimustesse asetada, nagu need seestpidisel
tarvitusel maos esinevad, said mõned nendest vahekorras 1:50 - 2 tundi sege-
dase loksutuse juures 0,25% soolhappega 37° juures soendatud.

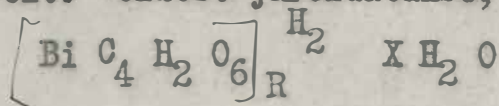
Võrreldes eelpoolsaadud arvudega bensoe- ja salitsüülhapude soolade
jaoks 74,87%, 0,116% , 74,18% ja 24,75%, saadi seekord kõrgemad arvud:
79,22% , 0,528% , 77,40% ja 25,94%.

Kui soovitakse ülemaltoodud omadustega soolasid tulevikus terapeutili-
seks otstarbeks tarvitusele võtta, siis peaks autori arvates bismutisoolade
alusust vastavate valmistusmeetodite läbi ülemalnimetatud sihis muutma.

R. P o r t i l l o ¹²⁾ kirjutab Anales coc.espanola Fis.quim.24.244.C.

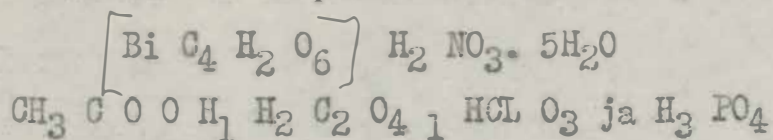
1926.II 2286 mõnede uute komplekstartrobismutaatide üle järgmist:

Kui ditartrobismuthapet $H \left[Bi (C_4H_4O_6)_2 \right] + 3H_2O$ tulises HCl, HNO_3
 H_2SO_4 ehk $HClO_4$ veeahuses lahustada, siis tekivad jahtumisel valged kris-
tallilised nõelad üldise vormeliga $Bi C_4H_4O_6 \cdot R + x H_2O$, kus R on üheväär-
tusline happejääk. Veesisaldus on väga mitmesugune ja ta ei ole arvatavasti
mitte tsentraalaatomi külge kinnitatud, sest et ta juba vaakumis väävelhappe
juuresolekul eraldub. Ainult Cl-ühend hoiab oma kolmest veemolekulist ühte
nii kõvasti kinni, et ta teda alles üle 120° juures ära annab, kusjuures ühend
ise laguneb. Need kompleksid ei lahustu vees, lahustuvad aga alkalikarbonaat-
lahustes CO_2 eraldades, kusjuures lahused sogaseks jäävad. Kuna bismut nendes
ühendites ionogeenselt seotud ei ole, sadestuvad HCl ja H_2SO_4 hõbenitraadi
läbi silmapilkselt. Sellest järeldatakse, et nende konstitutsioon järgmine on:



Bismutil on temas kompleksarv 4.

Kirjeldatud kompleksidest tunneme juba nitraati pentahüdraadi naol.



ei lahusta bismutviinahapet mitte, HBr ja HJ lahustuvad, aga tekkinud saitavad paistavad esimese juures kollane oksubromiid, teise juures must Bi J_3 olevat.

Sulfaat $\left[\text{Bi C}_4 \text{H}_2 \text{O}_6 \right] \text{H}_2 \cdot 1/2 \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ saadakse konst. H_2SO_4 abil, mis kahekordse voluumi veega lahjendatud. Kristalliseerimise kestel tuleb alati liigutada. Mikroskoobi all on rombiline prismad näha.

Kloriid $\left[\text{Bi C}_4 \text{H}_2 \text{O}_6 \right] \text{H}_2 \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (vee üle vaata eespool) saadakse konts. HCl ehk 1:1 HCl abil, kusjuures bismutviinahapet enne rikkalikult, siis väikestes hulkades juurde lisatakse ja filtreeritud lahusele sama maht vett juurde lisatakse. Kergesti hüdrolyseeruv.

Perkloraat $\left[\text{Bi C}_4 \text{H}_2 \text{O}_6 \right] \text{H}_2 \text{ClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ saadakse HClO_4 -lahustega erik. 1,7 (55°Be) alguses külmas, siis kuumutades. Mikroskoobi all rombiline prismade kõrval amorfsed massid, mis aga arvatavasti kristallrühmadest koosnevad; soendusel sulavad kristallisatsioonivees, siis järgnevad tugevad deto-

natsioonid.

Nitraadid $[Bi C_4 H_2 O_6] H_2 NO_3 + 5H_2O$ ja $[Bi C_4 H_2 O_6] H_2 NO_3 + 8H_2O$

Oktohidraat tekib salpeeterhappega 1:1, pentahidraat lahjendatud hapet tarvitades.

C. G l o v e r ja Th. F. T h o r s b e r g ⁴⁹⁾ avaldavad oma katsete tagajärjed "National Formulary IV" bismutglütseriidlahuses oleva bismutisoola keemilise koosseisu üle. Analüüsid tehti bismuti, tartraadi ja naatriumi määramiseks bismutglütseriidis. Analüüsides selgus, et kui glütseriid mitmesuguse kanguse alkoholiga (üle 50%) ümber töötati, siis bismuti protsendiline sisaldus sademes konstantseks jäi, kuna tartraadi hulk olenes alkoholi kangusest - ta kahanes alkoholisalduse vähenemisega. Mida kõvemalt alkoholi sadestusabinõuna tarvitati, seda enam läheneb sade oma koosseisu poolest teatud bismuttartraadile, mille vahukord Bi : tartraat 1:1, 12 ja 1:0,70 vahel kõikus. (Normaalsed arvud on 1 :1,5 ja 1:0,5). Praegusel ajal "National Formulary's IV" olev bismut glütseriid ei ole lihtne tartraat, vaid tartraatide ja oksütartraatide segu.

E. Moles ja R. Portillo⁷⁸⁾ avaldasid 1925 a. oma uurimised mõnede bismuti orgaaniliste komplekside üle. Nende järele saadakse bismuthüdroksiid vabana aluslistest sooladest bismutnitraadi hapu lahuse sadestamisel konts. ammoniaagi ülihulgaga. Võrdsete hulcade värskest sadestatud $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ja viinahappe reageerimisel tekib peen kristalliline bismutviinahappe sade, $\text{Bi}(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mille lahustuvus 25° juures 0,45% on.

Veevaba bismutpiimahape $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6)$ saadakse keeva keeva piimahappe lahuse küllastamisel värskest sadestatud $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Sadet pestakse ja kuivatatakse 60° ja siis 120° juures. lahustuvus 25° juures on 0,77%. Võrdsetest hulkadest happest ja $\text{Bi}(\text{OH})_3$ saadakse külmas $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Lahustuvus on 4%.

Bismutsidrunhappe vormel on $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{BiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, mitte nagu varemalt arvati $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O})$. Lahustuvus 25° juures 0,083%. Saadakse vabast happest ja bismuthüdroksiidist ehk happest ja bismutpiimahappest.

L. E. Warren'i⁴⁸⁾ uurimiste järele 1925 a. on bismuttartraatühendite koosseisus suured lahkuminekud. Mõned paistavad kaaliumnaatrium-bismuttartraadid olevat, nad sisaldavad võrdlemisi vähe bismuti, lahistuvad vees ja reagee

rivad lahustes leeliselt lakmuse suhtes. Teised sisaldavad kaaliumentartraati ka vähese bismutisisaldusega ja lahustuvad samuti vees. Kolmandad jälle näivad naatriumbismuttartraatidest koosnevat vähese kaaliumisoolade hulgaga, nad lahustuvad vees ja reageerivad lakmusega nõrgalt leeliselt, nende bismutisisaldus on võrdlemisi väike. Üks osa bismuttartraatidest näib enamasti alusliiselt bismuttartraadist koosnevat ja vahesel määral Na- ja K-sooli sisaldavat; nende bismutisisaldus on suurem, nad ei lahustu vees. Nende hulka kuulub trepool, mida kui K-Na-Bi-tartraati 64% bismutisisaldusega kirjeldati, mis aga enam kui 72% bismuti sisaldab. Arvatavasti koosneb ta 36,7% bismutsubkarbonaadist, 49,3% aluslisest bismuttartraadist, 8% K-Na-tartraadist 3,7% calcium carbonicum'i ja 2,3% veest. Seda eksitust ei ole aastate jooksul tähele pandud.

E. M a s c h m a n n ¹¹⁾ uuris läinud aastal ühendid, mis peale bismuti veel teisi terapeutiliselt mõjuvaid elemente (As ja Hg) mõlis sisaldavad.

Alusline 3-amino-4-oksofenüülarsiin-
hapu bismutisool saadi arsiinhapu naatriumisoola reageerimisel fruktoosi-, mannoosi- ja manniitbismutnitraadiga. Et arsiinhappe kompleks-

bismutiühendeid saada, viidi dioksüpropuuljaak NH_2 -rühma; nii saadud 3-dioksüpropuulamiino - 4 - oksüfenüülarsiiinhapu bismutisoola lahustamisel leelises rändab Bi hüdroksüülrühmade poole.

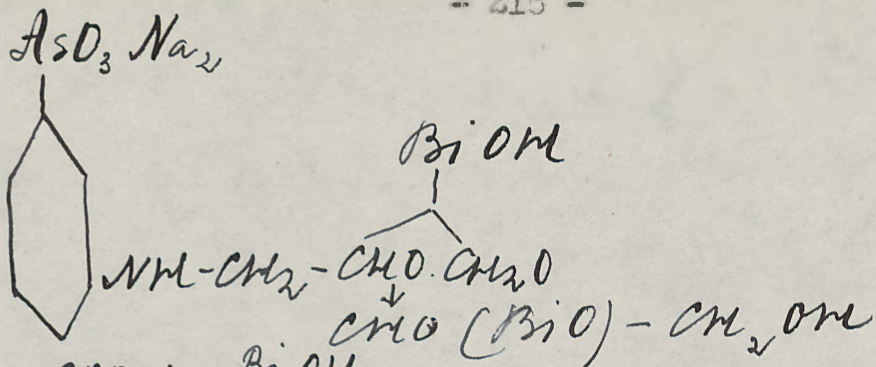
B i s m u t s a l v a r s a a n n a a t r i u m saadakse salvarsaan-naatriumi veelahuse reageerimisel fruktoosi-, mannoosi- või manniitbismut-nitraadiga ja järgneval alkaliseerimisel; samuti mõjudes alkalibismutiühenditega salvarsaan-naatriumi peale. Selle meetodi järele võib ka teisi bismutarsenoiühendeid valmistada, Bismutsalvarsaani ühinemistung on nii suur, et salvarsaanise bismutiühenditest (näit. naatriumbismutiültaartraadist) bismuti ära ki-sub.

As, Hg ja Bi sisaldavate ühendite esitajana on 3 - atsetüül- amiino - 4 - oksüü - 5 - oksümerkuriifenüülarsiiinhappe alusline bismutisool valmistatud.

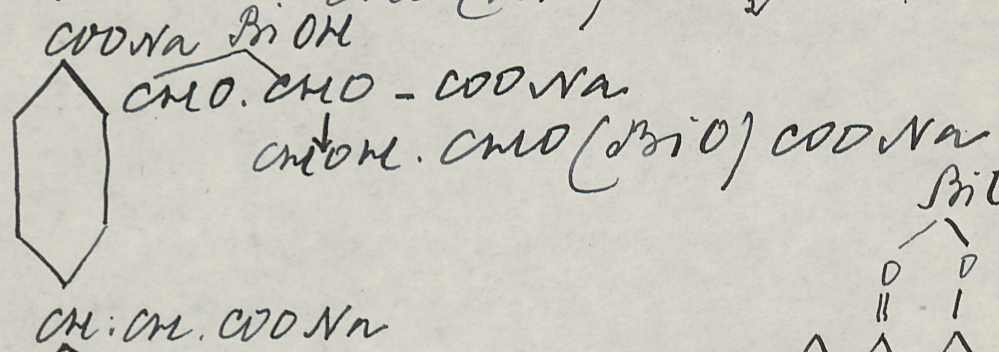
Omadust kompleks-bismutiühendeid anda näitab peale nende ühendite, mis kaks naabruses olevat hüdroksüüdi sisaldavad (fenüülglütseriin - 0 - karbonhape ja kohvihape) ka alitsariin; arvatavasti võtab naabruses olev ketorühm oma jääkvalentsidega Bi O- jaagi sidumisest (IV). Edasi osutus halogeenatomi-

le C-asendis olev hinoläintuuma hüdrosüülrühm, mille hapu iseloom halogeeni läbi kõvenes, kompleksvõimeliseks; siin saadi 7 - jood - 8 oksühinoliin - 5 - sulfoonhappe kompleks-bismutisool (V).

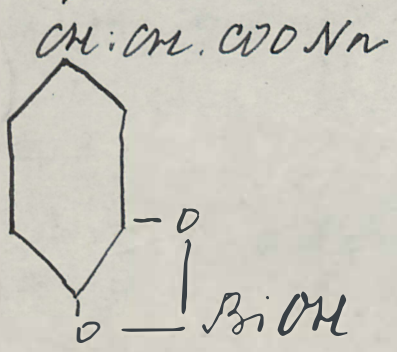
I.



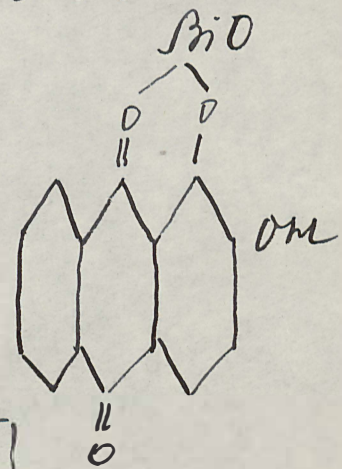
II.



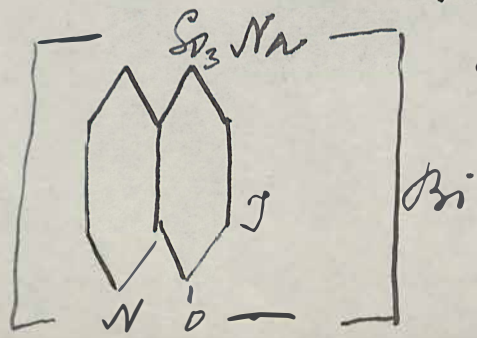
III.



IV.



V.



3 - a m i i n o - 4 - o k s ü f e n ü ü l a r s i i n h a p u a l u s -
l i n e b i s m u t i s o o l , $C_6 H_7 O_8 N$. As Bi saadakse 11 g happest lee-
lises lahuses ja 24,3 g bismutnitraadist + 18 g fruktoosist 30 sm³ vees, lagu-
neb soendusel. Saak on peaaegu kvantitatiivne. Ei lahustu vees ja orgaanilis-
tes lahustusainetes.

3 - a t s e t ü ü l a m i i n o - 4 - o k s ü - 5 - o k s ü m e r k u -
r i f e n ü ü l a r s i i n h a p p e a l u s l i n e b i s m u t i s o o l
 $C_8 H_9 O_7 N As - Bi Hg$ saadakse analoogiliselt merkreeritud arsiinhappest, ei
lahustu vees.

3 - d i o k s ü p r o p ü ü l a m i i n o - 4 - o k s ü f e n ü ü l -
a r s i i n h a p p e k o m p l e k s - b i s m u t i ü h e n d (I) saadakse 3 - a m i i -
n o - 4 - o k s ü f e n ü ü l a r s i i n h a p p e s t ja epihüdriinalkohol-
list leelises lahuses. Peale loksutamist üle öö seista. Lisada juurde bismut-
kloriidi lahjendatud soolhappes ja jahutatud lahusele NaOH-lahust (loksutada).
Siis valatakse metüülalkoholi sisse. Lahustub vees.

B i s m u t ü ü l f e n ü ü l g l ü t s e r i i n h a p p e - o - k a r b o n -

h a p p e Na_2 - sool $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{O}_7 \text{Bi Na}_2$ (II) saadakse fenuülgütseriinhape
- o - karbonhapest ja fruktoosibismutnitraadist leelises lahuses, valades
alkoholi sisse.

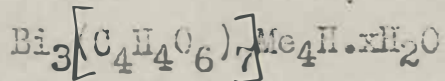
K o h v i h a p p e k o m p l e k s - b i s m u t i ü h e n d $\text{C}_9 \text{H}_6 \text{O}_5$
 Bi Na (III) saadakse analoogiliselt. Kafeehapele.

A l i t s a r i i n i k o m p l e k s - b i s m u t i ü h e n d i d
 $\text{C}_{14} \text{H}_7 \text{O}_5 \text{Bi}$ (IV) saadakse alitsariini leelise lahuse ja bismutkloriidi sool-
hapu lahu segamisel. Lahustub leelises violett värviga.

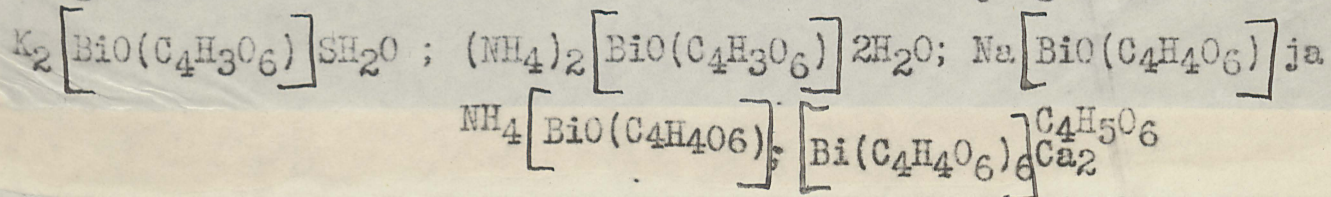
S a m u t i a n n a v a d f l a v o p u r p u r i i n i j a a n t r a p u r p u r i n k o m p l e k s b i s m u t i ü h e n d e i d .

7 - j o o d - 8 - o k s ü h i n o l i i n - 5 - s u l f o o n h a p p e
k o m p l e k s - b i s m u t i ü h e n d (V) $\text{C}_{27} \text{H}_{12} \text{O}_{12} \text{N}_3 \text{J}_3 \text{S}_3 \text{Bi Na}_3$ saa-
dakse sulfoehapest ja manniitbismutnitraadist, alkoholi sisse valades.
Lahustub vees.

Carmen Pradelil (Madrid) on läinud aastal korda läinud uude
 ismüti ühendid valmistada, mis järgmise vormelile vastavad:



Autoril õnnestus alkoholses milioös K- ja NH₄-derivaate valmistada, kuna
 a-soola valmistamine ainult äädikhape milioös võimalik oli. Samuti on kor-
 läinud ka Ca ja Ba ühendid valmistada. Rosenheim ja Vogel-
 a n g 'i meetodit tarvitades valmistas autor ka järgmised üendid:



Katsed mainitud üendid teiste meetodite abil valmistada ei andnud
 mingisuguseid tagajärgesid. Samuti ei õnnestunud autoril katsed Na-K-tar-
 trobismütaati valmistada.

8. Katseline osa.

Katsed tehti kuue bismutpreparaadiga, mis Saksa suuräride poolt sisseveo lubasaamise otstarbel Rohuteaduslise Keemia Instituudile järeleproovimiseks olid saadetud. Preparaadid olid järgmised:

Nr.Nr.	Preparaat	Valmistaja firma	Mis kujul müügil
1.	Trepool	Chenal & Douihot, Paris	10% õlisuspensioon
2.	Pallitsiid	Boehringer & Pojad, Mannheim	10% õlisuspensioon
3.	Nadisaan	Kalle & Co, Biebrich	Õlisuspensioon
4.	Bisuspeen	Heyden, Dresden	Õlisuspensioon
5.	Bismogenool	Tosse, Hamburg	10% õlisuspensioon
6.	Wismuleen	Stroschein, Berlin	Veelahus

Täpsemate andmete saamiseks tehti kõik katsed kolmekordselt.

Õli, milles esimesed viis ainet olid suspendeeritud ekstraheeriti Soxhletti aparaadis eetriga, kuna vesi milles oli lahustatud vismuleen, kuivatuskapis 37^o juures välja aurutati.

Siis kuivatati ained ekssikaatoris väävelhappe juuresolekul kuni konstantse kaaluni.

Et literatuuri andmed nende preparaatide kohta koosseisu üle väga puudulised on ja valmistajad seda saladuses hoiavad, siis tuli kõige pealt nende koosseis kindlaks teha.

Elementaaranalüüs andis:

Nr.Nr.	Preparaadid	Ainet võetud	Leitud		
			CO ₂	H ₂ O	
1.	Trepool	1.	0,1875	0,0651	0,0193
		2.	0,1647	0,0592	0,0173
		3.	0,1493	0,0509	0,0154
2.	Pallitsiid	1.	0,1673	0,0335	0,0103
		2.	0,1716	0,0349	0,0105
		3.	0,1524	0,0301	0,0094
3.	Nadisaan	1.	0,1587	0,0623	0,0092
		2.	0,1684	0,0671	0,0091
		3.	0,1624	0,0687	0,0101
4.	Bisuspeen	1.	0,1833	0,1510	0,0227
		2.	0,1762	0,1501	0,0219
		3.	0,1831	0,1607	0,0227
5.	Bismogenool	1.	0,1546	0,1365	0,0192
		2.	0,1689	0,1437	0,0209
		3.	0,1577	0,1282	0,0196
6.	Vismuleen	1.	0,1838	0,1022	0,0352
		2.	0,1764	0,1177	0,0397
		3.	0,1534	0,0986	0,0349

Süsinikusisaldus protsentides arvutatakse nagu harilikult kas faktori-
tabeli abil:

Leitud	Otsitakse	Faktor	2.	3.	4.	5.
$\text{CO}_2 = 44$	$\text{C} = 12$	0,27273	0,54545	0,81818	1,09091	1,36364
	6.	7.	8.	9.	log	
	1,63636	1,90909	2,18182	2,45454	0,43573-1	

ehk lihtsamalt järgmise valemi abil :

$$\text{C } \% = \frac{\text{CO}_2 \text{ kaal} \times 100 \times 12}{\text{substants} \times 44}$$

Vesinikusisaldus aines protsentides arvutatakse samuti kas faktori-
tabeli abil:

Leitud	Otsitakse	Faktor	2.	3.	4.	5.
H ₂ O = 18	H ₂ = 2,02	0,11210	0,22420	0,33629	0,44839	0,56049
	6.	7.	8.	9.	log	
	0,67259	0,78469	0,89678	1,00888	0,04960-1	

ehk järgmist valemit tarvitades:

$$H \text{ o/o} = \frac{H_2O \text{ kaal} \times 100 \times 2,015}{\text{substants} \times 18,015}$$

Valemite abil välja arvutades saadi süsiniku ja vesiniku jaoks järgmised
arvud:

Nr.Nr.	Preparaadid		C o/o		H o/o
1.	Trepool	1.	9,47	} 9,53%	1,15
		2.	9,82		1,17
		3.	9,30		1,14
} 1,15%					
2.	Pallitsiid	1.	5,45	} 5,46%	0,69
		2.	5,55		0,68
		3.	5,38		0,69
} 0,69%					
3.	Nadisaan	1.	10,71	} 11,04%	0,64
		2.	10,87		0,60
		3.	11,54		0,69
} 0,64%					
4.	Bisuspeen	1.	22,46	} 23,21%	1,37
		2.	23,23		1,32
		3.	23,93		1,38
} 1,36%					
5.	Bismogenool	1.	24,08	} 23,15%	1,38
		2.	23,20		1,37
		3.	22,17		1,38
} 1,38%					
6.	Vismuleen	1.	15,16	} 16,96%	2,13
		2.	18,19		2,50
		3.	17,53		2,53
} 2,39%					

Bismutisisaldus määrati trepoolis, pallitsiidis ja nadisaanis bismut-sulfiidi naol. Selleks lahutati trepool lahjendatud soolhappes, pallitsiid ja nadisaan vees, mida soolhappega nõrgalt hapustati. Siis lasti lahustest vaavelvesinikku läbi, filtreeriti, pesti H_2S veega, alkoholiga, vaavelvesi-
nikuga (vaavli eemaldamiseks), siis veel korduvalt alkoholiga ja lõpuks eetri-
ga. 100° juures kuivatatud jääk kaaluti. Filtraat läheb K.Na ja Ca määrami-
seks.

Nr.Nr.	Preparaat	Ainet võetud	Leitud $Bi_2 S_3$
1.	Trepool	1. 0,5127 g	0,4544 g
		2. 0,4916 g	0,4358 g
		3. 0,5834 g	0,5164 g
2.	Pallitsiid	1. 0,5321 g	0,4646 g
		2. 0,4932 g	0,4308 g
		3. 0,5278 g	0,4659 g
3.	Nadisaan	1. 0,6321 g	0,3597 g
		2. 0,5764 g	0,3270 g
		3. 0,5211 g	0,3062 g

Bisuspeen, bismogenoolis ja vismuleenis määrati bismut oksüüdi näol. Tarvitati esimeste kahe preparaadi juures lk. 115, viimase, vismuleeni, juures lk. 129 kirjeldatud meetodit.

Nr.Nr.	Preparaat		Ainet võetud	Leitud Bi_2O_3
4.	Bisuspeen	1.	0,4834 g	0,2997 g
		2.	0,4636 g	0,2909 g
		3.	0,4547 g	0,2779 g
5.	Bismogenool	1.	0,4836 g	0,2986 g
		2.	0,5123 g	0,3265 g
		3.	0,5346 g	0,3314 g
6.	Vismuleen	1.	0,4735 g	0,2439 g
		2.	0,6127 g	0,3313 g
		3.	0,5461 g	0,2973 g

Bismutisisaldus protsentides arvutati järgmiselt:

a) Sulfiidina:

Bismuti kaal leitud bismutsulfiidis saadakse järgmise võrrandi abil:

$$Bi_2 S_3 : Bi_2 = 513,3 : 417$$

$$Bi_2 = \frac{Bi_2 S_3 \text{ kaal} \times 417}{513,3}$$

ja protsentides:

$$a : b = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \times b}{a}$$

kus a = võetud aine hulk, b = bismati hulk bismutsulfiidis on.

Elmisesse valemisse b asemele Bi_2 pannes saame järgmise valemi:

$$Bi \text{ o/o} = \frac{Bi_2 S_3 \text{ kaal} \times 100 \times 417}{\text{substantsi kaal} \times 513,3}$$

b) o k s ü ü d i n a :

Bismutisisalduse välja arvutamiseks bismutoksüüdis tarvitati kas faktori-
tabelit:

Leitud	Otsitakse	Faktor	2.	3.	4.	5.
$Bi_2O_3 = 465$	$Bi_2 = 417$	0,89677	1,79355	2,69032	3,58710	4,48387
	6.	7.	8.	9.	log	
	5,38064	6,27742	7,17419	8,07097	0,95268-1	

ehk analoogiliselt bismutsulfiidi puhul tuletatud valemit:

$$\text{Bi } \text{o}/\text{o} = \frac{\text{Bi}_2 \text{O}_3 \text{ kaal} \times 100 \times 417}{\text{substantsi kaal} \times 465}$$

Valemite abil välja arvudes saadi bismuti jaoks järgmised arvud:

Nr. Nr.	Preparaat:		Bi o/o
1.	Trepool	1.	71,99
		2.	72,02
		3.	71,91
			71,97%
2.	Pallitsiid	1.	70,94
		2.	70,96
		3.	71,72
			71,21%
3.	Nadisaan	1.	47,06
		2.	46,10
		3.	47,73
			46,96%
4.	Bisuspeen	1.	55,60
		2.	56,27
		3.	54,82
			55,56%
5.	Bismogeenool	1.	55,37
		2.	57,15
		3.	55,59
			56,03%
6.	Vismuleen	1.	46,19
		2.	48,49
		3.	48,83
			47,84%

Võrdluseks määrati bismutisisaldus pallitsiidis " Archiv der Pharmacie" 1925 a. soovitatud meetodi järele , kusjuures saadi veidi suuremad arvud kui sulfiidi näol määrates.

P a l l i t s i i d			
Katse	Ainet võetud	Leitud Bi_2O_3	Bi %
1.	0,5149 g	0,4219 g	73,49
2.	0,5396 g	0,4370 g	72,35
3.	0,4934 g	0,4071 g	74,00
			73,28 %

Trepoolis K, Na ja Ca määramiseks toimiti järgmiselt:

Filtraadile bismutisisalduse määramisest trepoolis lisati lahj. väävelhapet ülihulgas juurde aurutati lahus välja, lisati jälle väävelhapet juurde, siis 4-kordne maht alkoholi lasti 12 tundi seista, filtreeriti, pesti 70° alkoholiga, kuivatati, jääk asetati platiintiiglisse, põletati filter platiin-spiraalis, tuhk ühendati peamassiga, kuumutati nõrgalt ja kaaluti CaSO_4 .

Filtraat tarvitati K ja Na määramiseks.

Analüüs andis järgmist:

Preparaat		Leitud Ca SO ₄
Trepool	1.	0,0244 g
	2.	0,0257 g
	3.	0,0292 g

Kaltsiumiprotsendi välja arvutamiseks tarvitatakse faktoritabelit:

Leitud	Otsitakse	Faktor	2.	3.	4.	5.
CaSO ₄ =136,1	Ca = 40	0,29399	0,58798	0,88197	1,17595	1,46994
	6.	7.	8.	9.	log	
	1,76393	2,05792	2,35190	2,64589	0,468331	

ehk käesolevas töös järgmiselt väljaarvutatud valemit:

$$\text{Ca SO}_4 : \text{Ca} = p : S$$

$$136,1 : 40 = p : S$$

$$a : \frac{40 p}{136,1} = 100 : X$$

$$x = \frac{100 \times 40 p}{136,1 a} = \text{Ca } \%$$

$$s = \frac{40}{136,1} p$$

kus a = analüüsiks võetud substants, p = leitud Ca SO₄ hulk.

Leitud Ca SO₄ hulka ja substantsi eelpooltoodud valemisse asetades leiti:

Preparaat		Ca %	
Trepool	1.	1,40	} 1,47 %
	2.	1,54	
	3.	1,47	

Filtraadis, millest Ca välja sadestatud määrati K ja Na järgmiselt:

Filtraadile lisati BaCl₂ ülihulgas juurde ja filtreeriti. Filtraadile lisati ammoniaaki ja ammoonkarbonaati juurde, keedeti ja filtreeriti. Filtraat aurutati kuivaks, kuumutati, et ammooniumsooli eemaldada, lahustati jääk väheses hulgas vees ja lisati veel mõni tilk ammoniaaki ja ammoonkarbonaati juurde, kusjuures jälle vähe baariumkarbonaati sadestus, mis ara filtreeriti. Seda operatsiooni korrati, kuni ammoniaak ja ammoonkarbonaat enam sadet ei andnud. Siis aurutati lahus kuivaks, jääki kuumutati, kuiva jääki niisutati mõne tilga soolhappega, aurutati uuesti välja, kuumutati ja kaaluti. Nii saadi K ja Na kloriidide summa.

Preparaat		KCl + NaCl (p)
Trepool	1.	0,0256 g
	2.	0,0250 g
	3.	0,0297 g

Peale kaalumist lahustati kloriidid väheses hulgas vees ja määrati kaalium $K_2 PtCl_6$ näol.

Oletades, et kloriidide summa (p) ainult NaCl koosneb, arvutati H_2PtCl_6 hulk välja, mis selleks tarvis on, et NaCl klooroplatinaadiks muuta.



$$X = \frac{Pt}{2 NaCl} \cdot p = g Pt (H_2 Pt Cl_6 \text{ näol })$$

Järgelikult tuleb 10% reaktiivi võtta:

$$10 g Pt : 100 \text{ sm}^3 = \frac{Pt}{2 NaCl} \cdot p : x$$

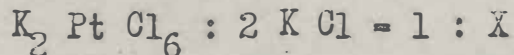
$$X = \frac{Pt \cdot 10}{2 NaCl} \cdot p = \text{sm}^3 H_2 Pt Cl_6$$

Kloriidide lahusele portselankausis lisati natuke rohkem kui väljaarvuta-

tud hulk, nimelt 1 - 2 tilka $H_2 Pt Cl_6$ juurde ja aurutati veevannil võimalikult madalas temperatuuris kuivaks. Peale jahtumist lisati mõni sm^3 metüülalkoholi juurde, hõõruti mass klaaspulgaga peenikeseks pulbriks ja dekanteeriti läbi alkoholiga niisutatud filtri. Seda operatsiooni korrati senikaua, kuni läbi filtri jooksev alkohol täiesti värvituks muutus ja järelejäanud sool kullakarva - kollane oli. Temas ei tohi enam oranz $Na_2 Pt Cl_6 + 6H_2O$ näha olla. Nüüd asetati jääk filtri peale, lasti alkohol ära joosta ja kuivatati kuivatuskapis $80 - 90^\circ$ juures. Peale kuivatamist asetati suurem jagu jäagist uuriklaasile, filter pandi tagasi leetri sisse ja lahustati kaussi jäänud klooroplatinaadi kübemekesed keevas vees, lahus filtreeriti läbi filtri kaaluti platõinkaussi, aurutati madala temperatuuri juures veevannil kuivaks, lisati väljaaurutatud jäagile uuriklaasilt peamass juurde, kuivatati kõik 160° juures ja kaaluti.

Preparaat		Leitud $K_2Pt Cl_6$
Prepool	1.	0,0469
	2.	0,0445
	3.	0,0569

KCl arvutatakse leitud kaalust järgmiselt:



$$488,2 : 149,2 = 1 : X$$

$$X = \frac{149,2}{488,2} = 0,30561$$

Leitud hulka $K_2 Pt Cl_6$ koefitsiendiga 0,30561 kasvatades saame:

Preparaat		KCl
Trepool	1.	0,0143 g
	2.	0,0136 g
	3.	0,0174 g

Järgelikult tuleb NaCl arvele:

Preparaat		(KCl + NaCl) - KCl:
Trepool	1.	0,0113 g
	2.	0,0114 g
	3.	0,0123 g

Kaaliumi protsendiline sisaldus trepools arvutatakse järgmiselt:

$$\text{KCl} : \text{K} = p : s$$

$$74,6 : 39,1 = p : s$$

$$s = \frac{39,1}{74,6} p$$

$$a : \frac{39,1}{74,6} p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \times 39,1}{74,6} \frac{p}{a} = \text{K } \text{o/o},$$

kus a = substants , p = leitud KCl hulk - a ja p vastavate kvantumitega vormelis asendates saame kaaliumiprotsendi trepools.

Preparaat		K o/o	
Trepool	1.	1,46	} 1,49%
	2.	1,45	
	3.	1,56	

Samuti arvutati ka naatriumi protsent järgmise analoogiliselt kaaliumile tuletatud vormeli abil:

$$x = \frac{100 \times 23,05}{58,5} \frac{p}{a} = \text{Na } \%$$

Preparaat		Naß
Trepool	1.	0,87)
	2.	0,91) 0,87%
	3.	0,83)

P a l l i t s i i d i s määrati naatriumisisaldus K ä m m e r e r'i³⁷⁾ järele. Selleks sõestati substants saadud filtraadi väljaaurutamisel võimalikult madalas temperatuuris platiintiiglis, lisati sõestunud massile peale jahtumist mõni kristall ammooniumsulfaati juurde, lasti mõni tilk vett juurde ja aurutati alguses tiiglikaane soendusel vesi ja tekkinud ammooniumkarbonaat, siis nõrgal tiigli põhja kuumutusel ka üleliigne ammoonsulfaat välja. Seda operatsiooni korrati väheste hulkade ammoonsulfaadiga ja lõpuks kuumutati.

P a l l i t s i i d		
Katse	Ainet võetud	Leitud Na ₂ SO ₄
1.	0,5321 g	0,0414 g
2.	0,4932 g	0,0327 g
3.	0,5278 g	0,0500 g

Naatriumiprotsendi väljaarvutamiseks aines tarvitatakse faktoritabelit:

Leitud	Otsitakse	Faktor	2.	3.	4.	5.
Na ₂ SO ₄ = 142,2	Na ₂ =46,1	0,32428	0,64856	0,97285	1,29713	1,62141
	6.	7.	8.	9.	log	
	1,94569	2,26997	2,59426	2,91854	0,51092	

Kui a = analüüeerimiseks võetud aine hulk, p = Na_2SO_4 on, siis võib naatriumiprotsenti ka järgmiselt välja arvutada:

$$\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2 = p : s \\ 142,2 : 46,1 = p : s \end{array}$$

$$s = \frac{46,1}{142,2} p$$

$$a : \frac{46,1 p}{142,2} = 100 : X$$

$$X = \frac{100 \times 46,1 p}{142,2 a} = \text{Na} \%$$

Selle valemi abil naatriumiprotsenti välja arvutades saadi järgmised arvud:

Pallitsiid		
Katse	Naatriumi - %	
1.	2,52	} 2,58 %
2.	2,15	
3.	3,07	

Nadisaanis määrati kaaliumisisaldus samuti Kammerfer'i järele. Analüüs andis:

Nadisaan		
Katse	Ainet võetud	Leitud K_2SO_4
1.	0,6321 g	0,2748 g
2.	0,5764 g	0,2018 g
3.	0,5211 g	0,1872 g

Kaaliumiprotsent aines arvitatakse kas faktoritabeli abil:

Leitud	Otsitakse	Faktor	2.	3.	4.	5.
$K_2SO_4 = 174,4$	$K_2 = 78,3$	0,44907	0,89814	1,34731	1,79628	2,24536
	6.	7.	8.	9.	log	
	2,69443	3,14350	3,59257	4,04164	0,65231-1	

----- ehk analoogiliselt naatriumi jaoks tuletatud valemi abil:

$$X = \frac{100 \times 78,3}{174,4} \frac{p}{a} = K \%$$

kus a = analüseerimiseks tarvitatud aine hulk , p = leitud K_2SO_4 hulk.

Valemi abil kaaliumi-% välja arvutades saadi:

N a d i s a a n	
Katse	Kaaliumiprotsent
1.	19,53
2.	15,72
3.	16,13
	17,13%

Lämmastiku määramiseks vismuleenis tarvitati Dumas ja võrdluseks ka Kjeldahli meetodi.

D u m a s järele toimiti nii, et ainet vaseoksuüdiga sagati ja segu ühest otsast kinnijoodetud põletistorru asetati. Torus on juba enne aine ole-

mas, mis soendusel kergesti CO_2 ära annab. Selleks tarvitati magnesiiti. Siis pandi torru veel suureteralist vaseoksuüdi ja lõpuks taandatud vase spiraal. Toru lahtine ots korgiti korgiga, millest gaasitoru läbi läheb ja mille teine ots elavhõbeda all lõpeb. Peale seda, kui CO_2 läbi õhk on välja tõrjutud ja vasespiraal ja vaseoksuüd on kuumaks läinud, alustati põletamist ja korjati eraldunud gaas eudiomeetri sisse, mille alumine ots oli asetatud elavhõbeda sisse, kuna ta ise elavhõbedaga täidetud oli. Elavhõbeda peal on KOH kange lahus, et CO_2 kõrvaldada. Peale põletamist soendati jälle seda toru otsa, kus süsihappu sool asub, et lämmastiku, mis veel torru jäänud, eudiomeetri sisse tõrjuda. Eudiomeeter eraldati, lasti 1 - 2 sm vett torusse ja peale seismist loeti lämmastiku kuupsentimeetrite arv ära, kusjuures eudiomeetrit nii hoosti et vedelik toru sees ja väljaspool toru ühekõrgusel seisaks. Ka märgiti baromeetri kõrgus ja temperatuur.

Lämmastiku kaal arvutatakse järgmiselt:

Et ta veeauruga källastatud on, siis peab baromeetri kõrgusest veeauru pinevus maha arvutatama, et rõhumist, mille all lämmastik asub, teada saada.

$$b - w = p \quad (1)$$

kus b = baromeetri kõrgus w = veeauru pinevus antud temperatuuri juures.

V e e a u r u r õ h u m i s e t a b e l :

Temperatuur	Rõhumine mm	Temperatuur	Rõhumine mm
6°	7,0	14°	11,9
7°	7,5	15°	12,7
8°	8,0	16°	13,5
9°	8,6	17°	14,4
10°	9,1	18°	15,3
11°	9,8	19°	16,3
12°	10,4	20°	17,4
13°	11,1		

1 sm³ lämmastikku 0° ja 760 mm juures kaalub 1,2562 mg. Kui b . w = õhu rõhumine millimeetrites, mille all lämmastik asub, t = temperatuur katse kes- tel, siis kaalub 1 sm³ lämmastikku milligrammides:

$$\frac{1,2562}{1 + (t \times 0,00367)} \cdot \frac{b \cdot w}{760} = x \text{ mg (2)}$$

ja v sm³ v korda rohkem

$$\frac{1,2562}{1 + (t \times 0,00367)} \cdot \frac{b \cdot w}{760} \cdot v \text{ mg (3),}$$

kus v = N maht sm³:tes, mis antud temperatuuri ja b mm baromeetri juu- res on loetud.

Lämmastikusisaldus protsentides arvutatakse järgmiselt välja:

$$s : k = 100 : x$$

$$x = \frac{k \cdot 100}{s},$$

kus s = võetud aine grammides ja k = leitud lämmastiku kaal grammides antud temperatuuri ja rõhu all (k = eelmine valem).

K asemele valemit (3) pannes saame:

$$\frac{1,2562}{1 + (t \times 0,00367)} \cdot \frac{b - w \cdot v}{760 \cdot s \cdot 10} \quad \text{ehk}$$

$$\frac{1,2562}{1 + (t \times 0,00367)} \cdot \frac{b - w \cdot v}{760 \cdot s} \quad (4)$$

Vismuleeni juures saadi järgmised andmed:

Katse	Ainet võetud (s)	Lämmastik $\text{sm}^3(v)$	Baromeetri kõrgus $\text{mm}(b)$	Temperatuur $^{\circ}\text{C}$ (t)
1.	0,5143 g	13,44	763	10°
2.	0,4829 g	12,97	763	10°
3.	0,5032 g	13,26	762	9°

Katsete ajal olevale temperatuurile vastab veeauru rõhumine (w).

V i s m u l e e n			
Katse	1.	2.	3.
Temperatuur	10°	10°	9°
Veeauru rõhumine	9,1 mm	9,1 mm	8,6 mm

Saadud andmeid valemisse (4) pannes saame lämmastikusisalduse protsentides:

Preparaat	N %
Vismuleen	1. 3,13
	2. 3,21
	3. 3,16

Kjeldahli meetodi järele määrati lämmastik vismuleenis järgmiselt:
0,5 - 1 g substantsi , 20 sm³ puhastatud konts. väavelhapet ja 1 tilk metallilist elavhõbedat asetatakse ca 250 sm³ suurusesse kolbi ja soendatakse alguses nõrgalt, et pritsimise eest hoiduda, siis kuni keemiseni, kuni lahus värvituks on muutunud ja oksüdatsioon lõppenud, mida kaaliumhüpermangaanikumipulbriga proovitakse. Peale jahtumist lahjendatakse veega, valatakse Erlenmeyer'i kolbi, tehakse NaOH-lahusega (300 g nitraadivaha NaOH 1 liitri vee

peale) tugevasti leeliseks, lisatakse rohkem kui Hg vastav hulk K_2S lahust (40 g K_2S 1 liitris) juurde , kuni vedelik mustana paistab, lisatakse mõni tera tsinki kolbi (elavhõbeda amiiniühendite lagundamiseks ja pritsimise vähendamiseks) ja destilleeritakse NaOH labi vabaks tehtud NH_3 , jahutajat tarvita- des, ettepanud nõusse, mis 25 sm^3 N/2 H_2SO_4 sisaldab. Kui keev vedelik juba üle pritsima hakkab, on kindlasti kõik NH_3 üle destilleerinud. Siis titreeri- takse üleliigne värvelhape N/2 NaOH-lahusega tagasi.

Analüseerimiseks võeti:

	1.	0,5129 g
Vismuleen	2.	0,4937 g
	3.	0,5274 g

10 sm^3 N/2 H_2SO_4 vastab 9,7 sm^3 tarvitatud NaOH-lahusele; järjekult
1 sm^3 leelist = 1,03 sm^3 N/2 H_2SO_4 .

20 sm^3 N/2 H_2SO_4 täieliseks küllastamiseks peale destilleerimist oli

NaOH-lahust veel tarvis:

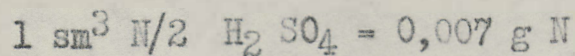
V i s m u l e e n		
1.	2.	3.
17,3 sm ³	17,4 sm ³	17,3 sm ³

mis järgmistele hulkadele n/2 leelisele vastab (1,03 x leelise sm³ eel-
misest tabelist):

1.	2.	3.
17,8 sm ³	17,9 sm ³	17,8 sm ³

Järjekult läks ammoniaagi neutraliseerimiseks N/2 H₂ SO₄ tarvis:

1.	2.	3.
2,2 sm ³	2,1 sm ³	2,2 sm ³



Analüseeerimiseks võetud ained sisaldasid järjekikult järgmised hulgaid lämmastikku:

Katse .	1.	2.	3.
N hulk grammides	0,0154 g	0,0147 g	0,0164 g

Protsentides arvutati N hulk järgmise valemi abil välja:

$$s : b = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot b}{s}$$

kus s = substants , b = leitud lämmastiku kaal.

Selle valemi abil saadi N jaoks järgmised arvud:

Preparaat		N %	
Vismuleen	1.	3,0	} 2,97 %
	2.	2,98	
	3.	2,92	

Kiesolevas tššs on Dumas meetodi järele saadud andmeid tarvitatud.

Kokkuvõttes on leitud:

Preparaat: Element	1. Tropool	2. Pallitsiid	3. Nadisaan	4. Bisuspeon	5. Bismogenool	6. Vismuleen
C	9,53	5,46	11,04	23,21	23,15	16,96
H	1,15	0,69	0,64	1,36	1,38	2,39
Bi	71,97	71,21	46,96	55,56	56,03	47,94
Na	0,87	2,58	-	-	-	-
K	1,49	-	17,13	-	-	-
Ca	1,47	-	-	-	-	-
N	-	-	-	-	-	3,16
O (differentist)	13,52	20,06	24,23	19,87	19,44	29,65

Neid arvusid aatomikaalude peale jagades saame järgmised arvud:

Element	Prena- raat	1. Trepool	2. Pallitsiid	3. Nadisaan	4. Bisuspeen	5. Bismoge- nool	6. Vismu- leen
C	12,005	0,794 1,005	0,455 0,524	0,92 0,92	1,934	1,929	1,413
H	1,008	1,141	0,683	0,634	1,349	1,369	2,371
Bi	208,5	0,345	0,342	0,225	0,266	0,268	0,229
Na	23,0	0,038	0,112	-	-	-	-
K	39,1	0,038	-	0,438	-	-	-
Ca	40,07	0,036	-	-	-	-	-
N	14,01	-	-	-	-	-	0,22
O	16,00	0,845	1,253	1,514	1,242	1,215	1,85

Nii saadud arvudest võetakse kõige väiksem jagajaks. Jagades kõige väiksema arvuga saame:

Preparaat Element	1. Trepool	2. Pallitsiid	3. Nadisaan	4. Bisuspeen	5. Bismoge- nool	6. Vismuleen
C	23,06	4,06	4,09	7,27	7,19	6,25
H	31,69	6,09	2,82	5,07	5,11	10,49
Bi	9,58	3,05	1	1	1	1,01
Na	1,06	1	-	-	-	-
K	1,06	-	1,94	-	-	-
Ca	1	-	-	-	-	-
N	-	-	-	-	-	1
O	23,47	11,19	6,73	4,66	4,16	3,2

kust järgmised empiirilised vormelid võib tuletada:

Nr.Nr.	Preparaat	Empiiriline vormel
1.	Trenool	$C_{22} H_{32} O_{23} Na K Bi_{10} ?$
2.	Pallitsiid	$C_4 H_6 O_{11} Na Bi_3$
3.	Nadisaan	$C_4 H_3 O_7 K_2 Bi$
4.	Bisuspeen	$C_7 H_5 O_4 Bi$
5.	Bismogeenool	$C_7 H_5 O_4 Bi$
6.	Vismuleen	$C_6 H_{10} O_8 N Bi$

Edasi korraldati pallitsiidi, bisuspeeni, bismogeenooli ja vismuleeniga identifitseerimisreaktsioonid ja puhtusekatsed.

Pallitsiidi maitse oli nõrgalt magus.

0,5 g ballitsiidi lahustati 5 g harilikus laboratooriumi destilleeritud

vees, kusjuures p i i m a t a o l i n e läbipaistev lahus saadi, mis lakmu-
se suhtes nõ r g a f l e e l i s t r e a g e e r i s . Selle veelahusega tehti järgmised reak-
tsioonid:

Katse N N	Reaktiiv	Tagajärg
1.	Vesi, milles ammoonium- kloriid lahustatud	Valge sade $\text{Bi}(\text{OH})_3$
2.	Soolhappega hapustada ja H_2S läbi lasta	Must sade (Bi_2S_3)
3.	Kaltsiumkloriidi veelahus	Valge sade (tribismutüülviinahapu kaltsium)

Bisuspe e ja bismogenool olid valged pulb rid, lõhnata ja maitseta, ei
lahustunud v e e s e g a a l k o h o l i s . Kuumutusel s õ e s t u s i d j a j ä t s i d k o l l a s e j ä ä g i
jä ree l m i s s o o l - j a s a l p e e t e r h a p p e s l a h u s t u s .

Lahjendatud rauakloriidi (1 + 19) juurdelisamisel vä r v u b n i i h ä s t i
bisuspe e n k u i k a b i s m o g e n o l v i o l e t t - s i n i s e k s .

0,5 g pulbert 5 sm^3 veega läbi loksutades andis:

Preparaat	Bisuspeen	Bismogenool
Reaktiiv		
1. Mõni tilk naatrium- sulfiidi lahust	Pruunikas must värv	Pruunikas must värv
2. Lakmuspaber + loksutis- filtraat	Paber ei värvu punaseks	(vaba salitsüülhappe puudub)

1 g soola loksutati 5 sm^3 kloroformiga, vedelik filtreeriti läbi kahekordse filtri ja valati 5 sm^3 vette, mis 3 tilka rauakloriidi sisaldas. 5 minuti jooksul ei ilmunud kahe vedeliku kokkupuutumise kohale violett tsooni, mis ka vaba salitsüülhappe puudumist tõestab.

0,5 g bisuspeenist ja bismogenoolist valmistati salpeeterhappu lahus, nagu

see lk..... kirjeldatud. Lahus reageeris järgmiselt:

Preparaat Reaktiiv	Bisuspeen	Bismogenool
1. Ba (NO ₃) ₂ lahust 1 tilk	Ei muutunud	Ei muutunud
2. H ₂ SO ₄ lahj. 3,5 sm ³	Ei muutunud	Ei muutunud
3. Ag NO ₃ 1 tilk	Onalestsents	Onalestsents
4. NH ₄ OH	Värvitu	Värvitu

2 sm³ sama lahust lahjendati 5 sm³ veega ja loksutati 1 sm³ naatrium-sulfiidilahusega tugevasti läbi. Filtraat üleküllastati 2 sm³ ammoniaagiga ja lisati ammooksalaati juurde. Niihasti bisuspeen kui ka bismogenool muutusid s o g a s e k s (Ca - soolad). 3 sm³ sama lahust segati 10 sm³ veega ja lisati siis 1 g ammoonkarbonaadilahust 10 sm³ vees juurde, keedeti ja

filtreeriti. Aurutati filtraat välja, niisutati 1 tilga H_2SO_4 ja kuumutati. Jääk (Mg-, alkalisoolad) kaalus:

Bisuspeen	Bismogenool
0,0014 g	0,0006 g

0,5 g pulbrit 5 cm^3 NaOH-lahusega soendades ei eraldanud ei bisuspeen ega ka bismogenool ammoniaaki (ammooniumisoolade puudumine).

Bismutisisalduse määramisest järelejäänud substantsi 5 cm^3 HCl lahustades ja lahust 5 cm^3 Na-hünofosfiidilahusega uuriklaasiga kaetud tiiglis 1/4 tundi veevannil soendades ei andnud ei bisuspeen ega ka bismogenool tumedat värvingut - arseen puudub.

Ka Bettendorffi reaktiiv ei andnud bisuspeeni ega bismogenooliga arseeni-reaktsiooni.

Bisuspeeni ja bismogenooli 120° juures kuumutades sain järgmist:

Preparaat	Ainet võetud (s)	Peale 120 ^o kuumutamist	Differentskadu (d)
Bisuspeen	0,2137 g	0,2122 g	0,0015 g
Bismogenool	0,2046 g	0,2034 g	0,0012 g

$$s : d = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \times d}{s},$$

kus s = võetud aine hulk, d = kadu, saame vee kadu protsentides:

Bisuspeen	Bismogenool
0,7%	0,58%

1 g bisuspeeni ja bismogenooli loksutati 10 sm³ lahj. soolhappega ja filtreeriti

Filtraat, valati
vee hulka. Ilmus
valge sade (alus-
line bismutkloriid)

Jääki pesti ja kuiva-
tati. Ta andis järg-
mised salitsüülhappe
reaktsioonid:

1. Soendusel sublimeerus.
2. Br-~~vesi~~ andis ta lahuse-
ga sademe.
3. Rauakloriidiga värvus
ta violetiks, ka alkohool-
ses lahus.
4. Ta lahust lubjaveega kee-
tes ilmus sade (alusline
kaltsiumisool).

0,2 g bisuspeeni ja bismogenooli hõõruti 3 g salitsüülhappu naatriumiga
ja 5 sm³ destilleeritud veega ja valati ettevaatlikult 5 sm³ H₂SO₄ peale, mis
katseklaasi oli valatud. Pruunikas punast tsooni ei ilmunud ei bisuspeeni
ega ka bismogenooli juures (nitraadid puuduvad).

Vismuleeni maitse oli metalline, lõhna ei olnud. Lahustus hästi vees,

alkoholis vähe. Soola veelahus oli lakmuse suhtes nõrgalt leeline.

Soola NaOH keetes eraldus ammoniaak.

Vismuleeni veelahust lasti

H₂ S läbi ja filtreeriti

Must sade

Filtraat jaotati
kahte ossa

I
Keetmise teel vabastati
filtraat väävelvesinikust
ja jahutati. Siis lisati
lubjavett juurde ja keedeti
Ilmus valge sade.

II
Jahutatud filtraat
segati võrdse mahu
konts. väävelhappe-
ga, jahutati ja
lasti rauasulfaadi
kristallsegu sisse.
Kristalli ümber
pruuni värvi ei il-
munud (nitraadid
puuduvad).

1 g soola põletati ära, jääk lahustati salpeeterhappes ja valati lahus
33 sm³ vette. Tekkis valge sade. Filtreeriti ja aurutati filtraat veevannil

10 sm³:ni, filtreeriti jälle ja filtraat jaotati 1,5 sm³ portsjoniteks.

Nendega tehti järgmised reaktsioonid:

Mille peale katsuti	Reaktiiv	Resultaat
Pb	H ₂ SO ₄ lahjend.	Ei muutunud
Cu	NH ₄ OH	Värvitu
Ag	HCl	Ei muutunud
SO ₄ "	Ba(NO ₃) ₂ -lahus	"

1 g vismuleeni ei andnud Bettendorffi reaktsiiviga As reaktsiooni:

Mikroskoobi all näitasid preparaadid järgmist:

Nr.Nr.	Preparaat	Mikroskoobi all:
1.	Trepool	Näha üksikud <u>teravad kristalli-</u> <u>keste tükid</u>
2.	Pallitsiid	Kristalliline pulber, teravaid tükikesi ei ole näha

3.	Nadisaan	Kristalliline pulver, teravaid tükikesi ei ole näha.
4.	Bisuspeen	Amorfne pulver, kristallstruktuuri ei ole sugugi märgata
5.	Bismogenool	- " -
6.	Vismuleen	Kristallsoomused

Katseid korraldati ka pallitsiidiga et ta lagunemist hüdroolüüsi mõjul kindlaks teha.

Selleks valmistati mitmesuguse kontsentratsiooniga pallitsiidilahused mitmesuguse vee abil.

1. Harilik laboratooriumi destilleeritud vesi andis.

P a l l t s i i d				
Kontsentratsioon	1%	0,1%	0,01%	0,001%
Lahus on:	Läbipaistev, veega tugevasti lahjendatud	hallikas, sarnaneb väga niimaga		Läbipaistev hallikas lahus

2. Korduvalt destileeritud vesi:

Kontsentr.	1%	0,1%	0,01%	0,001%
Lahus on:	Läbipaistev, hallikas, sarnaneb väga tugevasti veega lahjendatud piimaga			Läbipaistev hallikas lahus

3. Destilleeritud vesi, mida 2 korda 1 tund on keedetud:

Kontsentr.	1%	0,1%	0,01%	0,001%
Lahus on:	Läbipaistev selge	Läbipaistev selge	Läbipaistev selge	Läbipaistev selge

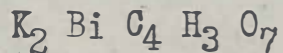
Peale 24, 48, 72 tunni ja 10-päevalist seismist näitas korduvalt keedetud destileeritud veega valmistatud lahus järgmist:

Aeg	Kontsentr	1%	0,1%	0,01%	0,001%
24 tundi		Läbipaistev selge	Läbipaistev selge	Läbipaistev selge	Sogane
48 tundi		Läbipaistev selge	Läbipaistev selge	Sogane	Väike sade
72 tundi		Läbipaistev selge	Läbipaistev selge	Sogane	Sade
10 tundi		Läbipaistev selge	Sogadus	Sade	Sade

Et nadisaani valmistamisest siia maani väga vähe teada on, ballitsiidi valmistamine aga suurte raskustega seotud, siis võeti katsed mõlema preparaadi valmistamisega ette.

Nadisaani valmistamiseks lisati 15 g viinahappe ja 28,5 g KOH lahusele

ca viiekordses hulgas vees 48,5 g kristallilist bismutnitraati $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ väikestes portsjonites soendates juurde. Lahus koondati veevannil, kus juures alguses valge sade välja langes, mis filtreerimise teel eraldati ja mis kaaliumi ja nitraatioonide karakterlisi reaktsioone andis. Filtraati peaaegu siirupi konsistentsini veevannil koondates eraldusid lahusest läikivad kristallid. Need kristalliseeriti vees lahustades ümber. Analüüs andis järgmise vormeli:



Välja arvutatud:

Leitud:

		I	II
C	10,67%	10,93%	11,27%
H	0,67%	0,9%	0,86%
O	24,91%	-	-
K	17,39%	18,02%	18,51%
Bi	46,36%	45,93%	47,24%

Pallitsiidi valmistamine võeti E. M a s c h m a n n 'i eeskirjade järele ette. Selleks lisati 30 g viinahapelahusele 40 sm³ N/10 NaOH-s ja 60 sm³ vees lahus 96 g bismutnitraadist, 30 sm³ salpeeterhappes (D 1,4) ja 45 sm³ vees juurde (alati loksutada!). Tekis sade, mia aga uuesti lahustus. Lahus jagati kolmeks osaks ja talitati nendega osadega järgmiselt:

L a h u s nr. 1.

Lasti toatemperatuuris seista, kusjuures kristallid eralduma hakkasid. Neid kristalle vees lahustades, filtreerides ja lahust välja aurutades,saadi substants, mis dibismutüülviinahapu naatriumi vormeli C₄ H₃ O₈ Bi₂ Na andis.

Välja arvutatud:		Leitud:	
		I	II
C	7,75 %	6,97 %	7,12 %
H	0,48 %	0,61%	0,58 %
O	20,65%	-	-
Na	3,72%	3,51%	3,12%
Bi	67,4%	66,83%	66,18%

Vees lahustamatu osa oli Bi (OH)₃.

L a h u s nr. 2.

Lahusele lisati jahutades niipalju N/10 NaOH juurde, et tugevasti loksutades tekkiv sade kohe lahustus. Selleks läks 2,5 sm³ N/10 NaOH lahust tarvis. Nüüd lasti toatemperatuuris seista, kusjuures kristallid eralduma hakkasid. Kristallid olid mudakarva kollakad, mispärast neid külma vett peale valades dekanteerimise teel puhastati. 7 päeva pärast pesti sadet vähese hulga külma veega.

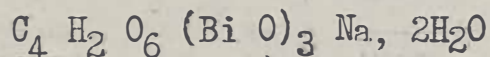
Kristallid lahustusid vees neutraalse reaktsiooniga. See lahus:

1. Ei muutunud keetmisel;
2. NaOH juurdelisamisel jäi ta läbipaistvaks;
3. väävelammooniumiga ilmus silmapilk must sade;
4. lahjendatud happed (HCl, H₂ SO₄) andsid valge sademe, mis soodahahuses uuesti lahustus.

Kristallide analüüs andis järgmist:

2,2346 g substantsi : 0,0834 g kaalu kadu (P₂O₅ juuresolekul)

2,0347 g substantsi : 0,0802 kaalu kadu 110° juures.



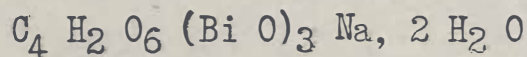
Välja arvatud: 4,09% vett

Leitud: 3,73% ; 3,93%

0,3029 g subst.: 0,0565 g CO₂ ja 0,0183 g H₂O

0,2421 subst.: 0,2109 g Bi₂ S₃

0,2016 g subst.: 0,1749 g Bi₂S₃



Välja arvatud:

Leitud:

C 5,47%

5,09%

H 0,68%

0,67%

Bi 71,2%

71,57%

L a h u s nr. 3.

Lahusele lisati 10 sm³ N/10 NaOH lahust juurde ja lasti toatemperatuuris seista. Kristalle ei ilmunud üldse, ka pikemaajalisel (7 päeva) seismisel.

K O K K U V Õ T E .

Arvesse võttes kirjanduses leiduvaid andmeid, tuleb järeldada, et bismutüülalkalitartavaatide preparaadid oma koosseisu poolest väga mitmesugused võivad olla, mis ära **oleneb** mitmesugustest valmistamise juures olevatest tingimustest. Suur hulk selle rühma kuuluvaid preparaate on mitmesuguse koosseisuga bismutüültartavaatide segud.

Töö katselise osa põhjal võib oletada, et preparaat trepool on 35 % bismutsubkarbonaadi ja 50% aluslise bismuttartavaadi segu, millele K- Na tartavaadid ja calcium carbonicum juurte seltsinud. Selles preparaadis ei ole bismuti sisaldus mitte 50% ega ka 64%, nagu seda varemalt arvati, vaid üle 72%. Mikroskoobi all nähtavad teravad kristallikesed põhjustavad nähtavasti injektsiooni kohal tähelepanud komplikatsioone (lk.138).

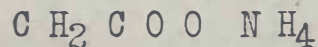
P a l l t s i i d i juures saadud andmed, ta hüdrolüseerimine ja suur tundlikus CO₂ kohta lasevad oletada, et tal Maschmann - Bauer'i (lk.78)

ehk Heber - Likievnik'i (lk.88) ehituskava on. Sarnase koosseisuga pallitsiidi valmistamine õnnestub ainult teatud hüdroksüüli joonide kontsentratsiooni puhul.

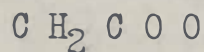
N a d i s a a n i bismutisisaldus ei ole mitte 25%, nagu literatuuris leidub, vaid 47%. Tema ehituskava vastab nähtavasti Rosenheim ja Vogelsangi kavale (lk.65).

B i s u s p e e n ja b i s m o g e n o o l on aluslised salitsüülaadid, ei vasta aga saksa farmakopea VI nõuetele, vaid ennemini ameerika ja inglise farmakopeadele, kaltsiumi sisaldus on aga neis suurem, kui farmakopeade norm.

V i s m u l e e n vastab oma koosseisupoolest literatuuri andmetele, ehituskava on (lk. 32).



Bi OH



Suur hulk orgaanilisi bismutpreparaate, mis uute nimede all müügil tu-

levad, kujutavad enesest varemalt tuntud ainete segu varjatud koosseisuga ja puuduliku deklaratsiooniga, kus soovitakse tarvitajaid eksiarvamisele viia.

--ooo0ooo--

K I R J A N D U S .

1. A p o t h e k e r Z e i t u n g , 1924, Lk. 275, 307, 391, 767, 1020.
2. " " 1926, " 99, 832.
3. A r c h i v d e r P h a r m a c i e , 1919, " 267.
4. " " " 1924, " 63, 74, 424, 535.
5. " " " 1925, " 99, 224, 473, 544.
6. " " " 1926, " 391.
7. A r e n d s , Neue Arzneimittel und
Specialitäten 1905.
8. " " " " 1926.
9. B e r i c h t e d e r D e u t s c h . P h a r m a k . G e s e l l s c h a f t ,
1921, lk. 433.
10. C h a b r i e , Encyclopedie de science de Chemie, 1914.
11. C h e m i s c h . Z e n t r a l b l a t t , 1926, I-1376, II-1997, 3064.
12. " " " 1927. I-46.
13. C h e m i c a l A b s t a c t s . 1924 . lk. 2039.

30. J a h r e s b e r . d . P h a r m a c i e , 1921. lk. 101.
31. " " 1923. " 112.
32. J o u r n a l f ü r p r a k t . C h e m i e , 1906.lk. 142.
33. _____ 1899, lk.33.
34. " " M a n u a l e p h a r m a c . 1913.
35. L o e b i s c h , W. Die neuere nArzneimittel, 1895.
36. L i p o v s k y , Anleitung zur Beurteilung und Bewertung der
wicht. neuer. Arzneimittel . 1908.
37. M e y e r , Analyse und ~~Konstitution~~sermittlung organ.
Verbindungen , 1903. lk. 179-181.
38. M e r c k ' s I n d e x , Abgesch. Ende. 1910.
39. M ü n c h e n e r m e d i c . W o c h e n s . 1923. 40.
40. N e u e s H a n d w ö r t e r b u c h d . C h e m i e , 1922.
41. P f e i f f e r , Organische Molekulverbl. 1922.
42. P h a r m a z . Z e i t u n g . 1922. lk. 437, 788, 1001.
43. " " 1p23, lk.401, 673, 708.
44. P h a r m . C e n t r a l h a l l e , 1921, lk. 723.
45. " " 1924, lk.250,518,406,738.

46. Pharm. Centralhalle , 1922. lk. 256.
47. " " 1923, lk. 348,211,458.
48. " " 1925, lk. 266,433,586,642.
49. " " 1926, lk. 263,762,780.
50. Pharm. Monatshefte , 1923, lk. 23,176,181.
51. " " 1924, lk. 27,78,139,260.
52. " " 1925, " 38,87,107,122.
53. " " 1926, " 28,48.
54. Pharmac. of the U.S.A. VIII. 1905.
55. Rabow , Wegweiser durch die neuesten Arzneimittel, 1920, lk. 56.
56. Riedels Archiv , 1924. N 2.
57. Rosenthaler , Neue-Arzneimittel organischer Natur, 1906.
58. Süddeutsche Apothekerzeitung , 1926, lk.159.
59. Schlossmann , Üldine mikrobiologia , 1925, lk. 204.
60. Schmidt , Lehrbuch d. Chemie, 1919, lk. 519.
61. "b " " 1923, lk. 1273, 1225.

62. The British Pharmacop. 1898.
63. Thoms, H. Handbuch d.praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie, 1926.
64. " " Die Arzneimittel d. organischen Chemie, 1897.
65. Tschitschibarin, _____
1915.
66. Weinland, Chemie d. komplex. Verbindungen, 1924.
67. Zeitschrift f. angew. Chemie, 1923, lk. 516.
68. " " " , 1924, lk.392.
69. Zeitschrift für anorg. Chemie, 1901, lk.210.
70. " " " , 1902.
71. " " " , 1906.
72. Zeitschrift für Haut- und Geschlechts-
krankh. 1922.
73. Year Book of the Amer. Pharm. Assoc. 1917, lk.109,
319.
74. " " " " " 1919, lk.366.
75. " " " " " 1921, "42, 113.
76. " " " " " 1922, "96, 162.

77. Year Book of the Amer. Pharm. Assoc. 1924, lk.
174, 185,
402.

78. Jahresbericht der Pharmazie, 1925.
