

05302 *kl.*

KÖZLEMÉNY

A SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM GYÓGYSZERÉSZETI INTÉZETE
ÉS EGYETEMI GYÓGYSZERTÁRA LABORATÓRIUMÁBÓL.

IGAZGATÓ: DÁVID LAJOS DR. E. NY. R. TANÁR.

ADATOK A SUPPOSITORIA HAEMORRHOIDALIA KÉSZÍTÉSÉHEZ, QUALITATIV ÉS QUANTITATIV VIZSGÁLATÁHOZ ÉS ELTARTÁSÁHOZ

2063 d

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA :

KOVÁCS LÁSZLÓ
GYÓGYSZERÉSZ



SZEGED
1947.

0 5302

SZTE Egyetemi Könyvtár



J000710189

0 5302



5149

A gyógyszer adagolása legáltalánosabban peroralisan történik. Vannak olyan betegek, akiknél ez a bevételi mód nem alkalmazható, - főleg gyermekeknél, - mert vagy a gyógyszer kellemetlen ízű, vagy a beteg különösen érzékeny gyomra nem tűri a peroralis therapiat. Ebben az esetben a hatóanyagot a végbélen keresztül, rectalisan, végbélkupok formájában adagoljuk, ahol a diffusio és az aktív felszívó tevékenység útján jut be a vérbe és hat a beteg szerveire.

" A végbélbe szolgáló készítmények alakja kup, vagy henger. A suppositoriak alapanyagból és hatószerekből állanak. A végbélben megolvadnak, esetleg az ott lévő folyadékokban feloldódnak. Alapanyag gyaránt tehát olyan közömbös anyagok használatosak, amelyek a test hőmérsékletén, kb. 36° - 37° C között megolvadnak, amelyek az előállításához szükséges fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ilyen kívánalmaknak legjobban megfelel a kakaóvaj, továbbá a gelatinás glycerin és a glycerinben oldott stearinszappan. Az előbbieken kívül többnyire kakaóvajjal együtt, vagy a célnak megfelelő összetételben még a következő anyagokat is felhasználhatjuk alapanyag előállítására: viasz, parafin, cetfaggyu, cetylalcohol, gyapjuzsir, kókuszolaj, fagy-

gyu, vaselin, amely utóbbi alapanyagokat főleg az előbbi anyagokkal keverten alkalmazzuk.

A suppositoriaknak nem csak az alakjuk, hanem a tömegük is kötött, rendszeren 2-3 gr. A súly megállapításánál a gyógyszerészt két tényező irányítja. A készítmény:

1./ Felnőtt, vagy gyermek részére rendeltetett,
2./ a hatószertartalmának a tömege. Felnőtt részére nagyobb, gyermek részére kisebb suppositoriat készítünk. Azonban először mindig a hatószert mennyiségét kell figyelembe venni. Az alapanyag és a hatószert egymáshoz való viszonya nagy határok között mozog. Ha a hatószert mennyisége kicsiny, akkor az első tényező és a készítendő alak szabja meg az alapanyag mennyiségét. Ha azonban a hatószert mennyisége nagy, akkor a gyógyszerészt elhatározásában a célszerű állományu suppositoria előállítása vezeti.

A suppositoriakat szerkezetük, helyesében alapanyaguk szerint két nagy csoportra osztjuk. a./ Vízben oldhatatlan zsíros alapanyaggal, b./ vízben oldódó, gelatinával, vagy szappannal készített suppositoriakra. A suppositoria haemorrhoidalia az első csoportba tartozik. Így szükségesnek tartom itt mindjárt előjáróban összefoglalni azokat a szempontokat, amelyeket később, az előállítás folyamán figyelembe kell venni, hogy a kívánalomnak megfelelő helyes készítményhez jussak.

A vízben oldhatatlan suppositoriak csoportja a kenőcsökhöz hasonló. Az egy fázisú kenőcsöknek megfelelő suppositoriakban a szilárd, vagy folyékony állomány hatószere az alapanyaggal elegyet alkot. A kakaóvaj folyadékot nem vesz fel, ezért, ha a hatószere nem bomlékony, megfelelő emulgenst kell hozzákeverni; ha a hatószere bomlékony, - mint az aranyeres kupoknál látni is fogjuk - úgy külön folyadék használata kerülendő.

A kakaóvaj olvadási pontját némely hatószere befolyásolja, felemeli, vagy leszállítja. Az olvadási pont mindig megváltozik, ha a hatószere a kakaóvajban oldódik s abban valóban fel is oldjuk. Hogy milyen mértékben szállítják le egyes anyagok a kakaóvaj olvadási pontját, nincs megállapítva. Minden esetre, amikor valamilyen anyag a kakaóvaj olvadási pontját leszállítja, a kakaóvajhoz előzőleg az olvadási pontot emelő anyagot, úgy mint viaszt, parafint, vagy cetaceumot kell elegyíteni. A kakaóvaj olvadási pontja akkor is lecsökken, ha olajat elegyítünk hozzá. A perubalzsamnak is ilyen tulajdonsága van.

Az ezen csoportba tartozó készítmények fizikai tulajdonsága, szerkezete a hatóanyagtól függ. Ha a hatóalkatrész szilárd, kakaóvajban oldhatatlan, két fázisú rendszert, suspensiót, illetve keveréket nyerünk. A kakaóvaj olvadási pontja

ebben az esetben nem változik meg. A suppositoria állománya, illetőleg mechanikai tulajdonsága azonban jelentős változást szenved, ha a hatószert tömege miatt a kakaóvaj mennyiségét tulságosan le kell csökkenteni. Sok porszerű anyag a masszát törékenyvé teszi. A nagy mennyiségű hatószert esetében az alapanyag összetételét úgy kell megváltoztatni, hogy a hatószertnek az állományra való befolyása megszűnjék.

A készítményben foglalt hatószerek, miként a kenőcsöknél is, annál biztosabban és gyorsabban fejtik ki hatásukat, minél tökéletesebb eloszlásban vannak jelen. A zsíros alapanyagból előállítandó suppositoriákat hideg uton, kézzel történő alakítással, esetleg sajtolással, vagy meleg uton kiöntéssel készítjük. Hideg uton úgy készítjük a suppositoriát, hogy a hatószert a kakaóvajjal bensőleg elkeverjük. Ez csak akkor lehetséges, ha a kakaóvaját megreszelve alkalmazzuk, különben nem nyerünk homogén keveréket. A hatószert és alapanyag összekeverési módja az előbbi mennyisége és állománya szerint változik. Valamilyen folyékony, de a kakaóvajjal nem elegyíthető anyagot a reszelt kakaóvaj éppen elegendő kis részével homogén keverékké alakítjuk, majd növekvő részekben a kakaóvaj többi részét is hozzákeverjük. Hasonló eljárást követünk oldhatatlan, szilárd ható-

szer esetében is. Ezen eljárással azonban nem nyerünk megfelelő homogen keveréket. A kakaóvaj reszelt alakban sem alkalmas arra, hogy benne bármilyen hatószert egyenletesen szétoszlatthassunk. Már pedig a gyógyszeralakoknál is lényeges követelmény, hogy a hatószert egész tömegükben egyenletesen szétoszlaltott állapotban tartalmazzák. Különben a rendelt alak egyes darabjainak hatószertartalma nagyon különböző adagolású lesz. A legcélravezetőbb eljárás az lesz tehát, ha a kakaóvaját patendulában, vízfürdőn, kevergetés mellett kenőcsállományúvá tesszük és olyan mozsárban végezzük el a keverést, melynek belső falát enyhén megmelegítettük. Ilyen módon teljesen megbízható adagolású készítményt nyerünk. Miután az alapanyagokat bensőleg elkevertük, a kellő mértékben kihűlt masszából a rendelt alakot elkészítjük. / A mozsarat, ha szükséges, előzőleg hideg helyre állítjuk. / Ha nem áll rendelkezésünkre sajtolókészülék, akkor előbb megállapítjuk a massa összsúlyát s a rendelt suppositoria számmal osztva, kézimérleggel szétmérjük s minden egyes csomót a kívánt alakúvá formálunk. Ha gép áll rendelkezésünkre, akkor sajtolással végezzük az alakítást. Az alakítási műveleteknél a tapadás megakadályozására bolus port alkalmazunk, esetleg csekély talcumot, de sohasem használjuk e célra keményítő port.

Ha a suppositoriakat kiöntéssel készítjük, sohasem öntjük ki a masszát teljesen folyékony állapotban, hanem miután folytonos kevergetés mellett kihűlt s enyhe melegítéssel sűrűn folyóvá tettük, a patendula kiöntőjét megmelegítve eleve jól lehűtött formába öntjük, mikor is hamarosan megmerevedik s így az oldatlan hatószer sem ülepedhetik le a keverékből, suspensióból nem válhat ki. A formákat előzőleg szappanszesszel, parafin, vagy sesamolajjal bekenjük, hogy a megfagyott készítmény ne tapadjon a forma falához, ami a sértetlen kivételt megnehezítené. Az olajjal kent felületet még lycopodiummal, vagy bolussal is behinthetjük.

A suppositoria haemorrhoidalia, mint az előbb említettem, a vízben oldhatatlan zsíros alapanyaggal bíró suppositoriak csoportjába tartozik, még pedig u.n. kétfázisú, azaz suspensiós rendszerrel bíró - mivel a szilárd hatószer az alapanyagban nem oldódik. Egy-egy kup tartalma a következő:

Bismuthum oxyjodogallat	0.10 gr.
Zincum oxydatum	0.10 gr.
Amylum tritici	0.24 gr.
Resorcinum	0.01 gr.
Balsamum peruvianum	0.03 gr.
Butyrum cacao	<u>1.85 gr.</u>

Összesen: 2.43 gr.

Mielőtt az anyagok fizikai és kémiai viselkedését ismertetném, röviden rátérek az alkatrészek hatástani szerepére.

Bismuthum oxyjodogallicum.

Hatása lényegében jódhatas. Váladécsökken-tő, szárító hatást fejt ki és a sarjadást és behá-mosodást is élénkíti. Az egész molekula maga gyenge asepticum. A kup legfontosabb componense.

Zincum oxydatum.

Gyengén adstringens és szárító.

Resorcinum.

Igen gyenge marószer, fekélyekre bőriz-gató; használata után hámlás indul meg, új felhám-képződéssel.

A kupok alkatrészeinek fizikai és kémiai adatai.

Alapanyag.

Butyrum cacao. A pörkölt és meghámozott kakaómag-vakból sajtolással készült zsiradék. Megmerevedett állapotban a kakaóvaj elég világos, tiszta sárga színű; folyékony állapotban a színe még inkább vi-lágosabb, mint a $K_2Cr_2O_7$ 2:1000 oldata. Az íze kel-lemes, enyhén aromátikus, nem fagygyus. A szaga jel-legzetesen aromás. Aether, chloroform és széntetra-chlorid bőségesen oldja. Sűrűsége 0.930-0.940. Szó-bahőmérsékleten $/20^{\circ}C/$ a kakaóvaj erősebb és dur-vább consistenciájú, széttörhető könnyen darabokra.

15°-18°C.között nem ad tapadós, nyulós masszát, hanem kissé széteső port. 20°C. fölé melegítve csak kissé, lassanként 30°C-ra, vagy afölött növekvő mértékben lesz puhább. 32°-35°C. között egy tiszta olvadékot ad. A teljesen megolvadt kakaó - vaj 25°C-alá is hűthető anélkül, hogy merevedni kezdene. A keverésnél felmelegszik 28°C-ra és további hűtésre lassan megmerevedik. A kakaóvajban lévő glyceridek kristályos keveréket képeznek. Olvasztásnál sokáig hevíteni az illó zsírsavak miatt nem szabad. A gyógyszerkönyv szerint olvadási pontja 35°-36°C. Savszáma ne legyen több 2-nél. - Jódbrómszáma 34-36.

Tartalmaz: 40% stearinsavat, palmitin-, arachin-, olajsavat /30%/, kisebb mennyiségben laurin-, miristin-, és linolsavat.

Hűvös, száraz helyen tartandó!

C e r a f l a v a .

A lépesméz mosott sonkolyából kiolvasztás útján készül. Szemecskés törésű, kissé ragadó a kéz melegénél gyúrható, sárga színű anyag. Sűrűsége 0.960-0.965. Melegítve átlátszó, barnássárga színű, kellemes mézszagu folyadékká olvad. Kristályosodási pontja 62.5°-63.5°C; olvadási pontja 64°-65°C; összetételére nézve palmitinsavas myricyl eszterből áll. Vízben és hideg alkoholban oldha.

tatlan. Forró alkoholban, aetherben, benzinben, széntetrachloridban oldható.

A gyógyszerkönyv alapanyag gyanánt a kakaóvaját 5% sárga viasszal olvasztja össze, hogy a kup olvadási pontja 36°C - 37°C . között legyen, a test hőmérsékletének megfelelően. Előbb említettem, hogy a kakaóvaj gyógyszerkönyv szerinti olvadási pontja 35°C - 36°C . Nem valószínű tehát, hogy az 5% viasz /olvadási pontja 64°C - 65°C / csak 1°C -al emel, hanem jóval többet.

Készítettem 1, - 2, - 3, - 4 és 5% viasszal kakaóvajmasszát és megvizsgáltam külön párhuzamosan az olvadási pontokat a következőképpen a IV.Gy.k. előírata alapján:

1./ " Tölts meg 100 ccm-es hengerpoharat felényire vízzel s vess belé kis darabka / kb.0.10 gr./ kakaóvaját. Melegítsd most a hengerpoharat hőmérővel, folytonos kevergetés közben, igen kis lánggal, míg a 32°C . táján meglágyuló kakaóvaj éppen átlátszó, a víz felületén elterülő folyadék cseppé nem olvad. A kakaóvajnak így megállapított olvadási pontja 35°C - 36°C legyen."

Eredmények:

I.	38°C ,	III.	38°C ,	V.	38°C .
II.	38°C ,	III.	38°C ,	VI.	38°C .

Középértéke: 38°C .

2./ Egy literes edényben vizet melegítettem s ebbe úgy állítottam a hengerpoharat, hogy a külső edényben lévő víz meniskusza a hengerpohárban lévő víz meniskusa fölött legyen s egyébként úgy jártam el, mint az első esetben. Az így nyert eredmények az első eljárásnál kapott eredményeknél alacsonyabbak lettek, viszont a gyógyszerkönyv kívánalmának teljesen megfelelnek.

Eredmények:

I.	36°C,	III.	35°C,	V.	35.6°C.
II.	35.7°C,	IV.	35.5°C,	VI.	35.6°C.

Középértéke: 35.6°C.

A viasszal kevert masszák olvadási pontjánál hasonló jelenséget tapasztaltam s így, hogy reális értéket kaphassak, a második módszer szerint végeztem méréseimet. Eredményimet az I. sz. táblázatban foglaltam össze.



I. számú táblázat.

1% viasz	2% viasz	3% viasz	4% viasz	5% viasz
36.8°C	37.5°C	42.2°C	44°C	48.5°C
36.8°"	37.6°"	42.2°"	44.1°C	48.5°C
36.7°"	37.5°"	42.2°"	44.2°"	48.6°"
36.6°"	37.5°"	42.4°"	44° "	49° "
36.7°"	37.4°"	42.2°"	44.1°"	48.6°"
36.8°"	37.6°"	42.2°"	44.2°"	48.5°"
Középérték:	Középérték:	Középérték:	Középérték:	Középérték:
<u>36.7°C.</u>	<u>37.5°C.</u>	<u>42.2°C.</u>	<u>44.1°C.</u>	<u>48.6°C.</u>

A kapott eredmények középértékeit grafikailag is feltüntettem:

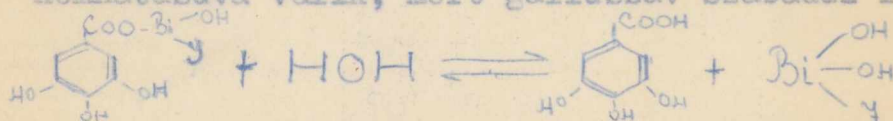
1.5% cera flava mellett az olvadási pont éppen megfelelő, ezért a készítményeimnél 1.5% cerát tartalmazó kakaóvaját használtam. Az 1.5% cera flavat tartalmazó kakaóvaj olvadáspontjai:

I.	37°C,	III.	36.8°C,	V.	37.2°C
II.	37°C,	IV.	37°C,	VI.	37°C.

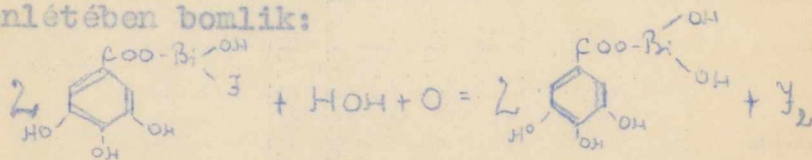
Középértéke: 37°C.

Bismuthum oxyjodogalicum.

Zöldesszürke színű, szagtalan por. Hideg vízben csaknem oldhatatlan. Forró vízben és alkoholban narancsvörös színnel oldódik. Vizzel rázogatva hydrolites bomlást szenvedve, a víz savanyú kémhatásúvá válik, mert gallussav szabadul fel.



Jól zárt, sötét üvegben, száraz helyen tartandó. Fény hatására, levegő és nedvesség jelenlétében bomlik:

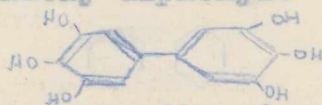


A zöldesszürke por megbarnul, mert bázisos bismuthgallat keletkezik, miközben a lehasadt jód elillan.

Ezért találunk kevesebb jódot a bismuth.oxyjodogallat titrálásánál a számított eredménynél.

Az aranyeres kupok huzamosabb ideig tartó raktározásánál megbarnulnak, illetőleg megvörösödnek. A változás a bismuthoxyjodogallat bomlásával kapcsolatos. A lehasadt finom eloszlású jód a kakaóvaj masszát éppen úgy színezi, mint a kaliumjodidos-jódkenőcsöt.

Mivel a kup zincoxydot tartalmaz, ez a nedvesség hatására, mint zinhydroxyd reagál és hydroli-sálja a bismuthoxyjodogallatot. A lehasadt gallussav componens pedig a levegő oxgénjét felveszi s ezt a tulajdonságát a gyengén lúgos közeg elősegíti. A levegőn megbarnul s a pyrogallolhoz hasonlóan bonyolult változáson megy keresztül, melynek egyik első közbeeső terméke a hexaoxy-díphenyl.



Hogy a kupok színének változása tényleg a bismuth-oxyjodogallat előbb említett változásával kapcsolatos erről a következő egyszerű kísérletekkel győződtem meg:

I. 0.10 gr airolohoz kémcsőben hozzáöntöttem 5 ccm vizet s időnként rázogatva, világosságon tartottam. 10 perc állás után az airol sárgult, majd később rózsaszín, -testszín árnyalatot vett fel.

II. 0.10 gr airolohoz és 0.10 gr zincoxyd -hoz 5 ccm vizet véve, a kísérletet az előbbi módon

végeztem. Pár perc múlva a sárgás színváltozást rózsaszín színeződés követte. Tehát a zincoxyd lúgos-sága siettette a bomlást.

III. 0.10 gr airolohoz, 0.10 gr zincoxyd, 0.01 gr resorcin és 5 ccm vizet vettem. A változás még gyorsabb lefolyású volt, mint a II. sz. próbánál. Tehát a resorcin jelenléte, amely, mint ismeretes, redukáló tulajdonsága, egyrészt még jobban siettette a bomlást, másrészt maga is oxydálódik s megvörösödik.

R e s o r c i n .

Szintelen, vagy kissé vörössesárga kristályok. Egy sulyrész vízben, szeszbén, vagy glycerinben, aetherben bőségesen oldható. Chloroformban kevésbé oldódik. Sötét színű üvegben, zárt székényben tartandó. Világosság és levegő hatására oxydálódva bomlik.

A m y l u m t r i t i c i .

Igen finom, könnyű, szagtalan, ízetlen és sikkamlós tapintású fehér por. Hideg vízben és szeszbén oldhatatlan. Chloroformban uszik. Hideg vízzel eldörzsölve a szűrlet jóoldattal csak sárga, vagy vöröses színt ölt, de nem kékül meg. Kb. 10% vizet tartalmaz.

Balsamum peruvianum.

Vörösbe játszó, sötétbarna, cseppekben barnavörös, vékony rétegben elterítve mézsárga színű, nem száradó, sűrű folyadék. Savanyu kémhatású. Tömény szesszel, amylalcohollal, chloroformmal tisztán keveredik.

Előállítás.

Gyógyszerkönyvünk előírata a következő:

" Keverj össze:

tíz gr. bismuthoxyjodogallatot/V./ 10 gr

tíz gr. zincoxydot /V./ 10 gr

huszonnégy gr keményítőporral /VI./ 24 gr

majd

száznolcvanöt gr reszelt kakaóvajjal 185 gr

elegyíts a keverékhez pontosan

egy gr porrá dörzsölt resorcinnt 1 gr

melyet előbb

három gr perui balzsamban oldottál 3 gr

Gyurd össze a masszát és sajtolj belőle 100 db végbélkupot. E kupok készítéséhez olyan kakaóvaját használj, melyet előbb 5% sárga viasszal olvasztottál össze./op.36°-37°C/. Mintegy 2.4 gr súlyu, zöldezzürke színű, perubalzsam illatu kupok. Viasz - papirosba burkolva, hűvös és száraz helyen tartsd. Megfelelő dobozokban 10 darabonként is tartsd készletben. -"

Az előbb letárgyalt szempontok figyelembe vétele mellett, a kupokat a következőképpen készítettem el:

a kupokhoz szükséges alapanyagot 1.5% sárga viaszt tartalmazó kakaóvajból állítottam elő olvasztással. A megolvadt zsiradékot addig kevertem, míg lágy állományúvá nem hűlt le, azután hideg helyen állni hagytam, a teljes kihülésig. A megfagyott masszát megreszeltem és exiccátorba téve, sötét, hűvös helyen állani hagytam. - Mivel a keményítő por kb. 10% nedvességű, ezért előbb a keményítőt szárító szekrényben 100°C-on sulyállandóságig szárítottam. A zinc és keményítő port /V./számu szitán átszitálva, exiccátorba raktam, míg a bismuthoxyjodogallát port /V/ sötét helyen lévő exiccátorba tettem. Az így szárazzá lett alkatrészeket a kakaóvajjal melegen kevertem össze és pedig a megolvasztott masszába beleszitáltam a bismuthoxyjodogallát, zincoxyd és keményítő por egyesített keverékét. Addig kevertem, míg lágy állományu nem lett. - Mozsárban száraz resorcint porrá dörzsöltem s perubalzsammal gondosan elkevertem. Most az előbbi massa egy kis készletével dörzsöltem össze a perubalzsamos resorcint. A kakaóvaj újabb mennyiségével végezve a keverést, teljesen finom eloszlásu masszához jutottam. A két massa egyesítése után még egyszer gondosan elkevertem s az így nyert homogén keverék-

ből sajtolással állítottam elő / a IV. Magyar Gyógyszerkönyv előállításának megfelelően/ a végbél - kupokat. -

A kakaóvaj kétszeres megolvasztással s közben exiccatorban való tartással tökéletesen nedvességmentes lett. Az alkatrészek száraz voltával teljesen kiküszöböltem a kupokból a nedveséget, mint a bomlás egyik előidézőjét. A kupokat viaszpapirosba burkoltam, s dobozban, égetett mész fölött, hűvös, száraz helyen álló exiccatorba raktam. A Gy.k. előiratának megfelelően is készítettem kupokat s azokat dobozokba téve, száraz, hűvös helyen tartottam. 15 naponként ismételve a kupkészítést, megfigyeltem a változást, hogy mennyi idő alatt, milyen méreteket öltött a kétféle készítménynél.

A kész kupokkal a következő vizsgálatokat végeztem el.

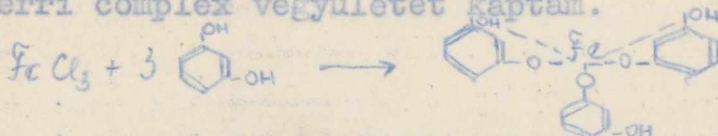
Q u a l i t a t i v v i z s g á l a t o k .

1. Resorcin vizsgálat.

Egy kupot széles kémcsőben 10 ccm vízzel vízfürdőbe helyeztem s megolvasztottam. Majd jól összeráztam, hogy a resorcin a vízben feloldódjon. Ezután a kémcsövet hideg vízbe állítottam, hogy a kakaóvaj megfagyjon. A vizet leszűrtem, a

a szüredéket resorcinra vizsgáltam. Mivel egy kup resorcin tartalma 0.01 gr, az oldat koncentrációja 0.1%-os.

a./ A szüredék 1 ccm-ét vízzel 5 ccm-re felhígítottam s pár csepp FeCl_3 oldattól kékesviola színű ferri complex vegyületet kaptam.



A reakció érzékenységének határa 1:2200.

b./ A szüredékből 0.05 ccm-t csepegtettem egy száraz kémcsőbe, hozzáadtam néhány mgr. borkő-savat és 10 ccm kénsavval nagyon óvatosan felmelegítettem; rózsaszín szineződést kaptam. A reakció rendkívül érzékeny.

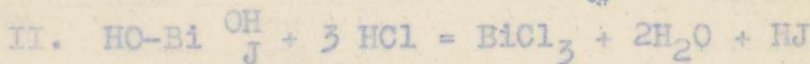
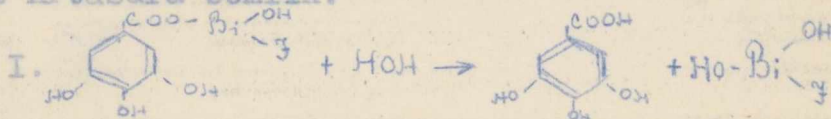
c./ Kb. 0.001 gr nátriumnitritet 2 ccm kénsavban oldottam és rárétegeztem 1 ccm-t a szüredékből. Ugy halvány fekete-ibolyavörös gyűrű keletkezett. Összerázva az oldatot, ugy ibolyavörös, vagy ferrisalicylat vörös színű lett. 10 ccm vízzel felhígítva vörös, később barnavörös. A vörös oldathoz fölös nátronlugot adtam, zinóber fluorescálással purpurvöröset kaptam.

d./ Egy ccm szüredékhez pár csepp formaldehydet adva, 3-4 ccm cc. kénsavval összerázva, skarlátvörös színt kaptam. A reakció érzékenységének határa 1: 100.000.

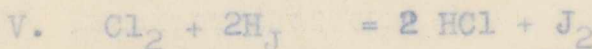
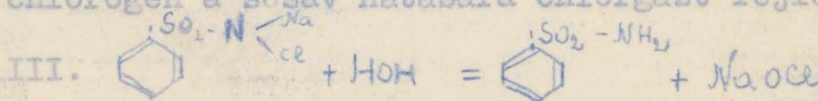
2. Bismuth oxyjodogallat.

A resorcin oldat készítésénél visszamaradt anyagot chloroformmal vízfürdön enyhén melegítve rázogattam. A kakaóvaj és a cera feloldódik, a többi alkatrész nem. Szűrőpapíron szűrtem, a szűrőpapírt ismételten átmostam chloroformmal. A szűrőpapíron maradt anyagot 5 ccm meleg sósavban oldottam. Oldatba megy az airoi és a zincoxid. Az oldatot még egyszer szűrtem és azt airoira vizsgáltam.

a./ Egy ccm. szüredékhez adtam 5 csepp chlorogen oldatot /1:9/ és egy ccm. széntetrachloridot. Összerázás után a felszabadult jód a széntetrachloridban ibolyaszínnel oldódott. Az airoi víz hatására bomlik:



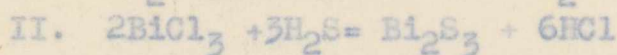
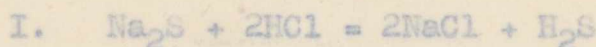
a chlorogen a sósav hatására chlorgázt fejleszt:



b./ A szüredéket [2 ccm. csepp glyceri-



nes- natriumsulfid oldattal rázogattam, barnásfekete csapadék keletkezett. Bi₂S₃



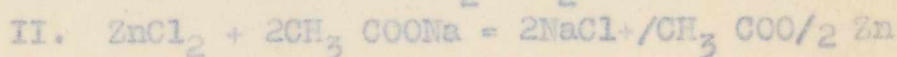
c./ A barnásfekete csapadékról leszűrtem az oldatot, 2 csepp FeCl_3 -al elegyítettem, úgy fekete csapadék mellett kékesfekete oldat keletkezett. Gallussav.



d./ Ha a szűrőpapíron maradt anyag kb. 1/3-ad részét meleg alkoholban oldottam s az oldatot megsűrve, a szüredéket egy csepp FeCl_3 oldattal elegyítettem, úgy előbb mély kék színű oldatot nyertem, mely később kékesfekete színűvé vált, néhány percnyi melegítés után a fekete oldat pár cm. víz és chloroformtól ibolyaszínűvé vált.

3. Z i n c o x y d v i z s g á l a t .

Ha a híg sósav szüredékből a bismuthot H_2S -el leválasztottam, szűrtem, a szüredékben lévő sósavat 1-2 gr natriumacetat hozzáadása után megkötöttem:

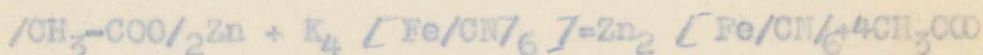


s a következő reakciókat végeztem el:

a./ Glycerines-natriumsulfid oldattal fehér zincsulfid csapadék vált le:



b./ A szüredék pár csepp $K_4 [Fe /CN/6]$ oldattal zincferrocyanid csapadékot ad:



Quantitatív vizsálatok.

Mínthogy a Gy.k.sem qualitativ, sem quantitativ vizsgálatokat nem ír elő a suppositoria haemorrhoidalisanál, ezért feladatam volt, hogy az aranyeres kupok két fontos alkotórésze, a bismuth-oxyjodogallat és a zincoxid mennyiségének meghatározására ténfogatós mérést dolgozzak ki. Az irodalomban a következő ismert, jól bevált módszereket találtam a bismuth és zink meghatározására:

Bismuth meghatározások. -

Bismuth meghatározás jodometrikusan.

Ismeretes az, hogy a bismuth-arsenat oldhatatlan vegyület. A meghatározás elve tehát a Bi^{+++} -nak fölös 0.1 n. natrium-arsenat oldattal való lecsapása és szűrés után a fölös arsenat mérése jodometriás uton.

Mérőlombikban levő bismuthsó oldathoz 0,10 n.natrium-arsenat oldatot adva ismert feleslegben:



A csapadékos folyadékot vízzel jeléig feltöltve, összerázva, szűrés után a szüredék aliquot részében levő arsenatot a következőképpen vizsgáljuk meg:

A szüredék minden 10 ccm-éhez adunk 2,5 ccm 4 n.sósavat, melegítjük 3 percig forrásban lévő vízfürdőn. 3 gr. jódkáli hozzáadása után lezárjuk alombikot és további 5-10 pernyi vízfürdőn való melegítés után gyorsan lehűtjük és a szabadná vált jódot 0,1 n.thyosulfát oldattal keményítő indikátor mellett megcitráljuk.

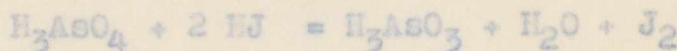
A natrium-arsenat sósavas közegben, mint arsensav van jelen.



erre a káliumjodid savanyu oldatban, mint jódhidrogensav reagál:



és redukálja az arsensavat arsénessavvá, miközben egyenértékű jód szabadul fel:



Hátránya a módszernek, hogy a bismuthoxyjodogallat jódot tartalmaz, amely már a bismuth lecsapódása -kor kiválik a savanyu oldatban az arsensav hatására, tehát nem alkalmas feladatunk megoldására.

Bismuth meghatározás oxydimetricusan.

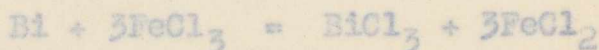
A gyengén savanyu oldatban, amely kb. 0.25 gr. bismuthot tartalmaz, 0.1 gr. fémaluminium darabkát helyeznek s 15 percig állni hagyják. Ezalatt az aluminium oldatba megy és a Bi***fém bismuth-tá redukálódik:



A reakció befejeződése után hozzáadnak az oldathoz 40 ccm 15%-os kálilugot, hogy még az oldatban lévő aluminium is feloldódjék:

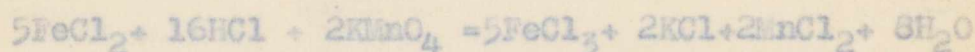


A csapadékos folyadékot szűrjük s a szűrőn maradt fém bismuthot jól kimossuk s 15 ccm ferrichlorid oldatban / 200 gr FeCl_3 + 250 ccm tömény HCl / oldjuk, miközben a bismuth-tal egyenértékű ferri,-ferróvá redukálódik



Nagánsulfát és phosphorsav hozzáadása után /a fer-

ri megkötése végett/ vízzel erősen felhígítjuk az oldatot és a ferro vasat 0.1 n.káliumpermanganát oldattal megtitráljuk:



Arra kell ügyelni, hogy az aluminium teljesen oldatba menjen. Ez a módszer, tekintve a bismuthoxy-jodogallat, illetve a bismuth kis mennyiségére, nem ad elfogadható eredményeket.

Bismuth meghatározás oxydimetrikusan KBrO_3 -al.

Ez is a bismuth redukcióján alapszik, a sósavas oldatból a bismuthot fém rézzel redukáljuk elemi bismuth-tá:



cuproionok keletkeznek. A csapadékos folyadékot szűrik és a sósavas oldatban maradt cupro ionokat 0.1 n. káliumbróm oldattal titrálják methylorange indikátor jelenléte mellett az elszintelenedésig CO_2 atmoszférában. /A titrálandó folyadékban pár kristály KHCO_3 -at oldunk s a fejlődő CO_2 az oldatból a levegőt kiszorítja./



Ennek a módszernek is van hátránya, mert a feloxydált cupri ionok jódot tesznek szabaddá, miközben

ismét cuprová redukálódnak. Tehát ez az eljárás a bismuthoxyjodogallát értékmeghatározására nem alkalmazható.

Bismuth meghatározás oxydimetrikusan.

Ez a módszer is a bismuth leválasztásán alapszik. Főlése 0.1 n.oxálsavval lecsapjuk a bismuthot oldhatatlan bismuthoxalat alakjában



A főlése oxálsavat 0.1 n.káliumpermanganát oldattal titráljuk vissza. Itt is zavaró a jód jelenléte, ami alkalmatlanná teszi az eljárást.

Bismuth meghatározás argentometrián.

A bismuthot savanyu közegben H_2S -el leválasztjuk sulfid alakjában:



A bismuthtrisulfid csapadékot szűrőre gyűjtjük s jól kimossuk és 0.1 n.ammóniás ezüstnitrát ismert főlése mennyiségével redukáltatjuk. A sulfidalkat rész az ezüsthöz kötődik:



a reakció az ezüstionok quantitativ kiválásával jár.

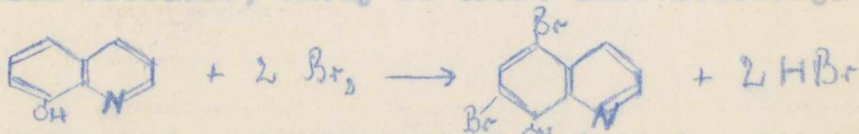
A csapadékos folyadékot megsűrjűk és a szűredéket salétromsavval való savanyítás után ferritrát mellett, a főlőa AgNO_3 mennyiségét 0.1 n $/\text{NH}_4/\text{ONS}$ oldattal megtráljuk Volhard szerint.

Ezt a módszert már érdekes lenne tanulmány tárgyává tenni, de mivel az arol a jodoform pót-szere, továbbá gyógyhatása a jód tartalmával függ össze, inkább indokolt a 0.1 n.-nál erősebb higitásu oldatok használata, tekintve, hogy egy kup mindössze 0.10 gr. bismuthoxyjodogallatot tartalmaz.

Bismuth meghatározás oxinnal.

Csak a teljesség kedvéért emlitem, hogy a bismuth meghatározható oxinnal is, ami már csak azért is érdekes, mert minimális bismuth meghatározására is kidolgozható. Oxinnal a bismuth oldhatatlan, sószerű vegyületet képez. A bismuthoxin csapadékot oldják s az oxint bromatometrikusan határozzák meg.

KBr , a 0.1 KBrO_3 és a sósav hozzáadásakor bróm válik szabaddá, amely az oxint diszsubtitualja:



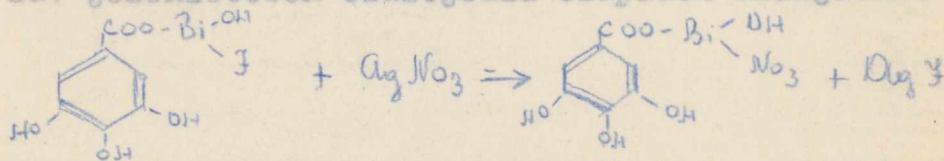
A főlőa bróm a káliumjodid hozzáadására jódot tesz szabaddá



a jódt a 0.1 n. nátriumthiosulfáttal megcitrálható.-
A Gy.k. jódtartalmát méret s erre az előírása a kö-
vetkező:

" Jód tartalmának ellenőrzése végett mérj
le a készítményből 100 ccm-es főzőlombikba 0.635 gr
ot, tégy hozzá 20 ccm 0.1 n.ezüstnitrát oldatot és
10 ccm tömény salétromsavat. Melegítsd enyhén a lom-
bikot a heves hatás megszűntéig, majd tartsd a fo-
lyadékot 1/4 óra hosszat lassu forrásban. Lehűlés
után tégy a folyadékhoz 50 ccm vizet és 0.5 gr kris-
tályos ferrinitratot, végül csurgass, illetőleg
csepegtess a halvány narancsszínű folyadékba annyi
0.1 n.ammóniumrhodanid oldatot, míg a folyadék ma-
radandó vöröses színt öltött. Erre a célra a rho-
danid oldatból 9 -9.5 ccm legyen szükséges."

Az értékmeghatározás oly módon történik,
hogy a bemért airtól jódját, ismert, de fölös meny-
nyiségű ezüstnitrát oldattal leválasztjuk salétrom-
sav jelenlétében ezüstjodid csapadék alakjában.



$$127 \text{ gr} \quad 1000 \text{ ccm n}$$

$$12,7 \text{ gr} \quad 1000 \text{ ccm 0.1 n}$$

$$1.27 \text{ gr} \quad 100 \text{ ccm} = \%$$

$$0.0127 \text{ gr} \quad 1 \text{ ccm} = \text{f!}$$

Az airtól molekula súlya 522 gr, melyben 127 gr jód
foglaltatik. Ennek %-os aránya:

$$522 : 127 = 100 : x \quad x = \frac{127 \times 100}{522} = 24.32\% \text{ jódta-} \\ \text{rtalom.}$$

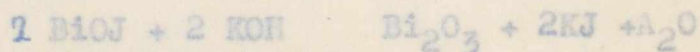
Mivel az airolnak szabályos mennyisége 1.27, ez viszont a jód egyenértéksúlyára van alapítva és a jód az airolnak csak 24% kb., úgy a gyógyszerkönyv a szabályos mennyiség felét 0.635 gr-ot méret be, s ehhez is csak 20 ccm 0.1 n. AgNO_3 oldatot adat. Az AgNO_3 így is feleslegben lesz. Az el nem használt ezüstnitrát oldat Volhard szerint 0.1 n. ammónium-rhodanid oldattal titráljuk ferrisó jelenlétében.



Az előírás szerint a savtartalom 0.3 n. salétromsavunak kell lennie. A Gy.k-i módszernél ennél több van. A 0.1 n. koncentracióju n. oldatokkal való mérés nem célszerű, az airoi kis mennyisége, illetve a benne levő 24.3% jódta-rtalom miatt. 0.1 ccm titrálás már jelentős eltolódást jelent az eredmény kiszámításánál.

Mikrobismuth meghatározás jodometrikusan.

J. Straub, továbbá R. Streibinger és W. Zins a bismuthot leválasztják bismutoxyjodid alakjában, ezt káliluggal átalakítják bismuthoxyddá és káliumjodiddá, az utóbbit neutralisált oldatban brómmal jodáttá oxydálják. A jódot savanyítás után jodiddal elegyítik s a felszabaduló jódot titrálják thyosulfattal.



1 ccm 0.01 n.natriumthiosulfát oldat megfelel
0.348 mg. Bi-nak.

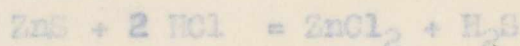
Z i n k m e g h a t á r o z á s o k .

Jodometrikus mérés.

Azon alapszik, hogy a Zn iont H_2S -el le-
választjuk sulfid csapadék alakjában:



ez sósavban oldva:



a csapadékot kimossuk és alkalibicarbonatos közeg-
ben 0.1 n.félsós jódoldattal oxydálódik:



a jódt félszlegét 0.1 n. $Na_2S_2O_3$ -oldattal mérjük
vissza keményítő indikátor jelenlétében.

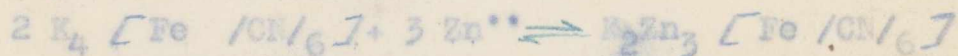
Jodometrikus mérés arsenattal.

Zn ion félsós natriumarsenát oldattal le-
választható zincarsenát alakjában.

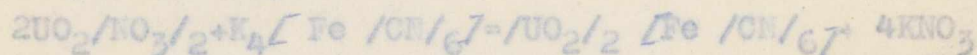


Csapadékos mérés káliumferrocyaniddal.

A zink ion ferrocyanid anionnal csapadékot képez. E reakciót először M. Galetti használta fel zink titrálásra. Későbbi vizsgálatok kiderítették, hogy a sárgavérugsó zink ionnal kettőssót képez $K_2Zn_3 [Fe /CN/6]_2$ fehér csapadékot.



Indikátorként uranylitrát oldatát használhatjuk, mely a káliumferrocyaniddal barna uranylferrocyanid csapadékot képez.



A titrálás kivitele úgy történik, hogy a mérendő Zn^{++} oldatához 0.1 n. $K_4 [Fe^{++}/CN/6]$ oldatát csepegtetjük bürettából, amikor is fehér káliumzincferrocyanid csapadék keletkezik. A titrálás vége felé 1%-os uranylitrát oldattal átitatott papírra a csapadékos folyadékból 1 cseppet kicseppentünk. A papír színe mindaddig nem változik, amíg az oldatban fölös zink ion van. Ha a zink ionok leváltak, akkor a mérőoldat fölös cseppjétől az uranylitrátos papíron barna folt jelenik meg.

Zink meghatározása oxinnal bromatometrikusan.

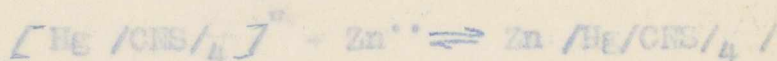
Hasonló elv alapján történik, mint a bizmutmeghatározás.

Zink meghatározás zinomercurisulfocyanid csapadékkal.

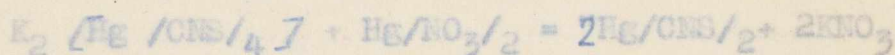
A mercurirhodanid főlös alkalirhodaniddal complex ion képződése mellett oldódik:



Bz az anion néhány fémmel, - mint a Zn is -, nehezen oldódó csapadékot képez.



A titrálás kivitele: 25 ccm kb. 0.1 n. zinkoldathoz, mely szabad kénsav, vagy salétromsav tartalmu, főlös mennyiségű kal. mercurirhodanid reagenst adunk. Zinomercurirhodanid csapadék válik ki. A csapadékos folyadékot 100 ccm-re kiegészítjük és szűrjük. A szűredék aliquot részében ferriammoniumsulfátot oldunk és 0.1 n. $\text{Hg} / \text{NO}_3 / 2$ oldattal titráljuk vissza a kaliummercurirhodanid főlöslegét:



titrálás alatt fehér mercurirhodanid csapadék keletkezik s a csapadékos folyadék vöröse az indikátorként használt ferritimsóttól $[\text{Fe} / \text{CNS} / 3]$. Ha a mercurirhodanid ion quantitativ levált, a csapadékos folyadék vörös színe elszíntelenedik, ez jelenti a reakció végét.

A irol mérés a kupokban.

Az arol mennyisége suppositoriánként 0.10 gr., ha tekintetbe vesszük, hogy ideálisan 24.3 jódot tartalmaz, úgy 0.10 gr mennyiségnél a jód 0.0243 gr. A jódnak 0.1 n. AgNO_3 oldatra vonatkoztatott faktora 0.0127 gr, ha ezzel elosztom, a 0.10 gr arolban levő jód mennyiségét, azaz 0.0243-at, megkapom a 0.1 n AgNO_3 oldatnak e mennyiségre eső ccm.-számát. Az eredmény 1.92 ccm 0.1 n AgNO_3 .

Ha a titrálásnál 0.05 ccm véték, ami könnyen előfordulhat, ez a 0.1 normalitású mérésnél már komoly hibát okoz az eredmény kiszámításánál. Ha a ccm számot beszorzom a jód faktorával, megkapom a titrálási hiba által kapott jód mennyiségét.
 $0.0127 \times 0.05 = 0.0006$

Arányba állítva a 0.10 gr arolban levő jód mennyiségével:

$$0.0243 : 0.0006 = 100 : x$$

ebből

$$x = \frac{0.0006 \times 100}{0.0243} = \frac{0.06}{0.0243} = 2.5$$

0.05 ccm hiba a titrálásnál, ami szinte elkerülhetetlen 0.10 gr arolmennyiségnél 2.5% hibát jelent, ami tekintve a jód 24.3% ideális mennyiségét, tekintélyes eltolódást mutat az értékelésnél.

Ezek után kézenfekvő a 0.1 normalitású oldatok helyett a 0.01 normalitású mérőoldatokkal való dolgozás. A mérőoldat titrálási fogyasztása meg-

tízszeresedik a 0.01 n mérőoldatokkal. Az előbbi kimutatás alapján 0.10 gr airoiban levő 0.0243 gr jódnál 1.92 ccm a 0.1 n AgNO_3 oldat fogyasztás; 0.01 n AgNO_3 -nál ez 19.2 ccm-t jelent. Ha most ennél 0.05cc hibát vettek a titrálásnál, úgy ez 0.00006 gr jóddal egyenértékű. Az előbb kiszámított 2.5 hibaszázalék tizzel osztandó, ez 0.25%-ot jelent. Itt mutatkozik a 0.01 n. oldatokkal való titrálás előnye. Csökkentve a mérőoldatok koncentrációját, a hiba lehetőségét is annak arányában csökkentettem. Ha a titrálást 25 ccm-es 0.05 ccm beosztású burettából végzem, úgy becsülni lehet a 0.025 ccm-t is. Ez pedig a hiba még további kiküszöbölését, csökkentését jelenti.

0.01 n- AgNO_3 -nak 0.01 n NH_4CNS oldattal való méréséhez Volhard által irodalmilag a következők jegyezhetők meg:

Indikátorul célszerű telített ferriammoniumsulfát alkalmazása / $\text{FeNH}_4 / \text{SO}_4 / 2$ /. Telített vízes oldata kb. 40%-os. Ebből 1-2 ccm-t véve 100 ccm titrálendő oldatra, a leghelyesebb indikátor koncentráció a mérésnél. Igen fontos, - amint a Gy. k.-i airoi meghatározásnál is említettem, a savanyúság. A követelmény minimálisan 0.3 n. salétromsav mennyiséget ír elő. Nagyobb savanyúság nem befolyásolja az eredményeket. 0.1 n. ezüstnitráttal való mérés elhanyagolható hibát ad makromennyiségek mérésénél. Jelen esetben, vagyis félmikromennyiségnél, - tekin -

télyes hiba jelentkezhethet, amit a higabb oldatokkal való titrálás corrigálhat.

A Volhard titrálásnál a keletkezett c - zúshaloid Ag. ionokat adszorbeál, így az aequivalens pont előtt kb. 0.7% - 1% -al hamarabb észlelhető az átcsapás, ezért szükséges a titrálás alatt állandóan rázogtatni a titrálendő folyadékot, míg a gyenge rózsaszínűzés be nem áll. Így végezve a titrálást - 0.02 hibával lehet dolgozni.

A 0.01 n. oldatokkal való dolgozás helyességének igazolására tájékoztató vizsgálatokat végeztem 0.01 n. KJ oldattal.

Evégből " Merc" puriss. kaliumjodidot porcellán mozsárban finom porrá dörzsöltem és 100°C-on 2 órán keresztül szárító szekrényben tartottam, majd lehűtés végett exiccátorba raktam. Mol.sulya: 166.02 gr; 1000 ccm 0.01 n. oldatra veendő mennyiség $\frac{166.02}{100} = 1.6604$ gr. Ennyit mértem le analitikai mérlegen és feloldottam ad 1000 ccm vízben 20°C-ra beállítva. Ebből 50 -, 40 -, 30 -, 20 és 10 ccm mennyiségeket vettem vizsgálat alá; hozzáadtam a mérendő oldatokhoz 10 ccm 50%-os salétromsavat és 1.5 ccm telített, kristályos ferriammoniumsulfát oldatot. Félés mennyiségű 0.01 n. AgNO₃ oldat hozzáadása után titráltam 0.01 n. NH₄CNS oldattal, a lombikot rázogatva gyenge rózsaszínig.



126.92 1000 ccm n

12.692 1000 ccm 0.1 n

1.2692 1000 ccm 0.01 n

0.0012692 1 ccm 0.01 n = f_J

$$J^* \text{ tartalom} = / a - b / \cdot f_J$$

ahol a = fölös mennyiségű 0.01 n AgNO₃ ccm. sz.

b = 0.01 n NH₄CNS elhasznált ccm száma.

a - b = J*-által lekötött 0.01 n AgNO₃ ccm. száma

f_J = 0.0012692 a jód faktora,

a meghatározáshoz szükséges vegyszerek:

50%-os salétromsav,

0.01 n AgNO₃ oldat,

0.01 n NH₄CNS oldat és

telített kristályos ferriammon.sulfát oldat.

Eredményeimet a II. sz. táblázat tünteti fel.

II. sz. táblázat.

Bemért 0.01 n KJ oldat ccm.	Számított jód mg.	Pőlös 0.01 n AgNO ₃ ccm	Titrálási 0.01 n NH ₄ CNS ccm	J-által le- kötött 0.01 n. AgNO ₃ ccm ³	Talált J mg.	Külömbiség számított- talált J mg.
50	63.460	60.00	$\left. \begin{array}{l} 9.95 \\ 10.00 \\ 10.05 \end{array} \right\} 10.00$	50.00	63.460	0.000
40	50.768	60.00	$\left. \begin{array}{l} 20.05 \\ 20.00 \\ 20.05 \end{array} \right\} 20.03$	39.97	50.730	0.038
30	38.076	60.00	$\left. \begin{array}{l} 10.00 \\ 10.05 \\ 10.05 \end{array} \right\} 10.03$	29.97	38.040	0.036
20	25.384	40.00	$\left. \begin{array}{l} 20.05 \\ 19.95 \\ 20.10 \end{array} \right\} 20.03$	19.97	25.350	0.034
10	12.692	20.00	$\left. \begin{array}{l} 10.05 \\ 10.00 \\ 10.05 \end{array} \right\} 10.03$	9.97	12.660	0.032

Az eredmények azt mutatták, hogy anorganikus kötésű jó d 0.01 normalitású mérőoldatokkal pontosan titrálható.

Ezekután készítettem porkeveréket száraz airolból, zincoxydból, keményítő porból és resorcinból s egy kup normál tartalmának / airo-l-zincoxyd aa 0.10 gr; keményítőpor 0.24 gr; resorcin 0.01 gr = megfelelő 0.45 gr mennyiségeket vettem vizsgálat alá abból a célból, hogy a jelenlevő anyagok zavarják, illetve befolyásolják-e a titrálás eredményét az airo l mérésénél. A titrálás kivitele a következő:

Lemértem analitikai pontossággal / egy supp. haemorrh.tartalma/ 0.45 gr porkeveréket egy titráló lombikba. Adtam hozzá főlös 0.01 n AgNO_3 oldatot és 10 ccm tömény salétromsavat. A lombikot a heves hatás megszűntéig enyhén melegítettem, majd 15 percig lassu forrásban tartottam a folyadékot. Miután lehült 1 ccm tömény ferriamm.sulf. kristály oldatát adtam hozzá s 0.01 n. NH_4CNS oldattal titráltam a rózsaszínig. Az eredmény kiszámítása a következő képlet alapján történik:

$$x = \frac{100 \cdot \frac{f}{a - b} \cdot f_j}{0.10}$$

ahol az

a = főlös 0.01 n AgNO_3 ccm.szám

b = 0.01 n NH_4CNS ccm.szám

a-b = J által lekötött 0.01 n AgNO_3 ccm szám

$f_j = 0.0012692$

0.10 gr = az airo l gr

Számítások.

A fejezet elején / airoi mérés a kupokban / említettem, hogy ideális jódtartalom esetében 0.10 gr airoiban 0.0243 gr jódtalálható s ennek lekötésére 19.2 ccm 0.01 n AgNO_3 oldat szükséges. Az AgJ csapadék teljes leválása céljából előnyös az AgNO_3 oldatból nagyobb felesleget venni, hogy a feles Ag^+ ion koncentráció az AgJ teljes leválasztását biztosítsa. 40 ccm 0.01 n AgNO_3 oldat alkalmazása ezt a célt szolgálja.

Eredményeimet a III. sz. táblázatban foglaltam össze.

Ugyanekkor 0.10 gr súlyú tiszta airoit is meghatároztam a fentemlített módon ellenőrzésképpen. E méréseket a IV. sz. táblázat tünteti fel.

III. sz. táblázat.

Mérés szám	Bemért 1 kup porkeve- reke gr	Airol tartalma gr	Számi- tott J %	Fölös 0.01 n AgNO ₃ ccm.	Titrálási 0.01 n NH ₄ CNS ccm.	J által lekötött 0.01 n. AgNO ₃ ccm.	Talált J %	Külömbőség számított talált J % között
I.	0.45	0.10	24.30	40.00	21.00	19.00	24.12	0.18
II.	0.45	0.10	24.30	40.00	21.10	18.90	23.99	0.31
III.	0.45	0.10	24.30	40.00	21.05	18.95	24.05	0.25
IV.	0.45	0.10	24.30	40.00	21.05	18.95	24.05	0.25
V.	0.45	0.10	24.30	40.00	21.00	19.00	24.12	0.18
Közép- érték.	0.45	0.10	24.30	40.00	21.04	18.96	24.06	0.24

IV. sz. táblázat.

Mérés szám	Bemért airol gr	Számított J %	Főlös 0.01 n AgNO ₃ ccm.	Titrálási 0.01 n NH ₄ NS ccm.	J által lekötött 0.01 n AgNO ₃ ccm.	Talált J %	Külömbőség számított talált J% között
I.	0.10	24.30	40.00	21.10	18.90	23.99	0.31
II.	0.10	24.30	40.00	21.00	19.00	24.12	0.18
III.	0.10	24.30	40.00	21.05	18.95	24.05	0.25
Közép- érték.	0.10	24.30	40.00	21.05	18.95	24.05	0.25

Az airool-, zincoxyd-, keményítő-, resorcin porkeverék mérésekor 0.10 gr. airoolból talált jóda % 24.0. Ugyanekkor az ellenőrző vizsgálatnál a tiszta airool jóda %-a 24.05 mutatja, hogy a Gy.k. módosított mérése független a kupokban levő kísérő hatóanyagoktól, hiszen a titráláshoz való előkészület alkalomával salétromsavas főzéskor elroncsolódnak, oxidálódnak /: keményítő, resorcin:/ a keletkezett $Zn / NO_3 /_2$ e mérést egyáltalánban nem befolyásolhatja és nem is befolyásolja.

Ily módon most már magából a kupból felszabadított airool meghatározását kell vizsgálat tárgyává tenni.

Zincoxyd meghatározását az a./ alatti módszer szerint hajtottam végre. Az eljárás a következő lépésekben történik: a ZnO -t éppen elegendő hig ecetsavban oldottam:

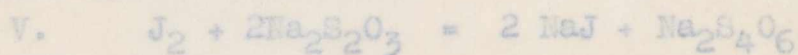
I. $ZnO + 2CH_3 - COOH = H_2O + /CH_3 - COO /_2 Zn$
viz és zincacetát képződik. Az oldathoz fölös mennyiségű H_2S gázt vezettem s ekkor zinksulfid csapadék keletkezése mellett ecetsav válik szabaddá:

II. $/CH_3 - COO /_2 Zn + H_2S = 2CH_3 - COOH + ZnS$
a kénhidrogén feleslegét elűztem forralással s hűtés után a ZnS -ot hig sósavban oldottam.

III. $ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$
A csapadék zinkchloridként oldódik s a zinkkel o-

gyenértékű H_2S szabadul fel. Ez oldathoz fölös mennyiségű 0.10 n jódot oldatot adtam:

IV. $H_2S + J_2 = S + 2H^+ + 2J^-$
 kén kiválása mellett a kénhidrogén jódot fogyaszt.
 Az el nem reagált jódot feleslegét 0.1 n $Na_2S_2O_3$ oldattal mértem vissza.



Számítások.

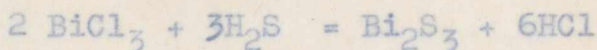
ZnO	ZnS	H_2S	J_2
81.38			2000 ccm n
<u>81.38</u>	= 40.69		1000 ccm n
2			
4.069			1000 ccm 0.1 n
0.004069			1 ccm 0.1 n = f.!

A probléma most már az, hogy az airool, zinkoxyd áa keverékében hogyan mérhető a ZnO. Az airool és zinkoxyd mérés is külön-külön használható eredményeket adott, de mivel a kupban egyformán 0.10-0.10 gr-nyi mennyiségükkel kell számolni, az a kérdés, hogy egyik jelenlétében a másiknak meghatározása zavarva van-e?

Ha az airoolt savban oldom, úgy feloldódik a zinkoxyd is; az utóbbi azonban egyáltalában nem befolyásolja az airool jodometrikus mérését.

A zink jodometrikus mérését zavarja abismuth jelen-

léte; ezen úgy segitettem, hogy az airoi sósavas oldatába fölös kénhydrogén gázt vezettem be. Le - vált a bismuth, sulfid csapadék alakjában.



A csapadékos folyadékot szűrőre gyűjtöttem, átmos - tam s a szüredékből forralással a H_2S gázt kiűztem. A folyadékot ammoniumhydroxyddal telitettem, - a pillanatnyilag kivált $\text{Zn} / \text{OH} / 2$ csapadék a kémszer fölöslegében complexként oldódott.

Talált ZnO sulya = $/a-b/f_{\text{ZnO}}$

ahol: $a = 0.1 \text{ n KH} / \text{JO}_3 / 2$ ccm száma

$b = 0.1 \text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm száma

$f_{\text{ZnO}} = 0.004069$

A méréshez szükséges vegyszerek:

hig ecetsav/20%/; hig sósav / 10% /; 0.1 n $\text{KH} / \text{JO}_3 / 2$; 0.1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; telített H_2S viz; kemé - nyítő oldat és KJ.

A módszer érzékenységeinek ellenőrzése vé - gett 0.10 gr; 0.08 gr; 0.06 gr; 0.04 gr és 0.02 gr ZnO mennyiségeket titráltam meg úgy, hogy 0.5 gr zinkoxydot 10 ccm hig ecetsavban oldottam fel s mé - rőlombikban jeléig feltöltöttem vízzel s ebből pi - pettáztam a megfelelő mennyiségeket; természetesen csökkentve a 0.1 n $\text{KH} / \text{JO}_3 / 2$ mennyiségeket is. E -

redményeimet a V. sz. táblázatban foglaltam össze.
E módszer szerint járva el a ZnO -ot kellő pontossággal meg lehet határozni, még 0.02 gr mennyiséget is.
A mérés tulajdonképpen H_2S mérés, így különösebb nehézség nélkül alkalmazható.

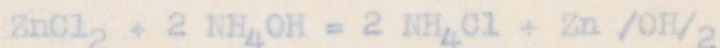


V. számú táblázat.

Bemért ZnO gr.	Hozzáadott 0.10 n. KH/JO ₃ /2 ccm.	Titrálási 0.1 n. Na ₂ S ₂ O ₃ ccm.	Elhasznált 0.1 n KH /JO ₃ /2 ccm.	Talált ZnO gr.	Külömbőség számított talált gr.
0.1000	40	15.35 15.40 15.37 15.35 k.é.	24.63	0.1002	0.0002
0.0800	30	10.30 10.35 10.35 10.40	19.65	0.07997	0.00003
0.0600	25	10.30 10.35 10.37 10.45	14.63	0.05963	0.0005
0.0400	20	10.40 10.30 10.35 10.36	9.65	0.0393	0.0007
0.0200	10	5.20 5.10 5.15 5.15	4.85	0.0197	0.0003

Mivel a kup 0.10 gr zinkoxydot tartalmaz, úgy a módszer ellenőrzése céljából ebből a mennyiségből indultam ki. Merc puriss. zinkoxydot 100°C -on 2 óra hosszáig szárítottam, majd exiccátorba helyeztem.

A titrálás kivitele: analitikai mérlegen lemértém 0.10 gr zinkoxydot és 100 ccm-es üveg dugós lombikban 5 ccm hig ecetsavban oldottam / 20%-os / és fölös H_2S gázt vezettem bele. ZnS csapadék vált ki. A csapadékos folyadékot vízfürdőn addig melegítettem a H_2S gáz olúszása céljából, míg a gőz fölé tartott, megnekedvesített élmecetát papír már csak meg sem sárgult. Hűtés után 10 ccm / 10% / hig sósavat adtam hozzá az oldathoz a csapadék feloldása, illetve a ZnO -al egyenértékű H_2S felszabadítása végett és fölös 40 ccm 0.1 N $\text{KH}/\text{JO}_3/2$ oldatot és 1.6 gr KJ -ot adtam hozzá. A lombikot bedugva, az első 5 percben többször összerázva, sötét helyre állítottam, majd 30 perc múlva a fölös jódot, 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oldattal titráltam vissza szalmasárga színig, majd pár ccm keményítő oldat hozzáadása után tovább titráltam elszíntelenedésig.



Az ammóniás oldathoz fölös H_2S gázt vezetve ZnS vált le, mely csapadék alakjában kivált. A lúgos folyadék ecetsavval savanyítva s a fölös H_2S forralással való

elűzése után, most már a zink mérhető. A kivitele a következő:

Analitikai mérlegen lemértem 0.20 gr airo-l-zinkoxyd aa porkeverékét 100 ccm-es Erlenmeyer lombikba. 10 ccm hig / 10% / sósavban oldottam, majd fő-lős H_2S gázzal lecsaptam a bismuthot. A csapadékos folyadékot tömött szűrőpapíron 100 ccm-es mérőlombikba szűrtem. A mérőlombikban lévő folyadékot gőzfür-dőn addig forraltam, míg a fölébe tartott nedves ó-lomacetát papír szintelen maradt. Az oldatot amm. hydroxid oldattal telítettem, míg az ammonia szaga érezhetővé nem vált s vízzel a lombikot jeléig kie-gészítettem. Összerázás után 50 ccm szüredéket tit-ráló lombikba pipettáztam /0.05 gr ZnO /, hig ecet -savval és 0.5 gr nátriumacetát hozzáadásával az ol-datot megsavanyítottam, főlös H_2S gázzal a zinket leválasztottam. A H_2S elűzése végett az oldatot viz-fürdőn addig főztem, míg a gőzei fölé tartott ned-ves ólomacetát papír már nem szineződött.

10 ccm hig/10% / sósav és 25 ccm 0.1 n $KH / JO_3 / 2$ oldatot s 1 gr KJ -ot adtam hozzá, a lom-bikot bedugtam s 30 percig sötét helyen állani hagy-tam. A főlös jódot 0.1 n $Na_2S_2O_3$ oldattal, keményi-tő indikátor mellett megtitráltam.

Talált ZnO sulya = $\frac{a - b}{f_{ZnO}} \times 2$
 ahol $a = 0.1 \text{ n } KH / JO_3 / 2 \text{ ccm}$
 $b = 0.1 \text{ n } Na_2S_2O_3 \text{ ccm}$
 $f_{ZnO} = 0.004669$

Eredményeimet a VI. sz. kis táblázatban tüntettem fel:

VI. számú táblázat.

Bemért a airol+ZnO gr	Titrált ZnO gr	0.1 n KH/J ₂ O ₃ ccm	0.1 Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Elhasz-Talált 0.1 n ZnO KH/J ₂ O ₃ ccm	Külöm- ség be- mért- talált ZnO gr
0.20	0.0500	25	12.75 12.65 12.65 12.75	12.73 12.3	0.1001 0.0001

Az airol jelenléte tehát nem zavarja a zinkoxyd mérésének a kivitelét.

Kupok vizsgálata.

Mielőtt a suppositoria haemorrhoidalia hatóanyag tartalmának / airol, ZnO/ quantitativ méréséhez kezdenék, a Dávid proff. által javasolt alapanyag és porkeverék meghatározását is elvégeztem.

Alapanyag / 1.5% sárga viaszt tartalmazó kakaóvaj vizsgálata.

A IV.CY.k. 185 gr kakaóvaj masszát ír elő 100 kup készítéséhez. Tehát kuponként pontosan 1.85 gr az alapanyag. Természetesen ezt elérni csak akkor lehet, ha a kész hatóanyaggal elkevert masszának pontosan megállapított összsúlyát elosztom a készítenő kupok számával s az így kapott eredmény alapján kézi mérleggel méröm szét a kupokat. Ez igen hosszú művelet lenne s gyakorlatilag sok időt venne igénybe. A kupok készítését vagy géppel/sajtólással/ vagy kézzel történő kisodrással, alakítással végeztem s így, - mindkét esetben - , a kupok súlyai pontosan nem egyeznek. Ez a $\frac{1}{2}$ kis különbség azonban a kupok hatóanyagtartalmára való tekintettel sem okoz lényeges eltérést.

Az alapanyag-mérésnél a következő szempontok vezettek. Ugy a kakaóvaj, mint az op.-t emelő sárga viasz aetherben oldhatók, tehát a kakaóvaj kioldását aetherrel végeztem a következőképpen:

200 ccm-es tiszta, száraz Erlermeyer lombiknak meghatároztam a súlyát analitikai mérlegen négy tizedesnyi pontossággal. Külön üveg dugós Erlermeyer lombikban egy kész kupot 20 ccm aetherrel, - be dugva a lombikot - addig rázogattam, míg a kakaóvaj feloldódott. Az aetheres oldatot tömött szűrőpapíron átszűrtem a lement lombikba, majd 2x10-10 ccm aetherrel átmostam a visszamaradt porkeveréket, illetve a lombikot és a szűrőt s a két aether rész-

letet hozzászűrtem az előbbi oldathoz. Az aethert vízfürdőn Liebig hűtő segítségével ledesztilláltam. A lombikot szárító szekrénybe tettem s 40°C -on szárítottam 1 óra hosszáig; 30 percig - lehűlés céljából - exiccátorba helyeztem, majd a lombikot kívülről letörölve megállapítottam analitikai mérlegon négy tizedesnyi pontossággal a száraz alapanyag és a lombik együttes súlyát. Az első mérés eredményét a második mérésből levonva, megkaptam egy kup alapanyagának a súlyát. Párhuzamos meghatározásaim a következők:

I.mérés: 1.7894, III.mérés: 1.8524, V.mérés: 1.8619
II. " : 1.8731, IV. " : 1.8486, VI. " : 1.8423

Középértéke: 1.8446 gr.

Az előírás 1.8500 gr-ot kíván kuponként, az eltérés 0.0054 gr

P o r k e v e r é k m e g h a t á r o z á s .

A Gy.k. előírata szerint egy-egy kup 0.55 gr porkeveréket tartalmaz. A meghatározás az alapanyag méréséhez hasonlóan történik. Egy kupot Erlenmeyer lombikban aetherben /20 ccm/feloldottam s az egész oldatot analitikai szűrőpapíron /amelynek súlyát analitikai mérlegon pontosan megmértem/ megszűrtem quantitative, a lombikot és a szűrőpapírt aetherrel többször átmostam. A kakaóvajtól mentes por-

keveréket 40°C -on 1 óra hosszáig szárítottam / magasabb hőnél felesleges, mert csak az alacsony hőfokon illanó aethertől kell mentesíteni a készítményt/ és analitikai mérlegem lemértem a szűrőpapírt és a porkeverék együttes súlyát. Az első mérés eredményét levontam a második mérés eredményéből, megkaptam 1 kupban levő porkeverék súlyát.

I.mérés: 0.5602 gr; III.mérés: 0.5511 gr;

II. " : 0.5536 " ; IV. " : 0.5499 "

V. mérés: 0.5486 gr;

VI. " : 0.5510 "

A mérések középértéke: 0.5524 gr.

Az előírás szerinti követelmény 0.5500 gr, a különbség 0.0024 gr. A két meghatározás összehasonlítására a VII. számú táblázatot állítottam fel.

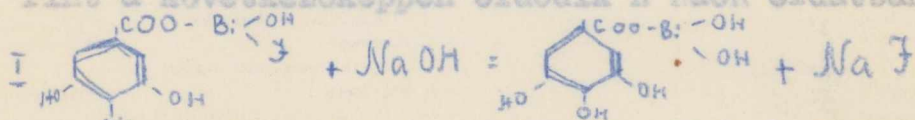
VII. számú táblázat.

Mérés	Számított alapanyag gr.	Talált alapanyag gr.	Külömbség számított talált ér- ték között gr.	Számított porkeverék gr.	Talált porkeverék gr.	Külömbség számított- talált ér- ték között gr.
I.	1.8500	1.7894	- 0.0606	0.5500	0.5602	+ 0.0102
II.	1.8500	1.8731	+ 0.0231	0.5500	0.5536	+ 0.0036
III.	1.8500	1.8524	+ 0.0024	0.5500	0.5511	+ 0.0011
IV.	1.8500	1.8426	- 0.0074	0.5500	0.5499	- 0.0001
V.	1.8500	1.8619	+ 0.0119	0.5500	0.5486	- 0.0014
VI.	1.8500	1.8423	- 0.0077	0.5500	0.5510	+ 0.0010
Középer- ték	1.8500	1.8446	- 0.0054	0.5500	0.5524	+ 0.0024

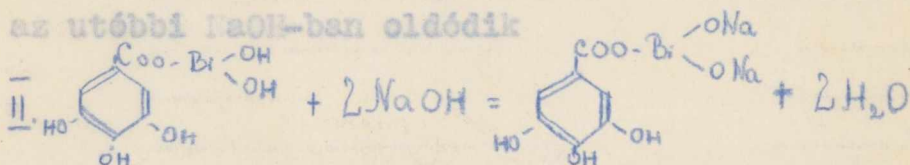
A számított és talált érték különbsége elenyésző, tehát gyakorlatilag az alapanyagot sem és a porkeverék meghatározását sem befolyásolja lényegesen.

A kup hatóanyagának /:airol, ZnO:/ kinyerését a következő elv alapján végeztem:

Rázótölcsérben aetherrel összeráztam egy kupot. Az alapanyag feloldódott, az ariol és a zinkoxyd nem. Az aetheres folyadékhoz n NaOH oldatot adtam s a rázótölcsért bedugva, jó összeráztam. Összerázás után két folyadékfázist kaptam. A felső aetheres tartalmazza az oldott alapanyagot, az alsó a lugban oldott ariolt és zinkoxydot és az oldhatatlan keményítőport. Az ariol vizsgálataim szerint a következőképpen oldódik n NaOH oldatban:



natriumjodid és bázisos bismuthgallát keletkezik, az utóbbi NaOH-ban oldódik



A zinkoxyd vizes közegben, mint ismeretes nátriumzinkit alakjában oldódik:



Az alsó lugos, tehát a hatóanyagot tartalmazó oldatot titráló lombikba becsájtottam s az ariol titrálását végrehajtottam.

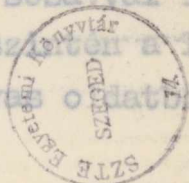
A frissen elkészített kupok arol vizsgálata.

Az eljárás kivitele a következő: Rázótölcsérbe tettem 1 vizsgálandó kupot /2.4 gr/ s 20 ccm aetherrel rázogattam az alapanyag oldódásáig. Ezután 10 ccm n NaOH oldattal rázogattam az aetheres folyadékot az arol feloldása céljából. Összerázás után a két folyadék elkülönült. Az alsó lugos folyadékot titráló lombikba engedtem, majd az aetheres oldatot 2x5 ccm n NaOH oldat részleteivel át-ráztam s a két lugos oldatot is a titráló lobikba engedtem. A kapott lugos arol oldathoz fölös 40 ccm 0.01 n AgNO_3 oldatot és 10 ccm tömény salétromsavat adva, a továbbiakban ugy jártam el, mint az arol porkeverék vizsgálatainál leirtam.

Mérési eredményeimet a VIII. számú táblázat tünteti fel.

A kupban lévő zinkoxyd mérése a következő:

A kupot rázótölcsérben 20 ccm aetherrel rázogatva feloldottam. Feloldódott az alapanyag, a vizsgálandó zinkoxyd, arol és keményítőpor 4cm. 10 ccm hig /10%/ sósavval Összeráztam az aetheres oldatot, feloldódott a zinkoxyd és az arol. Összerázás után az alsó savas folyadékot lombikba engedtem s az aetheres részt 2x5-5 ccm hig sósavval ismét átráztam, s a sósavas folyadékot szintén a lombikba engedtem. A lombikban levő sósavas oldatból



a bismuthot sulfid alakjában leválasztottam, tehát teljesen az airoi-zinkoxyd aa partes porkeverék vizsgálatának megfelelően jártam el.

Az eredmények az airollal való összehasonlítás végett a VIII. sz. táblázatban találhatók.

VIII. számú táblázat.

Mérés szám	Rup airol airol tartal- ma gr	Szabad airol J %	Főlös 0.01n AgNO ₃ ccm	Titrálási 0.01 n NH ₄ CNS ccm	Kötött 0.01n AgNO ₃ ccm	Falált J %	Rup ZnO tar- talm. gr	Főlös 0.1 n /0.05gr ZnO/ ccm	Titrálási 0.1 n nált Na ₂ S ₂ O ₃ ccm	Ellasz- 0.1 J ccm	Falált ZnO gr
I.	0.10	24.06	40.00	21.10	18.90	23.99	0.10	40.00	16.40	24.60	0.1001
II.	0.10	24.06	40.00	21.10	18.90	23.99	0.10	40.00	15.50	24.50	0.0997
III.	0.10	24.06	40.00	21.05	18.95	24.05	0.10	40.00	15.45	24.55	0.0999
Közép érték	0.10	24.06	40.00	21.08	18.92	24.01	0.10	40.00	15.45	24.55	0.0999

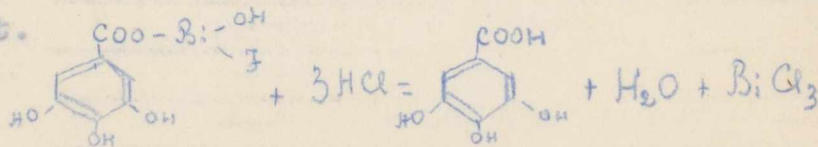
A szabad airoi-zinkoxyd porkeverékében, illetve a szabad airoiban talált jód % 24.6, a friss kupban 24.01%, 0.05 % hiba a hatóanyag kioldásánál állt elő. A szabad ZnO és airoi porkeverékben a számított 0.10-gr ZnO 0.1001 gr-nak bizonyult, a friss kupban 0.0002 gr-al alacsonyabb az érték.

A vizsgálat feltétele a Gy.k. által előírt szabályos súlyu kupoknál a mérő módszerek alapos begyakorlása s az oldás és a vegyi folyamatok pontos kivitele. Meghatároztam a kup portartalmából az airoi bismuth mennyiségét sulfid alakban a zinkoxydot zinkammoniumphosphat alakban.

Az airoi meghatározása.

A kupot 20 ccm petrolaetherben centrifugaedényben oldottam s az alapanyag oldódása után a portartalmat centrifugálással az oldattól elválasztottam s a pormaradékot petrolaetherrel ismételt centrifugálással többször kinostam.

Bi₂S₃ mérés. A pormaradékot 10 ccm meleg sósavban oldottam, s az oldatot átszűrve, a szűrőpapírt ismételten átmostam. A sósavban az airoi feloldódott.



Az oldatba kénhydrogén gázt vezetve, a bismuthot

bismuthtrisulfid alakjában quantitativ leválasztottan.



A csapadékot 1.G.4.-es jénai üvegszűrőre gyűjtötte kimostan vízzel, alkohollal, aetherrel, - szárítottan és mérten.

Számítások.



$$2. \quad 522 \text{ gr} = 1044 \longrightarrow 514.18$$

$$1044: 514.18 = 0.1: x \text{ ahol}$$

$$x = \frac{514.18}{1044} = 0.0493$$

Tehát 0.1 gr airolnak 0.0493 gr Bi_2S_3 felel meg.

Airol mennyiség kiszámítása:

$$0.0493 \text{ gr Bi}_2\text{S}_3 : 0.1 = \text{a talált Bi}_2\text{S}_3 : x$$

$$x = \frac{0.1 \cdot \text{talált Bi}_2\text{S}_3}{0.0493 \text{ Bi}_2\text{S}_3} = \text{a talált airol mennyisége gr.}$$

Az így kapott eredményeket a IX. számú táblázatban foglaltam össze.

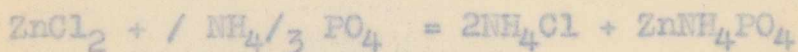
Zinkoxyd mérés.

A bismuthtrisulfid szűrése után visszama-

radt folyadékból, mely a kupban lévő zinkoxyddal egyenértékű zinkchloridot tartalmaz:



meghatároztam a zinkoxydot is gravimetrikusan. A folyadékot a H_2S elűzése végett bepároltam, a maradékot 10 ccm vízben oldottam s a zinkchlorid oldatból a zinket fölös ammoniumphosphát oldattal, zinkammoniumphosphát csapadék alakjában lecsaptam.



A csapadékot 1.G.4. jénai üvegszűrőre gyűjtöttem, mostan, szárítottam és mértem.

Számítások.

ZnO	ZnCl ₂	Zn/NH ₄ /2PO ₄
81.38		178.40

$$81.38 : 178.40 = 0.10 : x \quad \text{ahol}$$

$$x = \frac{178.40 \cdot 0.10}{81.38} = 0.2192$$

0.10 gr ZnO tartalom mellett 0.2192 gr Zn/NH₄/2PO₄-et kaptam.

ZnO mennyiség kiszámítása:

$$0.2192 \text{ gr Zn/NH}_4/2\text{PO}_4 : 0.10 \text{ ZnO} = \text{talált Zn/NH}_4/2\text{PO}_4 : x$$

$$x = \frac{0.1 \text{ talált Zn/NH}_4/2\text{PO}_4}{0.2192 \text{ Zn/NH}_4/2\text{PO}_4} = \text{talált ZnO mennyiség gr}$$

Eredményeimet a IX. sz. táblázat tünteti fel.

IX. számú táblázat.

Mérés szám.	Számi- tott Bi_2S_3 gr.	Talált Bi_2S_3 gr	Számi- tott airol gr.	Talált airol gr	Külömbség gr	Számított $\text{Zn}/\text{NH}_4/2\text{PO}_4$ gr	Talált $\text{Zn}/\text{NH}_4/2\text{PO}_4$ gr	Számi- tott ZnO gr	Talált ZnO gr.	Külömbség gr.
I.	0.0493	0.0498	0.10	0.1011	+0.0011	0.2192	0.2206	0.10	0.1004	+0.0004
II.	0.0493	0.0487	0.10	0.0989	-0.0011	0.2192	0.2188	0.10	0.0975	-0.0025
III.	0.0493	0.0482	0.10	0.0979	-0.0021	0.2192	0.2184	0.10	0.0992	-0.0008
Közép érték	0.0493	0.0489	0.1000	0.0993	0.0007	0.2192	0.2192	0.1000	0.1000	0.0000

A Gy. k. által hidegen készült és cerátpapírba csomagolt, kartondobozba tartott, sötét, hűvös helyre állított kupok és a meleg uton készült, ugyancsak cerátpapírba csomagolt, dobozolt, de ericátorban tartott kupok között 2 hetenként végzett vizsgálat alkalmával a különbségek a következők:

2 hetenként a kupot kicsomagolva s hosszában késsel kottévágva azt tapasztaltam, hogy a hideg uton készítették 1 hónap múlva kívül és belül gyengén megsárgultak, míg a meleg uton készültek csak kottó és fél hónap múlva kezdtek ugyanilyen módon sárgulni.

E megsárgulás az airok elbomlására vezethető vissza. Jód hasad le, amely azonban, mint elemi jód, csak akkor válik szabaddá, ha az airok in substantia direkt fény hatásának van kitéve. Már pedig a bomlás e tényezőjét kiküszöböltem, mikor a kupokat dobozokban, sötét helyen/:szokrényben:/ tartottam. A kup belsejébe fény nem juthat be, tehát jód veszteség nem következhet be. Ha mégis jód válna szabaddá, úgy ezt a telítetlen zsírsavak megkötik.

Ez a feltevés megdől, ha számításba vesszem az airok labilitását, amit fokoz a ZnO és a minimális nedvesség által előidézett igen gyenge lugnak az airok bomlására gyakorolt hatása. Ha airok lugban oldék, úgy a zöldesszürke szín eltűnik, s az airok narancssárga /:-vörös:/ színnel oldódik.

Tehát a jódnátriumhoz kötve, a kupban Zn^{++} -hoz kötve hasad le. Feltehető, hogy az amugy is labilis airoól bomlását a jelenlevő ZnO és víz, illetve együttesen fellépő minimális lughatás, mintegy katalizálja.

A nedvesség szerepe nyilvánvaló, hiszen az exiccátorban tartott kupoknál csak két és fél hónap múlva állott elő a bomlás, illetőleg a sárgulás, míg a IV.Gy.k. által hideg uton készítettéken, amelyeket szekrényben tartottam, már egy hónap elteltével a változás észlelhető volt.

Hogy a bomlás hatástani szempontból jelentőse lényeges változást, ennek a vizsgálata nem tartozik dolgozatom tárgyköréhez.

Mielőtt az airoól quantitativ vizsgálatához kezdtem volna, tájékoztató mérést végeztem a kupporkeverék tartalmát illetően. Mérésem eredményei a következők:

I.mérés: 0.5568 gr; II.mérés: 0.5519 gr;
III. " : 0.5502 gr; középértéke: 0.5526 gr.

A friss kupoknál 6 mérés középértékeként 0.5524 gr-ot kaptam. Az előírás szerinti követelmény 0.5500 gr, míg a 3 hónap alatt teljesen megsárgult kupoknál középértékként 0.5526 gr-ot kaptam.

Ez az eredmény elgondolásomat igazolta, vagyis azt, hogy az airoól, ha változik is, ez a változás jódnavesztéssel nem járhat.

A friss kupoknál leírt airoi tartalomnak a vizsgálatát a 3 hónapos, tehát bomlott készítményeknél is végrehajtottam.

Eredményeimet a X. sz. táblázatban állítottam össze.

A friss kupok airoi tartalmának jód %-a 24.01; a három hónapos, teljesen megsárgultaké középértékben 23.83%; - különbség 0.18 %.

A 0.18% veszteség részben a bomlásból ered, részben kísérleti hiba. Feltehető, hogy a lehasadó jód - főként a kup felületén - el is illan; míg a kup belső részében a telítetlen zsírsavakkal lép reakcióba. Ez a jódmennyiség az airoi meghatározásánál nem mérhető, mivel a szerves oldószerrel eltávolított zsíradékkal együtt elkülönül. Mindamellet megállapítottam, hogy csekély eltéréssel az airoi a kupokban meghatározható.

A hideg és meleg uton előállított kupoknál a változás csupán időbeli; a gyógyszerészi, ill.fizikai és kémiai szempontból ez a változás szembetűnő és jelentős, mert a gyógyszerésznek mindig olyan galenikumot kell készíteni, amely bomlás nélkül eltartható. Ha e változás gyógyhatástani szempontból jelentéktelen lenne is, azért a készítménynek fizikai és kémiai állapota a gyógyszerésznél mindig irányadó kell legyen. De feltehető, hogy hatástanilag sem közömbös, hogy az airoi bomlott, vagy bomlatlan állapotban tartalmazza-e a kup. -

X. számú táblázat.

Mérés szám	Kup airoi tartalma gr	Számított J %	Fölös 0.01 n AgNO ₃ ccm	Titrálási 0.01 n. NH ₄ SCN ccm	Kötött 0.01 n. AgNO ₃ ccm	Talált J %
I.	0.10	24.06	40.00	21.20	18.80	23.86
II.	0.10	24.06	40.00	21.25	18.75	23.80
III.	0.10	24.06	40.00	21.15	18.85	23.93
IV.	0.10	24.06	40.00	21.25	18.75	23.80
V.	0.10	24.06	40.00	21.25	18.75	23.80
Középérték	0.10	24.06	40.00	21.22	18.78	23.83

Összefoglalás.

Feladatomban megoldása végett mindenekelőtt elegendő kupot készítettem. A Gy.k.-tól eltérően nem 5%, hanem 1.5% viaszt tartalmazó kakaóvaját használtam alapanyag gyanánt, mert vizsgálataim azt mutatták, hogy a Gy. k. által előírt kakaóvaj massa olvadáspontja - teljes olvadást véve alapul - 48.6°C -nak bizonyult, míg 1% viasztartalmúé 36.7°C -u, illetve 2%-osé 37.5°C olvadáspontu volt. Azért alkalmaztam 1.5% viaszt, mert az így nyert alapanyag 37°C op. volt. A készítésre nézve megjegyzem, hogy a kísérleti adatok szerint az alkatrészeket előbb ki kell szárítani és a megreszelt és megolvasztott alapanyaggal kell bensőleg elkeverni. A Gy.k. által előírt /: hideg uton :/ előállított készítménynél a bomlás már 1 hónap múlva beállt, míg a meleg uton készítetténel a bomlás csak 2 és fél hónap elteltével következett be.

A gyógyszerkönyv a kupoknak sem minőleges, sem mennyileges vizsgálatát nem írja elő, ennél fogva szükségesnek találtam, hogy a kupokban szereplő összes alkatrészek kimutatására könnyen elvégezhető minőleges vizsgálatokat keressek ki. Az airoi vizsgálatánál a IV.Gy. k. által előírt vizsgálatot 0.0 1 n-u oldatokkal való méréssel módosítottam.

Meghatároztam Dávid proff. szerint az airoi Bi_2S_3 -on keresztül gravimetrikusan is, ugyanígy



a ZnO -t zinkammoniumphosphát alakban. Továbbá a zinkoxyd meghatározására jodometriás térfogatós módszert, Kholtoff / Z.f.anal.Ch.60, 451/ szerint végeztem. A vizsgálataim szerint mind az airool, mind annak jód tartalma, valamint a zinkoxyd kellő pontossággal meghatározható a kupokban. Az eltartásnál az airool bomlása idézi elő a kupok sárgulását; a kupok airool tartalmának időszakos vizsgálatainál azt találtam, hogy a frissen készített, tehát zöldesszürke, bomlatlan airoolt tartalmazó kup és a teljesen elbomlott, megsárgult kup airool, illetve jódvizsgálatánál tulajdonképpen jódveszteség nincs. Az airool sárgulása, illetőleg bomlása nem szabad jód lehasadással, hanem anorganikus kötésű jodid lehasadással jár, ezért nincsen tehát jódveszteség. A jód kilépése a molekulából azt jelenti, hogy egyik hasadástermékként bismuthsubgallát keletkezik, ami, mint ismeretes, sárga színű, a másik hasadási termék is valószínűleg sárga, tehát lehet zink-bismuthjodid keverék. Minden esetre, amint azt Dávid proff.is meg jegyzi, csak annyi kupot célszerű készenlétben tartani, amennyit egy-két hónap leforgása alatt fel is használnak.

- o -

Irodalom.

- Dávid: Gyógyszerészet III. 105-109 /1937/
Vámosy-Mansfeld: Gyógyszertan 358-367 /1944/
Hager: Handbuch d. pharm. Praxis I. 719 /1930/
Handbuch des Lebensmittel Chemie 761 /1939/
IV. Magyar Gyógyszerkönyv.
Zechmeister: Org. kémia.
Magyar Gyógysz. Tud. Társ. értesítője 452/1936/;
300 XVI.3
Ekkert: Erkennung org. Verbindungen /1933/.
Fraude: Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2558 /1881/.
Liebermann: Ber. d. d. chem. Ges. 7, 248, 806, 1098
Bindschedler: Monatsh. d. chem. 5, 168.
Endemann: Z. f. anal. Chem. 40, 667 /1901/.
Kommentar D.A.B. 6. I. 323 /1926/.
Meade: trech. der. Pharm. 2111, 608 /1903/.
Koltoff: Pharm. Weekblad 57 /1920/.
Rubina-Plichta: Z. f. anal. Chem. 72, 201 /1927/.
Reissaus: Z. f. anal. Chem. 70, 300 /1927/.
Lückow: Z. f. anal. Chem. 26, 9 /1887/.
Koltoff: Die Massanalyse II. 253 /1931/.
Berg. R.: Journ. f. prakt. Ch. 115 /1927/.
Berg. R.: Pharm. Ztg. 71, 1542 /1926/.
Straus: Z. f. anal. Chem. 76, 108 /1929/.
Strebinger-Zins: Mikrochemie 5, 166 /1927/.
Koltoff: Z. f. anal. Chem. 60, 451 /1921/.
Meade: Arch. der Pharm. 241, 608 /1899/.
Galetti: Bull. Soc. Chim. 2, 83 /1864/.
Koninch-Prost: Z. f. angew. Ch. 9, 460 /1896/.
Berg. R.: Z. f. anal. Chem. 71, 171 /1927/.
Cohn: Ber. 34, 3502 /1902/.
Monasch: Pharm. Weekblad 58, 1652 /1921/.
Hoitsema: Z. f. angew. Chem. 17, 647 /1904/.
Dávid: Gyógyszerészet Hétfüzet 16 /1937/.
Mikó: IV. M. Gyógyszerkönyv kommentárja 113 /1936/

Dolgozatom befejeztével a hálás tanítvány mély tiszteletével mondok köszönetet Dr. Dávid Lajos e. ny. r. tanár urnak, az egyetemi Gyógyszerészeti Intézet és egyetemi Gyógyszertár igazgatójának, ki munkám elvégzését lehetővé tette, s értékes tanácsaival nagyban elősegítette.

Ugyancsak hálás köszönetet mondok dr. Novák István e. m. tanár, egyetemi gyógyszerértári fővegyész urnak, ki állandó figyelemmel kísérte munkámat, s hasznos tanácsaival sokszor utbaigazított. -

