



## Joodbroomarvu määramine uue broomimiskolviga.

Dr. pharm. V. Madis.

Uurides joodbroomarvu määramist H. V a h t r a m ä e'ga<sup>1)</sup> leidsime, et raskepärane ja aegaviitev Hübli meetod on asendatav lihtsa ja kiire Winkleri meetodiga. Uurimistel omandatud kogemused näitasid, et Winkleri meetodiga saadud üksikute katsete tagajärgede vahed on suuremad Hübli omast. Viimane asjaolu on seletatav sellega, et broomil on suur tensioon, mille tõttu peame määramisel reaktsiooni lõpus kaaliumjodiidi võimalikult kiirelt juure lisama. Kaaliumjodiidi lisamise kiirusest olenedes tekibki tähelepanev viga.

Et mainitud viga vältida, tuli otsida vastav broomimise kolb, kus kaaliumjodiidi lisamine ei sünnitaks raskusi ega tekitaks tehnilist viga. Seni tuntud broomimise kolvid nagu Buchböcki<sup>2)</sup>, Schulek ja Clauderi<sup>3)</sup>, Schrammi, Weinkopfi jt. omad ei ole selleks ükski täielikult otstarbekohased, kuna neid konstrueeriti enam-vähem üksikute nõuete kohaselt. Sellepärast osutus otstarbekohaseks konstrueerida broomimise kolb, mis vastaks üldiselt järgnevatele nõuetele:

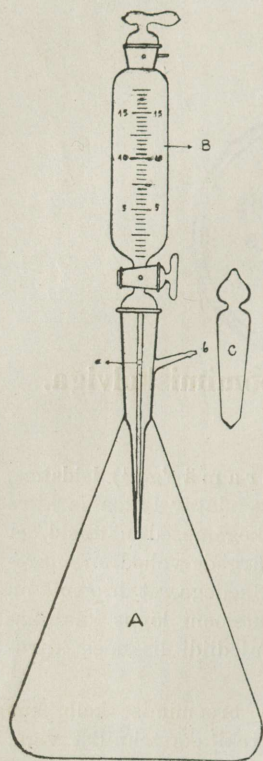
- 1) Öhu evakueerimine olgu lihtne ja kerge;
- 2) Evakueeritud ruumi olgu võimalik mitu korda lisada teisi lahuseid;
- 3) Broomimise kolbi olgu võimalik kasutada ka tiitrimisel;
- 4) Kolvi sisu olgu võimalik loksutada.
- 5) Kolvis olgu kaks juurdepääsuavaust.

Joon. Nr. 1. Kolb A on ca 150—300 ccm suur, millel kitsas ning kõrge kael. Kõrgel kaelal on see otstarve, et ta 1. sulgeks kolvi täielikult ja 2. võimaldaks läbi avause *a* ja *b* õhku välja pumbata, ilma et korgi ülemisest osast

1) „Jood- resp. joodbroomarvu määramisest“. Eesti Rohuteadlane, 1939, nr. 2.

2) J. Straub: „Az ionok hydratatiojának meghatározása“. Doktori väitekiri Budapest.

3) Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője 1937, 2, 165.



Joon. 1.

Uus broomimise kolb.

tunduvalt väiksemas intervallis, kuna broomi mehaaniline kadu on broomimise kolvis täielikult kõrvaldatud. Selletõttu joodbroomarv tuleb pisut suurem.

pääseks kolbi õhku. Peale õhu väljapumpamist avause *a* ärakeeramiselega sulgeme automaatselt avause *b*. Evakueeritud ruumi on võimalik nüüd läbi korgi kapillaari lisada kolbi üksteise järele mitu lahust. Silinder (B) on kradeeritud, mille pärast mõõtsilindri tarvitamine langeb ära. Juhul, kui lisatavad ained ei tohi reageerida üksteisega varem kui kolvis A, siis on võimalik silinder B puhataks pesta, ilma kogu kolbi lahti võtmata. Kui kolbi A on tarvis mõnda gaasi juhtida, siis võib seda läbi avause *b* ja *a* teha. Peale reaktsiooni lõppu saame samas kolvis tiitrida. Kui tiitrimise ajal on kolbi tarvis tugevasti raputada, siis sulgeme kolvi kaela *c* korgiga, mis katab kinni ka avause *b*.

Nagu sellest lühikesest kirjeldusest näeme, on võimalik niisugust kolbi peale broomimise kasutada ka paljudeks muudeks analüütilisteks töödeks, mis muidu keerulisi sisseadeid ja aparate nõuavad.

Asudes eelpool kirjeldatud kolviga määrata joodbroomarvu Winkleri meetodi järele selgus, et viga, mis tekkis broomi tehnilisest kaotusest, on täiel määral välditav. Tabel Nr. 1 sisaldab tagajärge, mida saavutasin määrates joodbroomarvu selle broomimiskolviga ja hariliku klaaskorgiga kolviga.

Tabelist Nr. 1 selgub, et tagajärgede täpsus on broomimise kolviga kergesti saavutatav ning üksikute katsete vahe kõigub

Tabel Nr. 1.

Joodbroomarv määratud			
broomimiskolviga		harilikus klaaskorgiga kolvis	
Kaalutud hulk	Joodbroomarv	Kaalutud hulk	Joodbroomarv
0,3744	84,05	0,3698	84,17
0,3810	84,10	0,3710	83,72
0,3778	84,08	0,3754	83,74
0,3750	84,12	0,3732	83,98
0,3804	84,13	0,3808	84,02
0,3762	84,08	0,3792	83,69
	K. = 84,09		K. = 83,88

Järgnevalt uurisin joodbroomarvu muutumist broomimise aja muutmise-  
misega. Saadud tagajärjed on koondatud tabelisse Nr. 2. Katseteks tar-

Tabel Nr. 2.

<i>Ol. Olivae</i>			<i>Ol. Lini</i>		
Aeg	Kaalutud hulk	Joodbroom- arv	Aeg	Kaalutud hulk	Joodbroom- arv
5 minut.	0,3702	83,89	5 minut.	0,1792	166,5
„	0,3810	83,94	„	0,1808	167,2
„	0,3754	83,88	„	0,1812	167,1
		K. = 83,90			K. = 166,9
10 minut.	0,3718	83,96	10 minut.	0,1784	167,4
„	0,3764	83,92	„	0,1768	167,5
„	0,3790	83,94	„	0,1776	167,2
		K. = 83,94			K. = 167,4
15 minut.	0,3744	84,05	15 minut.	0,1764	168,6
„	0,3810	84,10	„	0,1812	168,3
„	0,3778	84,08	„	0,1788	168,6
		K. = 84,08			K. = 168,5
30 minut.	0,3768	84,17	30 minut.	0,1710	170,1
„	0,3712	84,19	„	0,1724	170,0
„	0,3742	84,20	„	0,1786	170,2
		K. = 84,19			K. = 170,1
1 tund	0,3744	84,64	1 tund	0,1766	173,0
„	0,3816	84,59	„	0,1754	172,8
„	0,3878	84,62	„	0,1768	172,9
		K. = 84,62			K. = 172,9
3 tundi	0,3784	86,18	3 tundi	0,1798	175,6
„	0,3764	86,12	„	0,1818	175,8
„	0,3758	86,15	„	0,1802	175,9
		K. = 86,15			K. = 175,8
6 tundi	0,3766	88,44	6 tundi	0,1768	178,4
„	0,3808	88,39	„	0,1774	178,8
„	0,3792	88,38	„	0,1772	179,9
		K. = 88,40			K. = 179,7
12 tundi	0,3702	95,81	12 tundi	0,1744	185,4
„	0,3708	95,79	„	0,1814	185,9
„	0,3754	95,79	„	0,1790	186,0
		K. = 95,81			K. = 185,8
24 tundi	0,3790	101,08	24 tundi	0,7766	192,4
„	0,3784	101,14	„	0,1762	192,9
„	0,3788	101,20	„	0,1794	192,7
		K. = 101,14			K. = 192,7

vitamin kaht õli, vähema joodbroomarvuga — oliivõli ja suurema joodbroomarvuga — linaõli.

Nagu tabelist Nr. 2 näeme, joodbroomarv ei muutu oluliselt 10 ja 30 minuti vahemikul. Selletõttu osutus otstarbekohaseks Winkleri meetodit muuta selle võrra, et broomimise aega lühendasin 15 minuti kestvusele. Broomimise aega on otstarbekohane ka sellepärast lühendada, et siis saadud joodbroomarvud on veelgi lähemad Hübli joodarvule. Pikem broomimise aeg, nagu saadud tagajärjed näitavad, suurendab tunduvalt joodbroomarvu, kuna siis aditsiooni kõrval tekib ka substituatsioon.

Tabel Nr. 3.

Aine	Meetodi nimetus	Kaalutud hulk g	Jood - resp. joodbroomarv	Keskmine	Ph.Est. nõue
1. <i>Ol. Amygdalae</i>	Hübl	0,3436	95,82	95,70	92—99
		0,3484	95,67		
		0,3412	95,62		
	Bromatomeetiline	0,3398	95,84	95,87	
		0,3418	95,90		
		0,3462	95,88		
2. <i>Ol. Arachidis</i>	Hübl	0,3334	90,24	90,34	85—92
		0,3408	90,41		
		0,3382	90,39		
	Bromatomeetiline	0,3400	90,51	90,49	
		0,3374	90,48		
		0,3322	90,47		
3. <i>Ol. Cacao</i>	Hübl	1,0012	37,84	37,75	34—38
		0,9980	37,70		
		0,9818	37,72		
	Bromatomeetiline	0,9994	37,90	37,90	
		1,0010	37,99		
		1,0024	37,82		
4. <i>Ol. Jecoris</i>	Hübl	0,2078	156,4	156,6	156—186
		0,2118	156,6		
		0,2280	156,7		
	Bromatomeetiline	0,2264	157,9	157,9	
		0,2140	157,8		
		0,2098	157,9		
5. <i>Ol. Lini</i>	Hübl	0,1884	176,6	176,6	175—200
		0,1812	176,4		
		0,1914	176,8		

Aine	Meetodi nimetus	Kaalutud hulk g	Jood - resp. joodbroomarv	Keskmine	Ph.Est. nõue
6. <i>Ol. Olivar.</i>	Hübl	0,1890	178,9	178,9	
		0,1902	178,7		
		0,1868	179,2		
		0,3718	83,17		
		0,3960	83,24		
7. <i>Ol. Persicar.</i>	Hübl	0,3788	83,43	83,39	79—84
		0,3796	83,40		
		0,3884	83,42		
		0,3016	104,1		
		0,2984	104,2		
8. <i>Ol. Ricini</i>	Hübl	0,2966	104,2	104,2	95—100
		0,3008	104,2		
		0,2902	104,1		
		0,2958	104,3		
		0,3916	85,17		
9. <i>Ol. Sesami</i>	Hübl	0,3888	85,19	85,21	82—86
		0,3874	85,26		
		0,3816	85,31		
		0,3854	85,34		
		0,3868	85,30		
	Bromato-meetiline	0,3230	111,4	111,5	103—112
		0,3198	111,7		
		0,3168	111,3		
		0,3254	111,9		
		0,3212	111,8		
	Bromato-meetiline	0,3194	112,1		

Eelpool kirjeldatu põhjal broomimiskolviga töötades on kõige otstarbekohasem joodbroomarvu määrata järgnevalt: katsetatavat õli kaalume kolvi A ning lisame; 1 g pulbristatud kaaliumbromiidi, õli lahustusainena 10 ccm tetrakloorsüsinikku ning 50 ccm 0,1-n kaaliumbromaati. Nüüd sulgeme kolvi kraankorgiga varustatud silindriga ning keerame korgi kapillaartoru avause *a* täpselt ventiili *b* kohta. Evakueerida võime õhupumbaga kui ka lihtsa imemise läbi. Küllaldase hulga õhu väljajätmise järele keerame avause *a* 180° võrra ära avausest *b*. Nüüd kallame silindrisse 10 ccm 10% soolhapet ning laseme joosta läbi kraani nii palju, et soolhapet jääks silindrisse niisugusel hulgal, mis kataks kraani suletud avaust 1—2 millimeetri kõrguselt. Kolvi asetame kohe pimedasse ruumi või mustast riidest kotti veerand tunniks, kusjuures reaktsiooni alguses kolvi sisu kergelt loksutame. Veerand tunni möödumisel kallame silind-

risse 10 ccm 10% kaaliumjodiidi lahust ja laseme läbi kraani osade kaupa kolbi. Tugeva loksutamise tagajärjel vaba broom tõrjub kvantitatiivselt kaaliumjodiidist joodi välja. Selle järele keerame kraankorgi avause *a* uesti *b* kohale — õhk tungib sisse ning nüüd võtame kolvi pealmise osa ära ja tiitrimise vaba joodi 0,1-n naatriumsulfaatlahusega.

Eelpool kirjeldatud meetodiga töötades saavutasin järgmised tagajärjed, mis rööbiti seatuna Hübli meetodiga saavutatud tagajärgedega annavad tabelis N-3 koondatud tulemusi. Uurimisel kasutasin ainult neid rasvõlisid, mis esinevad Ph. Est. .

Nagu saadud tagajärgedest näha, ühtuvad Hübli meetodiga ja bromatomeetrilise meetodiga saavutatud tagajärjed. Väiksem erinevus on tähelepanndav suurte joodarvudega õlide juures nagu on kalamaksaõli ja lina-õli. See asjaolu ei evi aga suuremat tähtsust, kuna Ph. Est. lubab nende õlide juures suure joodbroomarvu intervalli.

### Zusammenfassung: Dr. pharm. V. Madis: Jod-Bromzahlbestimmung mittels eines neuen Bromierungskolbens.

Die Winklersche Jod-Bromzahlbestimmungsmethode wurde durch Abkürzung d. Zeitdauer d. Reaktion und durch Benutzung eines neuen kombinierten Bromierungskolbens verändert. Der neue Bromierungskolben hat vor den anderen zu diesem Zwecke benutzten Bromierungskolben wesentliche Vorteile und kann ausser der Bromierung auch zu diejenigen analitischen Zwecken benutzt werden, die sonst eine Grössere u. teuerere Apparatur beanspruchen.



