

UUS REAKTIIV BROMIIDI
JA
JODIIDI TÕESTAMISEKS

TÖÖ TEHTUD

TALLINNA ÜHISE HAIGEKASSA APTEEGI ANALÜUTILISES LABORATOORIUMIS

DR. PHARM. VOLD. MADIS

TALLINN 1938



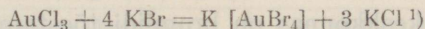
Uus reaktiiv bromiidi ja jodiidi tõestamiseks.

Töö tehtud Tallinna Ühise Haigekassa apteegi analüütilises laboratooriumis.

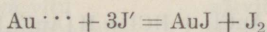
Dr. pharm. **Vold. Madis.**

Kulla soolade füüsikaliste ja keemiliste omaduste uurimisel leidsin, et halogeenid, reageerides kolmeväärilise kullaga, tekitavad sarnaseid hästi defineeritavaid erisuguste omadustega ühendeid, missuguseid võib kvalitatiivses analüütilises keemias tarvitada bromiidi ja jodiidi tõestamisel.

Eelkatsed näitasid, et kui bromiidi sisaldavale lahusele lisada kuldtrikloriidi lahust, siis värvus viimane oranžpunaseks, kuna jodiidi sisaldav lahus annab kuldtrikloriidi lisamisel kollakaspruuni värvuse. Nende reaktsioonide uurimisel selgus, et kuldtrikloriid annab bromiidiga tetrabroomauriaadi kompleksi, mis omab oranžpunase värvuse:



Jodiidiga kuldtrikloriid, nagu võiks oodata, ei anna kompleksi, vaid reageerib eelmisega järgneva valemiga põhjal, mille juures tekib aurojodiid ja vaba jood:

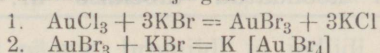


Et kuldtrikloriidist ja bromiidist tekkiv kompleks värvus suuremas lahjenduses omab sarnleva värvuse vabajoodist tekkinud värvusele, siis oli tarvis leida niisuguseid reaktsiooni tingimusi, missugused oleksid võimaldanud bromiidi ja jodiidi kerge eraldamise.

Järgnevalt oli tarvis kindlaks teha:

- 1) reaktiivi valmistamine ja reaktsiooni tingimused;
- 2) reaktsiooni segavate katioonide ja anioonide kindlaksmääramine ja nende mõju elimineerimine;
- 3) reaktsiooni tundlikkuse ja piirlahenduse kindlaksmääramine;
- 4) reaktsiooni kasutamine kvalitatiivses mikroanalüüsis.²⁾

1) Tähtendatud reaktsioon sünnib kahes järgus:



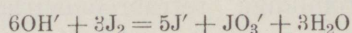
2) Nagu katsed näitasid, on eespool kirjeldatud reaktsioone võimalik kasutada ka mikrokvantiitatiivseteks määramisteks, millede väljatöötamine on praegu käsil.

1. Reaktiiviks osutus kõige otstarbekohasemaks valida kuldkloriidi 2%-line lahus, millele lisame ana partes 1%-lise tärklise lahuse. Nimelt selgus, et reaktsiooni tundlikkuse tõstmiseks, on tarvis ka tärklise lahuse lisamist, kuna viimane ei sega bromiidi tõestamist kuid kergendab jodiidi tõestamist sinise värvuse tekitamisega.

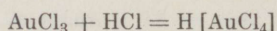
Tärklise lahuse valmistasin erinevalt Ph. E. I eeskirjale, kuna farmakopöa eeskirja järgi tehtud tärklise lahus vähemate joodi hulkade puhul annab selge sinise värvuse asemel rohkem punakaspruuni värvuse. Punakaspruuni värvuse tekitab nähtavasti dekstriin, kuna Ph. E. I soojendab tärklist ühes veega kuni keemiseni. Vee keemise temperatuuril õige väike osa tärklisest muutub dekstriiniks, mis joodi väiksema kontsentratsiooni juures segab selge sinise värvuse tekkimist. Et tärklise ümbermuutumist ka osaliselt dekstriiniks ära hoida, valmistasin tärklise lahuse järgnevalt: 80 ccm destillitud vett soojendasin kuni 90° C ja pärast tulelt äravõtmist lisasin sellele 1 g tärklise ja 20 ccm külma vee segu. Pärast selgumist ja jahtumist eraldas in dekantatsiooni abil tekkinud selge lahuse lahustumatuks jäänud osast. Kui tärklise lahuse valmistamiseks tarvitada „amylum solubile“ Merck või amylum solani, siis saadud tärklise lahuse selgumiseks kulub vaevalt veerand tundi; kui aga tarvitada riisi- või nisutärklist, siis klarifitseerumine võtab umbes tund aega.

Valmistatud tärklise lahuse headust kontrollisin järgnevalt: 100 ccm veele lisasin 1 tilga 0,01 n-joodi lahust, 1 ccm 2-n-soolhapet ja 1 ccm eespool kirjeldatud tärklise lahust. Tärklise lahuse lisamisel tekib sinine värvus, mis tiitrimisel 0,001 n-tiosulfaadiga järk-järgult muutus heledamaks, kuni viimaks valastus, ilma et vahepeal teist värvust peale sinise oleks tekkinud. Korrates sama katset Ph. E. I eeskirja järgi valmistatud tärklise lahusega oli enne valastumist tähelepanev punakas värvus, mis on kõige nõrgem kartulitärklisest valmistatud lahuse juures.

Reaktsiooni tingimuste uurimisel selgus, et bromiidi ja jodiidi tõestamist tuleb teha keskses, nõrgalt happelises või nõrgalt leelises keskkonnas. Tugevas leelise keskkonnas ei ole jodiidi tõestamine läbiviidav seepärast, et põhireaktsiooni alusel tekkinud vaba jood reageerib leelisega, kusjuures tekib jodiid ja jodaat:



Tugevas happelises keskkonnas on bromiidi tõestamine seepärast läbiviimatu, et kuldkloriid ühineb happega komplekshappeks järgneva valemi põhjal, kusjuures tekib hüdrogeenkloorauraat, mis omab intensiivse kollase värvuse:



Eespool kirjeldatu põhjal on bromiidi ja jodiidi tõestamist otstarbekohane teha järgnevalt: analüüsitivast ainest valmistame 0,1—1%-lise lahuse, millele pärast umbkaudset neutraliseerimist lisame mõne tilga eelpool kirjeldatud reaktiivi. Bromiidi juuresolekul värvub katsetatav lahus oranžpunaseks, kuna jodiidi juuresolek kutsub esile sinise värvuse.

2. Järgnevalt uurisin, et kas eespool kirjeldatud reaktsiooni on võimalik läbi viia ka teiste kõige tihedamalt ettetulevate katioonide ja anioonide juuresolekul.

Tabelis nr. 1 antud katioonide ja tabelis nr. 2 antud anioonide sooladest valmistasin 10%-lised tarbelahused.¹⁾ Tarbelahuseks võtsin kolmel paralleelsel katsel à 1 ccm, millest üks oli võrdlusprooviks, teisele lisasin 1 tilga 0,1 n-kaaliumbromiidi ja kolmandale 1 tilga 0,1 n-kaaliumjodiidi lahust. Selle järele lisasin igale proovile 2 tilka reaktiivi.

Saadud tagajärjed on koondatud tabelisse nr. 1 (katioonid) ja nr. 2 (anioonid).

¹⁾ Vähema lahustuvusega aineist valmistasin küllastatud lahuse, kuna värvilisist ühendeist tarvitasin 10%-list tarbelahust.

Tabel nr. 1.

Katioonid	V ä r v u s			Märkused
	võrdlusproovil	bromiidil	jodiidil	
Pb ..	värvitu	oranžkollane	sinine	Br' ja J' tõestamist segab
Ag ·	kollane	kollane	kollane	
Hg ..	värvitu	värvitu	värvitu	" " " " "
Bi ...	värvitu	oranžpunane	punakaskollane	" " " " "
Cu ..	helesinine	kollakasroheline	sinine	Br' ja J' tõestamist segab
Cd ..	värvitu	oranžkollane	sinine	
As ...	värvitu	värvitu	helekollane	" " " " "
Sb ...	värvitu	värvitu	tumekollane	
Sn ..	pruun	pruun	sinine	" " " " "
Co ..	punane	oranžpunane	sinine	Br' tõestamist segab
Ni ..	roheline	tumekollane	sinine	
Fe ..	sinakashall	sinakashall	violett	Br' tõestamist segab
Fe ...	helekollane	oranžpunane	sinine	
Mn ..	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
Al ...	värvitu	oranžpunane	sinine	
Zn ..	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
Ba ..	värvitu	oranžpunane	sinine	
Sr ..	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
Ca ..	värvitu	oranžpunane	sinine	
Mg ...	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
H ₄ N ·	värvitu	oranžpunane	sinine	
Na ·	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
K ·	värvitu	oranžpunane	sinine	
Li ·	värvitu	oranžpunane	sinine	Br' ja J' tõestamist segab
H ·	kollane	kollane	kollane	

Nagu tabelist nr. 1 näeme, bromiidi ja jodiidi tõestamist segavad redutseerimise võimega katioonid. Hõbekatioon segab seepärast, et see bromiidiga ja jodiidiga ühineb vees lahustamatuks hõbebromiidiks ja -jodiidiks. Hüdrogeenioon segab eespool kirjeldatud kompleksshappe tekkimisega.

Tabel nr. 2.

Anioonid	V ä r v u s			Märkused
	võrdlusproovil	bromiidil	jodiidil	
NO ₃ '	värvitu	oranžpunane	sinine	Br' ja J' tõestamist segab
CN'	värvitu	värvitu	värvitu	
CNS'	värvitu	oranžpunane	sinine	Br' ja J' tõestamist segab
S ₂ O ₃ '	värvitu	värvitu	värvitu	
BrO ₃ '	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
JO ₃ '	värvitu	oranžkollane	sinine	
ClO ₃ '	värvitu	oranžpunane	sinine	Br' tõestamist segab
PO ₄ '	värvitu	oranžpunane	sinine	
HCO ₃ '	värvitu	kollane	sinine	" " " " "
CO ₃ '	värvitu	helekollane	helesinine	
BO ₃ '	värvitu	oranžpunane	sinine	Br' tõestamist segab
SO ₄ '	värvitu	oranžpunane	sinine	
NO ₂ '	värvitu	kollane	sinine	" " " " "
Fe(CN) ₆ '	kollane	oranžkollane	sinine	
Fe(CN) ₆ '	helekollane	oranžpunane	sinine	Sinine värvus kaob kohe
MnO ₄ '	violet	punane	sinakasroheline	
C ₂ H ₃ O ₂ '	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
C ₄ H ₄ O ₆ '	värvitu	oranžpunane	sinine	
C ₆ H ₅ O ₇ '	värvitu	oranžpunane	sinine	" " " " "
C ₂ O ₄ '	värvitu	oranžpunane	sinine	
OH'	värvitu	värvitu	värvitu	Br' ja J' tõestamist segab

Nagu tabelist nr. 2 näeme, bromiidi ja jodiidi tõestamist segavad tsüaan-, tiosulfaat-, karbonaat-, ferrotsüanaat- (ainult jodiidi juures) ja hüdroksüül-anioonid.

Nagu eespool juba mainisin, hõbe-katioon segab bromiidi ja jodiidi tõestamist põhjusel, et annab nendega vees praktiliselt lahustamatu hõbebromiidi, resp. hõbejodiidi. Nagu katsed näitasid, on bromiidi ja jodiidi tõestamine läbiviidav ka hõbe-katiooni juuresolekul, kui katsetatavale lahusele või suspensioonile lisada kaaliumkromaadi lahust ning pärast filtrimist teimida eespool antud eeskirja järgi.

Merkuuri-katioon segab tõestamist kompleksi tekitamisega bromiidi ja jodiidi anioonidega. Seepärast tuleb katsetatavat lahust küllastada pulbristatud naatriumkloriidi lisamisega, mille tagajärjel tekib nähtavasti tugevam kompleks, naatriummerkurikloriid, mis bromiidi ja jodiidi tõestamise juures ei tekita enam raskusi.

Vismut-katiooni segav mõju jodiidi tõestamisel on elimineeritav sellega, et sadestame Bi⁺⁺⁺ külmalt väävelvesinikuga nõrgas soolhappelises keskkonnas. Pärast filtrimist kesendame saadud lahuse naatriumhüdroksüüdiga ning tõestame jodiidi nagu eespool kirjeldatud.

Arseniit-ioon segab reaktsiooni käiku seega, et redutseerib tugeva värvusega oleva kolmeväärilise kulla kompleksi tetrabroomauriaadi ühevääriliseks värvituks dibroomauraadiks. Jodiidi tõestamisel tekib reaktsiooni ühes osas eelmine reduktsioon, kuna teises osas reaktiivi mõjul tekkinud vaba jood kulub arseniit-iooni oksüdeerimiseks arsenaat-iooniks. Et kõrvaldada arseniit-iooni segavat mõju bromiidi ja jodiidi tõestamisel, tuleb katsetatavale lahusele lisada väävelhapet ning nii palju kaaliumpermanganaadi lahust, kuni tekib püsiv lilla värvus ülihulgas olevast permanganaadist. Seejärel lisame saadud värvilisele lahusele, mis nüüd juba viieväärilist arseeni sisaldab, mõni tilk oksalaadi lahust valastumiseni ning pärast kesendamist teimime kuld-tärklis-reaktiiviga.

Kolmevääriline stibium-katioon segab bromiidi ja jodiidi tõestamist analoogiliselt kolmeväärilisele arseniit-ioonile. Tõestamist segavat mõju on võimalik kõrvaldada sääraselt, nagu see on kirjeldatud arseniit-iooni juures, s. o. kaaliumpermanganaadiga oksüdeerime kolmeväärilise antimooni viievääriliseks ning pärast oksalaadi lisamist ja kesendamist teimime kuld-tärklis-reaktiiviga.

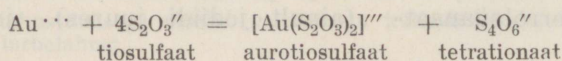
Stanno-katioon segab samuti tugeva redutseerimise võimega (tekib koloidaalne kuld), mille mõju analoogiliselt arseniit-ioonile on elimineeritav kaaliumpermanganaadi kaasabil.

Ferro-katioon redutseerib samuti nagu arseen- ja antimoon-ioonid kolmeväärilist kulda ühevääriliseks. Seepärast tuleb kahevalentse raua juuresolekul katsetatavat lahust käsitada kaaliumpermanganaadiga, ferro-iooni oksüdeerimise otstarbel kolmevääriliseks ferri-iooniks, mille järele bromiidi ja jodiidi tõestamisel reaktsiooni käigus ei ole enam mingit takistust. Tekkinud ferri-ioon isegi kergendab jodiidi tõestamist, kuna teatavasti ka kolmevääriline raud teeb jodiidist joodi vabaks, mis tärglise lahusega annab sinise värvuse.

Hüdrogeen-katioon segab, nagu eespool kirjeldatud, bromiidi ja jodiidi tõestamist kuld-tärklis-reaktiiviga — komplekshappe tekitamisega, mille vältimiseks tuleb katsetatav lahus enne teimimist neutraliseerida.

Tsüaan-anioon annab kullaga samuti värvitu kompleksi, mis takistab bromiidi ja jodiidi tõestamist. Tsüaniidi mõju elimineerimine on aga võrdlemisi lihtne, kuna tsüaanhape on kergesti lenduv. Selleks otstarbeks hapustame katsetatavat lahust väävelhappega ning soojendame seda tekkinud tsüaanhappelendumise kergendamiseks. Tsüaani segavat mõju on võimalik ka sel viisil kõrvaldada, et uuritavale lahusele lisame suitsevat soolhapet, mille toimele tsüaniid muutub ümber formamiidiks.

Tiosulfaataniooni juuresolekul bromiidi ja jodiidi tõestamine ei ole läbiviidav seepärast, et tiosulfaat annab kolmeväärilise kullaga värvitu aurotiosulfaat-kompleksi järgneva valemi järgi:



Jodiidi tõestamist segaks tiosulfaat ka ilma eespooltähendatud kompleksi tekita- miseta, kuna kolmeväärilise kulla toimel vabanenud jood ühineks tiosulfaadiga värvituks tetratioonadiks. Seepärast tuleb enne bromiidi ja jodiidi tõestamisele asumist tiosulfaadi molekul lõhkuda sel teel, et katsetatavale lahusele lisame vää- velhapet ning soojendame seda keemiseni. Pärast jahtumist kõrvaldame sades- tunud väävlit filtrimise teel ning saadud lahuse kesendamise järele lisame kuld- tärkliis-reaktiivi, mille toimel bromiidi juuresolekul katsetatav lahus värvub oranž- punaseks, jodiidi juuresolekul aga siniseks.

Hüdrokarbonaat-anioon ei sega jodiidi tõestamist. Bromiidi tõesta- misel aga ei teki oranž-punane, vaid ainult kollane värvus. Vastava hulga lah- jendatud väävelhappe lisamisega saavutame bromiidi tõestamisel oranž-punase värvuse.

Karbonaat-aniooni mõju on samuti nagu hidrokarbonaadi omagi kõr- valdatav tarviliku hulga väävelhappe lisamisega.

Nitriit-aniooni juuresolekul bromiidi tõestamisel tekib kollane värvus. Kui aga nitriiti sisaldavat lahust käsitada nii nagu see on kirjeldatud arseniit-iooni juures, kaaliumpermanganaadiga, siis, pärast oksalaadi lisamist ja kesendamist, tekib reaktiivi lisamisel oranž-punane värvus. Jodiidi tõestamisel nitriit-anioon ei sega, vaid isegi aitab kaasa, kuna teeb happelises keskkonnas jodiidist joodi vabaks, mis tärglise lahusega annab sinise värvuse.

Ferrotsüanaat-iooni juuresolek ei sega bromiidi tõestamist, kuna jodiidi juuresolekul tekkiv sinine värvus kaob kohe pärast tekkimist. Tekkiv ja kohe kaduv sinine värvus on samuti iseloomustav nagu püsiv sinine värvuski.

Permanganaat-anioon segab bromiidi tõestamist oma tugeva violetse värvusega. Vastava hulga lahjendatud väävelhappe ja oksalaadi lisamisel muutub katsetatav lahus värvituks ja nii võime pärast kesendamist bromiidi kui ka jo- diidi tõestamise takistamatult läbi viia.

Hüdroksüül-anioon segab eespool kirjeldatud põhjusel, s. o. jodiidi ja jodaadi tekkimisega. OH' mõju on aga kõrvaldatav küllaldase hulga väävelhappe lisamisega, s. o. uuritava lahuse kesendamisega.

3. Reaktsiooni tundlikkuse määramisel valmistasin kaaliumbromiidist ja kaa- liumbromiidist eraldi niisugused lahused, millede 1 ccm sisaldas 1 cg bromiidi, resp. 1 cg jodiidi. Esimesi lahuseid lahjendasin 10-kordselt, nii et saadud lahuse 1 ccm sisaldas 1 mg bromiidi, resp. 1 mg jodiidi. Neid lahuseid lahjendasin järk-järgu- liselt seni kuni sain säärased kaaliumbromiidi ja kaaliumjodiidi lahused, millede 1 ccm sisaldas 0,1 gammat bromiidi, resp. 0,1 gammat jodiidi. Lisades saadud jodiidi ja bromiidi lahustele kuld-tärgliis-reaktiivi selgus, et vähemate jodiidi kont- sentsratsioonide juures muutus katsetatav lahus sinise värvuse asemel tumekolla- seks. Kui aga valmistada selline kuld-tärgliis-reaktiiv, mis sisaldab 0,1% kuld- trikloriidi ja 0,5% tärglise lahust, siis tekib ka vähemate jodiidi hulkade juures helesinine värvus. Arvestades sellega osutus otstarbekohasemaks tarvitada bromiidi ja jodiidi mikrohulkade reaktiiviks 0,1% kuldkloriidi lahust, seda enam, et 1%-line kuldreaktiiv mõneajalise seismise järele ei anna jodiidi tõestamisel puhast sinist vär- vust, vaid rohkem mustjasroheka värvuse. 0,1%-sest reaktiivist tuleb seega jo- diidi tõestamisel lisada 1—2 tilka, — bromiidi tõestamisel oranž-punase värvuse saavutamiseks 0,5—1 ccm. Väheha hulga reaktiivi lisamisel muutub bromiidi sisaldav lahus intensiivselt kollaseks, mis samuti on küllaldane bromiidi samas- tamisel.

Jatkates lahjendatud reaktiiviga reaktsiooni tundlikkuse määramist võis tõestamist positiivseks lugeda nende bromiidi ja jodiidi lahuste juures, mis sisal- dasid 1 ccm 5 gammat (0,000005 g) bromiidi, resp. 1 gamma (0,000001 g) jodiidi. Reaktsiooni tundlikkus on seega bromiidi juures 5 gammat, jodiidi juures 1 gam- ma; seega on piirlahjendus bromiidi juures 1:10.000 ja jodiidi juures 1:50.000.

4. Eespool kirjeldatud bromiidi ja jodiidi samastamise reaktsioone, nagu katsed näitasid, on võimalik kasutada ka kvantitatiivses mikroanalüüsis — nii tilk-analüüsis, nõgulistel portselan-plaatidel kui ka tähnanalüüsi paberil.

Tilk-analüüsis on kõige otstarbekohasem bromiidi ja jodiidi tõestamisel järgnevalt talitada: valge portselani ühte nõgusse tilgutame 1 tilga destillitud vett (võrdluskatse), teise 1 tilga katsetatavat lahust. Selle järele lisame mõlemasse nõgusse 1 tilga kuld-tärklis-reaktiivi. Bromiidi juuresolekul värvub uuritav lahus oranž-punaseks, kuna jodiidi juuresolekul tekib sinine värvus. (Võrdlusproov omab vaevalt tähelepandava kollase värvuse.)

Tilgutades tähnanalüüsi paberile enne uuritavat lahust ja seejärel reaktiivi, tekivad erineva värvusega iseloomustavad ringid. 1. Bromiid-aniooni juuresolekul tekib tumekollane tuum, selle ümber laiem värvitu ring, mis lõpeb kitsa kollase sakilise vööga. (Võrdlusproov destillitud veega jääb värvituks.) 2. Jodiid-aniooni juuresolekul tekib sinine tuum, selle ümber laiem helekollane ring, mida ümbritseb kitsas sakiline sinine vöö. (Võrdlusproov destillitud veega jääb värvituks.)

Lõpuks uurisin, kas on võimalik tõestada bromiid-aniooni jodiid-aniooni juuresolekul ja vastupidi. Tehes katsuklaasis eespoolkirjeldatud teima, kusjuures 1 ccm katsetatavale lahusele lisasin 1 ccm reaktiivi, tekkis bromiidi ja jodiidi juuresolekul nende omavaheliste kontsentratsioonide peale vaatamata sinine värvus. Selle tõttu ei ole bromiidi iseloomustav oranž-kollane või -punane värvus tähelepandav. Kui aga siniseks värvunud lahust soojendada kuni jood tärklise reaktsiooni kadumiseni, mis teatavasti ainult madalama temperatuuri juures tekib, siis bromiidi juuresolekul uuritav lahus omandab oranž-kollase värvuse. Katsetatava lahuse jahtumisega tekib uuesti sinine värvus.

Tähnanalüüsi paberil jodiidi juuresolekul võib ka bromiidi tõestada, kuna pärast reaktiivi lisamist paberisse imbunud uuritavale lahusele tekib järgnev pilt: tuum on tumekollane (bromiid), selle ümber laiem helekollane ring, mida ümbritseb kitsas sinine sakiline vöö (jodiid). Tähn-reaktsiooni läbiviimisel bromiidi ja jodiidi juuresolekul tuleb peale kuld-tärklis-reaktiivi lisamist umbes 1 minut oodata, sest algul on bromiidi iseloomustav kollane tuum pruunikas-sinine, mis lühikese aja vältel muutub kollaseks.