

E. L e p i k

Tärklise määramisest joodi abil

Bestimmung der Stärke nach dem Jodverfahren



Tärgklise määramisest joodi abil.

E. Lepik.

Tärgklise kvantitatiivsel määramisel pörkame kokku suurte raskustega, sest väga tülikas on tärgklis eraldada teistest hemitselluloosidest. Meil on tarvitada kaootiline hulk mitmesuguseid määramisviise, ent enamus neist kas pole küllalt täpsad, ehk on liialt komplitseeritud, mille tõttu neid paljudel juhtudel pole võimalik käsitada.

Kõige sagemini tarvitatakse tärgklise laboratoorsel määramisel n. n. „linnaseviisi“, Reinke, Märcker'i, Lintner'i, Chrzaszcz'i ja teiste järele. Nende viiside järele saab tärgklis enne suhkrustatud ning siis juba suhkruna määratud, keemiliselt ehk polarimeetriliselt. Teatavasti on aga nende määramisviiside suuremaks puuduseks, et tärgklisega koos ka mitmed teised pentosaanid ja heksosaa-nid suhkrustuvad, mis lõppresultaate suuresti kõigutavad. Neist vigadest pole üle saadud ka nimetatud lisandite eraldi arvutamise korral, neid pärast tärgklisehulgast maha arvates.

Sellepärast on viimasel ajal oma täpsuse ja lihtsuse tõttu enam poolehoidu leidnud n. n. „joodiviis“, milline on arendatud ja täiendatud paljude tuntud analüütikute poolt: Mayrhofer (1901), Witte (1904), (Kaiser (1902), eriti aga Th. v. Fellenberg (1916, 1917).

Viimastest on Fellenberg'i joodiviis kahlmatult kõige lihtsam ja täpsam. Selle järele tärgklis määrates lahustatakse kuivaine kloorkaltsiumi lahuses, kurnatakse saadud vedelik läbi Gooch-tigli ning sadestatakse tärgklis kurnatise joodi abil. Sademest tõrutakse jood alkoholi ja eetri abil välja ning kaalutakse päle vaakumis kuivatamist.

Von Fellenberg'i meetodit võib üldiselt kõlblikuks ning selle lihtsuse tõttu kergesti käsitletavaks lugeda. Selle meetodi püüdnud aga, mille tõttu seda teistest eelistama peab, on tärgklise lahustamine kloorkaltsiumi ja sadestamine joodi abil. Puuduseks on aeganõudev joodi väljatõrjumine alkoholi ja eetriga, sest jood on sel kujul nimetatud vahendite abil raskesti eraldatav. Viimast puudust püüab G. Rankoff (1927) kõrvaldada, tarvitades joodi väljatõrjumiseks väävelhapet ning tärgklise kaalulise määramise asemel selle oksüdeerimist kaaliumpermanganaadiga.

Rankoff'i järele võetakse 0,3—1,0 g peeneks hõõrutud ainet 200—250 sm³ Erlenmeyeri kolvi, lisatakse juure 100 sm³ destilleeritud vett, seda seni loksutades, kuni tärgklise-piim tekib. Siis ühendatakse kolb 1 m pikkuse klaastoruga (aurude jahutamiseks) ning keedetakse 20 min. kloorkaltsiumi vannis (mille keemispunkt on 120—130°) 110—115° juures. Päle seda jahutatakse, täiendatakse veega kuni 250 sm³ ning filtreeritakse.

50 ehk 100 sm³ filtraadist asetatakse 500 sm³ mahulisse peekerklaasi, lisatakse juure 60 sm³ külmalt küllastatud naatriumsulfaadi-lahust ning samapalju joodilahust (5 g joodi, 10 g kaaliumjodiidi 1 liitri destill. vee kohta). Saadud segule lisatakse 400 sm³ kuumat vett juure, segatakse tublisti ümber ja jäetakse seisma 10—15 min. kuni jooditärgklis peekri põhja setib. Selle järele filtreeritakse läbi Gooch-tigli, mis on täidetud asbestkihtidega, põhjas tihedamad, pääl sõmeramad, tärgklise paremaks filtreerimiseks. Sade pestakse 5 korda joodiveega (100 sm³ küllastatud naatriumsulfaadi lahust, 5 sm³ joodilahust, 1 liiter dest. vett) ning asetatakse ühes tigliiga 250 sm³ mahulisse, laiakaelalisse Erlenmeyeri kolvi. Lisatakse juure 20 sm³ väävelhapet (1:3) ning kuumutatakse kloorkaltsiumi vannis 110—115° C juures seni, kuni kõik jood äraaurab (30—40 min.). Selle järele ühendatakse kolb erilisel konstrueeritud oksüdeerimisaparaadiga, mis koosneb Peligot torudest täidetud kloorkaltsiumi ja naatriumlubjaga ning oksüdeeritakse 2—2½ tundi 100 sm³ kaaliumpermanganaadiga. Tärgklis arvestatakse oksüdeerimisel tekkinud CO₂ järele, mida 0,61393-ga kasvatatakse.

Rankoff'i meetod on korrektse töötamise juures kindlasti juba õige täppis. Puuduseks on, et tärgklise lahustamiseks uuesti on vee juure tagasi mindud. Olgugi, et seda kõrge temperatuuri juures toimetatakse, muutub siiski osa tärgklisest klišit-

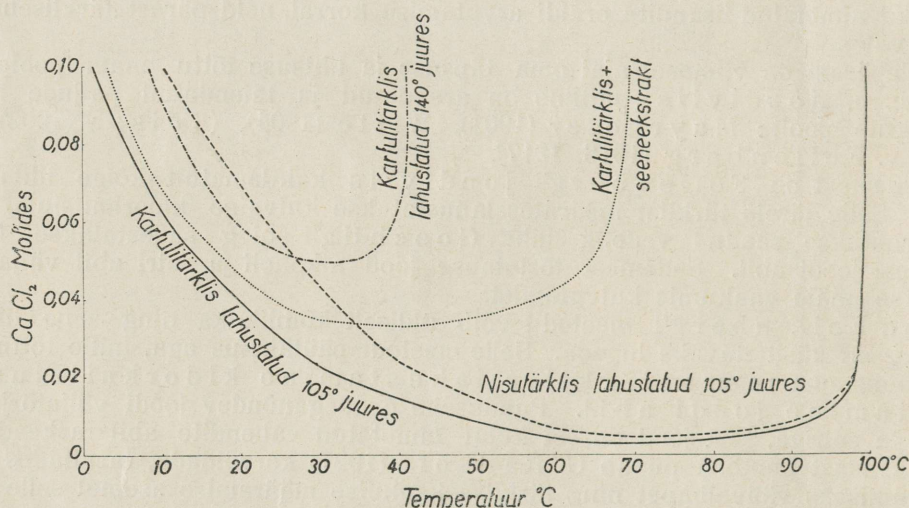
riks, mis raskesti kurnatav. Samuti on ka tärglise oksüdeerimine Rankoffi järele tülikas operatsioon. Seetõttu peab praktikas siiski lihtsamat Fellenberg'i meetodit eelistama.

Puuduseks Fellenberg'i meetodi juures on tärglise raske sadestumine mõningate kõrvalmõjutiste korral, millistega juba Fellenberg ise kokku põrkab. Tema poolt hiljem väljatöötatud täiendus (1917) tärglise paremaks sadestamiseks teeb aga lihtsa meetodi keeruliseks.

Joodi viis on annud alati häid tagajärgi, kui tärglis esineb enam-vähem puhtal kujul, näit. kartulimugulais. Raskusi tekitavad aga mitmesugused kõrvalmõjutused, kui seda on kaitsekolloidid, millised tärglise sadestumist takistavad (näit. nisutärglis). Samad raskused esinevad järjekindlalt ka tärglise määramisel patogeensete riketega ainete juures, näit. poolmädanud kartuleis.

Neid raskusi kartulimädaniku biokeemia juures lähemalt selgitades tuli ilmsiks (Lepik, 1929), et need kõrvalmõjutused (kaitsekolloidid) sõltuvad suuresti temperatuurist ja sadestamisel tarvitatava elektrolüüdi kontsentratsioonist.

Ligioleval joonisel on toodud temperatuuri ja kloorkaltsiumi mõju mitmel viisil üleslahustatud tärglise sadestamise pääle. Nagu sellest näha, toimub enam-vähem puhta, 105° juures lahustatud tärglise sadestumine kõige paremini kõrgete temperatuuride juures, 60—80° C, mille juures elektrolüüdi (kloorkaltsium) kontsent-



Kloorkaltsiumi piirikontsentratsioonid mitmesuguste temperatuuride juures, milliste juures joot-tärglise sadestumine veel sagelt toime tuleb.

ratsioon ainult õige väike pruugib olla (0,02 moli). Sellejuures pääsevad aga kõrvalmõjud kergemini just kõrgete temperatuuride juures mõjule. Need ained, mis tärglise sadestamist takistavad, saavad nähtavasti kõrgete temperatuuride juures enam aktiveeritud, kui madalate temperatuuride juures. Sellest järgneb, et tärglise sadestamisel isesugustel juhustel isesugused temperatuurid peame valima.

Sama tähelepanemiseväärt on asjaolu, et juba tärglise lahustamise juures tarvitatud temperatuur ja aeg pärastisele tärglise sadestamisele suurt mõju avaldab. Ligiolevalt jooniselt näeme selgesti, et 140° juures lahustatud kartulitärglise sadestumine juba võrdlemisi kõrget elektrolüüdi kontsentratsiooni nõuab, ning kõrgete temperatuuride juures üldse võimalik pole.

Viimase asjaolu selgitamine on tärglise määramisel eriti tähtis, sest sellel põhjaneb õieti kogu joodiviisi põhimõte. Esiteks peab tärglis lahustatud saama, et seda võimalik oleks määratavast ainest kurnamise teel eraldada; teiseks peab ta kurnatisest uuesti sadestatud saama, et kaalumise abil selle kvantumi kind-

I a k s t e h a. Toorestärklise keemiselt võrdlemisi suured osakesed peame kurnatavateks kolloidjakesteks lahutama, mida kuumutamise teel saavutame. Selle juures ei tohi aga kuumutamine mitte liialt kaugele minna, sest mida vähemad on tärglise kolloidosakesed, seda raskem on neid pärast suurteks kompleksideks tagasi viia, s. o. sadestada. Nii näeme ka ligiolevalt jooniselt selgesti, et 140° juures lahustatud tärglise sadestamiseks on hoopis väiksem areaal (15—35° juures), kui 105° juures lahustatud tärglisel (10—90°). Madalama temperatuuri juures lahustatud tärgklis sadestub paremini kõrgema temperatuuri juures; kõrgema temperatuuri juures lahustatud tärgklis sadestub paremini madalama temperatuuri juures.

Teistest kõrvalmõjudest võivad küsimuse alla tulla need ained, mis tärgklisega koos joodjoodkaaliumiga välja sadestuvad. Sarnastest ainetest on aga teada ainult tärgklisele väga sarnane glükogeen, mis joodjoodkaaliumiga intensiivse reaktsiooni annab. Nagu aga katsed näitasid (Lepik, 1930), langeb ka see juhust ära, sest mõlemate ainete reaktsioonid on põhilahksed ning glükogeen ei sadestu üldse neis tingimustes.

Seega on neid raskusi võimalik kõrvaldada, toimetades tärgklise lahustamist kõrge temperatuuri juures (105—110° C), kloorkaltsiumi vannis, (mille keemispunkt on 114—120°), tärgklise sadestamist aga kõrge temperatuuri juures mõnesuguse elektrolüüdi juuresolekul. Filtreerimine toimub paremini, kui asbesti Gooch-tiiglis katame veel 4—5 mm paksuse põletatud, peeneks hõõrutud ning veega uhatud kobekivi (pimstein) kihiga. Selle järele määratakse tärgklis järgmiselt:

1. 0,3—1 g kuiva ainet (kartulite juures 0,2—0,3 g kartuli jahu) hõõrutakse ahaat- (ehk harilikus portselaan-) uhmris peeneks tolmuks. Õli sisaldavad ained tulevad enne 3 korda 85—90% alkoholiga ning 2 korda eetriga õlist vabastamiseks ekstraheerida. Aine asetatakse 100 sm³ Erlenmeyer'i kolvi ning niisutatakse mõne tilga veega.

2. Lisatakse juure 30 sm³ kloorkaltsiumi vesilahust (1:1), kuumutatakse 1/2 tundi 105—110° C juures, kloorkaltsiumi vannis, mille keemispunkt 115—120° C ning selle järele veel tulel, 5 min. nõrgalt keetes. Keetmise juures tuleb ainet klaaspulgaga vahete-vahel ümber segada.

3. Pääle jahutamist kuni 16° C valatakse tärgklisesegu 100 sm³ mõõdukolvi, pestakse Erlenmeyer'i kolvi veega järele ning täidetakse mõõdukolb veega kuni kriipsuni.

4. Saadud lahus kurnatakse läbi asbestiga täidetud ning kuivatatud Gooch-tiigli. Kurnatis on opalistseeriv, kuid täitsa selge ja läbipaistev, vastasel korral tuleb veel kord kurnata.

5. 50 sm³ eelnimetatud lahust asetatakse 500 sm³ mahulisse peekerklaasi ning lisatakse juure 30 sm³ eelpool tarvitatud kloorkaltsiumi lahust (1:1), 30 sm³ joodilahust (5 g jooti, 10 g kaaliumjodiidi ühes liitris destilleeritud vees lahustatud) ning lõpuks 300 sm³ keeva vett. Pääle klaaspulgaga ümbersegamist jäetakse saadud segu seisma kuni tekkinud jooditärklis klaasi põhja settub, mis umbes poole tunni järele toime tuleb. Sadet võib ka üle õõ alal hoida, kui kohe edasi töötada ei soovita.

6. Eelsaadud lahus kurnatakse läbi kuivatatud ja kaalutud Gooch-tiigli, mis on täidetud asbesti ja pimsteiniga*), tarvitades imemispumpa.

7. Tiiglis saadud sade pestakse 50 sm³ joodiveega (100 sm³ eelpool tarvitatud kloorkaltsiumi, 5 sm³ eelnimetatud joodlahust ühe liitri vee kohta) ning tõrjutakse selle järele jood alkoholi ja eetriga sademest välja. Selleks täidetakse tiigel 60% alkoholiga, segatakse sade klaaspulgaga korduvalt ümber ning lastakse alkohol 5—10 min. mõjuda. Selle järele imetakse alkohol ära ning toimetatakse samuti, esiteks 85% alkoholiga, siis keeva 96% alkoholiga, kuni sade tiiglis täitsa värvituks muutub. Selle järele pestakse sade veel kaks korda 96% külma alkoholiga ning kolm korda eetriga üle ning asetatakse otsekohe vaakumiga kuivatuskappi, kus 1 tund 100° juures kuivatatakse. Pääle eksikaatoris jahutamist kaalutakse tiigel uuesti, kusjuures kaaluline vahe annab puhta tärgklise hulga antud aines, mida omakorda kuivlusele pääle ümber võib arvata.

Viimane meetod on oma lihtsuse tõttu kergesti ja kiiresti käsitletav ning teistest senistest täpsam. Mõninga vilumuse järele edeneb töö kiiresti (päevas kuni 6 proovi analüüsida), nii et seda ka seeriakatsete korral eduga tarvitada võib.

*) Pimstein valmistatakse järgmiselt ette: Gaasileegil orgaaniliste sisaldiste kõrvaldamiseks põletatud pimstein tambitakse uhmris peeneks ning sõelutakse läbi 1 mm sõela. Nii saadud pimsteini pulber loksutatakse peeker-klaasis veega tugevasti läbi, lastakse vähe seista, kuni pimsteini suuremad terad klaasi põhja settuvad ning valatakse peenike suspensioon pealt ära. Selle toimumise mitmekordse kordamise järele jääb vesi põhja settunud pimsteini pääl selgeks ja läbipaistvaks. Peenteralise pimsteini settele klaasi põhjas segatakse asbesti juure ning kaetakse selle seguga umbes 5 mm paksuselt Gooch-tiiglis olev asbest.

Kõige tükikam toiming selle määramisviisi juures on igatahes joodi eraldamine joodtärglisest alkoholi ja eetriga ning kõige suurem vigade võimalus on just siin. Sellepärast on mõnel juhul soovitatav tärglise ulka joodtärglises titrimetriselt määrata Fellenberg'i (1928) viisi järelle.

Bestimmung der Stärke nach dem Jodverfahren.

Beim Bestimmen der Stärke nach dem Jodverfahren wird diese durch Erwärmen in einen Dispersionszustand übergeführt. Die Grösse der Stärketeilchen ist in diesem Zustand von der Erwärmungstemperatur, der Erwärmungsdauer und vom Dampfdruck abhängig. Die Ausflockung der Jodstärke ist umso schwerer, je kleiner die Stärketeilchen sind.

Bei erhöhter Temperatur wird die Ausflockung der Jodstärke beschleunigt, nicht immer aber begünstigt. Bei reiner Stärke wirken die höheren Temperaturen begünstigend, bei der Anwesenheit von manchen störenden Stoffen verhindern sie dagegen die Ausflockung der Jodstärke. Ebenso wird die Ausfällung der bei höherem Dampfdruck (über 3 Atmosphären) entstandenen Stärkelösung von den höheren Temperaturen stark verhindert.

Die Intensität der Stärkereaktion ist von der Temperatur abhängig und unterscheidet sich von der Glykogenreaktion.

Es wird nachdem die Stärke bestimmt wie folgt.

Je nach dem erwarteten Stärkegehalt werden 0,1—1 g von einer in einem Achatmörser fein zerriebenen Substanz in Arbeit genommen. Dieses Quantum wird mit einem Pinsel restlos in einen 100 cm³ fassenden Erlenmeyer'schen Kolben gebracht und mit etwa 5 cm³ destilliertem Wasser benetzt. Danach wird 30 cm³ Chlorkalziumlösung (1:1) in den Kolben gebracht, mit einem Glasstab durchgemischt und in einem Chlorkalziumbade (mit Siedepunkt etwa bei 115°) bei 105° $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt. Nachher wird der Kolbeninhalt noch auf der Flamme aufgeköcht und 5 Minuten lang bei schwachem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen bis auf 16° wird die Lösung in einen 100 cm³ fassenden Masskolben gebracht, mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch einen trockenen Gooch tiegel filtriert. 50 cm³ des Filtrates werden in ein 500 cm³ fassendes Becherglas gebracht, dann 30 cm³ Chlorkalzium (1:1), 30 cm³ Jodlösung (5 g Jod + 10 g Kaliumjodid in 1 l destilliertem Wasser gelöst) und 300 cm³ warmes Wasser nachgegossen. Falls aber die Ausfällungsschwierigkeiten der Stärke eintreten, nimmt man kaltes Wasser. Nach dem Umrühren mit einem Glasstab wird die Lösung über Nacht stehen lassen. (Nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde setzt sich der flockige Niederschlag auf den Boden des Becherglases). Nachher wird der Becherglasinhalt durch einen vorher getrockneten und wogebenen Gooch tiegel unter Anwendung der Saugpumpe durch Asbest und Bimstein durchfiltriert. Der zurückbleibende Niederschlag wird im Gooch tiegel mit 50 cm³ verdünntem Gemisch, bestehend aus Chlorkalzium und Jodlösung (100 cm³ Chlorkalzium 1:1, 5 cm³ der vorher verwendeten Jodlösung auf 1 l destilliertes Wasser) nachgewaschen. Darauf wird durch allmähliche Einwirkung von Alkohol und Aether das Jod aus der Jodstärke verjagt. Der Tiegel wird zuerst mit 60% igem Alkohol gefüllt, der Niederschlag mit einem Glasstab umgerührt und 5—10 Minuten der Wirkung des Alkohols ausgesetzt. Dann wird der Alkohol abgesaugt, in gleicher Weise mit 85% igem kaltem Alkohol und dann mit siedendem Alkohol behandelt, bis der Tiegelinhalt vollständig farblos geworden ist. Zum Schluss wird zweimal mit kaltem 96% igem Alkohol und dreimal mit Aether gewaschen, der Tiegel sofort in einen Trockenschrank unter Vakuum gebracht und bis zur Gewichtskonstanz (1 Stunde) getrocknet. Der zurückbleibende Niederschlag wird abgekühlt und als reine Stärke gewogen.

Anstatt die Stärke zu wägen, kann man das mühsame Verjagen des Jods aus der Jodstärke weglassen und die Stärke aus der Jodstärke titrimetrisch bestimmen, wie das von v. Fellenberg (1928) bei der Stärkebestimmung in Kindermehl angewendet wird.

Loendatud kirjandus.

- Chrzaszcz, T. Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmittel, Bd. 48, 1924, p. 306—311.
Fellenberg, Th. Mitteil. aus d. Gebiet der Lebensmitt. und Hygiene, Bern, Bd. 7, 1916, p. 369—383; Bd. 8, 1917, p. 55—56. Zeitschr. f. Unters. d. Lebensmitt., Bd. 55, 1928, p. 473—475.
Kaiser, A. Chem. Zeitung, 1902, Bd. 26, p. 180.
Lepik, E. Tärglise määramise metoodidest. „Agronomiam“ 8, 1928, p. 341—347
Lepik, E. Untersuchungen über den Biochemismus der Kartoffelfäulen. Phytopathol. Zeitschrift, Berlin, Bd. 1, Heft 1, 1929, p. 49—109.
Lepik, E. Über die Bedingungen der Stärkebestimmung nach dem Jodverfahren. Mitteil. aus dem Gebiete der Lebensmittelunt. u. Hygiene, Bern, Bd. 20, 1929, p. 79—88.
Lepik, E. Über Glykogen oder „Pilzstärke“. Zeitschr. für Pilzkunde Bd. IX, 1930, Heft 4/5, p. 56—59.
Lintner. Zeitschr. f. angew. Chemie, Bd. 11, 1898, p. 726.
Mayrhofer, J. Zeitschr. f. Untersuch. der Lebensmittel, 1901, Bd. 4, p. 1101.
Märcker. Handbuch der Spiritusindustrie. 1898.
Rankoff, G. Zeitschr. f. Unt. der Lebensmittel. Bd. 53, 1927, p. 138—146.
Remy, Th. Handbuch des Kartoffelbaues. 2. Aufl., Berlin 1928.
Witte, H. Zeitschr. f. Untersuch. der Lebensmittel. 1904, Bd. 7, p. 65.

