

# Titrace v nevodných roztocích VI.

Polarometrické a potenciometrické stanovení některých nenasycených organických sloučenin.

O. TOMÍČEK, A. BLAŽEK a Z. ROUBAL

## Úvod.

Stanovení nenasycenosti organických sloučenin je stále otevřeným problémem chemické analýsy. Byla vypracována řada metod, většinou odměrných, k stanovení především jodových čísel, ale též ke stanovení jímých relativních konstant, jež stupeň nenasycenosti organických látek vyjadřují a jimiž mohou být hodnoceny. I tato práce jest příspěvkem k řešení tohoto problému a předkládá další novou volumetrickou metodu. Dříve však, než bude popsána a diskutována, bude uvedeno několik dat z historie otázky, jež tu má být řešena.

V celku můžeme rozdělit všechna titrační stanovení do dvou skupin. První, mnohem rozsáhlejší, zahrnuje metody nepřímého stanovení, kdy k láce, jež má být kvantitativně určena jest přidáván nadbytek odměrného činidla, v druhé pak jsou zastoupeny metody přímého titračního stanovení, jež vznikly současně s rozvojem elektrometrické indikace a jež se zdají míti větší význam i potud, že při přímém stanovení jsou eliminovány ony rušivé vlivy (závislost na nadbytku činidla, vliv doby působení, vliv světla, koncentrace halogenu a mnohé jiné), které se nepodařilo při stanoveních nepřímých vyloučiti. Na druhé straně byly vyjmuty z možnosti přímého stanovení jednak ony látky, u nichž addice halogenu probíhala líknavě a stala se tak reakcí časovou a tudíž k přímé titraci nevhodnou, jednak pak i ty látky, které svou konstitucí a jinak svým chemickým charakterem poskytovaly možnost, aby za určitých reakčních podmínek proběhly vedle pochodů adičních i vedlejší pochody substituční. Budiž však řečeno, že těchto látek bylo nemnoho, jelikož přímé titrační stanovení již předem možnost vedlejších pochodů u řady látek vylučuje. Při výčtu method zabývajících se daným thematem, jichž je v odborné literatuře uvedeno velký počet, budiž uvedena především metoda *H u e b l o v a* (1) (l. c. str. 276) a *H a n u š o v a* (2) využívající adice jodmonochloridu a jodmonobromidu na molekulu nenasycených organických sloučenin a dávající dobré, avšak vyšší výsledky, což jest způsobeno možností další substituce. Reprezentantem řady nepřímých stanovení, při nichž se působí na nenasycenou látku odměrným roztokem bromidu a bromičnanu draselného může být metoda *Mc I l h i n e y o v a* (3), dosud zhusta používaná, když prvním, kdo přinesl myšlenku užít jako odměrného činidla roztok bromidu a bromičnan draselného byl *A. W. Francis* (4), jehož metodu pak modifikovala celá řada autorů, jako *S. P. Mulliken* a *R. L. Wakeman* (5), *I. B. Lewis* a *R. B. Bradstreet* (6).

Přesto, že použitý nadbytek odměrného činidla i čas určený k proběhnutí bromování byl přesně určen, aby se zabránilo rušivým vlivům substitucím, nebyly takto získané výsledky uspokojivé. Podle Mullikena a Wakemana lze dosáhnouti uspokojivých výsledků pouze u olefinů s nerozvětveným řetězcem, naprosto však selhává tato metoda při stanovení uhlovodíků cyklických.

Ve snaze po vypracování method, jejichž výsledky by se blížily theoretickým hodnotám, byla používána řada různých odměrných činidel i nejrůznějších rozpouštědel. Tak Mills a Snodgrass (1) (l. c. str. 275) používají jako odměrného roztoku brom v sirouhlíku, v němž rozpouštějí též zkoumanou látku, zatím co Mills a Akitt (1) (l. c. str. 276) dávají přednost roztoku bromu v tetrachloridu uhlíku a nadbytek bromu stanoví odměrným roztokem  $\beta$ -naftolu ve stejném rozpouštědle, na rozdíl od prve jmenovaných, kteří nadbytek roztoku bromu stanoví jodometricky.

Výhod všech předchozích modifikací využili H. L. Johnson a R. A. Clark (7), kteří používají jako rozpouštědla zkoumaných látek kyseliny octové a jako odměrného činidla roztoku bromičnanu a bromidu draselného v kyselině octové. Lewis (l. c.) titruje přímým roztokem bromu v ledové kyselině octové. Poněvadž konec titrace jest indikován slabě žlutým zabarvením způsobeným nadbytečným bromem, nelze této metody použít pro stanovení v zabarvených roztocích.

Aby mohlo být využito přímého stanovení u látek, u nichž probíhá addice halogenu liknavě, jsou používány i různé katalysátory, jako bromid draselný, uranylacetát, chlorid rtuťnatý a síran zinečnatý (I. B. Lewis a R. B. Bradstreet l. c.).

K omezení nebo k úplnému potlačení vedlejších substitučních pochodů, jež ze všech rušivých vlivů ohrožují přesnost takových stanovení nejvíce, někteří autoři titrovaný roztok ochlazují až na  $-15^{\circ}\text{C}$  (Ben Braae (8), Ch. L. Thomas, H. S. Block, J. Hoekstra (9)).

Využití přímých titračních method k stanovení nenasyčených organických sloučenin bylo umožněno teprve později rozvojem nejrůznějších způsobů elektrometrické indukace titračního konce. Z poslední doby je dlužno uvést práci H. D. Duboise a D. A. Skooga (10), kteří titrují roztokem bromičnanu a bromidu draselného a reakci katalysují roztokem chloridu rtuťnatého, za současného chlazení. Indukace ekvivalenčního bodu jest provedena elektrometricky, methodou založenou na polarisaci elektrod (Dead Stop) s použitím obrazové elektronky. Stejného způsobu k ozřejmění dovršení titrace užívá Ben Braae (l. c.). Jako odměrného činidla užívá roztok bromu v koncentrované kyselině solné.

V předkládané práci jest využito zkušeností z práce O. Tomička a J. Doležala (11). Z reakcí tam popisovaných jsou sledovány hlavně ony, při nichž dochází k adici bromu. Stejně jako v právě citovaném sdělení, tak i v této práci, jež je součástí studia o možnostech titračního stanovení v nevodných roztocích, bylo pra-

cováno v prostředí bezvodé kyseliny octové a jako odměrného činidla bylo použito roztoku bromu v téměř rozpouštědle a možnost indikační byla sledována nejen potenciometricky, ale i polarograficky.

## ČÁST POKUSNÁ.

### A. Použité látky a roztoky.

Ledová kyselina octová, chemicky čistá, výrobek fy. Analytikon, běžné čistoty, s udáním obsahu cizích látek. Ledová kyselina octová byla čistěna způsobem již udaným (12).

Odměrný roztok 0,1 n bromu byl připraven rozpuštěním 7,99 g bromu (Merck p. a.) v 1000 ml čisté ledové kyseliny octové. Titr tohoto roztoku byl kontrolován visuelním stanovením jodometrickým a potenciometricky odměrným roztokem 0,1 n arsenitanu sodného. Kontrola faktoru byla prováděna každý patý den.

Odměrné roztoky thiosíranu sodného a arsenitanu sodného byly připraveny z látek analyticky čistých. Rovněž i chemikálie (bezvodý octan sodný, octan amonný, chlorid lithný) použité k přípravě pomocných roztoků, byly buď samy o sobě čisté, nebo připraveny z látek chemicky čistých.

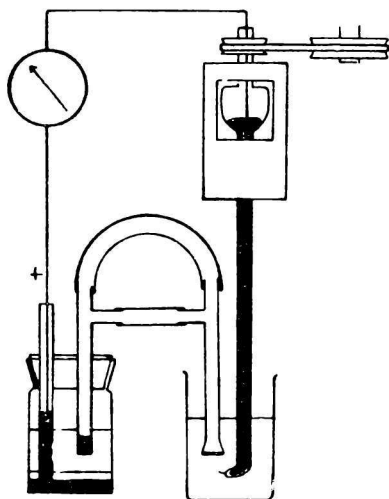
Látky organické, které byly stanovovány byly vesměs chemicky čisté, silice a oleje byly charakterisovány příslušnými konstantami a vyhovovaly požadavkům lékopisným.

### B. Přístroje a nádoby.

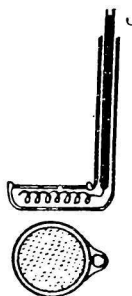
Titrační zařízení, jakož i schema zapojení jest znázorněno na připojených načrtcích. Titrace byly prováděny se systémem zapojeným na krátko: rotační platinová elektroda a elektroda kalomelová nebo chloranilová. (Obr. č. 1, 2, 3). Zapojení při odvětvované elektromotorické síle jest patrno z obrázku č. 4. Na polarometrický okruh byl současně připojen elektronkový voltmetr. Schema tohoto zapojení ukazuje obr. č. 5.

Polarografický výzkum chování se bromu v ledové kyselině octové byl prováděn na Heyrovského polarografu, typ 1949, vyráběného Čsl. závody přesného strojírenství, n. p. Na tomto přístroji byly též zhotoveny k práci přiložené polarogramy. Pro výzkum s rotační elektrodou byla u tohoto přístroje rozšířena možnost anodické polarisace. Vlastní titrace byly prováděny s použitím ručičkového galvanometru od fy. Siemens a Halske, jehož stupnice byla kalibrována v mikroamperech. Při titracích s různým vkádaným napětím, bylo toto odvětvováno z polarografického bubnu Heyrovského polarografu.

Rotační platinová elektroda, jakož i srovnávací elektroda chloranilová, byly vlastní konstrukce, jež jest patrno z obr. č. 1,



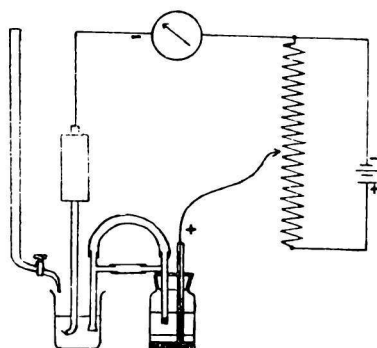
Obr. 1. Zařízení pro titrace s rotující platinovou elektrodou.



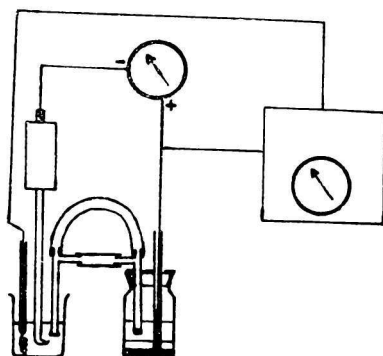
Obr. 2. Chloranilová elektroda.



Obr. 3. Rotační plat. elektroda.



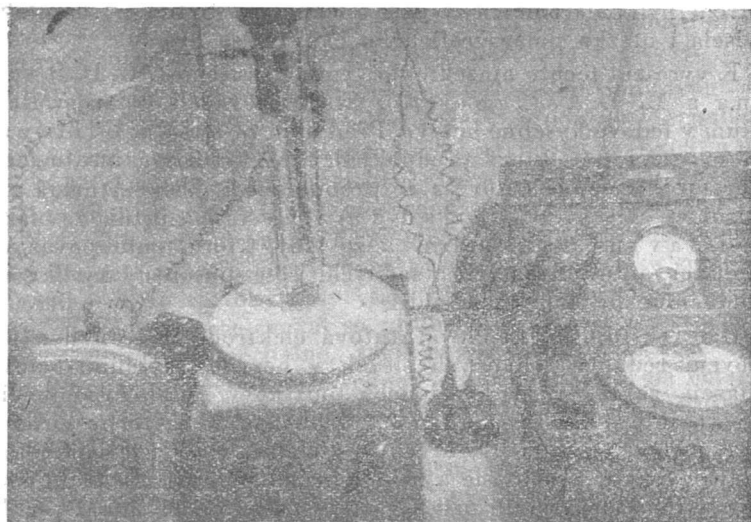
Obr. 4. Schema zapojení při odvětvo-



vané elektromotorické síle. Obr. 5. Schema zapojení pro titrace s současně polarometrické a potenciometrické kontroly.

2, 3. Chloranilová elektroda byla připravena rozpuštěním 0,8 g tetrachlorhydrochinonu a 0,6 g tetrachlorchinonu ve 100 ml základního roztoku, kterým byla ledová kyselina octová, 0,2 mol na octan amonný a 1 mol na octan sodný. Tento roztok vyplňoval nádobku zakončenou porézní destičkou, silnou asi 1 mm a o průměru 2 cm. Do roztoku chloranilu zasahovala platinová elektroda o velkém povrchu.





Obr. 6. Titrační zařízení.

Z dosud známých polarografických prací vyplývá, že systém chinoa — hydrochinon splňuje podmínky, kladené na polarografickou referenční elektrodu.

Měření potenciometrická byla prováděna s elektronkovým voltmetrem fy. Ryska, Praha, jehož schema bylo již popsáno (11).

Bylo titrováno v kádinkách na 30—50 ml, při čemž objemy, ve kterých byly titrace prováděny, pohybovaly se kolem 15 ml.

Teplota při titracích byla normální (20° C), některé titrace probíhaly za zvýšené teploty, která byla stále kontrolována a udržována na konstantní výši. Zahříváno bylo elektrickou topnou deskou.

K odměřování roztoků bylo používáno mikrobyrety na 10 ml, dělené po 0,02 ml, dále pipet a odměrných baněk. Všechno toto nádobí bylo z nejlepšího skla a řádně kalibrováno.

### Předběžná stanovení.

Jak již bylo v úvodní části naznačeno, byla sledována možnost polarometrické indikace při stanovení organických nenasyčených sloučenin v nevodém prostředí ledové kyseliny octové. Bylo tedy nutno provést nejprve řadu pokusů, jež by ukázaly vhodnost polarometrické indikace při řešení tohoto problému a zároveň zjistiti, zdali vodivost v prostředí ledové kyseliny octové je pro uvažovaný způsob indikace dostačující, event. jakými nosnými elektro-

lyty lze ji natolik zvýšiti, aby průběh reakce v takovém nevodném prostředí byl polarometricky zaznamenatelný. S tím pochopitelně souvisela i otázka polarografického chování se bromu.

K vyřešení těchto otázek bylo využito zkušeností G. B. Bachmana a M. I. Astleho (13), kteří prováděli polarografický výzkum v ledové kyselině octové. Před nimi to byl Mac Gilla v r y 13 l. c. str. 1304), který předpokládal, že kyslíková maxima neprobíhá v kyselině octové a že probublávání dusíkem nemá vliv na průběh křivek. Bachman a Astle však zjistili, že názor Mac Gilla v r ú v není správný a že vlny, které tento považoval za redukci iontů rtuťnatých a sodných, jsou způsobeny kyslíkem a probubláním dusíkem úplně mizí.

Dále zjišťují, že kapková rtuťová elektroda jest vhodná pro stanovení redukce schopných složek v bezvodé kyselině octové. Nacházejí, že takové látky, jejichž půlvlnový redukční potenciál leží v rozsahu  $-0,3$  až  $-1,4$  voltů vzhledem k nasycené elektrodě kalomelové, mohou být určeny normálně, zatím co ostatní látky dávají křivky nesouvislé a nemohou být polarograficky určeny. Jako nosného elektrolytu užívají octan sodný, octan amonný, chlorid lithný, a to v koncentracích  $0,2-1,0$  mol.

Bylo tudíž nejprve studováno polarografické chování bromu v ledové kyselině octové, jež byla současně  $0,5$  mol roztokem octanu sodného a  $0,1$  mol roztokem octanu amonného. Při tom bylo zjištěno, že v tomto prostředí brom, při katodické polarisaci, při níž se redukuje na bromid, poskytuje maximum, které pak přechází ve vlnu kyslíkovou. Probubláváním roztoku dusíkem se toto maximum snižovalo, zároveň se však snižovala celková koncentrace bromu v roztoku. Toto maximum bromu nepodařilo se odstranit ani při použití vysokomolekulárních organických barviv aniontových. Bylo pouze zjištěno, že jde pravděpodobně o maximum nevířivé. Lze však předpokládat, že i v kladném případě, kde toto maximum by se podařilo odstranit, nebylo by možno redukční vlny bromu využít ke kvantitativnímu stanovení, poněvadž tato koinciduje s vlnou kyslíkovou a difusní proud byl by pak ovlivněn množstvím rozpuštěného kyslíku.

Proto byla myšlenka využití rtuťové kapkové elektrody k tomuto stanovení opuštěna, a byla věnována pozornost rotační platinové elektrodě. První, kdož popisují křivky intensity a napětí, obdržené s rotační platinovou elektrodou jsou W. Nernst a E. S. Meriam (14), kteří též zjišťují, že difusní proudy získané na rotační platinové elektrodě jsou úměrné koncentracím. Podobnou otázkou se zabýval i L. R. Fresenius (15). Velmi rychle rotující platinové elektrody používají R. Rosenthal, A. E. Lorch a P. Hammett (16), kteří studují reakční kinetiku systému chinon — hydrochinon.

Výška difusního proudu, získaného na takové elektrodě závisí na rychlosti rotace, rychlosti reakční (u některých reakcí), di-

fusi atd'. Názory na vyjádření závislosti rychlosti rotace a reakční rychlosti na vzrůstání difusního proudu, nejsou vždy shodné. Z toho lze tedy souditi, že difusní proud takto získaný nelze matematicky tak přesně formulovati, jako u elektrody kapkové.

Bylo používáno rotační platinové elektrody popisované I. M. Kolthoffem (17), která se ukázala vhodnou pro ty polarometrické titrace, při kterých nemusí být odstraňován kyslík. Její obrátky byly vhodně voleny a během titrace udržovány konstantní. Elektrodou srovnávací byla nasycená kalomelová elektroda, později i elektroda chloranilová. Nejdříve bylo používáno molárního roztoku octanu sodného v ledové kyselině octové, jako roztoku základního. Tyto roztoky byly však poměrně málo vodivé a značný potenciální spád projevoval se protažením křivek. Difusní proudy byly však přesto měřitelné. Jako nejvhodnější ukázal se roztok, který byl tvořen ledovou kyselinou octovou 0,5 mol na octan sodný a 0,1 mol na octan amonný. Při takto konaných pokusech byl zjištěn difusní proud bromu a to při potenciálu, při němž kyslík ještě sám redukován není. Výhodou je, že křivka napětí může být tedy zaznamenána i za přítomnosti kyslíku. Při potenciálech kolem + 0,6 voltů byly zjištěny anodické vlny bromu, které při určité koncentraci přecházely plynule ve vlny katodické. Při nižších koncentracích bromu se obě vlny rozdělovaly na 0 proudu. Tato oxydační vlna blíže studována nebyla. Redukční vlny bromu může být použito k polarometrickým titracím při odvětvované elektromotorické síle 0 voltů. Bylo totiž zjištěno, že difusní potenciál na rozhraní vodného a nevodného prostředí jest dobře reprodukovatelný a nemění se během pokusu, takže i difusní proud jest dobře reprodukovatelný. Z toho lze soudit, že potenciální rozdíl při nule vnější elektromotorické síly byl stálý, takže hodnoty byly zaznamenány vždy v tomtéž bodě křivky.

Difusní proud katodické vlny bromu vzrůstal lineárně s přidávaným množstvím odměrného činidla (0,1 n roztok bromu v ledové kyselině octové). Mimo titrací při odvětvované elektromotorické síle rovné nule voltů, byly provedeny též titrace, při nichž bylo na rotující platinovou elektrodu vkládáno buď kladné, nebo záporné napětí, podle užitého základního roztoku a srovnávací elektrody. Výsledky získané při těchto titracích se dokonale shodovaly s hodnotami naměřenými při titracích prováděných se systémem zapojeným na krátko.

Současně s polarometrickou indikací byla titrace indikována elektronkovým voltmetrem Ryska, který byl zapojen do společného okruhu. Srovnávací elektroda byla pro oba způsoby měření společná a indikační elektrodu pro měření potenciometrická tvořila platinová elektroda obvyklého typu. To umožnilo výsledky získané methodou prvou kontrolovati methodou druhou a naopak.

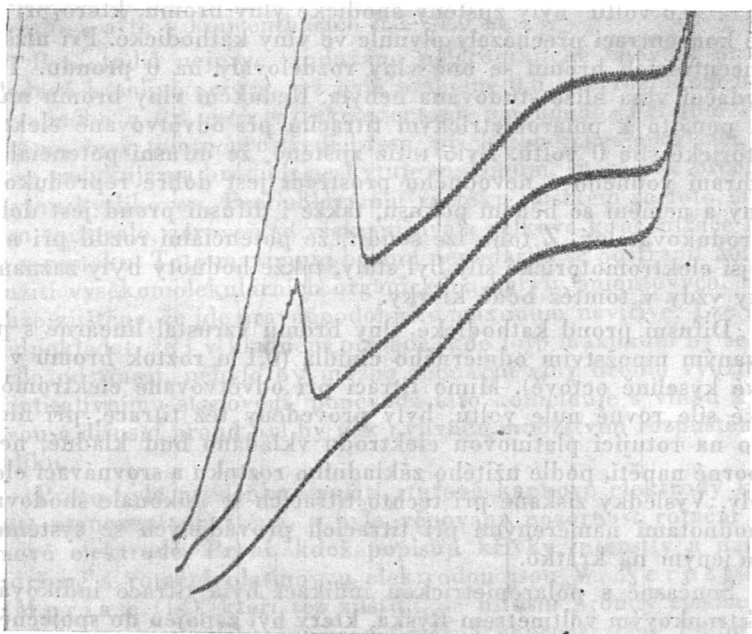
Současně byla přesnost hodnot takto docílených ověřována ještě další polarometrickou methodou, popisovanou I. M. Kolt-

hoffem pro stanovení arsenu (17), ovšem ve vhodném prostředí. Odměrným činidlem je tu brobičnan draselný, kterým se titruje kyselý reztok zkoumané látky za přítomnosti bromidu draselného, při odvětvované elektromotorické síle +0.20 voltů. I takto dosažené výsledky byly naprosto spolehlivé a velmi dobře se shodovaly s výsledky získanými svrchu popsánými metodami.

Nenasycené organické sloučeniny, jež byly v této práci přímou titrací stanoveny, byly deriváty alifatické, benzenové a hydroaromatické.

V sloučeninách alifatických, kde dvojná vazba je doprovázena jednou karboxylovou skupinou, dochází k adici právě vypočteného množství reagujícího halogenu. To se týká jednoduchých nenasyčených mastných kyselin, s větší či menší molekulovou vahou.

Sloučeniny se dvěma karboxylovými skupinami dávají bromování velmi odlišné výsledky. Vysvětliti to lze tím, že v těchto případech ovlivňuje průběh bromování stereoisomerie molekuly, jako je tomu např. u kyseliny maleinové a fumarové. Maleinová kyselina se snadno bromuje za chladu na isodibromjantarovou kyselinu. Bromování není však v tomto případě kvantitativní, neboť



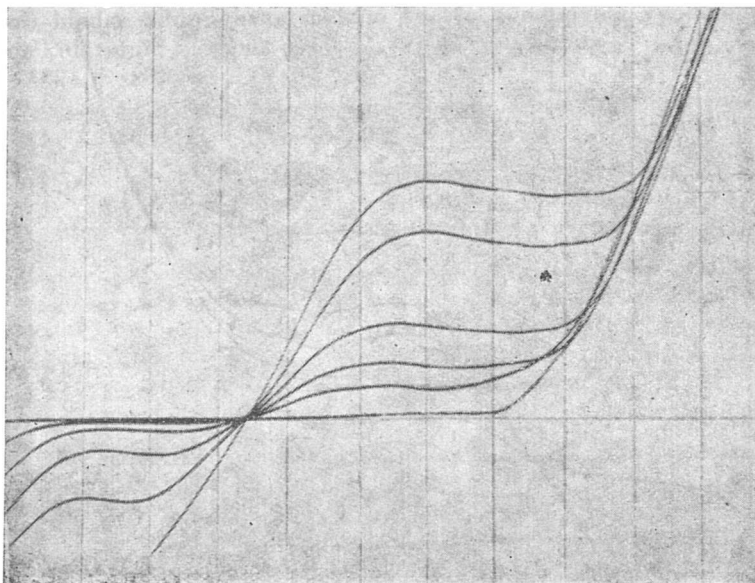
*Polarogram č. 1.*

Polarografický záznam vln bromu v ledové kyselině octové 1 m na octan amonný. Rtuťová kapková katoda, rtuťová anoda.

Akumulátor: 4 Volty; Citlivost: 1/300.

První vlna: Bez přítomnosti bromu.

Druhá a třetí vlna: Po přidání 4 a 8 kapek 0,1 n roztoku bromu.



*Polarogram č. 2.*

Polarografický záznam vln bromu se systémem rotační platinové elektrody a srovnávací kalomelové elektrody při anodicko-kathodické polarisaci. Základním roztokem je ledová kyselina octová, 1 ml na octan sodný a 0,1 mol na octan amonný. Akumulátor: 4 Volty. Citlivost: 1/1000.

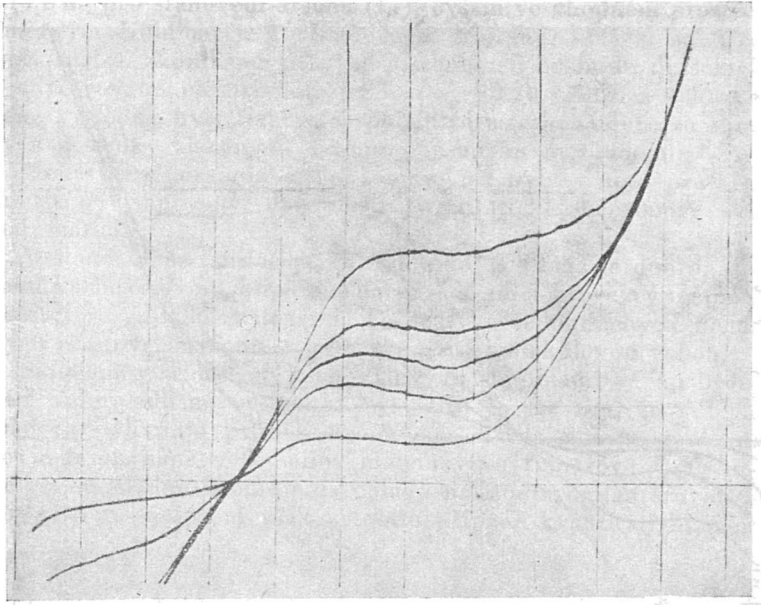
čáši: kyseliny maleinové přechází na kyselinu fumarovou, která adduje brom mnohem líknavěji. Teprve zvýšením teploty až asi na 100° C vzniká kyselina dibromjantarová. Zajímavé však je, že vyšší mastné kyseliny, které jeví stereoisomerii, avšak mají jednu karboxylovou skupinu, (olejová, elaidová), addují brom velmi snadno.

Z této skupiny látek byly stanoveny: kyselina olejová, kyselina ricinolejová, caprylen a ethyllinoleát.

Byly též zkoušeny: mesityloxyd, krotonaldehyd, a bylo zjištěno, že bromování probíhá velmi pomalu, zvláště v okolí ekvivalenčního bodu, takže k volumetrickému stanovení těchto dvou látek se tento způsob nehodí.

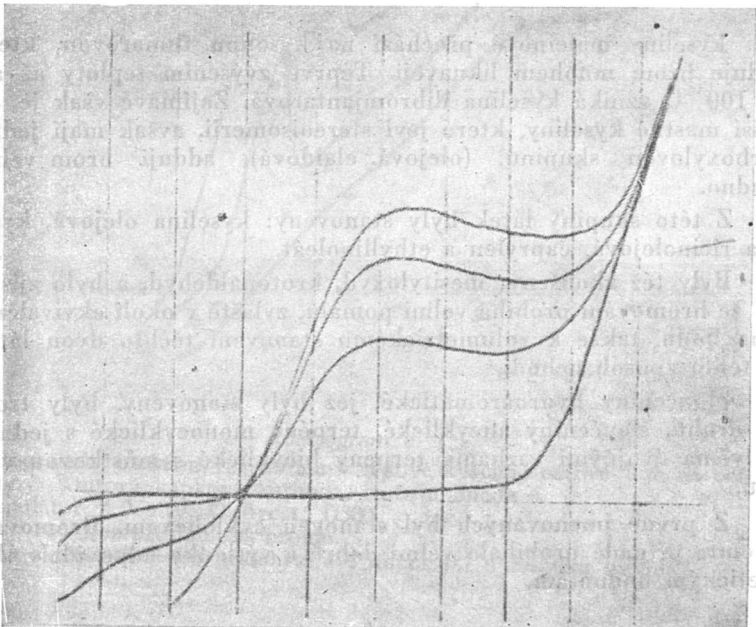
Sloučeniny hydroaromatické, jež byly stanoveny, byly trojího druhu, sloučeniny alicyklické, terpeny monocyklické s jednou a dvěma dvojnými vazbami, terpeny bicyklické s můstkovou vazbou.

Z prvně jmenovaných byl stanoven cyklohexem. Bromování v tomto případě probíhalo velmi dobře a výsledky odpovídaly theoretickým hodnotám.



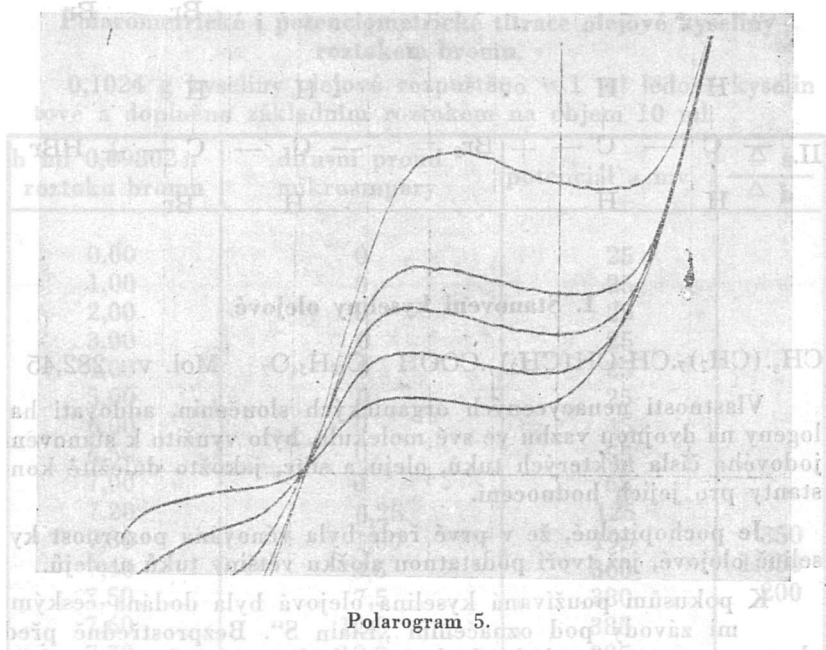
Polarogram 3.

Polarografický záznam vln bromu se systémem rotační platinové elektrody a chloranilové srovnávací elektrody při anodickokathodické polarisaci. Roztok je 1 mol. na octan sodný 0,1 mol na octan amonný. Akumulátor: 4 Volty. Citlivost 1/1000.



Polarogram 4.

Cyklické terpeny s dvojnou vazbou bez můstku (např. terpineol) hladce addují brom a jeho spotřeba odpovídá vypočtenému molekulárnímu složení.

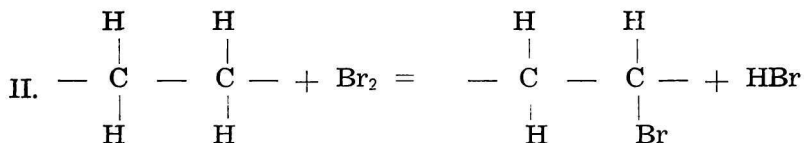
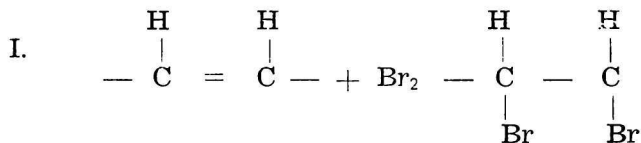


Polarogramy č. 4 a 5. zaznamenávají vlny bromu ze systémem rotační platinové elektrody a nasycené kalomelové elektrody. Základním roztokem je ledová kyselina etová, 0,2 n na octan amonný a 1 n na octan sodný. Akumulátor: 4 Volty. Citlivost: 1/500.

Jinak je tomu u cyklických terpenů s můstkovou vazbou. Můstková vazba v para-poloze zůstává nedotčena (např. kafr nepoutá brom). Naproti tomu můstková vazba v meta-poloze chová se jako obyčejná dvojná vazba. Důkazem je pinen, který může za určitých podmínek addovat kromě dvou atomů bromu na dvojnou vazbu ještě další dva atomy. To znamená, že musí být narušena dvojná vazba v meta-poloze. Kvantitativní průběh této reakce je velmi závislý na podmínkách, které mohou být jen těžko stanoveny. Jaké vlivy zde působí, dá se nesnadno usuzovat.

### Vlastní stanovení.

V principu spočívají všechna stanovení, jež byla provedena na addici bromu dvojnými vazbami organické molekuly, a na reakcích substitučních. Schematicky lze tyto reakce vyjádřit rovnicemi.



### 1. Stanovení kyseliny olejové.

$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$   $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  Mol. v.: 282,45

Vlastnosti nenacycených organických sloučenin, addovati halogeny na dvojnou vazbu u své molekule, bylo využito k stanovení jodového čísla některých tuků, olejů a silic, jakožto důležité konstanty pro jejich hodnocení.

Je pochopitelné, že v prvé řadě byla věnována pozornost kyselině olejové, jež tvoří podstatnou složku většiny tuků a olejů.

K pokusům používaná kyselina olejová byla dodána českými tukovými závody pod označením „Elain S“. Bezprostředně před vlastním stanovením byla dvakrát podrobena destilaci ve vakuu (3 mm) a byla jímána frakce destilující při 180° C.

Byla provedena řada pokusů, při nichž byly hledány optimální podmínky pro toto přímé polarometrické titrační stanovení. Nejlépe vyhovujícím se ukázal býti tento pracovní postup: 0,05 až 0,10 g látky se rozpustí v malé kádince, obsahu asi 30 ml v právě dostačujícím nejmenším množství ledové kyseliny octové a doplní se roztokem, který jest 0,2 mol. na octan amonný a 1 mol. na octan sodný, aby celkový objem titrované tekutiny byl přibližně 10 ml. Takto upravený roztok se pak ihned titruje za normální teploty odměrným roztokem bromu.

Při zachování tohoto pracovního postupu je rychlost i průběh bromování zcela uspokojivý a v ekvivalenčním bodě naměřený difusní proud bromu dalším přidáváním odměrného činidla lineárně vzrůstá. Průběh jednoho z takových stanovení kyseliny olejové a jeho grafický průběh jest uveden v tabulce č. 1.

Srovnáme-li výsledky získané konvenčními methodami dosud užívanými (H a n u š, H u e b l), jež bývají obvykle vyšší, jelikož zároveň mohou probíhati rušivé vedlejší reakce substituční, s výsledky získanými při právě popsaném přímém titračním stanovení zjis-



tíme, že se tyto téměř shodují s hodnotami theoretickými, protože již samo přímé titrační stanovení možnost nežádoucích vedlejších reakcí vylučuje.

Tabulka č. 1.

**Polarometrické i potenciometrické titrace olejové kyseliny roztokem bromu.**

0,1024 g kyseliny olejové rozpuštěno v 1 ml ledové kyseliny octové a doplněno základním roztokem na objem 10 ml.

b ml 0,09802 n roztoku bromu	difusní proud mikroampery	potenciál a mv	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$
0,00	0	25	
1,00	0	25	
2,00	0	25	
3,00	0	25	
4,00	0	25	
5,00	0	25	
6,00	0	45	
6,50	0	55	
7,00	0	65	
7,20	0,25	125	
7,30	1,00	195	350
7,40	3,5	360	1.650
7,50	7,5	380	200
7,60	12,0	385	
7,70	19,0	385	

Spotřeba: 7,39 ml

Jodové číslo: 89,91

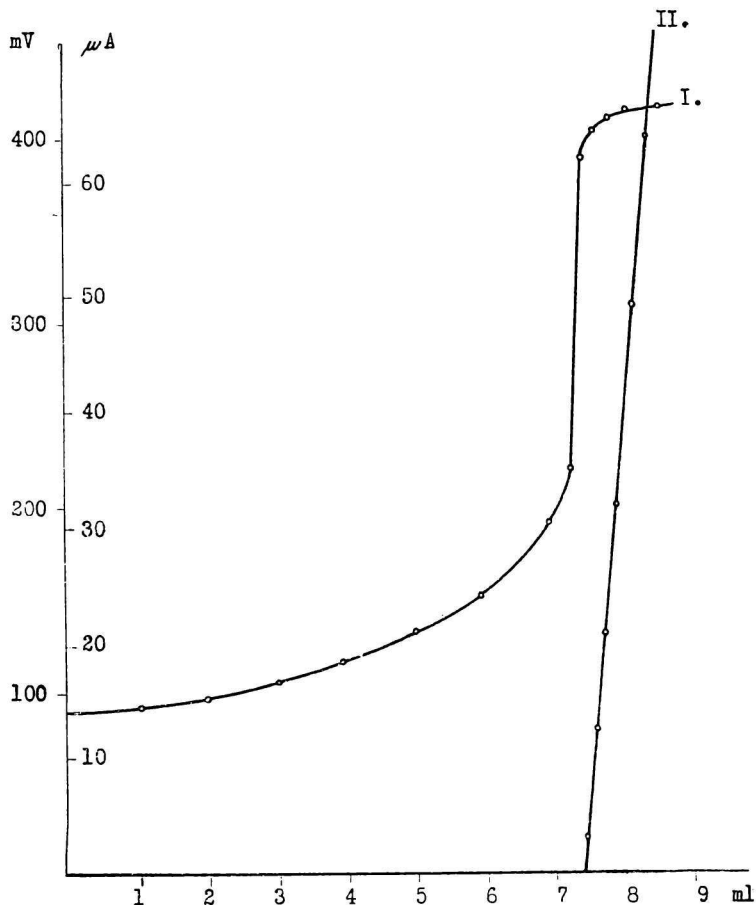
Stupeň čistoty: 100,00%.

Hodnoty docílené při řadě takových stanovení jsou zahrnuty v tabulce č. 2.

Tabulka č. 2.

**Stanovení jodového čísla a stupně čistoty kyseliny olejové přímou titrací roztokem bromu.**

Navážka g	Spotřeba 0,09802 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Stupeň čistoty %
0,1024	7,39	89,91	100,00
0,1032	7,50	90,42	100,60
0,1090	8,00	93,33	101,40
0,0512	3,75	90,99	100,90
0,0768	5,62	91,10	101,30
Středem: 91,15			100,84



Obr. 7. Průběh titrace kyseliny olejové roztokem bromu se srovnávací chloranilovou elektrodou. Křivka I.: průběh titrace potenciometrické. Křivka II.: průběh titrace polarometrické.

Vedle kyseliny olejové, označené jako Elain S, byla stanovena i olejová kyselina americké provenience, u níž byly stanoveny všechny konstanty její čistoty charakterisující.

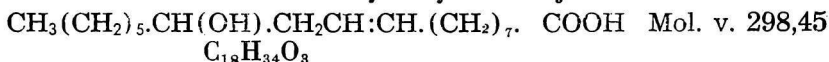
Výsledky dosažené při stanovení kyseliny olejové americké provenience jsou zahrnuty v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3.

## Stanovení jodového čísla a stupně čistoty olejové kyseliny americké provenience.

Navážka g	Spotřeba 0,09972 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Stup. čistoty %
0,0480	3,18	83,85	93,28
0,0564	3,75	84,14	93,61
0,0955	6,37	84,41	93,93
0,1148	7,63	84,12	93,58
Průměrem: jod číslo: 84,15;		stupeň čistoty: 93,60%.	

## Stanovení kyseliny ricinolejové.



Bylo použito preparátu fy. Schöring-Kahlbaum, bez udání analytické čistoty. Četnými pokusy bylo zjištěno, že přímá titrace roztokem bromu při 20° C neposkytuje uspokojivých výsledků, jelikož za těchto podmínek addice bromu probíhá velmi líně. Proto byla hledána látka, která by průběh addice do té míry urychlila, aby reakce mezi kyselinou ricinolejovou a bromem mohla být podkladem polarometrického stanovení. Z různých zkoušených látek se nejlépe osvědčil roztok chloridu rtuťnatého. Této látky však nemohlo být v tomto případě použito z hlediska polarografického, poněvadž difusních proudů rtuti jest dosaženo již při pozitivním napětí 18 a většina stanovení v této práci byla prováděna při 0 elektromotor síly.

Proto byl sledován vliv teploty na průběh bromování a ukázalo se, že při zvýšené teplotě (60° C) poskytuje metoda velmi dobré výsledky.

Průběh titrace — jeden z nich jest uveden v tabulce č. 4 — je uspokojivý a její konec je indikován lineárním vzrůstem difusního proudu, při potenciometrické kontrole pak zřetelným maximem směrného koeficientu.

Za srovnávací elektrodu sloužila při těchto titracích nasycená elektroda kalomelová, poněvadž při použití srovnávací elektrody chloranilové byl průběh titrace nepravidelný.

Tabulka č. 4.

## Titrace kyseliny ricinolejové roztokem bromu.

0,0332 g kyseliny ricinolejové rozpuštěno v 1 ml ledové kyseliny octové a doplněno základním roztokem na 10 ml. Bylo titrováno 0,1 n roztokem bromu v ledové kyselině octové při teplotě 72° C. Srovnávací nasycená kalomelová elektroda.

Spotřeba 0,097 n Br <sub>2</sub> b ml	Difusní proud mikroampery	Potenciál a mV	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$
0,00	2,0	200	
0,50	0,50	210	
1,00	0,50	310	
1,50	0,50	375	
1,80	0,5	410	
1,90	0,50	440	
2,10	0,50	460	
2,20	1,00	470	100
2,30	20,0	610	1400
2,40	53,0	640	300
2,50	80,0	630	50
Spotřeba: 2,24 ml		Jodové číslo: 83,04	
Stupeň čistoty: 97,65%.			

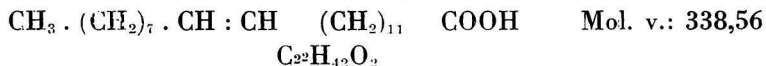
Výsledky několika stanovení kyseliny ricinolejové jsou shrnuty v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5.

Stanovení jodového čísla a stupně čistoty kyseliny ricinolejové  
přímou titrací roztokem bromu v ledové kyselině octové.

Navážka g	Spotřeba 0,09700 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Stupeň čistoty %	Teplota °C
0,036	2,41	82,41	96,93	61
0,033	2,44	83,07	97,65	72
0,0308	2,08	83,14	97,74	70
0,0666	4,51	83,37	98,02	65
0,1664	11,42	84,50	99,34	71
Středem:		83,29	97,93%	

#### Stanovení kyseliny erukové.



Stejně jako kyselina olejová, je i kyselina eruková důležitou složkou olejů a tuků, v nichž jest vázána ve formě glyceridů. (Silice hořčičná, olej řepkový..).

Z jejich bromovaných derivátů jest v literatuře uváděna kyselina brom- a dibromeruková jako deriváty substituční.

Addicí vzniká kyselina dibrom-behenová.

Při přímém titračním stanovení v prostředí ledové kyseliny octové vzniká addicí dibromderivát.

Průběh bromování byl velmi uspokojivý, výsledky oběma metodami získané jsou shodné, dokonale reprodukovatelné a jsou shrnuty v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6.

Stanovení jodového čísla a stupně čistoty kyseliny erukové přímou titrací roztokem bromu.

Navážka g	Spotřeba 0,0882 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Stupeň čistoty %
0,0500	3,25	72,76	97,05
0,0578	3,75	72,63	96,87
0,1003	6,51	72,68	96,94
0,0730	4,74	72,71	96,99
Středem :		72,69	96,94
Podle Hanuše		72,00 ± 0,8	

Stanovení některých nenasyčených sloučenin obsažených v rostlinných olejích. Stanovení terpenů a silic.

#### A. Stanovení camphenu.



Mol. v.: 136,22

Camphem byl zvolen jako typický a dosti charakteristický zástupce řady terpenů. Jeho výskyt v přírodě není především nikterak vzácný, nachází se v celé řadě silic, především conifer, a to ve všech svých optických formách, pravotočivé (silice cypřišová, eucalyptová, feniklová a jiné), levotočivé (silice jedlová, nerolová, bergamotová, valerianová, citronelová a jiné) a inaktivní (silice myrtová, rozmarinová).

Camphen, jehož bylo k pokusům používáno, byl poskytnut laskavostí ústavu pro chemii organickou vysoké školy technické v Praze. V literatuře jsou z bromovaných derivátů camphenu popisovány camphendibromid,  $C_{10}H_{15}Br_2$ , vznikající působením bromu v petroletheru, ether-alkoholu, nebo ledové kyselině octové na camphen. Bromcamphen  $C_{10}H_{15}Br$ , a konečně bromcamphendibromid,  $C_{10}H_{15}Br_3$  vznikající dalším působením bromu na bromcamphen v ledové kyselině octové.

Z výsledků, docílených při přímé titraci camphenu bromem v prostředí ledové kyseliny octové, jest patrné, že za těchto podmínek vznikal jeho dibromderivát.

Stanovení bylo prováděno za těžší pracovních podmínek, jak byly popsány při stanovení kyseliny olejové. Srovnávací elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda i elektroda chloranilová. Průběh itrací, z nichž jeden jest zaznamenán v tabulce č. 7, byl velmi dobrý, již při normální teplotě. Byla provedena řada stanovení z různých navážek (0,03—0,1 g). Výsledky těchto stanovení jsou zahrnuty v tabulce č. 8.

Tabulka č. 7.

**Průběh přímé titrace camphenu roztokem bromu.**

Navážka 0,0521 g byla rozpuštěna v 1 ml ledové kyseliny octové, doplněno základním roztokem na 13 ml a titrováno. Srovnávací elektroda: nasycená kalomelová.

b ml 0,1015 n Br <sub>2</sub>	Difusní proud	Potenciál a mV	$\frac{\Delta a}{\Delta b}$
0,00	0	285	
1,00	0	260	
2,00	0	265	
3,00	0	260	
4,00	0	265	
5,00	0	260	
6,00	0	250	
7,00	0	340	
7,20	0	410	350
7,25	4,0	610	4.000
7,35	11,75	615	100
7,35	21,0	615	
7,40	30,0	615	
Spotřeba: 7,25 ml		Stupeň čistoty: 96,18%	

Tabulka č. 8.

**Stanovení camphenu roztokem bromu v ledové kyselině octové.**

Navážka g	Spotřeba 0,1015 n Br <sub>2</sub> ml	Stupeň čistoty %
0,0302	4,19	95,90
0,0483	6,76	96,74
0,0531	7,23	94,10
0,0521	7,25	96,18
0,0500	6,95	95,94
0,0531	7,24	94,23
0,1051	14,50	95,37
Průměrem: 95,44%		

## B. Stanovení terpineolu.

$C_{10}H_{18}O$

Mol. v.: 154,25

Terpineol, tvořící vonný podíl etherických olejů cypřišového, cardamomového, pomerančového a jiných, byl osolován z rostlinných produktů ve formě levo a pravotočivé, i ve formě inaktivní.

Znám jest jeho dibromderivát  $C_{10}H_{16}O \cdot Br_2$ , který lze získati působením bromu na terpineol ve směsi alkoholu a etheru.

Rovněž při jeho stanovení přímou titrací roztokem bromu v prostředí ledové kyseliny octové vznikal dibromderivát.

Titrace probíhaly uspokojivě rychle a vedly k lineárnímu vzrůstu difusního proudu bromu, při dosažení ekvivalenčního bodu a bylo docíleno dobrých, reprodukovatelných výsledků, jak je zřejmo z tabulky č. 9, udávající několik takových stanovení.

Tabulka č. 9.

Stanovení terpineolu roztokem bromu v ledové kyselině octové.

Navážka g	Spotřeba 0,097 n $Br_2$ ml	Stupeň čistoty %
0,0380	4,67	91,83
0,0250	3,01	90,10
0,0306	3,66	89,50
0,0376	4,53	90,14
0,1129	13,70	90,80
Průměrem: 90,47%		

Stanovení  $\alpha$ -pinénu,  $C_{10}H_{16}$ . Mol. v.: 136,22.

I tento člen řady terpenů vyskytuje se ve všech svých optických formách v etherických olejích, převážně jehličnatých rostlin.

Rovněž pro stanovení této látky byly zvoleny pracovní podmínky, popsané již dříve.

Jelikož výsledky, při titraci bromem značně převyšují theoretickou hodnotu, předpokládáme-li jako u ostatních látek vznik dibromderivátu addicí dvou molekul bromu na 1 dvojnou vazbu, zdá se býti pravděpodobnou další substituce.

Jsou tudíž získané hodnoty vyjadřovány jako jodová čísla. Pro srovnání budiž uvedeno, že výsledky takto získané jsou při bližně střední hodnotou výsledků docílených Ben Braaem (l. c.). Hodnoty jodových čísel  $\alpha$ -pinénu jím uváděné se pohybují v rozmezí 268 až 219.

V tabulce č. 10 jsou shrnuty výsledky několika titrací.

Tabulka č. 10.

Stanovení  $\alpha$ -pinénu roztokem bromu v ledové kyselině octové.

Navážka g	Spotřeba 0,097 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0318	6,20	238,9
0,0482	9,075	231,7
0,0694	13,57	240,5
0,0686	13,35	239,6
0,1374	26,80	240,1
Průměrem: 238,16		

Stanovení sabinenu C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Mol. v.: 136,22.

Stanovení sabinolu C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Mol. v.: 152,22.

O vlastnostech i stanovení sabinenu a sabinolu lze říci totéž, co bylo pověděno v předchozích odstavcích při stanovení  $\alpha$ -pinénu. Zde jest to hlavně sílice z některých druhů rodu Juniperus, v níž sabinol tvoří hlavní součást.

Výsledky při jejich stanovení rovněž značnou měrou překračují hodnoty theoretické, jsou proto vyjádřeny nalezenými hodnotami jodových čísel. Jak již uvedeno, byl pracovní postup při titračním stanovení těchto látek shodný s pracovním postupem dříve popsaných a výsledky, dosažené při titracích sabinenu a sabinolu jsou shrnuty v tabulkách č. 11 a 12.

Tabulka č. 11.

Stanovení jodového čísla sabinenu titrací bromem v ledové kyselině octové.

Navážka g	Spotřeba 0,097 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota °C
0,0423	9,65	280,8	40
0,0416	9,26	273,9	20
0,0583	12,88	271,9	20
0,0370	8,16	271,2	20
Průměrem: 274,45			



Tabulka č. 12.

Stanovení jodového čísla sabinolu titrací bromem  
v ledové kyselině octové.

Navážka g	Spotřeba 0,097 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0381	7,00	226,2
0,0508	9,32	225,8
0,0420	7,72	226,3
0,1018	18,8	227,5
Průměrem: 226,45		

Stanovení limonenu C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Mol. v.: 136,22.

Limonen je jednou z látek, vyskytujících se nejčastěji v nej-  
různějších druzích etherických olejů, takřka ve všech, jež tu byly  
dosud jmenovány a to jak ve formě pravo či levotočivé, tak ve  
formě inaktivní.

Působením bromu na limonen ve vhodném prostředí vzniká  
pevný derivát limonendibromid, zatím co v prostředí bezvodém  
vznikají bromované deriváty kapalné.

Jeho přímé titrační stanovení bromem vedlo opětně k výsled-  
kům o něco vyšším za předpokladu vzniku dibromderivátu a lze  
tudíž míti za to, že titrační konec neindikoval dovršení tvorby di-  
bromderivátu, ale že současně probíhaly i vedlejší reakce substi-  
tuční.

Hodnoty jodových čísel získaných při stanovení limonenu zná-  
mým již způsobem, jsou obsaženy v tabulce č. 13.

Tabulka č. 13.

Stanovení jodového čísla limonenu.

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0596	9,46	201,9
0,0941	14,88	201,8
0,0447	7,10	202,6
0,1195	18,83	200,9
0,1032	16,40	202,7
0,0577	9,21	202,0
Průměrem: 201,98		Theorie: 187
Stupeň čistoty: 108%		
Podle Hanuše: 109,5%		
Podle Hüble: 129%		

### Stanovení alkoholu skořicového.



Ke skupině terpenů a vůbec látek majících úzký vztah k olejům a silicím lze přiřaditi i alkohol skořicový, tvořící podstatnou součást peruánského balzámu a tekutého styraxu.

Z jeho bromovaných derivátů je popisován cynamylbromid, který vzniká působením bromovodíku v ledové kyselině octové a působením bromu na alkohol skořicový v roztoku chloroformu, vznikající dibromid skořicového alkoholu.

Přímé titrační stanovení alkoholu skořicového roztokem bromu v prostředí ledové kyseliny octové prováděné obvyklým způsobem při teplotě 70°C vedlo k theoretickým výsledkům i k dokonale reprodukovatelným hodnotám jodových čísel, jež jsou uvedeny v tabulce č. 14.

Tabulka č. 14.

#### Stanovení jodového čísla a stupně čistoty alkoholu skořicového.

Navážka g	Spotřeba 0,0917 n Br ml	Jodové číslo	Stupeň čistoty %
0,0342	5,57	189,5	100,2
0,0752	12,35	191,1	101,0
0,0637	10,35	189,1	99,95
0,1082	17,60	189,3	100,1
0,0368	6,00	189,8	100,3
průměrem: 100,31%.			

Pro ilustraci jest připojen průběh jedné z takových titrací.

#### Stanovení caprylenu.



Caprylen, který obsahuje ve své molekule jednu dvojnou vazbu, je pravděpodobně směsí  $\alpha$  a  $\beta$  octyleny, jest rovněž obsahovou látkou četných etherických olejů. Byl stanoven popsáním již způsobem přímou titrací roztokem bromu.

Průběh bromování byl uspokojivě rychlý již při normální teplotě. K jednotlivým titracím byla brána množství odpovídající 0,03 až 0,1 g této látky, t. j. 5 až 10 ml odměrného činidla.

Dostatečně shodné hodnoty jodových čísel jsou zahrnuty v tabulce č. 15.

Tabulka č. 15.

**Stanovení caprylenu titrací bromem v ledové kyselině octové.**

Navážka g	Spotřeba 0,1015 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0525	6,00	147,2
0,0327	3,70	145,7
0,0452	5,15	147,9
0,1050	12,02	147,4
Průměrem: 147,05		

**Stanovení anetholu.**

CH<sub>3</sub> . CH : CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . O . CH<sub>3</sub>      C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O      Mol. v.: 148,18.

Vedle předcházejících dvou látek, alkoholu skořicového a caprylenu byl ještě stanoven anethol mající též uzký vztah k etherickým olejům, jsa hlavním podílem silice anisové a důležitou součástí silice feniklové.

Již molekula anetholu ukazuje na možnost snadné substituce atomů vodíku bromem, jak ostatně již tomu bylo u některých látek dříve jmenovaných (alkohol skořicový).

Z bromovaných derivátů v literatuře uváděných jsou známy mono-, di- a tri-bromderiváty, vznikající podle reakčních podmínek, při čemž dvojná vazba zůstává zachována.

Průběh přímého titračního stanovení jodových čísel anetholu, jejichž hodnoty jsou zahrnuty v přehledné tabulce č. 16, byl dostatečně rychlý již za normální teploty a výsledky dokonale reprodukovatelné, jak jest ostatně z připojené tabulky patrnó.

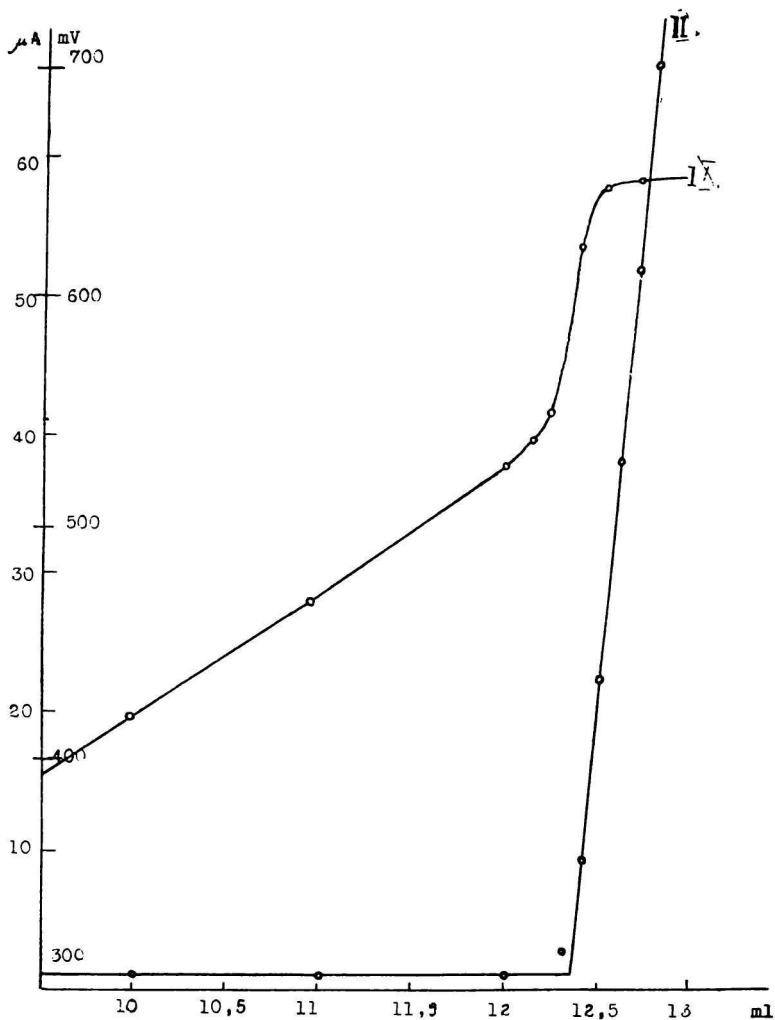
Tabulka č. 16.

**Stanovení jodového čísla anetholu titrací bromem v ledové kyselině octové.**

Navážka g	Spotřeba 0,0970 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0461	4,52	120,70
0,0354	3,44	119,60
0,0392	3,85	120,60
0,0437	4,27	120,30
0,1066	10,50	121,7
Průměrem: 120,58		odpovídá: 70,37% dibromderivátu

**Stanovení některých olejů a silic.**

Aby byla zjištěna upotřebitelnost popsané metody, jež byla vyzkoušena při stanovení kyseliny olejové i některých látek jiných,



*Polarogram č. 5.*

Polarogramy č. 4 a 5 zaznamenávají vlny bromu se systémem rotační platíkové elektrody a nasycené kalomelové elektrody. Základním roztokem je ledová kyselina octová, 0,2 n na octan amonný a 1 n na octan sodný. Akumulátor: 4 Volty. Citlivost: 1/500

byly stanoveny též některé z dosažitelných olejů a silic, které byly poskytnuty Spojenými farmaceutickými závody, n. p. a vyhovovaly svou čistotou požadavkům platného lékopisu (P. B. I.) na ně kladeným.

Hodnoty jodových čísel těchto látek, jež jsou nejdůležitější konstantou pro jejich hodnocení, byly získány přímou titrací roztokem bromu v prostředí ledové kyseliny octové za dodržení týchž pracovních podmínek, jež byly popsány při stanovení dříve uvedených látek, a jež se ukázaly býti optimální i v tomto případě.

K jednotlivým titracím byla brána množství, obvyklá pro semimikrostanovení, jež odpovídala 0,03 až 0,2 g navážkové látky. Ve všech případech byly získány dokonale reprodukovatelné hodnoty jodových čísel. Průběh takto prováděných stanovení byl dostatečně rychlý a konec titrace byl indikován lineárním vzrůstem difusního proudu bromu a zřetelným potenciálním skokem.

Tak byla získána řada hodnot jodových čísel, jež jsou u každé z dále uváděných látek sestaveny v přehlednou tabulku. Na konec je pro ilustraci připojen též průběh jedné z takových titrací a jeho grafický záznam.

### Stanovení jodových čísel některých olejů a silic.

Tabulka č. 17.

#### Olej ricinový

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub>	Jodové číslo	Teplota ° C
0,1050	6,51	79,07	22
0,0777	4,97	81,59	
0,0976	6,20	81,02	
0,0519	3,30	81,10	
0,1025	6,50	80,81	
Průměrem: 80,72			

#### Olej řepkový

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota ° C
0,0628	4,24	98,26	22
0,0602	4,69	99,35	
0,0739	5,74	99,06	
0,0715	6,17	98,39	
0,0795	5,52	98,88	
Průměrem: 98,78			

### Olej olivový

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota ° C
0,1078	6,24	73,81	22
0,0691	4,05	4,74	
0,0538	3,15	74,68	
0,1212	7,05	74,15	
0,1078	6,22	73,57	
Průměrem: 73,99			

### Silice eukalyptová

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota ° C
0,1045	3,37	41,12	22
0,1458	4,68	40,93	
0,1056	3,46	41,69	
0,1142	3,70	41,31	
0,0949	3,05	40,98	
Průměrem: 41,40			

### Silice peprnomátová

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota ° C
0,1001	1,76	22,43	22
0,0986	1,72	22,24	
0,1374	2,39	22,18	
0,0961	1,68	22,28	
0,1062	1,85	22,20	
Průměrem: 22,26			

Silice thymiánová

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota °C
0,1062	9,98	119,8	22
0,0618	5,77	119,1	
0,0652	6,03	118,0	
0,0647	6,02	118,7	
0,0616	5,73	118,6	
Průměrem: 118,84			

Silice rozmarinová

Navážka g	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota °C
0,0481	3,90	103,4	22
0,0944	7,70	104,0	
0,0847	6,86	103,3	
0,0963	7,85	103,9	
0,0738	5,97	103,1	
Průměrem: 103,54			

Silice citronelová

Navážka	Spotřeba 0,1005 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Teplota °C
0,0848	8,50	127,8	22
0,0698	7,23	131,8	
0,0854	8,60	128,4	
0,0687	6,90	128,0	
0,0781	7,90	129,0	
Průměrem: 129,00			

Tabulka č. 18.

**Průběh polarometrické i potenciometrické titrace olivového oleje  
roztokem bromu v ledové kyselině octové.**

Naváženo 0,0691 g, rozpuštěno v 1 ml ledové kyseliny octové,  
doplněno základním roztokem na 12 ml a titrováno při teplotě 22°  
C. Srovnávací elektroda: nasycená kalomelová.

b ml 0,1005 n Br <sub>2</sub> Spotřeba	Difusní proud mikroampery	Potenciál a mV	Δ a Δ b
0,00	0,0	60	150 800
1,00	0,0	100	
2,00	0,0	100	
3,00	0,0	130	
4,00	0,5	280	
4,05	1,5	320	
4,15	12,5	320	
4,25	25,0	315	
4,35	39,0		
4,45	50,0		
Jodové číslo: 74,74 Spotřeba: 4,05 ml			

**Stanovení některých balsámů a pryskyřic.**

Přítomnost z mnoha právě uvedených látek ze skupiny terpenů a silic, v některých balsámech a pryskyřicích, vedla k myšlence stanovení těchto, vyjádřením hodnot jejich jodových čísel, jichž i u těchto látek může být použito k jejich hodnocení.

Proto bylo použito přímého titračního stanovení bromem v roztoku ledové kyseliny octové i k stanovení balsámu copaiového, pryskyřic elemové, borovicové a gumiguti.

Tabulka č. 19.

**Stanovení balsámů a pryskyřic.**

**Balsám copaiový**

Navážka g	Spotřeba 0,09972 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0505	5,42	134,9
0,0508	5,45	135,5
0,1015	10,85	135,8
0,1240	13,22	135,8
Průměrem: 135,5		



Pracovní postup i v tomto případě byl týž jako při stanovení svrchu zmíněných látek. Hodnoty takto získaných jodových čísel, jež byly dokonale reprodukovatelné, jsou sestaveny v přehledné tabulce č. 19.

### Pryskyřice elemová

Navážka g	Spotřeba 0,09972 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0190	0,96	63,95
0,0883	4,28	61,34
0,1226	6,14	63,39
0,1665	8,40	63,86
Průměrem: 63,13		

### Resina pini

Navážka g	Spotřeba 0,09972 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,1046	4,43	53,20
0,0642	5,41	52,74
0,0907	3,78	54,22
0,1285	2,75	53,60
Průměrem: 53,44		

### Resina gumiguti

Navážka g	Spotřeba 0,09972 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0933	5,47	74,18
0,1402	8,21	74,01
0,0688	3,99	73,40
0,1342	7,92	74,52
Průměrem: 74,02		

## Vliv zředění parafinovým olejem na jodová čísla některých olejů a silic.

V této práci bylo též stanoveno, do jaké míry se mění jodová čísla látek po přidání parafinového oleje, jímž mohou býti falšovány, nebo pomíchány.

Parafinový olej nemění podstatně vzhled i vůni těchto látek a tak velmi snadnou methodou, kterou lze zjistit míru tohoto zředění je stanovení jodového čísla. Pokusně bylo dokázáno, že pokles hodnoty jodového čísla silic a olejů je přímo úměrný zředění parafinovým olejem.

V tabulce číslo 20. jsou shrnuty z několika měření získané hodnoty jodových čísel, po různém zředění parafinovým olejem.

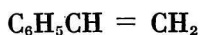
Tabulka č. 20.

### Zředění kyseliny olejové parafinovým olejem.

Stupeň čistoty %	Stupeň čistoty % po zředění paraf. olejem váh.		
	Dvojnásobně	Trojnásobně	Desetinásobně
100,60	50,18	33,57	11,08
	50,26	32,99	10,12
	50,37	33,40	9,91
	50,08	33,60	10,00
Středem:	50,22	33,39	10,12
Jodové číslo	Jodové číslo po zředění paraf. olejem váhově		
90,42	Dvojnásobně středem	Trojnásobně středem	Desetinásobně středem
	45,15	30,02	9,09

Předem budíž řečeno, že i u nich získané výsledky byly natolik uspokojivé, že poskytly možnost ověření použitelnosti vypracovaného přímého bromometrického stanovení.

### Stanovení styrenu.



Mol. v.: 104.05

Vinylbenzen, nazývaný též styren, je důležitou výchozí látkou k výrobě umělých hmot mající velký sklon k polymeračním reakcím.

Jeho čistota jest udávána jodovým číslem, při čemž halogenem účinného roztoku jsou substituovány vodíky hlavně postraního řetězce. K addici tu nedochází.

Byly stanoveny dva vzorky této látky, z nichž žádný nebyl analyticky čistý. Průběh bromování byl uspokojivý již za normální teploty. Výsledky jodových čísel získané při stanovení styrenů jsou souhlasné a jsou uvedeny v tabulce č. 21.

Tabulka č. 21.

Stanovení styrenu titrací bromem v ledové kyselině octové.

Vzorek I.

Navážka g	Spotřeba 0,09802 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0228	3,66	204,6
0,0202	3,25	204,1
0,0224	3,68	204,4
0,0895	14,82	205,7
Průměrem: 204,70		Theorie: 242

Odpovídá 85,03 % dibromderivátu.

Vzorek II.

Navážka g	Spotřeba 0,101 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,1158	14,52	189,7
0,1003	7,76	190,5
0,0758	11,32	191,4
0,0520	14,90	190,4
0,0982	17,32	191,6
Průměrem: 190,72		

Stanovení cyklohexenu.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>

Mol. v.: 82,14

Z cyklohexenu, který byl analyticky čistý, byl připraven 0,1 molární roztok v ledové kyselině octové a z něho bylo k jednotlivým stanovením pipetováno množství, odpovídající 0,03 až 0,06 g rozpuštěné látky, nebo toto množství cyklohexenu bylo přímo navážováno. Získané hodnoty jodových čísel jsou velmi dobře re-

produkovatelné a rovněž hodnoty udávající čistotu této látky v procentech, dosahují prakticky hodnot theoretických a jsou uvedeny v tabulce č. 22.

Průběh titrace byl plynulý a velmi rychlý a ekvivalenční bod byl udán lineárním vzrůstem difusního proudu bromu a zřetelným potenciálním skokem.

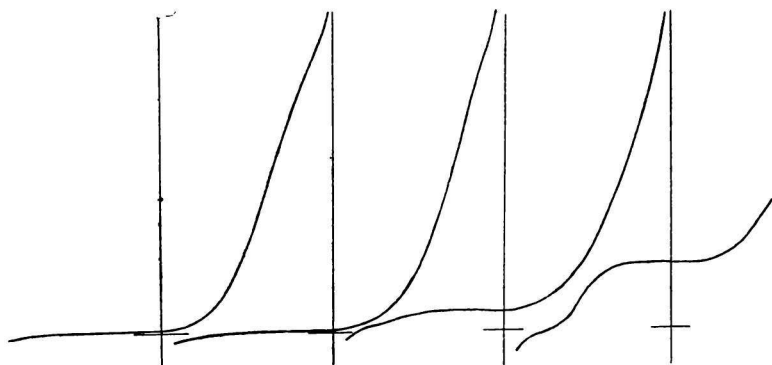
Polarogram č. 6 zachycuje průběh jedné z takových titrací.

Tabulka č. 22.

**Stanovení jodového čísla a stupně čistoty cyklohexenu.**

Byl připraven 0,1 mol roztok v ledové kyselině octové, z něhož byla k jednotlivým titracím pipetována různá množství.

Pipet. množství ml	Spotřeba 0,101 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo	Stupeň čistoty %
4,00	7,90	308,2	101,3
4,00	7,89	307,8	100,9
8,00	15,6	304,2	99,95
Navážka g	Spotřeba ml	Jodové číslo	Stupeň čistoty %
0,0328	7,90	308,1	101,0
0,0658	15,70	307,9	100,8
Průměrem:		307,24	100,79



Polarogram č. 6.

Vlna č. 1. Základní roztok + cyklohexen

Vlna č. 2. Cyklohexen napůl ztitrován

Vlna č. 3. Po dosažení ekvivalence \

Vlna č. 4. Přetitrováno o 0,1 ml.

Akumul.: 4 volty; citl.: 1/200.

### Stanovení dicyklopentadienu.

$C_{10}H_{12}$

Mol. v.: 82,14.

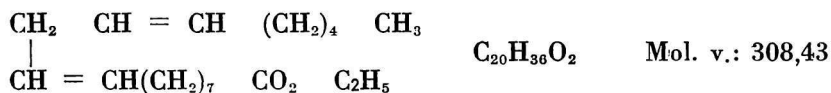
Podle údajů S c h u l t z e h o (19) setkává se bromování dicyklopentadienu s jistými obtížemi. Uvádí, že tato látka absorbuje vzdušný kyslík a je tedy nutné, aby doba jeho bromování byla co nejkratší. Vzniká jako polymerační produkt z cyklopentadienu již za obvyčejné teploty.

Průběh bromování dicyklopentadienu je komplikovaný a výsledky získané při jeho stanovení (jsou uvedeny v přehledné tabulce č. 23) jsou vyjádřovány hodnotami jodových čísel a to i též z toho důvodu, že látka k pokusům užívána neměla přesně definované složení. Budiž ještě dodáno, že průběh přímého titračního stanovení byl velmi uspokojivý a rychlý a výsledky jsou dobře reprodikovatelny.

Tabulka č. 23.

Navážka g	Spotřeba 0,10052 n Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,0655	10,77	209,6
0,0365	5,94	207,5
0,0558	9,12	208,4
0,0987	16,40	207,2
0,1012	16,62	209,4
Průměrem: 208,4		

### Stanovení ethyllinoleátu.



Preparát s nímž byly pokusy konány jest analytické čistoty a byl připraven odbromováním zinkem z kyseliny tetrabromstearové.

Postup při stanovení této látky byl týž, jako u látek předcházejících a přímá titrace bromu v prostředí ledové kyseliny octové měla uspokojivý průběh. Bylo stanoveno jodové číslo, jehož nalezené hodnoty jsou seřazeny v tabulce č. 24.

Tabulka č. 24.

Navážka g	Sptřeba 0,0959 Br <sub>2</sub> ml	Jodové číslo
0,1010	11,82	142,4
0,0422	4,86	140,2
0,0845	9,70	139,4
0,1590	19,6	141,1
0,0501	5,92	140,5
Theorie: 173. Podle Hanuše: 160,6. Průměrem: 140,68.		

### Z á v ě r.

1. Byla vypracována nová polarometrická metoda přímého odměrného stanovení nenasycenosti organických sloučenin bromem v prostředí bezvodé kyseliny octové.

2. Byly nalezeny podmínky, při nichž byly vyloučeny nežádoucí vedlejší pochody.

3. K indikaci bylo použito polarometrické metody, současně kombinované s methodou potenciometrickou.

4. Byla připravena nová srovnávací elektroda chloranilová a sledována její funkce při redukčně-oxydačních titracích v bezvodé kyselině octové.

5. Takto upravenou methodou byly stanoveny tyto čisté látky: cyklohexen, dicyklopentadien, kyselina olejová, kyselina ricinolejová, kyselina eruková, styren, limonén; camphen, terpineol, pinen; sabinen; sabinol; alkohol skořicový a tyto oleje a silice: olej ricinový, olivový, řepkový, silice citronelová, rozmarinová, peprnomátová, thymiánová, eucalyptová, balsám copaivový, pryskyřice elemová, borovicová, gumigutová a ethyllinoleát.

6. Hodnoty, kterých bylo dosaženo při stanovení těchto látek a jež udávají jejich čistotu nebo jejich jodová čísla, jsou u všech sloučenin dokonale reprodukovatelné a potvrzují tak použitelnost vypracované metody.

Z ústavu pro chemii analytickou  
university Karlovy v Praze.

### S u m m a r y

1. The new polarometric method of direct titrimetric determination of unsaturated organic compounds has been worked out.

2. The conditions for elimination of disturbing secondary reactions have been investigated.

3. For indication of endpoint the polarometric and potentiometric combined method has been used.

4. The new chloranil reference electrode has been prepared and its behaviour during the redox titrations in nonaqueous acetic acid solutions has been investigated.

5. The following substances have been determined by means of this combined method: cyclohexene, dicyclopentadiene, elainic acid, ricinoleic acid, erucic acid, styrene, limonene, camphene, terpineol, pinene, sabinene, sabinol, cinnamyl alcohol, castor oil, olive oil, rape oil, essential oils of citronella, of rosemary, of peppermint, of thyme and of eucalyptus, balsam of copaiva, resin of elemi, of fir, of guggutiae and ethylester of linolic acid.

6. The values indicating the degree of purity (percentage) and the iodine numbers of substances mentioned are good reproducible and prove well the applicability of this method.

**Institute of Analytical Chemistry  
of Charles University, Prague.**

#### Literatúra

1. *Parker C. Mc Ilhiney*: Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 275 (1894).
2. *J. Hanuš*: Z. Untersuch. Nahr. Genussm. 4, 913 (1901).
3. *Parker C. Mc Ilhiney*: Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 1084 (1899).
4. *A. W. Francis*: Ind. Eng. Chem. 18, 821 (1926).
5. *S. P. Mulliken a R. L. Wakeman*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 275 (1935).
6. *I. B. Lewiss a R. B. Bradstreet*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 387 (1940).
7. *H. L. Johnson a R. A. Clark*: Anal. Chem. 91, 869 (1947).
8. *Ben Braae*: Anal. Chem. 12, 1461 (1949).
9. *Ch. L. Thomas, H. S. Block a J. Hoekstra*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 153 (1938).
10. *N. D. Dubois a D. A. Skooc*: Anal. Chem. 7, 624 (1948).
11. *O. Tomiček a J. Doležal*: Chemické listy 43, 193. (1949). — Acta Pharmaceutica Internationalis 1, 31, (1950)
- 11 a *O. Tomiček a A. Heyrovský*, Chemické listy 44, 169 (1950). Pharmaceutica Internationalis 1, 31, (1950).
12. *G. Bryant Bachman a Melvin I. Astle*: Journ. Amer. Chem. Soc. 64, 1303 (1942).
13. *W. Nernst a E. S. Merniam*: Z. Phys. Chem. 53, 235 (1905).
14. *L. R. Fresenius*: Z. Phys. Chem. 80, 81 (1912).
15. *R. Rosenthal, A. E. Lorch a P. Hammett*: Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 1795 (1937).
16. *M. I. Kolthoff a J. I. Lingane*: „Polarographie“, Interscience Publishers, New York, 1941.
17. *J. Heyrovský*: „Polarographie“, Wien, J. Springer 1941.
18. *G. R. Schultze*: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1552 (1934).