

Stanovení esterů karboxylových kyselin.

Estery karboxylových kyselin se zmýdelňují nadbytkem alkalického hydroxidu a nespoteřovaný hydroxid se titruje odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové nebo sírové. Aplikace konkrétního postupu je dána povahou analyzovaných vzorků. Estery rozpustné ve vodě se zmýdelňují vodným roztokem hydroxidu draselného a estery nerozpustné ve vodě se zmýdelňují alkoholickým roztokem hydroxidu draselného. Pro chemicky rezistentní a ve vodě nerozpustné estery se používá hydroxid draselný v diethylenglykolu. Rovněž reakční doba se volí individuálně. Estery rozpustné ve vodě se zpravidla zmýdelňují velmi snadno (30 minutové zahřívání na vroucí vodní lázni) zatímco zmýdelnění esterů nerozpustných ve vodě nebo chemicky rezistentních proběhne při vhodných podmínkách během 1-3 hodin.

Při obvyklém způsobu zmýdelňování esterů alkalický roztok pohlcuje značné množství oxidu uhličitého ze vzduchu. Je důležité zamezit přístupu vzdušného CO_2 ochranou trubičkou s natronovým vápnem a při titraci přidat nadbytek kyseliny chlorovodíkové, který se zpětně titruje odměrným roztokem hydroxidu draselného.

Stanovení esterů je ovlivňováno přítomností rušících složek (aldehydů, laktonů, amidů, β -diketonů apod.). Při stanovení esterů v přítomnosti aldehydů a vinylesterů, které při zmýdelňování tvoří místo alkoholů aldehydy, se provádí zmýdelnění v přítomnosti fenyhydrazinu a vzniklé fenyhydrazony již s hydroxidem draselným nereagují. Nízké koncentrace esterů se obvykle stanovují fotometricky na základě tvorby komplexu železitých solí s deriváty hydroxámové kyseliny.

Chemikálie

Destilovaná voda, převařená, vychlazená za nepřístupu CO_2 .

Hydroxid draselný p.a., vodný roztok o koncentraci $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. 37,1 ml (56,1 g) 50 % vodného roztoku KOH, prostého uhličitanu, se doplní převařenou destilovanou vodou na 1 litr. Uchovává se v láhvi s pryžovou zátkou.

Hydroxid draselný p.a., ethanolický roztok o koncentraci $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. 37,1 ml (56,1 g) 50 % vodného roztoku KOH, prostého uhličitanu, se doplní 96 % ethanollem na 1 litr.

Hydroxid draselný p.a., roztok v diethylenglykolu o koncentraci $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. 37,1 ml (56,1 g) 50 % vodného roztoku KOH, prostého uhličitanu, se doplní diethylenglykolem na 1 litr.

Kyselina chlorovodíková p.a., vodný roztok o koncentraci $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$.

Fenolftalein, 1% (m/v) ethanolický roztok, indikátor.

Provedení analýzy.

A. Zmýdelnění vodným roztokem hydroxidu draselného.

K analýze se navažuje 3-5 mmolů látky (obvykle 0,2 - 0,6 g). Kapaliny se navažují v zatavených skleněných baničkách. Do 100 ml baňky se zábrusem se napipetuje 20 ml $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ roztoku hydroxidu draselného. Při navážce látky do skleněné baničky se tato rozbije pod zmýdelňovacím činidlem tyčinkou, která se opláchne 2 - 3 ml destilované vody. Na baňku se nasadí zpětný chladič, který je nahoře opatřený ochrannou trubičkou s natronovým vápnem (zamezení přístupu CO_2) a baňka se zahřívá na vroucí vodní lázni po dobu 30 minut. Potom se zpětný chladič i stěny baňky opláchnou destilovanou vodou. Po přidání několika kapek indikátoru fenolftaleinu se přebytečný hydroxid draselný titruje $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ kyselinou chlorovodíkovou až do odbarvení indikátoru. Přidá se přebytek chlorovodíkové kyseliny (0,3 - 0,5 ml) a kyselý roztok se krátce povaří (vypuzení oxidu uhličitého). Přebytek odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové se titruje $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ roztokem hydroxidu draselného až do prvního růžového zabarvení, které je stálé asi 30 sekund. Stejným způsobem se provede slepý pokus.

B. Zmýdelnění ethanolickým roztokem hydroxidu draselného.

K analýze se navažuje 3-5 mmolů látky (obvykle 0,5 - 1 g). Do 100 ml baňky se zábrusem se k navážené látce přidá pipetou 20 ml 0,5 mol.l⁻¹ ethanolického roztoku hydroxidu draselného a na baňku se nasadí zpětný chladič, opatřený ochrannou trubičkou a natronovým vápnem. Baňka se zahřívá na vroucí lázni po dobu 1 - 3 hodiny podle charakteru analyzovaného vzorku. Po částečném ochlazení se vypláchne zpětný chladič 10 ml destilované vody a přebytečné množství hydroxidu draselného se titruje postupem uvedeným u postupu A. Stejným způsobem se provede slepý pokus.

C. Zmýdelnění hydroxidem draselným v diethylenglykolu.

K analýze se navažuje 3-5 mmolů analyzované látky a zmýdelnění se provádí 0,5 mol.l⁻¹ roztokem hydroxidu draselného v diethylenglykolu. Další postup je shodný s postupem B.

Výpočet zmýdelňovacího ekvivalentu (ZE):

$$ZE = \frac{m_n}{(V_1 - V_2) \cdot c_{HCl}}$$

kde

m_n je navážka analyzovaného vzorku v mg

V_1 je spotřeba odměrného roztoku 0,25 M kyseliny chlorovodíkové v ml při analýze slepého pokusu

V_2 je spotřeba odměrného roztoku 0,25 M kyseliny chlorovodíkové v ml při analýze vzorku

c_{HCl} je koncentrace kyseliny chlorovodíkové v mol.l⁻¹.

Při technických analýzách se mnohdy stanovují estery v různých směsích (tucích, voscích apod.). V takových případech se vyjadřuje obsah esterů tzv. číslem zmýdelnění, které je dáno množstvím KOH v mg, potřebným ke zmýdelnění 1 g směsi.

Literatura

Jureček M.: Organická analýza. II., NČAV, Praha 1957, str. 328 -333.

Berka A.: Vybrané kapitoly z analýzy organických látek na základě reakcí funkčních skupin. SPN, Praha 1975, str. 192 -199.