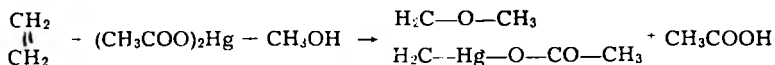


METOXI-MERCURAREA ULEIURILOR VEGETALE ȘI ANIMALE

L. Mártonfi, Claudia Szánthó, Stefania Neumann, L. Fülöp

Dublele legături dintr-o catenă de carbon reacționează cu acetat de mercur (II), formînd diferite tipuri de aducți (1), iar în prezența unui exces de metanol are loc o metoxi-mercurare (2) de următorul tip:



În lucrările lor referitoare la metoxi-mercurarea și separarea cromatografică a esterilor metalici ai acizilor grași nesaturați, *Jantzen* și colab. (2, 3, 4) arată că această reacție se petrece — în anumite condiții — cantitativ, la nivelul dublelor legături, în 12—48 ore. Pentru a asigura o saturare completă, autorii recomandă întrebuintarea unei soluții 5% de acetat de mercur (II) în metanol, în exces de 100%, care se calculează după formula:

$$\text{g ester metilic} \cdot \frac{\text{cifra de iod}}{40} = \text{g } (\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ Hg}$$

Pentru determinarea cantității de mercur adăugat, autorii au efectuat titrarea excesului cu complexonat de zinc, după metoda *B. Budesinsky* (5).

Conform constatărilor lor, reacția de metoxi-mercurare poate fi întrebuintată pentru diferențierea și separarea cromatografică a izomerilor *cis* și *trans*, precum și a mono-, di- și polienilor.

Lucrarea de față se ocupă cu studiul metoxi-mercurării a diferitelor uleiuri vegetale și animale, în scopul de a stabili o metodă pentru caracterizarea acestora pe baza cantității de mercur adăugat, care — ca și indicele de iod — este în funcție de dublele legături ale acizilor grași nesaturați din trigliceride.

Partea experimentală

Am studiat metoxi-mercurarea următoarelor uleiuri vegetale și animale: uleiul de floarea soarelui, de germen de porumb, de in, de măsline, de ricin și untură de pește.

Aplicînd metoda preconizată de *Jantzen*, am obținut rezultate nesatisfăcătoare, atît în privința metoxi-mercurării, care era incompletă din cauza insolubilității în metanol a uleiurilor studiate, cît și în privința retrării excesului de mercur, deranjată de prezența uleiului metoxi-mercurat, fapt care a condus la rezultate divergente, neprecise.

Pentru înlăturarea acestor inconveniente, am solubilizat uleiurile în metanol, cu ajutorul cloroformului, iar înainte de titrarea excesului de mercur, am precipitat produsul metoxi-mercurat prin diluare cu apă, separîndu-l prin filtrare. Filtratul trebuie să fie perfect clar, deoarece prezența urmelor de ulei metoxi-mercurat (de ex. slabă opalescență a filtratului) duce la rezultate false. La diluarea soluției metanolice cu apă, se separă cloroformul și se dizolvă cea mai mare parte a produsului metoxi-mercurat concomitent precipitat, fapt ce favorizează obținerea filtratelor clare.

Cantitatea necesară de acetat de mercur (II) se calculează după formula mai sus prezentată, valabilă și în cazul trigliceridelor. Trebuie menționat că nu este strict necesară o cantitate dublă de acetat de mercur — așa cum apare din formulă — deoarece se obțin saturări complete și în prezența unui exces de 20—30%, față de cantitatea teoretică. Astfel, lucrînd cu o cantitate fixă de acetat de mercur,

cantitatea de ulei poate să varieze între limite destul de largi. De ex.: dacă se întrebuițează 10 ml dintr-o soluție de 6—6,5% de acetat de mercur, se pot lua următoarele cantități maxime ale uleiurilor studiate de noi:

Ulei de floarea soarelui	0,20—0,30 g
Ulei de germeni de porumb	0,20—0,30 „
Ulei de in	0,15—0,20 „
Ulei de măsline	0,30—0,40 „
Ulei de ricin	0,30—0,40 „
Untură de pește	0,17—0,22 „

Titarea excesului de mercur am făcut-o cu soluție de tiocianat de amoniu. 0.1 n, în prezența alauului feriamoniacal, metodă care s-a dovedit mai bună decît cea complexometrică.

Reactivii folosiți

Soluție de acetat de mercur 6,0—6,5%, stabilizată. Într-un balon cotel de 100 ml se pune 6,5 g $(\text{CH}_3\text{CCO})_2\text{Hg}$, se adaugă 10 g acid acetic glacial și se completează cu metanol pînă la semn; se lasă să stea cîteva ore, agitînd din cînd în cînd, apoi se filtrează:

- Soluție de tiocianat de amoniu 0.1 n.
- Alaun feriamoniacal, indicator F. R. VII.
- Acid nitric diluat, reactivi F. R. VII.
- Cloroform.

Tehnica metodei

Într-un balon cotel de 50 ml se cîntărește exact cantitatea de ulei indicată, se dizolvă în 3 ml cloroform, se adaugă 10 ml (respectiv cantitatea calculată) soluție de acetat de mercur; se agită cîteva secunde, se tratează cu 5 ml acid nitric diluat și se completează cu apă, pînă la semn. Se agită puternic și se filtrează, aruncînd prima porțiune de 10 ml. Luăm 25 ml din filtrat, adăugăm 2 ml soluție de alaun feriamoniacal și titrăm cu tiocianat de amoniu 0,1 n, pîna la virajul brun deschis al soluției.

Paralel se execută și o probă martor, fără ulei.

1 ml tiocianat de amoniu 0.1 n corespunde la 0,0164 g acetat de mercur (II), respectiv 0,01003 g mercur metalic.

Procentajul de mercur adîționat se calculează după formula

$$\frac{2(N -) \cdot 1,003}{p} = \text{Hg}\%$$

În care:

N = numărul ml întrebuițati la titrarea probei martor,

n = numărul ml întrebuițati la titrarea probei,

p = g de grăsime cîntărită.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabelele 1—6, fiecare întocmit pe baza a șase metoxi-mercurări, executate în serie. Tabelele cuprind numai următoarele date mai importante: cantitatea cîntărită de ulei, mercurul adîționat, exprimat în procente și mercurul adîționat, exprimat în procente de iod. Drept bază de comparație am trecut și rezultatele a șase determinări de indice de iod.

Din rezultate reiese că în urma metoxi-mercurării consumul de mercur exprimat în procente, formează pentru fiecare ulei un indice caracteristic, proporțional cu indicele de iod, pe care îl putem denumi „indice de mercur”.

Valorile obținute la metoxi-mercurare în serie a uleiurilor studiate, cu excepția unturii de pește, sînt mai concordante decît cele obținute la determinarea indicelui de iod (tabelul nr. 7), și astfel indicele de mercur reprezintă o valoare mai exactă în caracterizarea uleiurilor.

Tabelul nr. 1.
Metoxi-mercurarea uleiului de floarea soarelui

Cantitatea cîntărită	Hg adîţionat ‰	Hg adîţionat exprimat în J ‰	Indice de iod După F. R. VII.
0,3332	102,0	129,1	130,5
0,2756	103,8	131,4	129,5
0,2725	102,6	129,9	131,5
0,2700	103,0	130,3	130,0
0,2851	101,9	129,0	129,2
0,2931	102,5	129,7	123,7
Medii	102,6	129,9	129,1
Diferenţa între valoarea maximă şi minimă	1,9	2,4	7,2

Tabelul nr. 2.
Metoxi-mercurarea uleiului de germeni de porumb

Cantitatea cîntărită	Hg adîţionat ‰	Hg adîţionat exprimat în J ‰	Indice de iod După F. R. VII.
0,3022	90,5	114,6	117,6
0,3080	88,9	112,5	115,0
0,3089	88,9	112,5	116,3
0,3044	91,9	116,3	117,0
0,3263	90,8	115,0	118,4
0,3284	89,6	113,4	118,4
Medii	90,1	114,0	117,0
Diferenţa între valoarea maximă şi minimă	2,3	3,8	3,4

Tabelul nr. 3.
Metoxi-mercurarea uleiului de in

Cantitatea cîntărită	Hg adîţionat ‰	Hg adîţionat exprimat în J ‰	Indice de iod După F. R. VII.
0,1622	135,8	171,9	170,0
0,1770	135,6	171,6	169,0
0,1681	136,2	172,4	162,0
0,1794	136,0	172,2	168,7
0,1634	138,0	174,2	170,1
0,1640	137,0	173,2	169,5
Medii	136,4	172,5	168,3
Diferenţa între valoarea maximă şi minimă	2,4	2,6	8,1

Tabelul nr. 4.
Metoxi-mercurarea uleiului de măsline

Cantitatea cîntărită	Hg adîionat %	Hg adîionat exprimat în J %	Indice de iod După F. R. VII.
0,3178	68,3	86,4	83,9
0,2945	68,0	86,0	83,1
0,2668	68,0	86,0	83,7
0,2719	67,6	85,5	83,4
0,2878	67,5	85,4	82,0
0,3297	67,1	85,0	80,2
Medii	67,7	85,7	82,7
Diferența între valoarea maximă și minimă	1,2	1,4	3,7

Tabelul nr. 5.
Metoxi-mercurarea uleiului de ricin

Cantitatea cîntărită	Hg adîionat %	Hg adîionat exprimat în J %	Indice de iod După F. R. VII.
0,3860	66,7	84,4	84,6
0,3550	66,3	83,9	85,1
0,4112	66,6	84,3	85,0
0,4340	66,6	84,3	84,5
0,2838	66,8	84,7	83,5
0,3598	65,7	83,4	83,8
Medii	66,6	84,2	84,4
Diferența între valoarea maximă și minimă	1,1	1,3	1,6

Tabelul nr. 6.
Metoxi-mercurarea unturii de pește

Cantitatea cîntărită	Hg adîionat %	Hg adîionat exprimat în J %	Indice de iod După F. R. VII.
0,2069	114,1	144,4	143,1
0,2089	113,1	143,3	144,8
0,2119	114,3	144,7	144,3
0,2320	111,0	140,5	142,8
0,2031	115,0	145,5	143,7
0,2000	112,3	142,1	144,2
Medii	113,3	143,4	143,8
Diferența între valoarea maximă și minimă	4,0	5,0	2,0

Tabelul nr. 7.
Diferențe între valori maxime și minime la 6 determinări

	Indice de mercur exprimat în iod			Indice de iod		
	Maxim	Minim	Dife- rența	Maxim	Minim	Dife- rența
Ulei de floarea soarelui	131,4	129,0	2,4	131,5	123,7	7,2
Ulei de germeni de porumb	116,3	112,5	3,8	118,4	115,0	3,4
Ulei de in	174,2	171,4	2,6	170,1	162,0	8,1
Ulei de măsline	86,4	85,0	1,4	83,9	80,2	3,7
Ulei de ricin	84,7	83,4	1,1	85,1	83,5	1,6
Untură de pește	145,5	140,5	5,0	144,8	142,8	2,0

Reacția de metoxi-mercurare se petrece în câteva secunde, deci și executarea metodei este rapidă, necesitând maximum 30 minute.

Trebuie menționat că valorile calculate după formula dată nu corespund pe deplin realității, deoarece la diluarea cu apă a soluției metanolice, se separă o anumită cantitate de cloroform și astfel cei 25 ml luați în lucru nu reprezintă jumătatea soluției, ci cu cc. 4 la sută mai mult, deci rezultatul obținut trebuie mărit cu 4 la sută, pentru a obține valoarea reală. Indicele de mercur fiind însă un factor de proporționalitate, această corecție nu este absolut necesară, dacă se procedează la fel în fiecare caz de determinare.

Luând în considerare rezultatele experimentale și datele referitoare la indicii de iod (6, 7, 8), propunem stabilirea următorilor indici de mercur, pentru uleiurile studiate:

	valoarea găsită	valoarea corectată
Ulei de floarea soarelui	95—114	99—119
Ulei de germeni de porumb	88—103	92—107
Ulei de in	134—155	139—161
Ulei de măsline	63—67	66—70
Ulei de ricin	63—69	66—72
Untură de pește	118—138	123—144

Concluzii. Pe baza consumului de mercur adăugat am stabilit o nouă metodă pentru caracterizarea cifică a uleiurilor vegetale și animale.

În cazul uleiurilor studiate, metoda s-a dovedit mai exactă (cu o singură excepție) și mai rapidă decât determinarea indicelui de iod.

Propunem introducerea metoxi-mercurării în analiza grăsimilor și a noțiunii de indice de mercur, în caracterizarea lor.

Sosit la redacție: 20 octombrie 1965.

Bibliografie

1. K. A. HOFMANN, J. SAND: Ber. dtseh. chem. Ges. (1900), 33, 1840; 2. E. JANTZEN și colab.: Fette, Seifen, Anstrichmittel (1961), 8, 685; 3. E. JANTZEN, H. ANDREAS: Chem. Ber. (1959), 5; 4. E. JANTZEN, H. ANDREAS: Chem. Ber. (1961), 3, 628; 5. B. BUDESINSKY: Collect. Czech. Chem. Com. (1957), 22, 1147; 6. HASKÓ L.: Zsírok és olajok kémiaja. (1954), 154; 7. Farmacopeea Română — ediția a VII-a, București, 1956; 8. Hagers Handb. Pharm. Praxis. (1930), II, 296; 9. KOVÁCS: Gyógyszerészet, (1964), 6, 216.