

SPOSÓB ROZDZIELANIA MIESZANIN ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH DO CELÓW ANALIZY JAKOŚCIOWEJ

w/g H. Staudingera¹⁾.

Podział związków na grupy polega na rozdzielaniu mieszaniny zapomocą destylacji na dwie zasadnicze części: substancje niskowrzące (oznaczone dalej przez NW) o temp. wrzenia do 140° i wysokowrzące (WW) — powyżej 140° oraz nietlotne. Każdą z tych zasadniczych części dzieli się na dalsze grupy na podstawie rozpuszczalności danych związków w wodzie i w eterze. Do I. grupy należą substancje rozpuszczalne w eterze, natomiast trudno lub nierozpuszczalne w wodzie, do II. — rozpuszczalne zarówno w eterze jak i w wodzie, do III. — nierozpuszczalne w eterze, a rozpuszczalne w wodzie, do IV. — trudno lub nierozpuszczalne w eterze i w wodzie, do V. zaś substancje, które pod działaniem wody ulegają rozkładowi.

Przystępując do badania próbki w/g przytoczonego niżej schematu, musimy mieć na uwadze, że sposób ten nie obejmuje wszystkich związków organicznych i nie zawsze prowadzi do dokładnego wyodrębnienia poszczególnych składników mieszaniny, lecz daje możność zorientowania się co do chemicznego charakteru badanej substancji.

Najpierw należy wykonać szereg wstępnych prób uprzednio opisanych, a mianowicie: zbadać jakie pierwiastki wchodzą w skład substancji, oznaczyć temperaturę wrzenia (ew. topnienia), w razie mieszaniny wykonać z częścią próbki destylację frakcjonowaną (ew. pod zmniejszonym ciśnieniem), oznaczyć rozpuszczalność: w wodzie, kwasach, zasadach, eterze i i. organicznych rozpuszczalnikach.

Jest rzeczą bardzo ważną odrazu wyjaśnić czy mamy do czynienia z jednym związkiem, czy też mieszaniną różnych substancyj. Jednorodne związki stałe, które topią się i wrą bez rozkładu, posiadają temperaturę topnienia nie ulegającą zmianie po przekrystalizowaniu, oraz stałą temperaturę wrzenia. Przy destylacji frakcje początkowe i końcowe danego związku posiadają te same ciężary właściwe i refrakcje. W produktach technicznie czystych powyższe właściwości wahają się w mniej lub więcej wąskich granicach.

Wstępne próby destylacji frakcjonowanej oraz rozpuszczalności pozwalają zorientować się, czy uda się rozdzielić badaną mieszaninę w tak prosty sposób na poszczególne składniki. Przytem zwraca się uwagę, czy podczas tych czynności nie zachodzi rozkład badanej substancji. Rozkład podczas rozpuszczania w wodzie powoduje ogrzanie mieszaniny.

¹⁾ H. Staudinger. Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 2. Auf. mitbearbeitet von W. Frost, 1929.

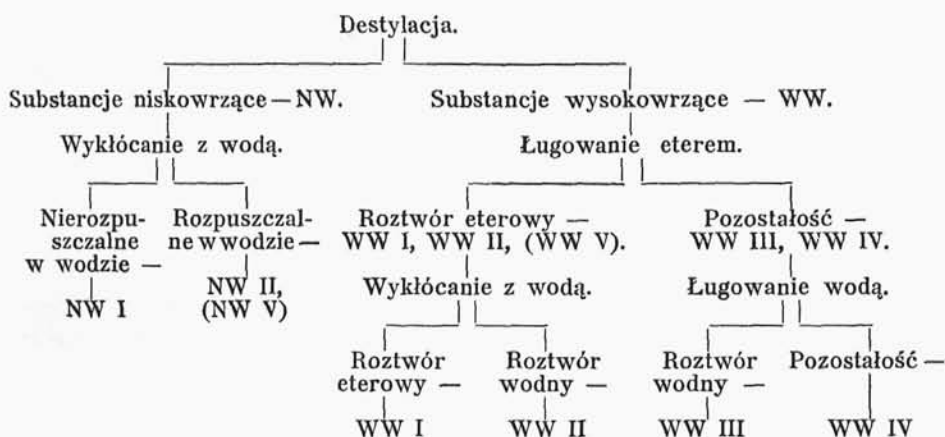
Berl — Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8 wyd. 1931.

Oddzielanie niskowrzących od wysokowrzących składników. Wykonać je należy w ten sposób, że, wstawiając kolbkę do wrzącej łaźni wodnej, odpędza się frakcję wrzącą do 100° , resztę destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (temperatura łaźni $70 \div 80^{\circ}$). Odbieralnik należy chłodzić mieszaniną oziębiającą. Tę drugą frakcję destyluje się ponownie już pod zwykłym ciśnieniem i oddziela frakcję wrzącą do 140° , którą oznaczyliśmy literami NW oraz powyżej 140° , którą oznaczyliśmy WW.

Cyframi rzymskimi, jak wspomniano wyżej, oznaczono grupy w zależności od rozpuszczalności ich w wodzie i w eterze.

Schemat 1.

Podział na grupy.



Badanie związków niskowrzących (NW)¹⁾.

Najpierw staramy się rozdzielić je zapomocą destylacji frakcjonowanej, stosując kolumnienkę rektyfikacyjną. Gdy dokładne rozdzielenie nie udaje się, wówczas badamy osobno na rozpuszczalność frakcje wrzące poniżej i powyżej $90 \div 100^{\circ}$, jak również sprawdzamy czy zachodzi rozkład pod działaniem wody (grupa NW V).

Rozpuszczalność należy oznaczyć wpierw w małej próbce, skłócając ją w małym cylinderku z 3-krotną ilością wody. Gdy objętość wody nieznacznie zwiększy się skutkiem rozpuszczenia w niej niewielkiej ilości destylatu, to postępować dalej w/g niżej podanego schematu 2), gdy zaś próbka całkowicie rozpuszcza się — w/g schematu 3). Gdy rozpuści się

¹⁾ Reakcje niektórych związków podane są w dalszych rozdziałach.

znaczna część próbki, resztę destylatu należy skłócić z 5 ÷ 10-krotną ilością wody i osobno badać część rozpuszczalną i nierozpuszczalną w wodzie w/g schematów 2) i 3). Do powyższego rozdzielania zwykle lepiej brać nie czystą wodę, lecz nasycony roztwór soli.

Gdy w próbce są obecne związki, należące do grupy NW V (bezwodniki lub chlorobezwodniki kwasów), wyodrębnić je można zapomocą destylacji frakcjonowanej. Poza tem można działać na te związki aniliną na zimno; otrzymane tą drogą pochodne oddzielić zapomocą destylacji lub też rozłożyć je, dodając wody, powstałe kwasy oddzielić od reszty składników w zwykły sposób.

NW I. Substancje rozpuszczalne w eterze, natomiast trudno i nierozpuszczalne w wodzie. Schemat 2.

A. Związki wybitnie kwaśne — nie występują w grupie NW I.

B. Związki słabo kwaśne: alifatyczne związki nitrowe i merkaptany w grupie tej występują.

C. Zasady — nie występują w grupie NW I.

D. Substancje obojętne: alifatyczne estry i acetale, paraldehyd, ketony (C_4 do C_6), alifatyczne etery, alkohole (C_4 do C_5), węglowodory, pirol, estry kwasów azotowego i azotawego, pochodne chlorowcowe alifatyczne (chloroform i t. p.), chlorobenzen, alifatyczne związki zawierające siarkę (siarczki węgla) w grupie tej występują.

Poszczególne składniki, wchodzące do grupy NW I, należy ponownie rozdzielić zapomocą destylacji frakcjonowanej z kolumnką. Gdyby frakcje zawierały jeszcze związki rozpuszczalne w wodzie, usunąć je wyklócając wielokrotnie z wodą, a następnie wodny roztwór wyklócić z eterem (lub frakcjonować) celem uniknięcia strat składników trudno rozpuszczalnych w wodzie, należących do tej grupy.

Związki o charakterze kwasów usunąć przez wyklócenie z 2n-lugiem.

Obecność alkoholów stwierdza się i wyodrębnia je zapomocą bezwodnika ftalowego.

Estry zmydla się przez gotowanie 1 ÷ 2 godzin z 10%-ym wodnym lugiem potasowym. Otrzymaną warstwę alkalicznego roztworu bada się na obecność kwasów; nieraz, po zakwaszeniu kwasem siarkowym, występuje charakterystyczny zapach, zwykle zaś ekstrahuje się eterem w ciągu 12 ÷ 24 godzin w przyrządzie ekstrakcyjnym i utożsamia kwasy. Otrzymane z estrów niższe alkohole mogą pozostać w warstwie niezmydlonej, skąd wmyć je należy wodą, połączyć z roztworem alkalicznym, wydestylować i utożsamiać. Alkohole nierozpuszczalne w wodzie można wyekstrahować eterem i wyodrębnić w postaci kwaśnych ftalanów.

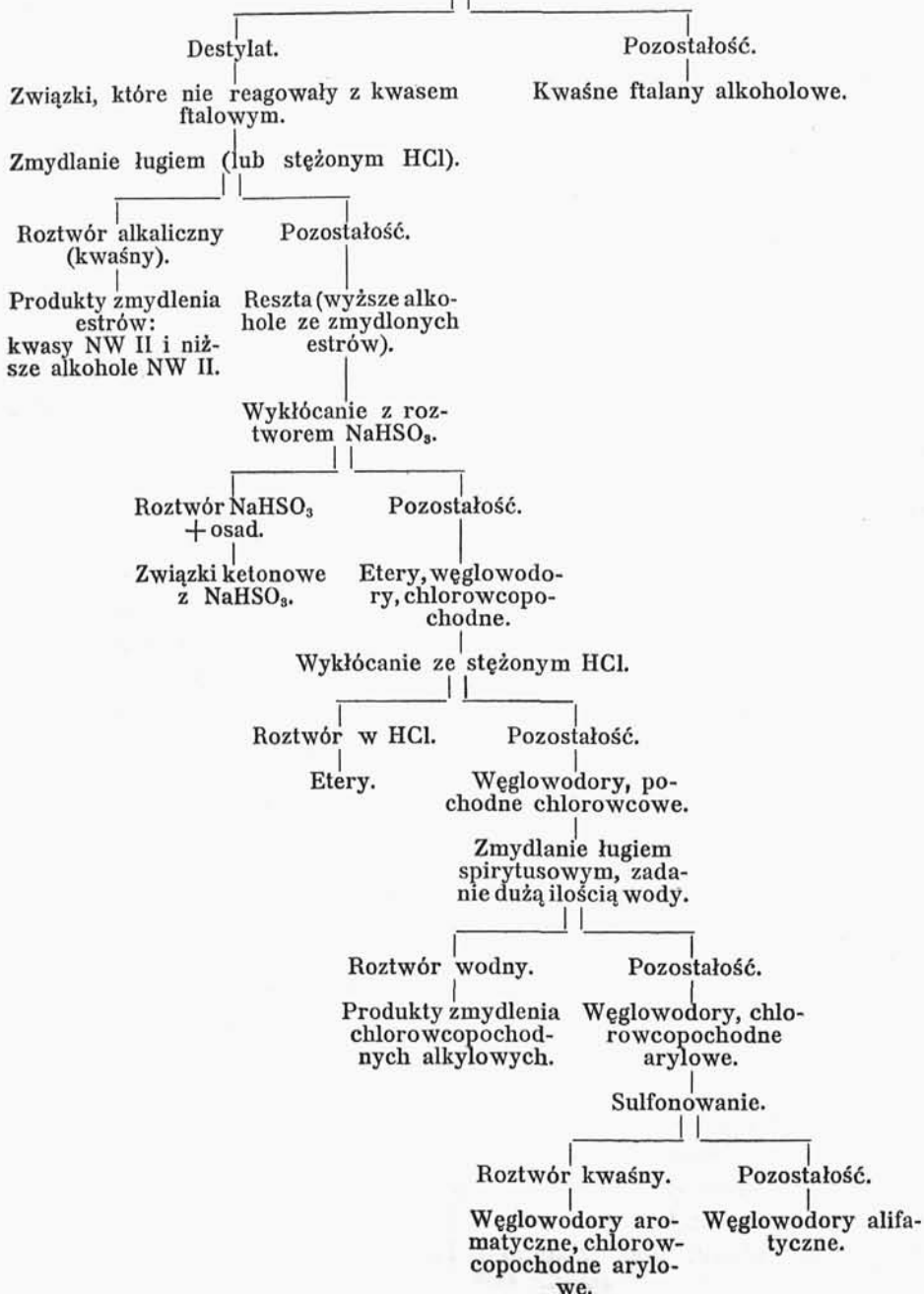
Gdy w badanej mieszaninie są obecne pochodne chlorowcowe, które ulegają zmydleniu pod działaniem ługu (co łatwo stwierdzić w odrębnej próbce przez zmydlenie 5%-ym roztworem NaOH w alkoholu

Schemat 2.

NW I. Substancje rozpuszczalne w eterze, trudno i nierozpuszczalne w wodzie.

Wyższe alkohole, estry, wyższe ketony, etery, węglowodory, pochodne chlorowcowe (reszta związków tej grupy nie uwzględniona).

Działanie bezwodnikiem kwasu ftalowego i destylacja (wyklócanie z eterem).



metylowym — powstają odpowiednie sole sodowe), to estry należy zmydlać stężonym kwasem solnym.

Ketony wydziela się w zwykły sposób przez działanie stężonym NaHSO_3 . Wodny roztwór lub zawiesinę związków z NaHSO_3 zadaje się sodą, gotuje i ekstrahuje ketony eterem. Następnie celem utożsamienia można otrzymać z nich pochodne (semikarbazony lub p-nitrofenylohydrozyny).

Niższe etery jak np. etylowy można oddzielić, dodając kroplami do silnie oziębionej cieczy dymiącego kwasu solnego, w którym eter rozpuszcza się. Wyższe etery można zmydlić 50%-ym kwasem jodowodorowym, w kwasie solnym nie rozpuszczają się one. Do utożsamienia przemytych i wysuszonych nad sodem eterów może służyć oznaczanie ciężaru właściwego i refrakcji.

Alifatyczne pochodne chlorowcowe można zmydlić ługiem, otrzymując odpowiednie węglowodory. Jodopochodne tworzą sole z dwumetyloaniliną lub trójmetyloaminą, oraz estry z p-nitrobenzoesanem srebrnym.

Węglowodory nienasycone odbarwiają roztwór bromu w siarczku węgla, a także zalkalizowany sodą roztwór nadmanganianu potasowego, przyczem wydziela się MnO_2 .

Węglowodory aromatyczne nie dają tych reakcyj, rozpuszczają się i sulfonują przy skłócaniu i słabem ogrzaniu z 10%-ym oleum, poczem dają się regenerować. Można je (lub ich chlorowcopochodne) nitrować, a następnie rozdestylować.

Węglowodory nasycone nie reagują z przytoczonymi odczynnikami.

Acetale i paraldehyd można rozłożyć przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem solnym, występuje zapach aldehydu. Estry kwasów azotawego i azotowego łatwo ulegają zmydleniu. Pirol, tiofen, siarczki węgla dają reakcje opisane w dalszych rozdziałach. Olejki gorczyczne rozróżniamy na podstawie ich ciężaru właściwego i refrakcji oraz przeprowadzając je w pochodne tiomocznika.

NW II. Substancje łatwo rozpuszczalne w wodzie i w eterze. Schemat 3.

A. Związki wybitnie kwaśne: niższe kwasy tłuszczowe (ew. nitrometan) występują w tej grupie.

B. Związki słabo kwaśne — nie występują w grupie NW II.

C. Zasady: alifatyczne aminy, zasady pirydynowe oraz

D. Substancje obojętne: aldehydy, niższe ketony i alkohole, niższe nitryle również występują w tej grupie.

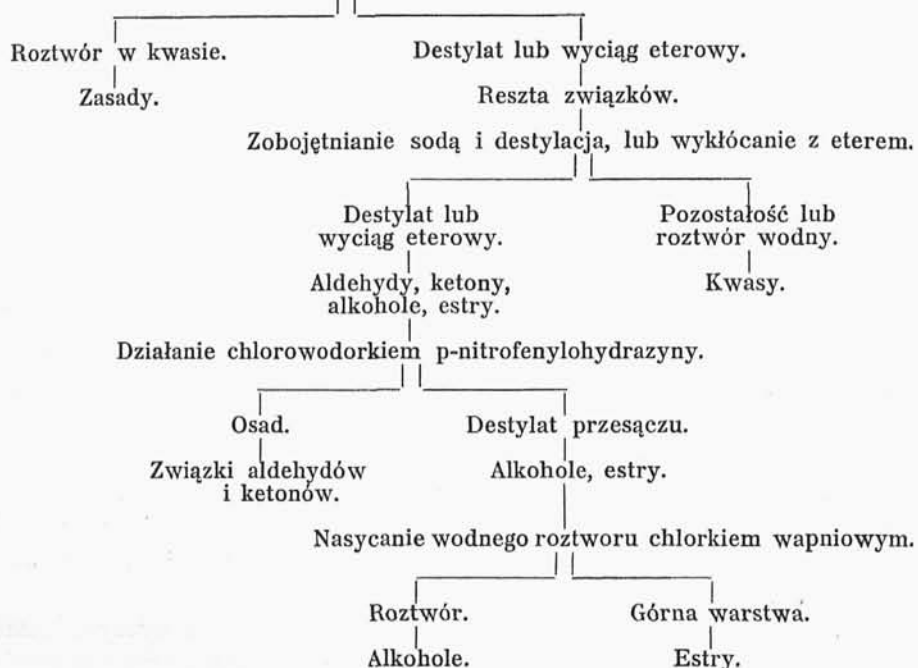
Kwasy i zasady jednocześnie nie mogą znajdować się w tej grupie, gdyż nie tworzą soli wrzących poniżej 140° .

Schemat 3.

NW II. Substancje rozpuszczalne w wodzie i w eterze.

Kwasy, zasady, aldehydy, ketony, alkohole, estry (acetonitryl nie uwzględniony).

Destylacja lub wyklócanie z eterem po zakwaszeniu kwasem solnym.



Kwasy lub zasady zobojętnia się ostrożnie i dokładnie ługiem, lub do bardzo słabo kwaśnego odczynu kwasem solnym. Substancje obojętne wyodrębnia się wtedy zapomocą destylacji lub wyklócania z eterem.

Gdy chodzi o wyodrębnienie kwasów z wodnego roztworu, zakwasza się go kwasem solnym i ekstrahuje w odpowiednim przyrządzie eterem w ciągu dłuższego czasu. Eterowy wyciąg suszy się nad bezwodnym siarczanem sodowym i odpędza ostrożnie eter w możliwie niskiej temperaturze. W celu utożsamienia można przeprowadzić kwasy przez ogrzanie z aniliną lub toluidyną w anilidy lub toluidydy. Od kwasu mrówkowego można oddzielić inne kwasy po uprzednim jego utlenieniu. Gdy są tylko kwasy wyższe od mrówkowego, można wprost zobojętnić wodny roztwór, odparować go do suchości, podzielać chlorkiem tionylu, następnie aniliną, otrzymuje się anilidy.

Obecność siarki świadczy o tiokwasach.

Roztwory wodne zasad, zawierających azot, mogą posiadać albo obojętny odczyn jak pirydyna i jej homologi (utożsamić można je w postaci pikrynianów), albo odczyn alkaliczny jak aminy alifatyczne i pi-

perydyna. Do utożsamiania mogą służyć pochodne benzoylowe, a dla amin trzeciorzędnych — pikryniany.

Aldehydy i ketony można strącić z wodnego roztworu badanej grupy związków zapomocą wodnego roztworu chlorowodoru p-nitrofenylohydrazyny. Alkohole i estry dają się wtedy wydestylować z zobojętnionego przesączu.

Ketony i alkohole w nieobecności aldehydów i estrów można rozdzielić, gotując mieszaninę około godziny z nadmiarem chlorku p-nitrobenzoylu i odpędzając następnie ketony. Mała zawartość wody nie przeszkadza reakcji.

Aldehydy od ketonów różnią się działaniem na amonjakalny roztwór azotanu srebrowego. Aldehydy strącają się natychmiast z wodnych roztworów zapomocą chlorowodoru p-nitrofenylohydrazyny, ketony zaś po krótkim ogrzaniu.

Mieszaninę, pozbawioną aldehydów i ketonów, bada się w części próbki na obecność estrów zapomocą zmydlenia mianowanym ługiem.

Od alkoholów w roztworze wodnym estry udaje się często oddzielić przez wysalanie tych ostatnich chlorkiem wapniowym. Alkohole wyodrębnić można po traktowaniu ich bezwodnikiem ftalowym.

Alkohole nienasycone redukują od razu roztwór nadmanganianu, alkohole nasycone redukują go stopniowo po dłuższym staniu.

Substancje obojętne, zawierające azot — nitryle — zmydla się 18%-ym kwasem solnym lub 20%-ym ługiem potasowym, poczem stwierdzić można obecność amonjaku i utożsamić otrzymany kwas.

NW III i NW IV. Substancji niskowrzących nierozpuszczalnych w eterze lecz rozpuszczalnych w wodzie, oraz nierozpuszczalnych i w eterze i w wodzie nie spotykamy.

NW V. Związki ulegające rozkładowi pod działaniem wody.

Po wykonaniu wstępnych prób, stwierdzających obecność substancji należących do grupy NW V, badamy próbkę na bezwodnik octowy, chlorowcobezwodniki alifatycznych kwasów i izocyjanki.

Badanie związków wysokowrzących (WW).

Po oddzieleniu substancji wysoko- od niskowrzących (jak wyżej) bada się je w małej próbce na rozpuszczalność i rozkład pod działaniem wody. Rozpuszczalność substancji stałych stwierdza się po odparowaniu paru kropel eteru lub wody, któremi traktowało się te substancje. Podział na grupy na podstawie rozpuszczalności nie zawsze jest wyraźny.

W celu oddzielenia grup WW I i WW II od WW III i WW IV ługuje się pozostałość po odpędzeniu bardziej lotnych składników, jeden raz z 10 ÷ 15-krotną ilością eteru, a następnie jeszcze dwa razy, biorąc 3 ÷ 5-krotną jego ilość.

Gdy zaś mamy roztwór wodny substancji, a więc tylko grupy WW II i WW III, to pierwszą z nich (WW II), rozpuszczalną również i w eterze, ekstrahujemy w ciągu kilku godzin eterem w przyrządzie ekstrakcyjnym.

W celu oddzielenia grupy WW I od WW II odpędzamy eter, pozostałość ługujemy 5 ÷ 10-krotną ilością wody, następnie sączymy i przemywamy niewielką ilością wody.

Gdy zaś mamy ciecz, nierozpuszczalną w wodzie, należącą do grupy WW I i chcemy oddzielić ją od warstwy wodnego roztworu grupy WW II, to rozpuszczamy w pierw tę ciecz w małej ilości eteru, oddzielamy w rozdzielaczu, a następnie warstwę eterową przemywamy kilkakrotnie małymi ilościami wody.

Rozdział grup WW III i WW IV uskuteczniamy, działając 10 ÷ 15-krotną ilością wody, ew. słabo podgrzanej.

Grupę WW V wyodrębniamy zapomocą opisanych wyżej metod fizycznych, lub też działając wodą albo aniliną.

WW I. Substancje łatwo rozpuszczalne w eterze, natomiast trudno lub nierozpuszczalne w wodzie. Schematy 4 i 5.

A. Związki wybitnie kwaśne: wyższe kwasy tłuszczowe, alifatycznoaromatyczne kwasy oraz takie produkty podstawienia, które zawierają grupę: nitro, amino, hydroksy (OH), oraz nitro- i chlorowcofenole.

Kwasy te tworzą sole sodowe po skłóceniu z kwaśnym węglanem sodowym oraz z 2n-roztworem sody.

B. Związki słabo kwaśne — takie, które z wyżej wymienionymi odczynnikami nie tworzą soli, natomiast dają je z 2n-ługiem: fenole, naftole, produkty ich podstawienia, połączenia enolowe, pochodne imin kwasów.

C. Zasady: aromatyczne, wyższe alifatyczne i produkty ich podstawienia.

D. Substancje obojętne: aldehydy, alkohole, słabo zasadowe aminy, aminy i anilidy kwasów, estry, związki nitrowe, ketony, etery, węglowodory i chlorowcowe pochodne.

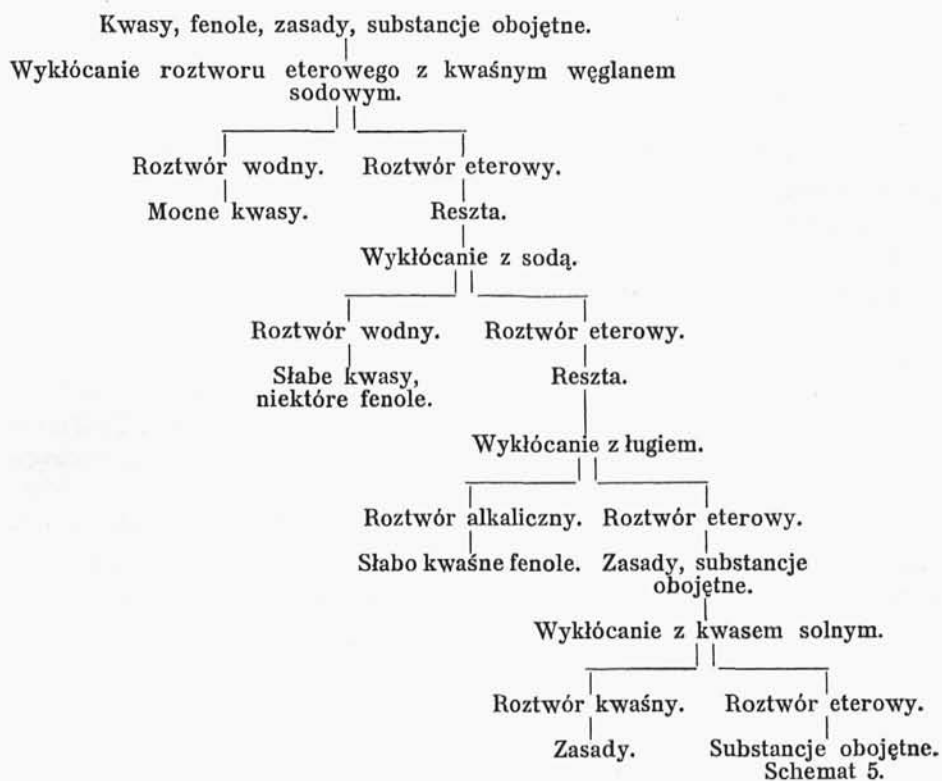
Część¹⁾ badanej próbki w roztworze eterowym wyklócamy z 2n-ługiem oraz część z 2n-kwasem. Obserwujemy jednocześnie, czy nie zachodzi zesmalanie lub utlenianie na powietrzu (pociemnienie).

Roztwór eterowy wyklócamy każdorazowo w ciągu kilku minut ze stężonym kwaśnym węglanem sodowym, następnie z 2n-sodą, 2n-ługiem i z 2n-kwasem solnym. Niektóre estry mogą ulec zmydleniu pod działaniem ługu, a niektóre aminy kwasów i anilidy rozkładają się w obecności kwasu. Wodne wyciągi wyklóca się z eterem w celu

¹⁾ Ze względu na możliwą obecność substancji, ulegających rozkładowi pod wpływem przytoczonych odczynników.

Schemat 4.

WW I. Substancje rozpuszczalne w eterze, trudno i nierozpuszczalne w wodzie.



oczyszczenia ich od substancyj dość trudno rozpuszczalnych w wodzie. Następnie alkaliczne wyciągi zakwasza się (możliwie niezwłocznie, aby uniknąć rozkładu), a kwaśne alkalizuje. Gdyby wydzieliły się przytem substancje stałe, należy je odsączyć, a ciekłe oddzielić w rozdzielaczu po wyklócaniu z eterem. Otrzymane wodne roztwory należy wyklócić z eterem, chociażby po zalkalizowaniu lub zakwaszeniu nie dało się zauważyć wydzielania nierozpuszczonych substancyj. Aromatyczne aminokwasy strącają się podczas ostrożnego zakwaszania alkalicznego roztworu, a przy dalszem dodawaniu kwasu rozpuszczają się ponownie. Przed wyklócaniem z eterem tak mocno zakwaszonego roztworu lepiej dodać octanu sodowego.

Gdyby wstępna próba wykazała zesmalanie się lub silne pociemnienie próbki zadanej cieczą alkaliczną, co mogłoby świadczyć o obecności aminofenoli lub chinonów, wówczas należy je pierwiej wyklócić z kwasem solnym. Aminofenole dają się zamienić wtedy w ich pochodne, przez traktowanie roztworu w kwasie solnym chlorkiem benzoylu, przy

jednoczesnym ostrożnym alkalizowaniu cieczy ługiem lub kwaśnym węglanem sodowym. Gdyby zaś próbka podczas tego wyklócania z ługiem ciemniała w dalszym ciągu wskutek utleniania na powietrzu wielowodorotlenowych fenolów, należy rozdzielacz wypełnić albo azotem, albo taką ilością eteru, aby był wypełniony prawie całkowicie cieczą, otrzymany zaś wodny wyciąg wlać bezpośrednio do 2n-kwasu solnego.

Gdyby już podczas wyklócania wydzieliły się osady soli, np. sole sodowe wielonitrofenolów lub wyższych kwasów tłuszczowych, albo chlorowodoroki zasad, wówczas należy ostrożnie zlać obydwie warstwy przez sączek i odsączone sole zbadać oddzielnie.

W celu usunięcia otrzymanych podczas wyklócania emulsyj można oddzielić klarowne warstwy, a do emulsji dodawać kroplami spirytusu, czasami pomaga dodanie NaCl lub chlorku wapniowego. Gdy przytem strąci się osad soli, to przemywa się go starannie eterem i bada oddzielnie.

Roztwory soli związków wybitnie kwaśnych, otrzymane podczas wyklócania z kwaśnym węglanem i z sodą, bada się łącznie. Najpierw należy wydzielić kwasy i oznaczyć pierwiastki (poza C i H), wchodzące w ich skład jak azot i i.

Związki wybitnie kwaśne. Ogólny i łatwy sposób wyodrębniania poszczególnych kwasów nie jest znany; do wskazówek przytoczonych w rozdziale o kwasach można dodać następujące uwagi.

Aminokwasy można wyodrębnić przez wylugowanie próbki 2n-HCl (nie słabszym) i następne dodanie do roztworu octanu sodowego i wyklócenie z eterem.

Czasami można rozdzielić kwasy, stosując różne rozpuszczalniki, jak eter naftowy, benzen, gorącą wodę i i., następnie zapomocą frakcjonowanej krystalizacji lub, gdy są obecne kwasy o różnej mocy — frakcjonowanego strącania kwasem mineralnym roztworu alkalicznego. Ciekłe kwasy udaje się czasami rozdestylować, należy tylko uprzednio sprawdzić w odrębnej próbkce, czy nie następuje przytem rozkład, częściej stosuje się destylację w próżni lub z parą wodną.

Inne sposoby polegają na estryfikacji np. alkoholem metylowym z chlorowodorem.

Kwasy ciekłe oraz topniejące poniżej 100° bada się nadmanganianem potasowym. Roztwory ich, zadane nadmiarem sody albo nie działają redukująco na $KMnO_4$ jak nasycone kwasy tłuszczowe, lub alifatyczno-aromatyczne (charakterystyczne dla nich są anilidy), albo redukują go jak kwasy nienasycone.

Chlorowce spotykane w tych substancjach świadczą o obecności chlorowcopochodnych wyższych kwasów tłuszczowych lub chlorowcofenolów; siarka — o obecności tiofenolu.

Kwasy stałe dzielimy na:

1) nie redukujące nadmanganianu i nie dające barwnych reakcyj

z chlorkiem żelazowym. Należą do nich kwas benzoesowy i jego homologi, etery i estry fenolokwasów, aromatyczne ketonokwasy i inne.

2) Nie wykazujące reakcji z chlorkiem żelazowym, natomiast redukujące nadmanganian potasowy — są to kwasy nienasycone, jak np. kwas cynamonowy. Utożsamić je możemy przez wytworzenie połączeń ich z bromem, ich amin lub anilidów.

3) Reagujące z chlorkiem żelazowym: a) rozpuszczalne w roztworach kwaśnego węglanu sodowego — fenolokwasy. Ogrzane z wapnem dają zapach fenolu. Charakterystyczne są ich acetylo- lub benzoylo-pochodne. b) nierozpuszczalne w kwaśnym węglanie sodowym: fenole np. wanilina, wielowodorotlenowe fenole, alizaryna (charakterystyczne dla nich są pochodne benzoylu).

Kwasy, zawierające azot: a) aromatyczne aminokwasy rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie solnym, lecz nie w octowym. b) Aromatyczne nitrokarboksylowe kwasy i słabo zasadowe aminokwasy nierozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie solnym. c) Nitrofenole i nitronaftole posiadające barwę żółtą, sole ich są zabarwione mocniej. Reakcję z chlorkiem żelazowym (ew. w roztworze alkoholowym) dają tylko te, które posiadają jedną grupę nitrową. d) Aminy i anilidy dwu- i wielokarboksylowych kwasów, posiadających wolną grupę —COOH, np. kwas oksaminowy, które nie rozpuszczają się w rozcieńczonym kwasie solnym.

Chlorowce spotykamy w odpowiednich produktach podstawienia fenolów i kwasów; siarkę — w kwasie tiosalicylowym i tionaftolach.

Związki o charakterze słabo kwaśnym. Substancje wydzielone po zakwaszeniu alkalicznego roztworu, bada się na obecność w nich poszczególnych pierwiastków i zapomocą reakcji z chlorkiem żelazowym.

Mieszaninę staramy się rozdzielić zapomocą frakcjonowanej destylacji lub krystalizacji, szczególnie z wody albo eteru naftowego. Fenole można nieraz rozdzielić na podstawie różnicy rozpuszczalności ich soli wapniowych. Fenoloaldehydy oddzielić można zapomocą kwaśnego siarczynu sodowego, dają one również, jak i związki enolowe, (β -dwuketony, estry β -ketonokwasów), fenylohydrazony lub pochodne pirazonu i pirazolu, poza tem semikarbazony trudno rozpuszczalne w eterze.

Estry fenolokwasów można zmydlić ługiem (w atmosferze azotu) i otrzymane kwasy oddzielić od fenolów, strącając te ostatnie z alkalicznego roztworu zapomocą kwasu węglowego.

Naftole łączą się z alkoholem metylowym, zawierającym chlorowódor, a niezmienione podczas tej reakcji fenole oddzielić ługiem.

Aminofenole oddzielamy jak podano wyżej.

Krezole poddaje się działaniu siarczanu metylu, następnie utlenia nadmanganianem potasowym. Otrzymany kwas anyżowy — przechodzi do wodnego roztworu.

Z substancyj zawierających azot spotykamy tu: nitrofenole (prze-

ważnie meta-, gdyż orto- i para- przechodzą zwykle do roztworu zalkalizowanego sodą), prostsze związki hydroksyazowe, które dają się zredukować na aminy i aminofenole, poza tem niektóre anilidy kwasów oraz aminofenole.

Do tej grupy należą też chlorowcofenole.

Zasady. Gdy wodna zawiesina zasad, wydzielonych po zalkalizowaniu kwaśnego roztworu, zabarwia fenoloftaleinę, to są obecne aminy alifatyczne, alifatycznoaromatyczne lub hydroaromatyczne.

Rozpuszczamy je w kwasie solnym i zobojętniamy ługiem wobec lakmusu. Wskutek tego słabe zasady wydzielają się i można je wyklócić z eterem, mocne zaś zasady pozostają w postaci soli (np. benzyloamina, dziesięciowodorochinolina, pochodne acetylowe i benzyłowe i inne).

Na fenoloftaleinę nie działają zasady aromatyczne, pochodne hydrazyny i cykliczne zasady.

Na obecność pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnych amin badamy roztwór zapomocą reakcyj z kwasem azotawym i i.

Pierwszorzędne aromatyczne aminy jak anilina i jej homologi, nftyloaminy, parafenylenodwuamina, benzydyna i niektóre związki aminoazowe można acetylować ogrzewając z bezwodnikiem octowym i kroplą stężonego kwasu siarkowego. Do tej grupy należą również: m- i p-nitroaniliny, dające się zredukować na dwuaminy; chlorowcoaniliny, które zachowują się jak odpowiednie zasady i aminofenole, które po acetylowaniu, rozpuszczają się w ługu (odróżnienie od innych acetylowych pochodnych amin).

Drugorzędne aromatyczne aminy, przeważnie pochodne metylowe, etylowe i benzyłowe wspomnianych pierwszorzędnych amin, tworzą charakterystyczne pikryniany.

Trzeciorzędne aromatyczne aminy i heterocykliczne zasady, przeważnie dwumetylo- i dwuetylo pochodne pierwszorzędnych amin, chinolina i akrydyna. Przyłączają one jodek metylu lub kwas pikrynowy.

Fenylohydrazyna i produkty podstawienia jej tworzą chlorowodorki przeważnie trudno rozpuszczalne w wodzie, jak również charakterystyczne fenylohydrazony.

Związki obojętne, próby wstępne. Część roztworu eterowego przemywamy nieco wodą, suszymy nad siarczanem sodowym i odpędzamy eter. W odrębnych próbkach, jak zwykle, oznaczamy azot, chlorowce i siarkę, następnie wykrywamy aldehydy i ketony zapomocą stężonego NaHSO_3 i i. W obecności azotu wysuszony roztwór części próbki nasycamy suchym, gazowym HCl , przytem mogą się stracić chlorowodorki zasad. Poza tem badamy czy chlorowcopochodne ulegają rozkładowi pod działaniem ługu. Następnie próbujemy destylować, w próżni ew. po usunięciu aldehydów.

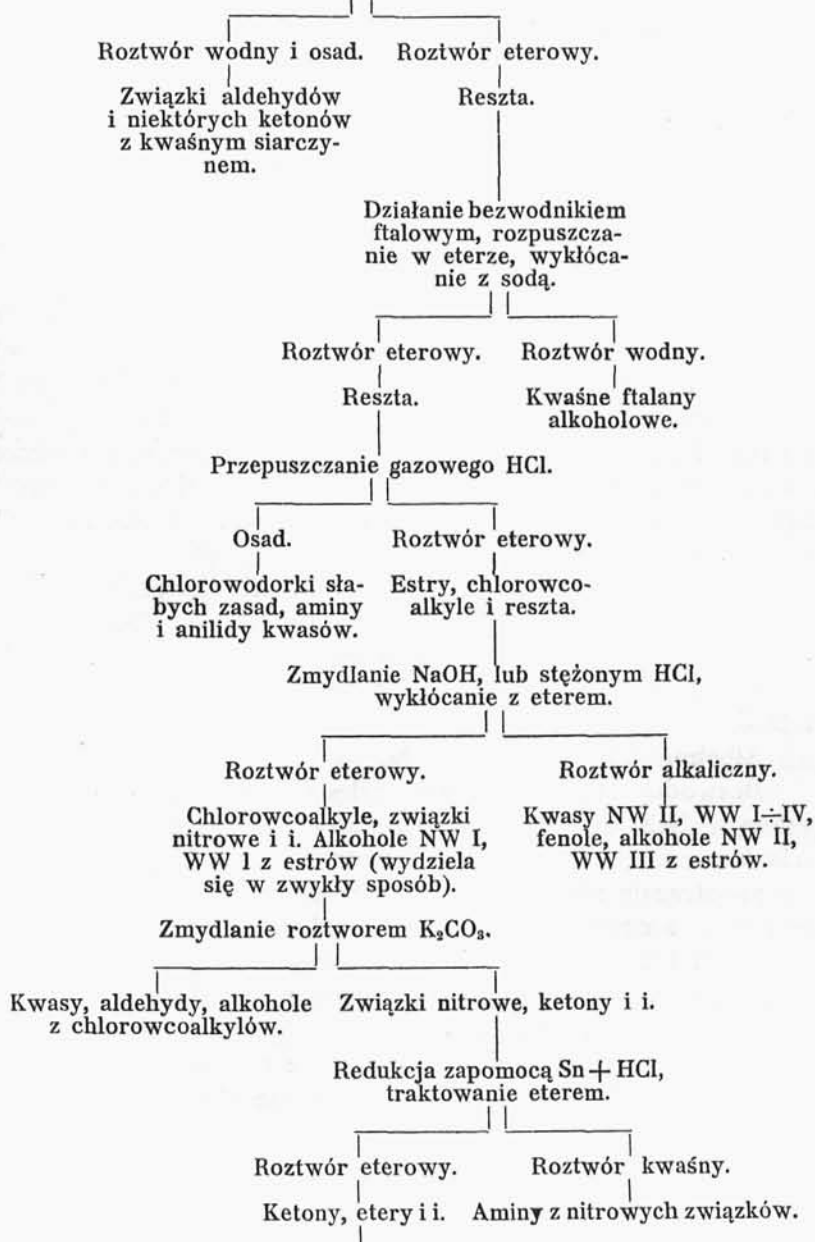
Aldehydy i takie ketony, które są bardziej zdolne do reakcyj.

Schemat 5.

WW I. Substancje obojętne.

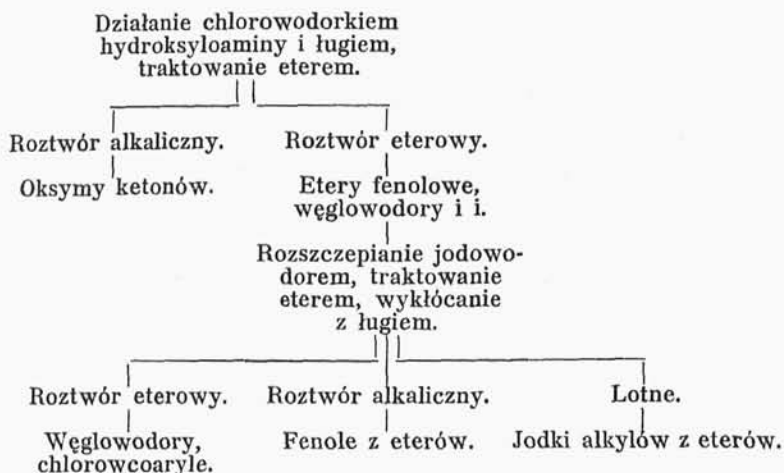
Aldehydy, alkohole, słabo zasadowe aminy, aminy i anilidy kwasów, estry, połączenia nitrowe oraz chlorowcowe, ketony, etery, węglowodory i inne.

Wyklócanie roztworu eterowego z kwaśnym siarczynem sodowym.



Dalszy ciąg na stronie następniej.

Dalszy ciąg schematu 5.



usuwa się najpierw przez wielokrotne wyklócanie ze stężonym NaHSO_3 . Produkt reakcji przemywa się eterem. Aldehydy i ketony można zregenerować przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym lub z wodą barytową. Utożsamiać je można w postaci pochodnych — fenylhydrazonów, semikarbazonów. Ketony wydzielają się również w postaci oksymów.

Pozostałą po oddzieleniu aldehydów próbkę, poddaje się, o ile to jest możliwe, destylacji frakcjonowanej w próżni, albo też ciała stałe próbuje rozdzielić rozpuszczając w eterze naftowym lub gorącej wodzie.

Gdyby się powyższe próby nie udały, postępujemy według schematu 5.

Alkohole oddzielamy sposobem opisanym w innym miejscu.

Bezwodny eterowy roztwór, oziębiony w lodzie, nasycony suchym gazowym HCl , daje osad chlorowodorków słabo zasadowych amin, amin kwasowych, anilidów i i. Niektóre aminy i pochodne amin kwasów nie stracają się od HCl . Przy postępowaniu tym estry mogą ulec zmydleniu, szczególnie w obecności wilgoci. Związki nienasycone i nityle mogą przyłączyć HCl i t. d. Osad sączymy natychmiast i przemywamy eterem. Kwaśny przesącz wlewamy natychmiast do wody i wyklócamy dla usunięcia HCl .

Chlorowodorki również niezwłocznie rozkładamy wodą. Dla utożsamienia np. o- i p-nitroaniliny dwuazonuje się i sprzęga w kwaśnym roztworze z R-solą. Z innych amin otrzymuje się odpowiednie pochodne. Aminy i anilidy kwasów oraz ich pochodne rozkładamy przez gotowanie w ciągu 5 ÷ 10 godzin z 10-krotną ilością stężonego HCl . Po rozcieńczeniu wodą albo odsączamy wytrącone kwasy lub niektóre chlorowodorki zasad, albo ekstrahujemy kwasy z wodnego roztworu

eterem w przyrządzie ekstrakcyjnym, a zasady wyodrębniamy po zalkalizowaniu.

Obecność estrów stwierdza się przez oznaczenie liczby zmydlenia. W razie ich obecności można zmydlać, gotując 1 ÷ 3 godziny z roztworem KOH w alkoholu metylowym. Większą część alkoholu metylowego odpędza się, pozostałość zaś rozcieńcza wodą. Gdy wydzieli się przytem osad, rozpuszcza się go w eterze, warstwę eterową przemywa wodą w celu usunięcia alkoholu metylowego i po odpędzeniu eteru destyluje. O ile temperatura wrzenia w stosunku do materiału wyjściowego uległa zmianie to z estrów powstały alkohole, które utożsamia się w zwykły sposób. Gdy zmiana temperatury wrzenia jest nieznaczna, to albo estrów nie było, albo otrzymane alkohole mają tę samą temperaturę wrzenia co i estry. Ten ostatni przypadek jest możliwy tylko wtedy, gdy kwas związany w postaci estru jest niskowrzący. Można to stwierdzić na podstawie zapachu estru, który powstanie po dodaniu stężonego kwasu siarkowego do małej próbki alkalicznego roztworu. Gdy estry są obecne, to po oddzieleniu trudno rozpuszczalnych alkoholów, należy zakwasić alkaliczny roztwór, wytrącone stałe kwasy odsączyć, ciekłe wyklócić z eterem. O ile zaś nic się nie wydzieli, należy ciecz ekstrahować eterem w ciągu 6 godzin w przyrządzie ekstrakcyjnym. W wodnym roztworze mogą pozostać kwasy i alkohole nierozpuszczalne w eterze lecz rozpuszczalne w wodzie, które bada się według schematu WW III. Niewykrycie tym sposobem alkoholów nie dowodzi, że ich niema zupełnie, mogą być bowiem obecne alkohole niskowrzące należące do grupy NW II, wtedy zmydlać należy ługiem wodnym i alkohole odpędzić.

Jednocześnie zachodzi zmydlenie bezwodników kwasów i nitrylów, a także niestrąconych kwasem pochodnych amin kwasów. W obecności laktonów nie powstają alkohole, po zakwaszeniu zaś alkalicznego roztworu mogą ponownie utworzyć się laktony.

Gdyby obecne w próbce chlorowcopochodne ulegały działaniu ługu, zmydlać należy przez wielogodzinne gotowanie ze stężonym kwasem solnym. Po zmydleniu estrów kwasem, działamy na związki chlorowcowe, reagujące z ługiem, roztworem węglanu potasowego, poczem otrzymujemy odpowiednie alkohole, aldehydy, ketony lub kwasy, które należą do grupy NW I. Pierwsze trzy rodzaje połączeń trafiają do wyciągu eterowego substancyj obojętnych, kwasy zaś wyodrębniamy po zakwaszeniu roztworu.

Związki nitrowe, azowe, azoksy i hydrazo można redukować cyną i kwasem solnym na aminy. Nitrowe związki rozpuszczają się w stężonym kwasie siarkowym (co odróżnia je od węglowodorów).

Węglowodory utożsamiamy przytoczonymi w innym miejscu metodami, korzystając z ich właściwości fizycznych, stosunku do roztworu

KMnO_4 zalkalizowanego sodą, zdolności do tworzenia pikrynianów, nitrowania i sulfonowania.

W niektórych chlorowcopochodnych chlorowce można oddzielić przez gotowanie z 2n-ługiem w alkoholu metylowym. Są to przeważnie połączenia alifatyczne lub aromatyczne, posiadające chlorowce w łańcuchu bocznym. Nie ulegają rozkładowi w tych warunkach związki aromatyczne z podstawionym chlorowcem w pierścieniu. W celu utożsamienia można je poddawać nitrowaniu, a chlorowcotolueny utleniać na pochodne kwasu benzoowego przez gotowanie z 5%-ym KMnO_4 . Do tej grupy należą też aromatyczne aldehydy, kwaśne estry, alkohole i inne z podstawionymi chlorowcami.

Związki, zawierające chlorowce i azot w postaci aminowej, badamy jak odpowiednie zasady azotowe.

Siarke zawierają: tioetery i tioestry o charakterystycznych zapachach, można je utleniać lub zmydlać; następnie estry kwasu siarkowego, łatwo ulegające zmydleniu, oraz estry alifatycznych i aromatycznych kwasów sulfonowych, które również bada się po zmydleniu.

Siarke i azot zawierają oleje gorczyczne i pochodne amin kwasów sulfonowych.

WW II. Substancje łatwo rozpuszczalne w eterze i w wodzie. Schemat 6.

A i B. Związki kwaśne: niektóre kwasy tłuszczowe, ketonokwasy, alkoholokwasy, kwasy nienasycone, dwukarboksylowe, chlorowcotłuszczowe i inne, aromatyczne aminokwasy, wielowodorotlenowe fenole, związki o charakterze enolowym.

C. Zasady: alifatycznoaromatyczne aminy, aromatyczne dwuaminy, aminofenole.

D. Substancje obojętne: niektóre estry i związki, zawierające grupę OH, laktony, furfurol, aminy i anilidy kwasów, oksymy, wodnik chloralu i i.

Po wykonaniu zwykłych wstępnych prób (jak i w poprzednich grupach), przystępujemy do rozdzielania według schematu 6, gdyż destylacja frakcjonowana i rozpuszczanie nie dają pożądanych wyników.

Kwasy oddzielamy ługiem o takim stężeniu, aby roztwór zawierał około 8% NaOH . Zasady i substancje obojętne ekstrahujemy eterem w przyrządzie ekstrakcyjnym. Z wielowodorotlenowemi fenolami i innymi, które ciemnieją podczas skłócania alkalicznego roztworu, należy pracować w atmosferze azotu.

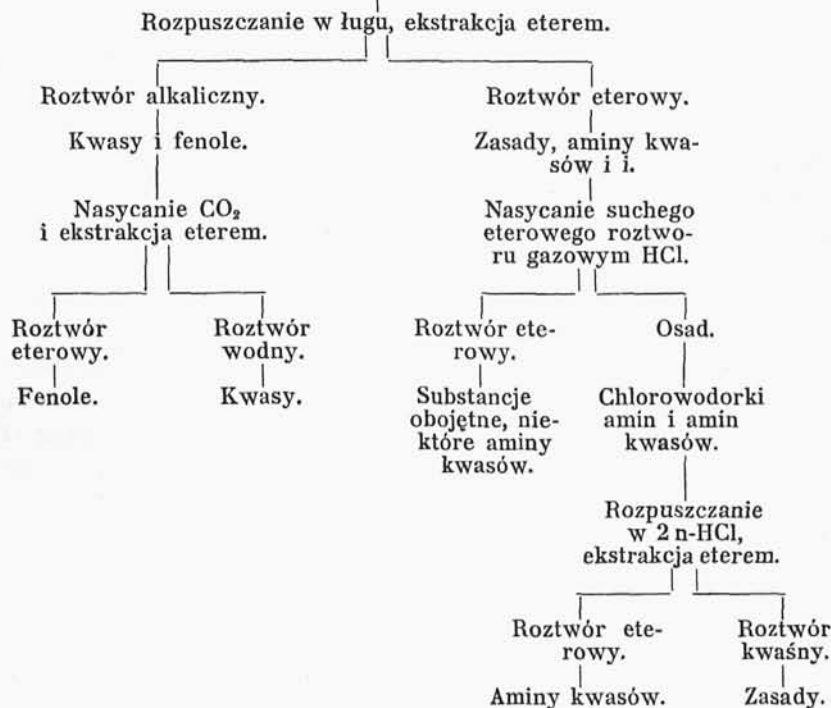
Aminofenole w alkalicznym roztworze zesmalają się, należy więc w pierw mocno zakwasić próbkę i wyekstrahować kwasy i substancje obojętne. Następnie zaś, po zobojętnieniu roztworu kwaśnym węglanem sodowym i słabym zakwaszeniu kwasem octowym, można wyekstrahować zasady i aminofenole eterem w atmosferze azotu.

Kwasy i wielowodorotlenowe fenole dają się rozdzielić, gdy będziemy nasycać ich alkaliczny roztwór dwutlenkiem węgla; fenole

Schemat 6.

WW II. Substancje rozpuszczalne w wodzie i w eterze.

Kwasy, aromatyczne aminokwasy, wielowodorotlenowe fenole, aminy, aminofenole, aminy kwasów, związki posiadające grupę OH.



(częściowo również aminokwasy) można wyekstrahować potem eterem. Można też na alkaliczny roztwór podziałać chlorkiem benzoylu, który daje pochodne fenolów, a z kwasami nie reaguje. Kwas benzoesowy oraz benzoylowane przy tej czynności hydroksykwasy strącają się po zakwaszeniu i dają się wyekstrahować eterem.

Aromatyczne aminokwasy można wyekstrahować eterem ze słabo kwaśnych (HCl) roztworów (udaje się to lepiej po dodaniu octanu sodowego). Od ciał nie posiadających zasadowego charakteru oddzielić je można przepuszczając przez roztwór chlorowódór.

Kwasy można ugrupować na podstawie ich reakcyj z chlorkiem żelazowym. Wyraźnej reakcji z tym odczynnikiem nie dają następujące kwasy: alifatycznoaromatyczne hydroksykwasy, zawierające grupę OH w bocznym łańcuchu, np. kwas migdałowy, które utleniane nadmanganianem dają kwas benzoesowy i jego pochodne. Alifatyczne kwasy: α -ketonokwasy, np. pirogronowy i lewulinowy, kwasy takie utleniają się pod działaniem KMnO_4 oraz tworzą nitrofenylohydrazony. Nienasycone kwasy alifatyczne np. krotonowy, których sole bardzo łatwo utle-

niąją się nadmanganianem potasowym. Kwasy tłuszczowe jak masłowy i walerjanowy, które KMnO_4 niełatwo utlenia. Kwasy dwukarboksylowe np. kwasy malonowy, glutarowy. Hydroksykwasy np. kwas glikolowy, mlekowy.

Z chlorkiem żelazowym reagują: mocne kwasy jak wielohydroksybenzenokarboksyłowe; słabe kwasy jak kwasy alifatycznoaromatyczne, lub alifatyczne o budowie enolowej oraz wielowodorotlenowe fenole (których alkaliczny roztwór ciemnieje na powietrzu).

Zasady, aminy kwasów i oksymy strącają się z eterowego roztworu kwasem solnym. Dwa ostatnie rodzaje związków można wyekstrahować eterem z ich roztworu w $2n\text{-HCl}$, przytem jednak ulegają one częściowemu rozkładowi. Do zasad tych należą takie, które barwią fenoloftaleinę, jak wyższe alifatyczne i alifatycznoaromatyczne aminy (benzyloamina) i aminoalkohole oraz takie, które jej nie zabarwiają. Do tych ostatnich należą aminofenole i aromatyczne dwuaminy, z których m- i p-fenylendwuaminy posiadają odczyn alkaliczny na lakmus.

Wśród substancyj obojętnych spotykamy takie, które zawierają grupę OH jak pinakony, etery i estry gliceryny z wolną grupą OH, dwuociany gliceryny i glikolu, laktony i furfuroł. Następnie niektóre aminy i anilidy kwasów, oksymy, wodnik chlorału i chlorohydryny.

WW III. Substancje trudno lub nierozpuszczalne w eterze, natomiast łatwo rozpuszczalne w wodzie. Schemat 7.

A. Związki wybitnie kwaśne: alkoholokwasy, dwu- i wielokarboksyłowe kwasy i kwasy sulfonowe.

B. Związki słabo kwaśne — nie występują w tej grupie.

C. Zasady: aminoalkohole i wieloaminy.

D. Substancje obojętne: wielowodorotlenowe alkohole, cukry, aminy kwasów i ich pochodne, jak acetamid i mocznik. Sole organicznych kwasów oraz zasad. Alifatyczne aminokwasy, betaina.

Gdy próbka badana stanowi roztwór wodny, najpierw odparowuje się ją, najlepiej w próżni (odparowanie bywa związane ze stratami niektórych związków), a następnie bada na obecność poszczególnych pierwiastków, zwracając również uwagę na obecność metali i skład popiołu. Stwierdzić należy, czy obecne chlorowce lub siarka występują w postaci jonów, czy są w połączeniu organicznym. Ogrzanie małej próbki z sodą pozwala wykryć amonjak i lotne zasady. Utożsamianie nie zawsze daje się skutecznie wobec trudności oczyszczania, a także wskutek następującego rozkładu wielu związków tej grupy, co powoduje niewłaściwe wyniki oznaczeń temperatur topnienia i wrzenia.

Fizyczne sposoby rozdzielania, jak np. destylacja w próżni, dają się rzadko zastosować, można próbować rozpuszczać poszczególne składniki w różnych rozpuszczalnikach.

Gdy powyższe sposoby zawodzą, postępuje się według przytoczonego schematu 7, przytem jednak, wyodrębniając jedne substancje

niszczymy często inne, które następnie należy oznaczyć w nowej próbce.

Po zakwaszeniu próbki rozcieńczonym kwasem solnym otrzymujemy kwasy i fenole z grup WW I i WW IV, wyrugowane z ich soli. Zakwaszony i przesączony roztwór ekstrahujemy w ciągu 8 godzin eterem (wielocukrowce ulegną hydrolizie). Z wyekstrahowanych kwasów można oddzielić zapomocą destylacji niskowrzące od wysokowrzących. Kwasy z grupy WW III pozostaną wraz z resztą związków w wodnym roztworze. W celu wyodrębnienia tych kwasów alkalizujemy mocno roztwór wodorotlenkiem barowym, przez co strącamy sole barowe najważniejszej części kwasów grupy WW III i niektóre stałe i ciekłe zasady WW I¹⁾.

Te ostatnie oddzielamy przez wyklócanie roztworu z eterem, przyczem również część zasad rozpuszczalnych w wodzie i w eterze NW II i WW II przejdzie do eteru, skąd można je usunąć przemywając roztwór eterowy wodą. Wyciąg wodny łączymy z roztworem barytowym, odsączamy sole barowe, a przesącz ekstrahujemy w ciągu kilku godzin eterem. Po odpędzeniu eteru staramy się utożsamić zasady, sposobem opisanym w innym miejscu.

Gdyby wstępna próba wykazała obecność soli niskowrzących zasad np. amonjaku, metyloaminy i innych, to oznacza się je w odrębnej próbce. Ogrzewanie alkalicznego roztworu może spowodować rozkład cukrów, amin kwasów i i.

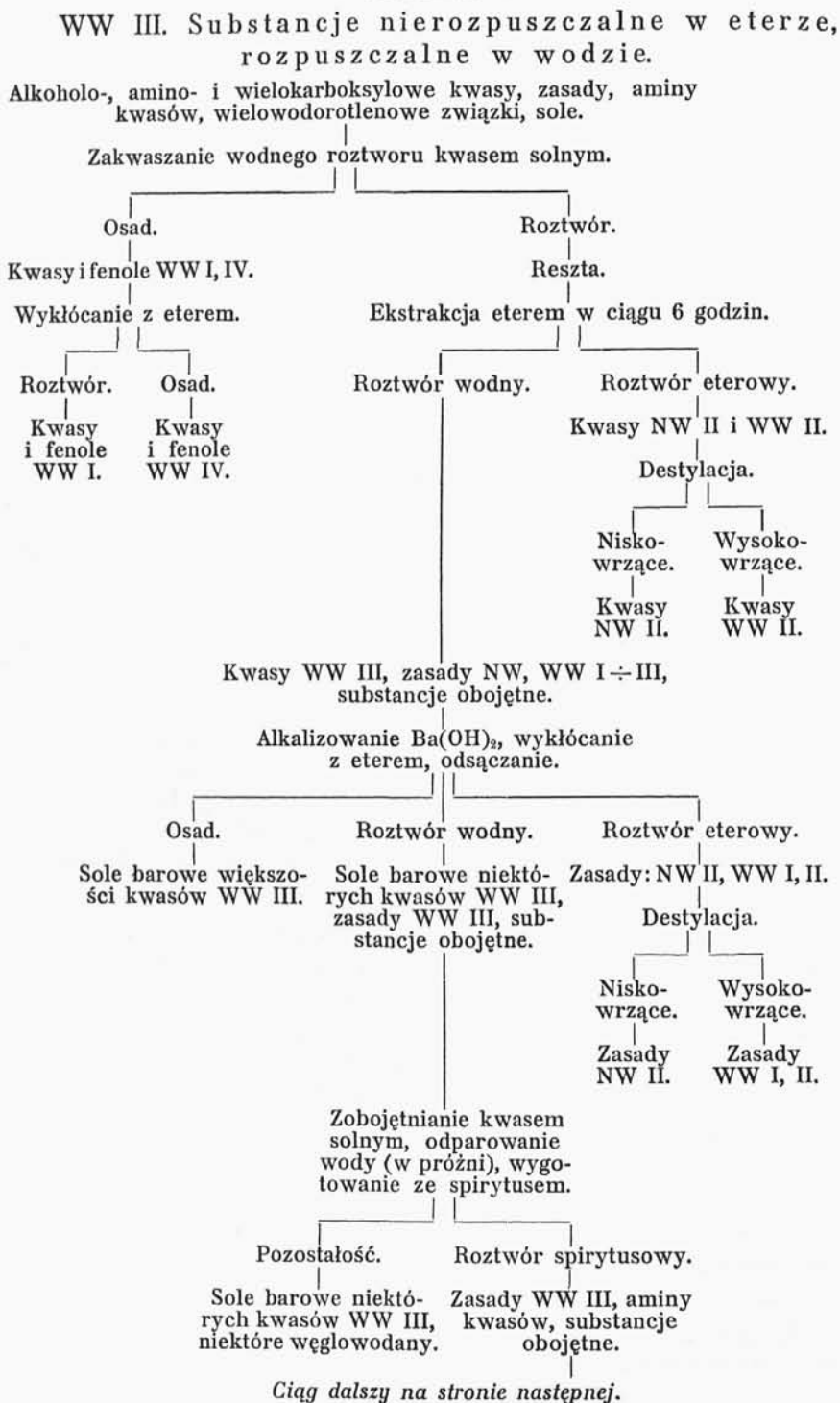
Sole barowe można rozłożyć albo kwasem solnym i następnie długo ekstrahować kwasem eterem, przyczem jednak nie wszystkie kwasy przejdą do wyciągu eterowego, albo też rozkłada się je bardzo małym nadmiarem rozcieńczonego kwasu siarkowego, osad odsącza, a nadmiar kwasu usuwa, dodając kroplami wodorotlenku barowego (sprawdzać każdorazowo w odsączonej próbce czy całkowicie usunięto kwas siarkowy). Po odsączeniu siarczanu barowego pozostaje roztwór, z którego można odparować wodę i badać na obecność różnych kwasów.

Alkaliczny roztwór po odsączeniu strąconych soli barowych, zawiera rozpuszczalne sole barowe niektórych kwasów i resztę związków, należących do grupy WW III. Po dokładnem zubożeniu rozcieńczonym kwasem siarkowym odparowuje się wodę w próżni, ogrzewając na łaźni wodnej. Traci się przytem część gliceryny, glikolu i i.

Pozostałość wygotowuje się kilkakrotnie z bezwodnym alkoholem, przytem pozostają nierozpuszczone niektóre cukry i sole barowe kwasów mlekowego, jabłkowego, kwasów sulfonowych i i. Mleczan barowy nieraz pozostaje w postaci rozpuszczalnej w alkoholu.

¹⁾ W obecności soli wapniowych strącać należy sodą, przytem wypada osad CaCO_3 i niektóre zasady. Po odsączeniu osadu i wyklócaniu z eterem, zakwaszamy słabo sole sodowe kwasem solnym i strącamy jak uprzednio nadmiarem Ba(OH)_2 .

Schemat 7.



Dalszy ciąg schematu 7.



Ze spirytusowego roztworu strącamy osad pikrynianów zasad oraz amin kwasów; z przesączu odparowujemy alkohol i wługujemy wodą wielowodorotlenowe związki. Zasady i aminy kwasowe dają się rozdzielić zapomocą frakcjonowanej krystalizacji pikrynianów.

Cukry, glicerynę i podobne związki wykrywamy zapomocą sposobów opisanych dalej.

Kwasy można strącać z obojętnego roztworu, nie wodorotlenkiem barowym, a octanem ołowiowym. Zawiesinę odsączonego osadu soli rozkłada się siarkowodorem, co pozwala otrzymać wolne kwasy organiczne. Z przesączu również łatwo usuwa się siarkowodorem ołów.

Do tej samej grupy należą między innymi następujące kwasy: szczawiowy, bursztynowy, trójkarballylowy, maleinowy, mlekowy, jabłkowy, cytrynowy, winowy, śluzowy.

Na działanie nadmanganianu mniej odporne są kwasy, zawierające większą liczbę grup OH. Pomędzy sobą różnią się te kwasy rozpuszczalnością soli wapniowych, barowych i ołowiowych, a także własnościami soli srebrowych.

Sulfonowe kwasy aromatyczne i ich sole można zamienić, przez zadanie pięciochlorkiem fosforu, na chlorki kwasów, a następnie, działając na te ostatnie amonjakiem lub aniliną, otrzymuje się aminy lub anilidy kwasów. Poza tem sulfonowe kwasy dają się rozłożyć zapomocą ogrzania ze stężonym kwasem solnym lub 20%-wym kwasem fosforowym, lepiej pod ciśnieniem w temperaturze 150–180°, a następnie można identyfikować otrzymane węglowodory.

Sulfonowe kwasy fenolów i naftolów nie dają chlorków kwasowych.

Do zasad spotykanych w tej grupie należą wieloaminy, aminoalkohole i niektóre inne zasady jak cholina, piperazyna, guanidyna, sześciometylenoczteroamina i i.

Z obojętnych substancji spotykamy wielowodorotlenowe alkohole, jak: glikol, gliceryna i i., cukry, następnie aminy kwasów i pochodne ich jak acetamid, mocznik i i.

Wśród soli spotykamy trzy rodzaje: a) sole kwasów nieorganicznych i organicznych zasad, b) sole kwasów organicznych lub fenolów i zasad nieorganicznych oraz c) sole organicznych zasad i kwasów.

a) Odczyn obojętny roztworu soli kwasów nieorganicznych świadczy, że zasada jest alifatyczna, kwaśny zaś — że aromatyczna. Gdy do roztworu soli dodamy 2 n-lugu i wydzieli się zasada wolna, to może ona należeć do grupy WW I lub WW IV. Gdy zaś wygląd cieczy nie zmieni się, to mogą być obecne sole lotnych amin (również i amonjaku) lub też amin należących do grup WW II i WW III, poza tem, nie przechodzące do eteru, sole aminokwasów i zesmalające się sole aminofenolów.

b) Sole kwasów organicznych, nie zawierających azotu, po zakwaszeniu mogą wydzielić rozpuszczalne w eterze kwasy lub fenole z grupy WW I lub nierozpuszczalne w eterze z grupy WW IV. Gdy kwasy pozostają w roztworze, to mogą należeć do przechodzących do eteru z grupy WW II i WW III, oraz nie przechodzących do niego z WW IV, które można strącić w postaci soli barwowych i ołowiowych.

Podobnie zachowują się sole kwasów zawierających azot. W roztworze wodnym pozostają aminokwasy, przechodzące do eteru po dodaniu octanu sodowego.

Ponadto można spotkać tutaj zawierające siarkę sole merkaptanów, tiofenolów, tiokwasów i ksantogenianów, po zakwaszeniu ich występują zapachy merkaptanów lub siarkowodoru. Następnie spotkać można połączenia aldehydów i ketonów z kwaśnym siarczynem sodowym, które po zakwaszeniu dają zapach dwutlenku siarki oraz sole kwasów alkylosiarkowych i kwasów sulfonowych.

Siarkę i azot zawierają np. sole sacharyny, aromatycznych aminosulfonowych kwasów, rodanki, sole kwasów sulfonowych, azobarwników i wielu innych barwników.

c) Z soli kwasów i zasad organicznych oraz z soli amonowych po zadaniu ługiem wydzielają się zasady, a po zakwaszeniu — kwasy.

Sole wewnętrzne: betainy i alifatyczne aminokwasy; dają one zwykle charakterystyczne związki miedziowe, można też z nich otrzymać pochodne benzoylowe.

WW IV. Substancje trudno lub nierozpuszczalne i w eterze i w wodzie.
Schemat 8.

A i B. Związki kwaśne: wielokarboksyłowe kwasy, wysokocząsteczkowe aminy kwasów i nitrokarboksylowe kwasy, pochodne fenolów, kwasy sulfanilowe i inne.

C. Zasady: wysokocząsteczkowe aromatyczne.

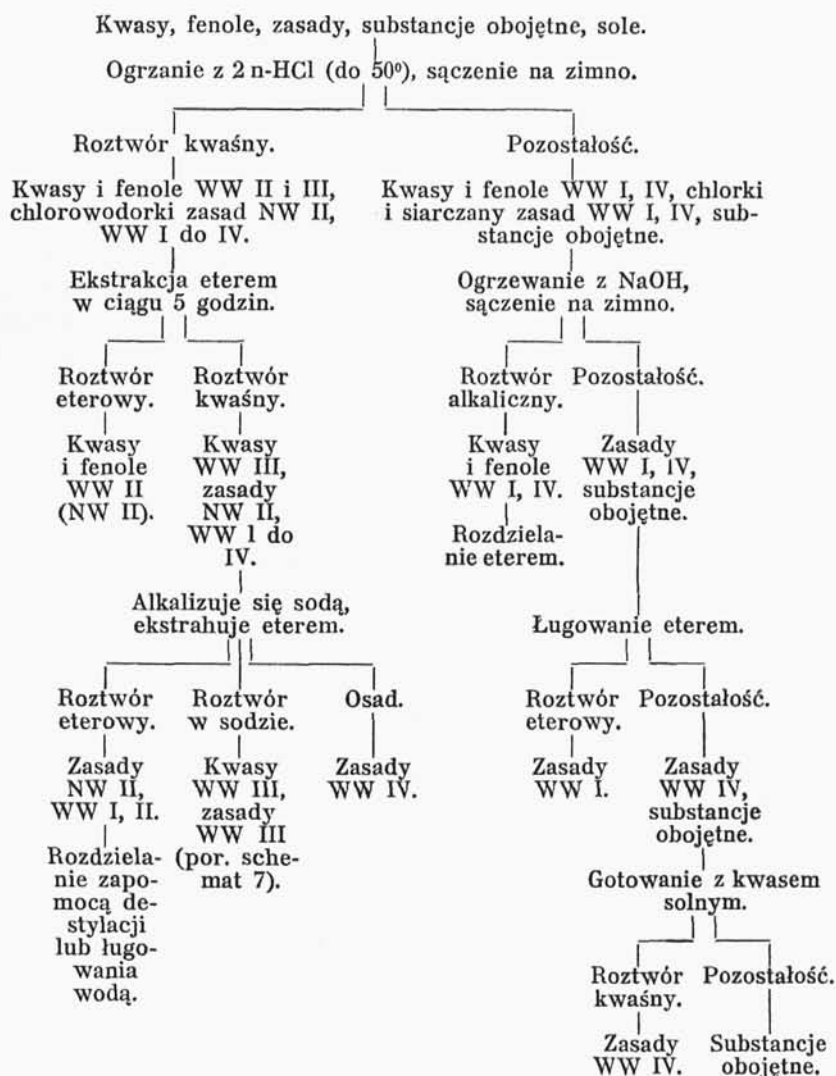
D. Substancje obojętne: wysokocząsteczkowe węglowodory,

szczególnie o pierścieniach skondensowanych i ich pochodne, aminy i anilidy kwasów, fenylohydrazony i inne.

Nierozpuszczalne sole.

Schemat 8.

WW IV. Substancje trudno lub nierozpuszczalne
i w eterze i w wodzie.



Przeprowadza się zwykle wstępne próby i oznacza po zagotowaniu substancji z roztworem sody oprócz katjonów również anjony nieorganiczne. Trudno rozpuszczalne sole rozkłada się przez słabe ogrzewa-

nie z 2n-kwasem solnym, a następnie z 2n-ługiem. Chlorowodorki zasad tej grupy są przeważnie trudno rozpuszczalne w kwasie solnym. Natomiast kwasy i fenole rozpuszczają się w 2n-ługu, co pozwala je łatwo oddzielić od nierozpuszczalnych zasad i substancyj obojętnych. Większość fenolów tej grupy można z alkalicznego roztworu strącić dwutlenkiem węgla. Niektóre zasady daje się oddzielić od substancyj obojętnych przez wielokrotne wygotowanie z rozcieńczonym kwasem solnym. Resztę substancyj próbujemy rozdzielić przez rozpuszczanie ich w różnych rozpuszczalnikach.

Z kwaśnych substancyj rozpuszczają się w roztworze kwaśnego węglanu sodowego: wielokarboksylowe kwasy jak fumarowy, adypinowy, ew. bursztynowy, śluzowy, kamforowy, kwasy aromatyczne jak ftalowy, galasowy i inne.

Nierozpuszczalne w NaHCO_3 , lecz rozpuszczalne w NaOH niekiedy i w sodzie: hydroksyantrachinony, alizaryna i inne.

Z substancyj, zawierających azot, spotykamy kwas hipurowy, tyrozynę, aromatyczne nitrokarboksylowe kwasy, pochodne fenolów jak wielonitrofenole i nitronaftole, hydroksyazowe pochodne (charakteryzuje je zabarwienie zmieniające się po dodaniu ługu), iminy kwasów i ich pochodne, np. imina kwasu ftalowego; związki heterocykliczne jak izałtyna, kwas barbiturowy, kwas moczowy, kafeina, pochodne pirazonowe, kwas cyjanurowy, a także p-aminofenol.

Następnie spotykamy chlorowcowe pochodne kwasów, należących do tej grupy.

Siarce zawierają: kwasy aminobenzeno- i aminonaftalenosulfonowe, kwasy sulfanilowy i naftionowy, sacharyna i i.

Wśród zasad, należących do grupy WW IV, spotykamy keton Michlera, pochodne benzydiny, aminoantrachinony, związki aminozowe oraz wiele barwników.

Do substancyj obojętnych należą: węglowodory wysokocząsteczkowe, oraz o pierścieniach skondensowanych jak antracen, produkty polimeryzacji nienasyconych węglowodorów, jak kauczuk i produkty kondensacji styrenu (przeważnie rozpuszczalne w benzenie i toluenie); wysokocząsteczkowe ketony jak antrachinon; bezwodniki jak bezwodnik kwasu ftalowego oraz produkty polimeryzacji aldehydów.

Azot zawierają aromatyczne związki jedno- i wielonitrowe np. nitroantrachinony i i.; aminy i anilidy kwasów; fenolohydrazony, osazoni, ketoazyny; związki heterocykliczne jak karbazol oraz pochodne izatyny.

Następnie należą do tej grupy chlorowcopochodne przytoczonych substancyj obojętnych i zawierające siarkę: sulfony, sulfoaminowe pochodne, dwufenyloxiomocznik.

WW V. Substancje, ulegające rozkładowi pod działaniem wody.

Substancje, należące do tej grupy, ulegają rozkładowi nie tylko pod

działaniem wody, kwasów i zasad nieorganicznych, lecz nieraz i od organicznych kwasów i zasad, a także alkoholów i fenolów.

Po wykonaniu wstępnych prób, staramy się je rozdzielić zapomocą zwykłych fizycznych sposobów. Poza tem poddaje się je działaniu aniliny lub wody i bada się otrzymane produkty rozkładu.

Spotykamy w tej grupie niektóre estry, bezwodniki kwasowe, (z których aromatyczne są stosunkowo dość trwałe), laktony i wrażliwe na alkalja chinony.

Azot zawierają izocyjanki, oksymy oraz zasady Schiffa (wrażliwe na działanie kwasów).

Chlorowc pochodne — chlorobezwodniki kwasów, trójfenylochlorometan i chlorek pikrylu.

Zawierające siarkę: siarczan metylu, chlorobezwodniki kwasów sulfonowych, oleje gorczyczne i inne.

CHARAKTERYSTYKA ANALITYCZNA POSZCZEGÓLNYCH GRUP ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.

WĘGLOWODORY.

Reakcje charakterystyczne, wspólne dla wszystkich węglowodorów, nie są znane, jedynie zapomocą analizy pierwiastkowej można stwierdzić, że substancja składa się wyłącznie z węgla i wodoru.

Węglowodory nie rozpuszczają się w wodzie, przeważnie trudno rozpuszczają się w spirytusie, dość łatwo w eterze etylowym, natomiast wszystkie rozpuszczają się w eterze naftowym i w benzenie.

Węglowodory nasycone szeregu metanu C_nH_{2n+2} .

Spotykamy je głównie w gazie ziemnym, ropie naftowej, wosku ziemnym i smołe z węgla brunatnego. Występują one w postaci gazów, cieczy i ciał stałych. Niższe węglowodory destylują bez rozkładu pod normalnem ciśnieniem, wyższe, poczynając od $C_{20}H_{42}$ — tylko w próżni.

W celu odróżniania i oddzielania węglowodorów nasyconych szeregu metanu od innych węglowodorów, oprócz naftenowych, korzystamy z ich odporności na działanie stężonego kwasu siarkowego na gorąco oraz dymiącego (10% SO_3) kwasu siarkowego na zimno lub przy słabem ogrzaniu. Węglowodory nienasycone i aromatyczne podczas wyklócania z nadmiarem kwasu rozpuszczają się i zostaną usunięte z mieszaniny. Natomiast oleum na gorąco rozpuszcza wszystkie węglowodory.